

Ю.В. Луцюк<sup>1</sup>, В.М. Крамар<sup>1</sup>, І.Я. Петрик<sup>2</sup>

## Частотний спектр і групові швидкості акустичних фононів у наноплівках PbI<sub>2</sub>

<sup>1</sup>Чернівецький національний університет ім. Юрія Федьковича,  
вул. Коцюбинського 2, м. Чернівці, 58012 Україна;  
[v.kramar@chnu.edu.ua](mailto:v.kramar@chnu.edu.ua)

<sup>2</sup>Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу,  
вул. Карпатська 15, м. Івано-Франківськ, 76019 Україна;  
[iyar@ukr.net](mailto:iyar@ukr.net)

У наближенні пружного континууму методами теорії пружності досліджено енергетичний спектр і спектральні залежності групових швидкостей обмежених акустичних фононів у плоских квазідвовимірних наноструктурах (наноплівках) гексагональної симетрії типу 2H-PbI<sub>2</sub>. Показано, що енергія і швидкість поширення коливних мод усіх гілок фононного спектра в наноструктурах такого типу є нелінійними функціями величини хвильового вектора та товщини наноплівки.

Отримані результати можуть бути використані для аналізу впливу акустичних фононів на перебіг явищ тепло- та електропровідності, розсіювання носіїв і оптичного поглинання у наноструктурах, компонентами яких є тонкі шари дийодиду свинцю.

**Ключові слова:** наноструктура, наноплівка, фонон, спектр, частота, групова швидкість.

*Стаття постуила до редакції 03.02.2021 р.; прийнята до друку 24.07.2022 р.*

### Вступ

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 як цього шаруватого напівпровідника з не менш унікальними властивостями низьковимірних структур є доволі перспективним напрямом у справі конструювання новітніх поколінь електронних і електрооптичних пристроїв широкого спектра призначення [1-4]. Необхідність розвитку цього напрямку стимулювала 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 тонких плівок дийодиду свинцю. Зокрема, в роботах [5-7]

досліджено структуру фононного спектра і закономірності явища теплопереносу, а у [8-10] – трансформації енергетичного спектра електронної системи внаслідок її взаємодії з оптичними фононами та зумовлені ними зміни смуги екситонного поглинання в таких структурах.

Проте теоретичні аспекти впливу взаємодії електронів з акустичними фононами – важливого чинника впливу на перебіг процесів електропровідності, оптичного поглинання, випромінювання, люмінесценції та раманівського розсіювання в квазідвовимірних структурах на сьогоднішній день висвітлені слабо.

Причиною цього є наявність певних складностей при виконанні розрахунків для опису впливу акустичних фононів на вказані процеси. До них належать труднощі, пов'язані з розбіжністю ряду інтегралів, що містяться в структурі відповідних функцій електрон-фононного зв'язку, а також з відсутністю явного вигляду законів дисперсії різних

гілок спектра акустичних фононів у квазідвовимірних наноструктурах.

Для побудови дисперсійних кривих в таких структурах, зазвичай використовуються методи числових розрахунків (див. наприклад, [11, 12]), а при обчисленні величин, що характеризують явище або процес, обмежуються закономірностями, справедливими для масивних (тривимірних) кристалів. Однак, для послідовного опису електрон-фононної взаємодії необхідно використовувати функції, що описують дисперсійні залежності усіх гілок фононного спектра (див., наприклад, [8-10, 13]). Отже, задача встановлення таких функції є актуальною для розвитку теорії електрон-фононної взаємодії в наноструктурах.

Як варіант вирішення цієї задачі нами у роботі [14] запропонований простий спосіб встановлення дисперсійних залежностей частот і швидкостей акустичних фононів у плоскій квазідвовимірній кристалічній наноструктурі – наноплівці. Він ґрунтується на ідеї розвинення у ряд Фур'є амплітуд компонент вектора зміщень пружних коливань атомів кристалічної гратки, що дає змогу знайти розв'язок рівнянь руху та закон дисперсії їх частоти в аналітичному вигляді.

У даній статті на основі вказаного способу вперше досліджено дисперсійні та розмірні залежності спектрів частот  $\omega$  і групових швидкостей  $v$  усіх гілок обмежених акустичних фононів у наноплівках 2H-PbI<sub>2</sub> різної товщини  $d$ .

## I. Спектр частот акустичних фононів у наноплівці 2H-PbI<sub>2</sub>

У статті [14] наведені отримані нами в наближенні пружного континууму аналітичні вирази для дослідження законів дисперсії усіх мод акустичних фононів у наноплівці кристалу гексагональної симетрії. У випадку коливань зсуву (shear vibrations) залежність частоти  $\omega$  пружних коливань атомів у наноплівці товщиною  $d$  від величини хвильового вектора  $q$  описується формулою

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

а у випадку дилатаційної (SA-поляризація) та флексуральної (AS-поляризація) мод – виразами, відповідно,

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

Тут  $n = 1, 2, \dots$  – квантове число (номер коливного стану),  $\rho$  – густина кристалу, а

$$\begin{aligned} F_{1n}(q) &= (c_{11} + c_{44})q^2 + (n\pi/d)^2(c_{33} + c_{44}) \\ F_{2n}(q) &= (c_{11} - c_{44})^2q^4 + 2(n\pi/d)^2[2(c_{33} + c_{44})^2 - \\ &\quad - (c_{11} - c_{44})(c_{33} - c_{44})]q^2 + (n\pi/d)^4(c_{33} - c_{44})^2 \end{aligned}$$

допоміжні функції, значення яких визначаються відповідним набором пружних констант  $c_{ij}$ .

У випадку  $n = 0$  формули (1) і (2) визначають закон дисперсії частоти, відповідно,  $TA_2$ - і  $LA/TA_1$ -мод нормальних коливань у тривимірному (масивному) кристалі – лінійні функції  $\omega_0^{sh}(q) \equiv \omega^{TA_2} = \sqrt{c_{66}/\rho}q$ ,  $\omega_0^{SA}(q) \equiv \omega^{LA} = \sqrt{c_{11}/\rho}q$  і  $\omega_0^{AS}(q) \equiv \omega^{TA_1} = \sqrt{c_{44}/\rho}q$ . Стани розмірного квантування ( $n > 0$ ) – квазіоптичні, частоти усіх фононних мод у довгохвильовому діапазоні ( $q \rightarrow 0$ )

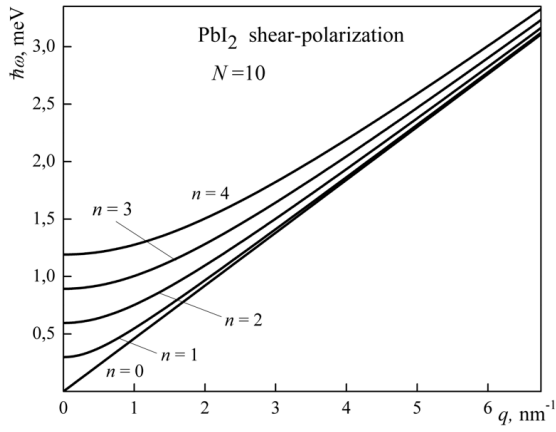
Використовуючи наведені співвідношення, а також величини, що визначають структуру і механічні властивості дийодиду свинцю 2H-політипу (вюртцит, параметри гратки  $a_0 = 4,5 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 6,98 \text{ \AA}$ ,  $\rho = 6,16 \text{ г/см}^3$  [15]) та визначені за даними роботи [16] величини пружних констант цього кристалу (у ГПа):  $c_{11} = 27,7$ ;  $c_{33} = 20,2$ ;  $c_{44} = 6,2$ ;  $c_{66} = 3$ ;  $c_{12} = 9,6$ ;  $c_{13} = 11,3$ , нами розраховано дисперсійні залежності частот акустичних фононів у наноплівках типу 2H-PbI<sub>2</sub> різної товщини.

Характер цих залежностей ілюструє рис. 1, де наведені результати обчислення енергії  $\hbar\omega_n(q)$  перших чотирьох компонент спектрів кожної з мод акустичних фононів у наноплівці певної товщини  $d = Nc_0$  ( $N$  – кількість шарових пакетів 2H-PbI<sub>2</sub>). Їх особливістю є поява квазіоптичних фононних станів з енергіями  $\hbar\omega_n$  ( $n = 1, 2, \dots$ ), відмінними від енергії відповідного типу акустичних коливань у масивному кристалі  $\hbar\omega_0$ , а також нелінійність залежності  $\hbar\omega_n(q)$ . Найбільш виразно указані особливості виявляються у довгохвильовому діапазоні ( $q \rightarrow 0$ ), проте по різному для різних гілок спектру (див. рис. 1). Найменшими вони виявляються у компонент фононної моди коливань зсуву (рис. 1 a), більш суттєві у AS- (рис. 1 b) і найбільші – у випадку SA-фононів (рис. 1 c). Із переміщенням у короткохвильову область відмінності між значеннями частот  $\omega_n$  станів з різними квантовими числами  $n = 1, 2, \dots$  зменшуються в усіх гілках спектру. При цьому частоти  $\omega_n$  кожної з мод акустичних фононів у наноплівці асимптотично наближаються до значень, характерних для відповідних коливань (поздовжніх LA чи поперечних – TA<sub>1</sub> або TA<sub>2</sub>) у масивному кристалі 2H-PbI<sub>2</sub>. Швидкість такого наближення найменша у випадку моди коливань зсуву (рис. 1 a), у AS-фононів вона більша (рис. 1 b) і найбільша – у випадку SA-фононів (рис. 1 c).

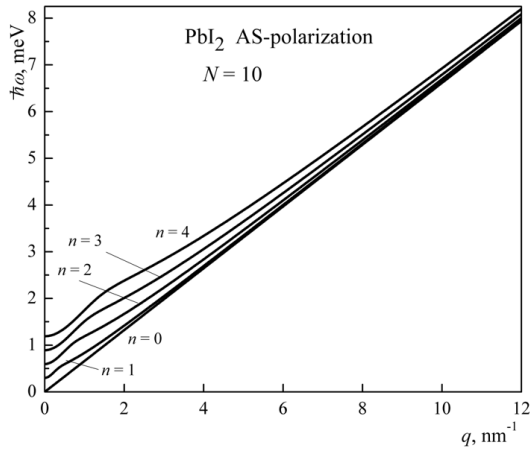
Залежності частотного спектру від товщини наноплівки ілюструють графіки, наведені на рис. 2. Аналіз зміни енергій фононних станів, обчислених при фіксованому значенні  $q$  для різних значень товщини наноплівки  $d$ , свідчить, що відстані між дисперсійними кривими є нелінійно спадними функціями від товщини наноплівки. Швидкість зменшення енергії  $\hbar\omega_n$  із зростанням товщини наноплівки різна – найменша у фононної моди AS-поляризації (рис. 2 b), а найбільша – у SA-фононів (рис. 2 c). 2. Спектр швидкостей акустичних фононів у наноплівці 2H-PbI<sub>2</sub>

Отримані у статті [14] аналітичні вирази

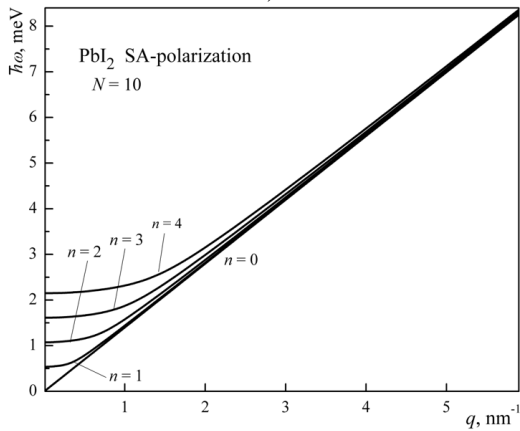
$$v_n^{sh}(q) = \frac{c_{66}q}{\sqrt{\rho(c_{66}q^2 + (\frac{\pi n}{d})^2 c_{44})}} \quad (3)$$



a)



b)

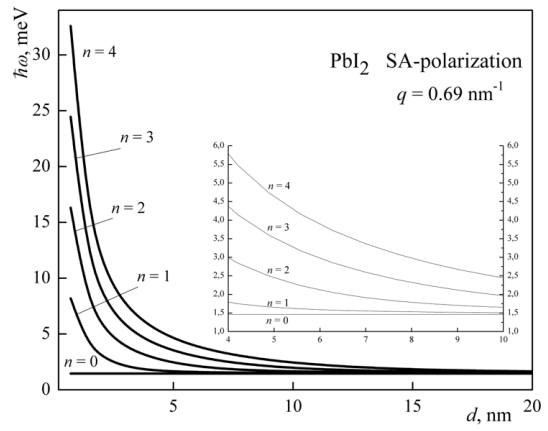
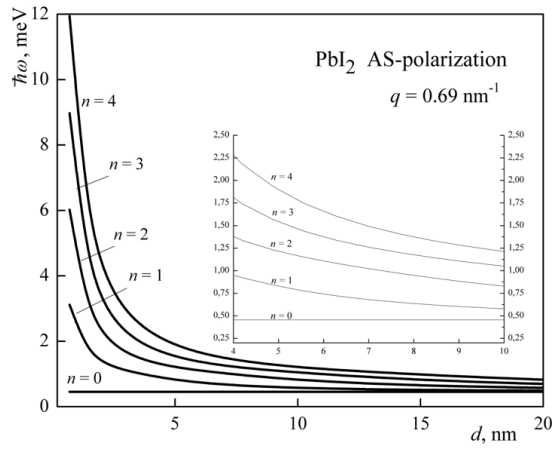
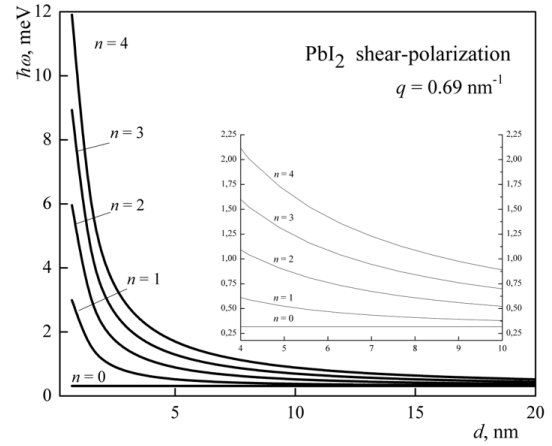


c)

**Рис. 1.** Дисперсійні залежності енергії фоновних мод різної поляризації: коливань зсуву (а), флексуральних (б) та дилатаційних (с) у наноплівці 2H-політипу дийодиду свинцю товщиною в  $N$  шарових пакетів  $\text{PbI}_2$

$$v_n^{SA/AS}(q) = \{[(c_{11} + c_{44})\sqrt{F_{2n}(q)} \pm (\frac{n\pi}{d})^2 [2(c_{13} + c_{44})^2 - (c_{11} - c_{44}) \times (c_{33} - c_{44})]]q \pm (c_{11} - c_{44})^2 q^3\} \times [2\rho F_{2n}(q)(F_{1q}(q) \pm \sqrt{F_{2n}(q)})]^{-1/2} \quad (4)$$

для обчислення групових швидкостей акустичних фоновнів у наноплівці кристалу гексагональної симетрії дали змогу дослідити їх дисперсійні та розмірні залежності на прикладі наноплівок 2H-PbI<sub>2</sub>. Розрахунок залежностей  $v_n(q)$  за формулами (3) і (4) показав, що на відміну від масивного кристала, де групові швидкості LA-, TA<sub>1</sub>- і TA<sub>2</sub>-мод акустичних



c)

**Рис. 2.** Залежність енергії фоновних мод від товщини наноплівки 2H-PbI<sub>2</sub>: а) коливання зсуву, б) флексуральні, с) дилатаційні

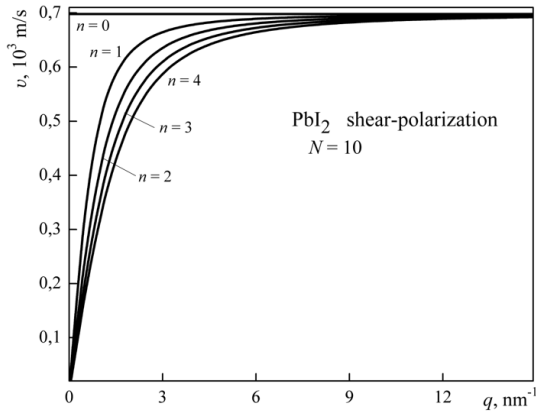
фоновнів відповідної поляризації відносно площини шарового пакету PbI<sub>2</sub> є сталими величинами:  $v_{LA} \equiv v_0^{SA} = \sqrt{c_{11}/\rho} = 2121$ ,  $v_{TA_1} \equiv v_0^{AS} = \sqrt{c_{44}/\rho} = 1003$  та  $v_{TA_2} \equiv v_0^{SH} = \sqrt{c_{66}/\rho} = 698$  м/с, у наноплівці, що складається з  $N$  пакетів, їх значення квантуються і стають залежними від хвильового вектора (рис. 3). При цьому швидкості поширення коливань згину та дилатаційних фоновнів менші ніж відповідні їх значення в масивному кристалі (рис. 3 а, б).

Відмінність між  $v_n(q)$  та  $v_0$  тим більша, чим менша величина хвильового вектора  $q$  і більше квантове число  $n$ . Залежності  $v_n(q)$  монотонно зростаючі; при збільшенні  $q$  їх величини асимптотично наближаються знизу до значень, відповідно,  $v_{TA2}$  та  $v_{LA}$ .

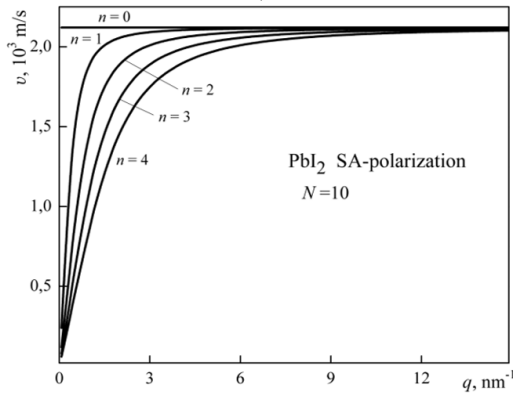
Дисперсійна залежність групових швидкостей  $v_n(q)$  флексуральних фонових – немонотонна. Збільшення  $q$  приводить до їх стрімкого зростання від нескінченно малих до максимальних значень, що перевищують швидкість поперечних  $TA_1$ -фонових у масивному кристалі, а подальше збільшення  $q$

супроводжується зменшенням  $v_n(q)$ , які також асимптотично наближаються до значення  $v_{TA1}$ , тільки зверху (рис. 3 с).

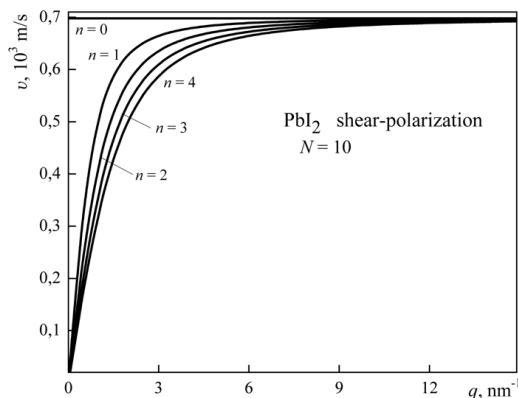
Відмінності між значеннями групових швидкостей різних квантових станів кожної з гілок спектра акустичних фонових між собою та величинами швидкостей відповідних фонових у масивному кристалі змінюються із зміною товщини наноплівки (рис. 4). Найвиразнішими вони виявляються у надтонких плівках товщиною в декілька шарових пакетів PbI<sub>2</sub> (3-4) у випадку фонових мод типу коливань згину (рис. 4 а) але



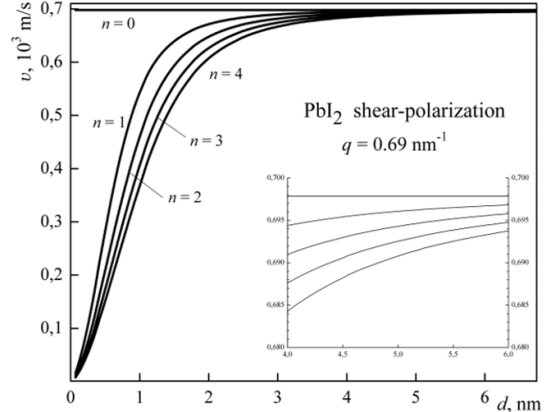
a)



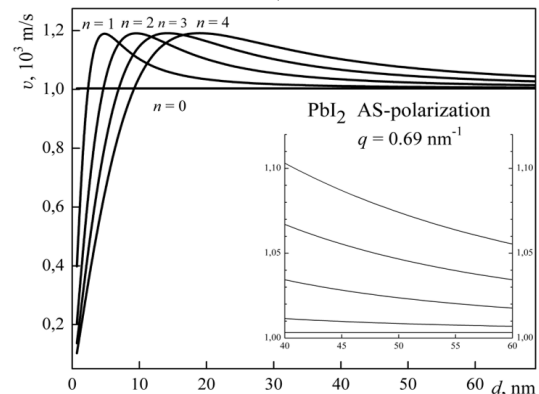
b)



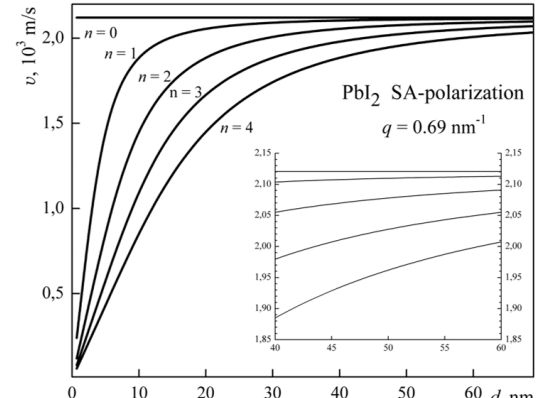
c)



a)



b)



c)

**Рис. 3.** Дисперсійні залежності групових швидкостей фонових мод різної поляризації: коливань зсуву (а), дилатаційних (b) та флексуральних (c) у наноплівці 2H-політипу дийодиду свинцю товщиною в  $N$  шарових пакетів PbI<sub>2</sub>

**Рис. 4.** Залежності групових швидкостей фонових мод від товщини наноплівки 2H-PbI<sub>2</sub>: а) коливання зсуву, б) флексуральні, c) дилатаційні.

декількох десятків (50-100) – у флексуальних (рис. 4 *b*) і дилатаційних (рис. 4 *c*). Подальше збільшення товщини наноплівки приводить до зменшення цієї відмінності – стрімкого ( $\approx 7$  м/с на 1 нм) у випадку дилатаційних фононів, повільнішого ( $\approx 5$  м/с на 1 нм) у моди коливань згину та найповільнішого ( $\approx 3$  м/с на 1 нм) – у флексуальних (див. вставки на рис. 4 *c*, *a*, *b*).

## Висновки

Запропонований нами спосіб робить можливим здійснення аналізу дисперсійних залежностей частот обмежених акустичних фононів і швидкостей їх поширення у наноплівках з кристалічною ґраткою гексагональної симетрії (вюртцит), а також їх трансформації із зміною товщини плівки. Він може бути використаний також для дослідження процесів теплопередачі, розсіювання електронів, електропровідності та оптичного поглинання у наноплівках такого типу симетрії.

Аналіз дисперсійних кривих для енергій і групових швидкостей усіх мод обмежених акустичних фононів, виконаний на прикладі наноплівок 2H-PbI<sub>2</sub>

різної товщини, свідчить про нелінійний характер зміни цих величин при змінах як довжини хвильового вектора фонона, так і товщини наноплівки. Перша обставина може бути визначальною при встановленні впливу акустичних фононів на процеси, що визначаються електрон-фононою взаємодією в наноструктурах, компонентами яких є наноплівки 2H-PbI<sub>2</sub>, а друга – про можливість тюнінгу фізичних властивостей таких наноструктур шляхом підбору її товщини..

**Луцюк Юрій Васильович** – викладач коледжу Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича, [bukbook21@gmail.com](mailto:bukbook21@gmail.com);

**Крамар Валерій Максимович** – доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри професійної та технологічної освіти і загальної фізики Чернівецького національного університету імені Юрія Федьковича, [v.kramar@chnu.edu.ua](mailto:v.kramar@chnu.edu.ua);

**Петрик Іван Ярославович** – кандидат технічних наук, доцент кафедри технічної механіки Івано-Франківського національного технічного університету нафти і газу, [iyap@ukr.net](mailto:iyap@ukr.net).

- [1] W. S. Yang, B.-W. Park, E. H. Jung et al., Iodide management in formamidinium-lead-halide-based perovskite layers for efficient solar cells, *Science* 356(6345), 1376 (2017); <https://doi.org/10.1126/science.aan2301>.
- [2] Z. Razaq, A. Fadhel, Preparation and Study the Physical Properties of PbI<sub>2</sub> by using Thermal Evaporation to use in Nuclear Detector, *Indian Journal of Natural Sciences* 9(50), 14793 (2018); <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.31708.44162>.
- [3] Y. Sun, Zh. Huang, Z. Zhou et al., Band Structure Engineering of Interfacial Semiconductors Based on Atomically Thin Lead Iodide Crystals, arXiv:1810.08927v2 (2019); [cond-mat.mes-hall]. <https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1810/1810.08927.pdf>.
- [4] K. Tvingstedt, O. Malinkiewicz, A. Baumann, et al., Radiative efficiency of lead iodide based perovskite solar cells, *Science Reports* 4, 6071 (2015). doi:[10.1038/srep06071](https://doi.org/10.1038/srep06071).
- [5] P. Guo, C. C. Stoumpos, L. Mao, et al., Cross-plane coherent acoustic phonons in two-dimensional organic-inorganic hybrid perovskites, *Nature Commun.* 9, 2019 (2018); <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04429-9>.
- [6] R. Ran, C. Cheng, Z.-Y. Zeng et al., Mechanical and thermal transport properties of monolayer PbI<sub>2</sub> via first-principles investigations, *Phil. Mag.* 99(10), 1277 (2019); <https://doi.org/10.1080/14786435.2019.1580818>.
- [7] L. Pedesseau, J. Even, C. Katan et al., Vibrational properties of 2H-PbI<sub>2</sub> semiconductors studied via Density Functional Theory calculations, *Thin Solid Films* 541, 9 (2013); <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.10.129>.
- [8] O. Pugantseva, V. Kramar, VIII International School-Conference (Publ. Hous “Ukrpol” Ltd., Drohobych, 2013), P. 106-107.
- [9] V. Kramar, O. Pugantseva, A. Derevyanchuk, Spatial confinement, self-polarization and exciton-phonon interaction effect on the location of exciton line in lead iodide nanofilms, *Low Temp. Phys.* 40(8), 766 (2014); <https://doi.org/10.1063/1.4892649>.
- [10] A.V. Derevyanchuk, O.V. Pugantseva, V.M. Kramar, Temperature changes in the function of the shape inherent to the band of exciton absorption in nanofilm of layered semiconductor, *Semicond. Phys. Quant. Electron.&Optoelectronics* 17(2), 188 (2014); <https://doi.org/10.15407/spqeo17.02.188>.
- [11] E.P. Pokatilov, D.L. Nika, A. A. Balandin, Phonon spectrum and group velocities in AlN/GaN/AlN and related heterostructures, *Superlattices and Nanostructures* 33, 155 (2003); [https://doi.org/10.1016/S0749-6036\(03\)00069-7](https://doi.org/10.1016/S0749-6036(03)00069-7).
- [12] E.P. Pokatilov, D.L. Nika, A.A. Balandin, Confined electron-confined phonon scattering rates in wurtzite AlN/GaN/AlN heterostructures, *J. Appl. Phys.* 95, 5626 (2004); <https://doi.org/10.1063/1.1710705>.
- [13] M.V. Tkach, V.M. Kramar, Electron-phonon interaction and the mechanisms of electron spectrum renormalization in a flat nanofilm, *Ukr. J. Phys.* 53(8), 810 (2008); <http://archive.ujp.bitp.kiev.ua/files/journals/53/8/530812p.pdf>.
- [14] Yu.V. Lutsiuk, V.M. Kramar, Analytical Calculation of Frequency Spectrum and Group Velocities of Acoustic Phonons in Quasi-two-dimensional Nanostructures, *J. Nano- Electron. Phys.* 12(5), 05033 (2020); [https://doi.org/10.21272/jnep.12\(5\).05033](https://doi.org/10.21272/jnep.12(5).05033).

- [15] T. Minagawa, Common polytypes of PbI<sub>2</sub> at low and high temperatures and the 2H-12R transformation, Acta Cryst. A31, 823 (1975); <https://doi.org/10.1107/S0567739475001787>.
- [16] O. Madelung, U. Rössler, M. Schulz (ed.), Lead diiodide (PbI<sub>2</sub>) Grüneisen parameters, effective charge, force constants (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1998).

Yu. Lutsiuk<sup>1</sup>, V. Kramar<sup>1</sup>, I. Petryk<sup>2</sup>

## Frequency spectrum and group velocities of acoustic phonons in PbI<sub>2</sub> nanofilms

<sup>1</sup> *Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University Kotsjubynskiy Str. 2, Chernivtsi, 58012, Ukraine, tel. +380958065931, e-mail: [v.kramar@chnu.edu.ua](mailto:v.kramar@chnu.edu.ua)*

<sup>2</sup> *Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas, Karpatska Str. 15, Ivano-Frankivsk, 76019, Ukraine, e-mail: [ivan.petryk@nung.edu.ua](mailto:ivan.petryk@nung.edu.ua)*

Using the elastic continuum approach, an energy spectrum and spectral dependences of a group velocities of confined acoustic phonons in planar quasi-two-dimensional nanostructures (nanofilms) of hexagonal symmetry of the 2H-PbI<sub>2</sub> type were studied by methods of the theory of elasticity. It is shown that the energy and propagation velocity of vibrational modes for all branches of the phonon spectrum in these type nanostructures are nonlinear functions of a magnitude of a wave vector and a thickness of the nanofilm.

The obtained results can be used to analyze an influence of acoustic phonons on a course of phenomena of thermal and electrical conductivity, carrier scattering and optical absorption in nanostructures, components of which are thin layers of lead iodide.

**Keywords:** nanostructure, nanofilm, phonon, spectrum, frequency, group velocity.