

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 наноплівок діюдиду 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-PbI_2 різної товщини. Показано, що найбільший вплив на термодинамічні 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 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.

Ключові слова: фонон, енергетичний спектр, хвильова функція, термоелектричні матеріали, напівпровідники, наноструктури, теплопровідність, термоелектрична добротність (потужність), термоелектричні властивості, тонкі плівки, коефіцієнт Зеєбека, 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-PbI_2 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, в яких опубліковані основні наукові результати 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 фонони; 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 PbI₂ 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 PbI₂ 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 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.)