УДК 638.975 DOI https://doi.org/10.32782/pet-2024-2-6

Юрій ЛУЦЮК

аспірант кафедри професійної та технологічної освіти і загальної фізики, Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського, 2, м. Чернівці, Україна, 58012 ORCID ID: https://orcid.org/0000-0003-1776-6734 SCOPUS-AUTHOR ID: 57215548499

Бібліографічний опис статті: Луцюк, Ю. (2024). Температурні залежності усереднених групових швидкостей акустичних фононів у плоских наноплівках дийодиду свинцю. *Фізика та освітні технології*, 2, 40–46, doi: https://doi.org/10.32782/pet-2024-2-6

ТЕМПЕРАТУРНІ ЗАЛЕЖНОСТІ УСЕРЕДНЕНИХ ГРУПОВИХ ШВИДКОСТЕЙ АКУСТИЧНИХ ФОНОНІВ У ПЛОСКИХ НАНОПЛІВКАХ ДИЙОДИДУ СВИНЦЮ

Унікальні властивості квазідвовимірних структур на основі шаруватого напівпровідника – дийодиду свинцю – роблять їх привабливими для створення новітніх пристроїв наноелектроніки. На даний час розроблено низку технологій отримання квазідвовимірних структур на основі дийодиду свинцю та накопичено великий обсяг результатів експериментального дослідження їхніх властивостей. Проте, робіт, присвячених теоретичному опису явищ і процесів, що мають місце у таких структурах, досить мало. Зокрема, мало вивченим залишається питання ролі акустичних фононів у формуванні характерних властивостей названих структур.

Мета даної роботи полягала в теоретичному дослідженні температурних залежностей середніх групових швидкостей акустичних фононів у наноплівках дийодиду свинцю різної товщини.

Методами класичної динаміки атомів кристалічної гратки в наближенні пружного континууму розраховані значення частот і групових швидкостей акустичних фононів у гексагональній квазідвовимірній кристалічній структурі – наноплівці дийодиду свинцю (політип 2H-PbI₂). Обчислення проведені з використанням раніше встановлених нами аналітичних залежності законів дисперсії цих величин для кожної з мод акустичних фононів усіх можливих поляризації: зсуву (shear), згину (flexural) та розтягу (dilatational). Подальше усереднення групових швидкостей виконане методами квантової статистики з використанням функції розподілу фононних станів за частотами у 2D-структурі та розподілу Бозе-Ейнштейна.

Таким чином уперше виконано дослідження температурних залежностей середніх швидкостей фононів кожної з указаних поляризацій для різних наборів значень параметра N – кількості шарових пакетів 2H-PbI₂ у наноплівці, який визначає її товщину. Показано, що зміною температури та товщини наноплівки можна суттєво змінювати швидкість поширення в ній фононів кожної з поляризацій.

Зокрема, зменшенням товщини наноплівки дийодиду свинцю можна досягти зменшення групової швидкості фононів shear-поляризації — у рази, а SA- та AS-поляризацій — в 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 збільшення температури, а при більш високих — практично не залежать від неї.

Результати даного дослідження можуть бути використані для створення термоелектричних пристроїв на основі наноплівок 2H-PbI₂ з бажаними властивостями, оскільки швидкість теплових потоків, що визначається швидкістю поширення акустичних фононів, регулюється відповідним підбором їх товщини.

Ключові слова: наноструктура, наноплівка, дийодид свинцю, фонон.

Yuriy LUTSIUK

Postgraduate student at the Department of Vocational and Technological Education and General Physics, Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University, 2 Kotsiubynskoho str., Chernivtsi, Ukraine, 58012 ORCID ID: https://orcid.org/0000-0003-1776-6734 SCOPUS-AUTHOR ID: 57215548499

To cite this article: Lutsiuk, Yu. (2024). Temperaturni zalezhnosti userednenykh hrupovykh shvydkostey akustychnykh fononiv u ploskykh nanoplivkakh dyyodydu svyntsyu [Temperature dependences of the averaged group velocities of acoustic phonons in flat nanofilms of lead diiodide]. *Physics and Educational Technology*, 2, 40–46, doi: https://doi.org/10.32782/pet-2024-2-6

TEMPERATURE DEPENDENCES OF THE AVERAGED GROUP VELOCITIES OF ACOUSTIC PHONONS IN FLAT NANOFILMS OF LEAD DIIODIDE

Unique properties of quasi-two-dimensional structures based on the layered semiconductor lead diiodide make them attractive for the creation of advanced nanoelectronic devices. Currently, a number of technologies have been developed for obtaining quasi-two-dimensional structures based on lead diiodide, and a large body of experimental research results on their properties has been accumulated. However, there are relatively few studies dedicated to the theoretical description of the phenomena and processes occurring in such structures. In particular, the role of acoustic phonons in shaping the characteristic properties of these structures remains largely unexplored.

The purpose of this work was to investigate theoretically the temperature dependencies of the average group velocities of acoustic phonons in lead diiodide nanofilms of varying thickness.

Using the methods of classical dynamics of atoms in a crystalline lattice within the approximation of an elastic continuum, the frequencies and group velocities of acoustic phonons in a hexagonal quasi-two-dimensional crystalline structure – lead diiodide nanofilm (polytype 2H-PbI,) – were calculated. The calculations were carried out using previously established analytical dependencies of the dispersion laws for these quantities for each mode of acoustic phonons with all possible polarizations: shear, flexural, and dilatational. Further averaging of the group velocities was performed using methods of statistical physics with the distribution function of phonon states by frequencies in the 2D-structure and the Bose-Einstein distribution.

Thus, for the first time, a study was conducted on the temperature dependencies of the average phonon velocities for each of the mentioned polarizations for different sets of values of the parameter N – the number of layered 2H-PbI, packets in the nanofilm, which determines its thickness. It has been shown that by changing the temperature and thickness of the nanofilm, the propagation speed of phonons for each polarization can be significantly altered.

Particularly, by reducing the thickness of the lead diiodide nanofilm, the group velocity of shear-polarized phonons can be reduced by several times, and the velocities of SA- and AS-polarized phonons can be reduced by tens of times. The temperature changes in phonon propagation speeds are nonlinear: in the low-temperature range (below 150, 90, and 50 K for SA-, AS-, and shear-polarized phonons, respectively), their values increase rapidly with rising temperature, whereas at higher temperatures, they are almost independent of it.

Results of this study can be used to create thermoelectric devices based on 2H-PbI₂ nanofilms with the desired properties, since the speed of heat flows, determined by the speed of propagation of acoustic phonons, is regulated by the appropriate thickness selection.

Key words: nanostructure, nanofilm, lead diiodide, phonon.

Вступ. Дана робота присвячена розвиткові методів теоретичного дослідження властивостей системи акустичних фононів у наноплівках – плоских кристалічних структурах нанометрової товщини. Кристалічні структури такого типу (2D-структури) вважаються привабливими матеріалами для створення новітніх пристроїв наноелектроніки, чим пояснюється актуальність вивчення їхніх властивостей та розвитку технологій їх отримання [1, 2]. До таких належать, зокрема, двовимірні системи, отримані з шаруватих кристалів, шарові пакети яких слабко зв'язані між собою молекулярним (Ван-дер-Ваальсовим) зв'язком, що дає змогу вирощувати квазідвовимірні структури товщиною в декілька шарових пакетів [3].

Одним із кристалів вказаного типу є дийодид свинцю (PbI₂), стійкий інтерес до вивчення властивостей 2D-структур на основі якого спостерігається приблизно від початку 21-го століття і донині. Причиною цього є та обставина, що поєднання унікальних властивостей цього шаруватого напівпровідника з не менш унікальними властивостями низьковимірних структур на його основі виявилося доволі перспективним напрямком у справі конструювання новітніх поколінь різноманітних електронних, електрооптичних [4–6] та термоелектричних [7] пристроїв.

Крім того, останнім часом активно розвиваються технології синтезу перовськитів типу СН₃NH3PbI₃ – двовимірних гібридних органо-неорганічних структур, прекурсором для виготовлення яких є тонкі шари PbI₂ [8], придатних для виготовлення ефективних пристроїв фотоніки [9].

Необхідність розвитку вказаних технологій визначає високу актуальність поглибленого вивчення особливостей перебігу фізичних процесів у двовимірних структурах на основі шаруватих кристалів, зокрема, дийодиду свинцю. Як наслідок, останніми роками були опубліковані результати ряду експериментальних і теоретичних досліджень різноманітних властивостей 2D-структур основі PbI₂. Зокрема, вивчено структуру фононного спектра і закономірності явища теплопереносу в таких структурах, трансформації енергетичного спектра електронної системи внаслідок її взаємодії з оптичними фононами та зумовлені цим зміни смуги екситонного поглинання в них. Проте теоретичні аспекти впливу взаємодії електронів з акустичними фононами – важливого чинника впливу на перебіг процесів електропровідності, термоелектричної генерації, оптичного поглинання та випромінювання в квазідвовимірних структурах – на сьогоднішній день висвітлені слабко через відсутність явного вигляду законів дисперсії різних гілок спектра акустичних фононів у них. Тож створення методів теоретичного дослідження системи акустичних фононів та їх взаємодії з електронами у 2D-структурах є актуальною задачею.

Як один із можливих способів її вирішення нами запропоновано простий спосіб встановлення аналітичних залежності енергій та групових швидкостей акустичних фононів у плоских плівках нанорозмірної товщини (наноплівках) [10]. Метод ґрунтується на ідеї розвинення у ряд Фур'є амплітуд компонент вектора зміщень пружних коливань атомів кристалічної ґратки. Його застосування дало змогу теоретичного дослідження залежностей енергій та групових швидкостей акустичних фононів, обмежених у наноплівках типу GaN i AlN [10] та 2*H*-PbI₂ [11] від хвильового вектора фонона та товщини наноплівки.

Використання результатів, презентованих у вказаних роботах, дає змогу здійснити подальші теоретичні дослідження впливу акустичних фононів на різноманітні фізичні властивості таких наноструктур. Зокрема, це дає змогу оцінити температурні зміни термоелектричної ефективності наноплівок різної товщини оскільки їхня теплопровідність визначається усередненою груповою швидкістю акустичних фононів [12].

Метою дослідження, результати якого висвітленого у цій статті, є встановлення температурних залежностей середніх швидкостей кожної з гілок акустичних фононів у наноплівці 2H-PbI₂, та вивчення можливості їх зміни при змінах її товщини.

Модель та методика обчислення середніх швидкостей. Кристалічні структури товщиною у декілька шарів дийодиду свинцю отримуються методами осадження з пари, вирощування з колоїдних розчинів або механічним відшаруванням від об'ємних кристалів PbI₂[13-15]. Процеси поширення акустичних фононів у таких структурах можуть бути описані в рамках моделі пружного континууму (див., наприклад, [16]). У рамках цієї моделі рівняння руху для пружних коливань в анізотропному середовищі будується з використанням характеристик як коливань — компонентів вектора зміщень, так і середовища — його густини ρ та пружних констант c_{ii} .

Для гексагональних 2D-структур, до яких належать наноплівки дийодиду свинцю (політип 2*H*-PbI₂), у роботі [17] наведено рівняння руху, які описують усі можливі типи акустичних коливань, обмежених у цих структурах – коливання зсуву (*shear*), згину (*flexural*) та розтягу (*dilatational*). Використовуючи ці рівняння з крайовими умовами, що відповідають вільним (ненавантаженим) поверхням наноплівки, нами [10] отримано аналітичні вирази, що описують залежності частот ω_n і групових швидкостей v_n кожної з мод таких коливань від величини хвильового вектора *q*:

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

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

– для гілки коливань зсуву та

$$\omega_n^{SA/AS}(q) = \sqrt{\frac{F_{1n}(q) \pm \sqrt{F_{2n}(q)}}{2\rho}},$$
 (3)

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

– для дилатаційних (SA) або флексуральних (AS) фононів. Тут n – номер моди (квантове число коливного стану), d – товщина наноплівки, а

$$F_{1n}(q) = (\tilde{n}_{11} + \tilde{n}_{44})q^2 + (n\pi/d)^2(c_{33} + c_{44})$$
(5)

i

$$F_{2n}(q) = (\tilde{n}_{11} - \tilde{n}_{44})^2 q^4 + 2(n\pi/d)^2 [2(c_{33} + c_{44})^2 - (c_{11} - c_{44})(c_{33} - c_{44})]q^2 + (n\pi/d)^4 (\tilde{n}_{33} - \tilde{n}_{44})^2$$
(6)

– допоміжні функції. У випадку n = 0 формули (1–4) визначають, відповідно, закони дисперсії швидкості TA_2 , LA- *i* TA_2 -мод нормальних коливань у масивному (3D) кристалі.

Середні значення групових швидкостей \bar{v}^{α} обмежених фононів кожної з поляризацій $\alpha = \{sh, SA, AS\}$ знаходяться [17] як швидкості відповідних хвильових пакетів з модами, заселеність яких визначається значенням температури системи відповідно до закону розподілу

Бозе-Ейнштейна та щільністю частотного розподілу коливних станів

$$g_n^{\alpha}(\omega) = \frac{S_0}{2\pi} q_n^{\alpha}(\omega) \frac{dq_n^{\alpha}(\omega)}{d\omega} , \qquad (7)$$

де S₀ – площа елементарної комірки 2D-структури.

Наведена у [17] формула для розрахунку температурних залежностей середніх значень швидкостей передбачає інтегрування за зміною ω – частотою коливань, а це потребує знання залежності $q(\omega)$. Використовуючи зв'язок групової швидкості та частоти, нами здійснено перехід до інтегрування за змінною q

$$\overline{v}^{\alpha}(T) = \frac{\sum_{n}^{q} \int_{0}^{Q} \frac{\omega_{n}^{\alpha}(q)}{\exp(\frac{\hbar\omega_{n}^{\alpha}(q)}{kT}) - 1} dq}{\sum_{n}^{q} \int_{0}^{Q} \frac{\omega_{n}^{\alpha}(q)}{v_{n}^{\alpha}(q) \cdot [\exp(\frac{\hbar\omega_{n}^{\alpha}(q)}{kT}) - 1]} dq}, \qquad (8)$$

що дає змогу виразити усереднені значення швидкостей через встановлені залежності (1–4). Тут q_D – Дебаївський радіус комірки Вігнера-Зейтца 2D-структури, а k – стала Больцмана.

Формула (8) дає змогу досліджувати залежності середніх значень групових швидкостей акустичних фононів, обмежених у наноплівці, від її товщини d та температури T маючи явний вигляд залежності частот та групових швидкостей фононних мод від хвильового вектора q.

Результати обчислень та їх обговорення. Використовуючи співвідношення (1-4) та (8), а також значення величин, що визначають структуру і механічні властивості дийодиду свинцю 2*H*-політипу (параметри ґратки a = 0.4557 та c = 0,6979 нм, а також густину $\rho = 6,16$ г/см³ [18]; пружні сталі, визначені за даними роботи [19]: $c_{13} = 27,7, c_{33} = 20,2, c_{44} = 6,2, c_{66} = 3$ і $c_{13} = 11,3$ ГПа), нами досліджено характер залёжності середніх значень величин групових швидкостей акустичних фононів, обмежених у наноплівці типу 2*H*-PbI₂, від її товщини *d* та температури Т. При цьому бралося до уваги, що примітивна комірка 2*H*-PbI₂ будується на трійці базисних векторів ($\sqrt{3}/2a$, -a/2, 0), (0, a, 0), (0, 0, c), [20], звідки визначено $q_D = \sqrt{\frac{8\pi}{\sqrt{3}} \frac{1}{a}}$, а товщина наноплівки визначається кількістю шарових пакетів N(d = Nc).

Зауважимо, що практичне використання формули (8) спряжене з деякими складностями обчислень. По-перше, використана нами модель пружного континууму передбачає існування нескінченної кількості мод (n = 0, 1, 2, ...) фононних станів кожної з поляризацій, а тому виникає необхідність їх обмеження – «обрізання спектру акустичних фононів» [17]. По-друге, оскільки підінтегральні вирази інтегралів, що містяться в знаменнику формули (8), мають особливість у точці q = 0 оскільки в ній усі $v_{n\neq0}^{\alpha} = 0$, то їх слід обчислювати наближено як

$$\lim_{\delta \to 0} \int_{\delta}^{q} \frac{\omega_{n}^{\alpha}(q)}{v_{n}^{\alpha}(q) \cdot [\exp(\frac{\hbar \omega_{n}^{\alpha}(q)}{kT}) - 1]} dq$$

Вибір кількості доданків у сумах (8) здійснювався з міркувань можливості збудження відповідної моди при даному значенні температури та виконання умови, щоб при вибраному значенні δ абсолютна похибка обчислень не перевищувала 5%. Результати відповідно виконаних розрахунків подані на рис. 1.

Аналіз отриманих результатів 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 (рис. 1). Величина і швидкість указаних змін різна для фононів різної поляризації, що пояснюється відмінністю напружень, викликаних відповідними деформаціями кристалічної гратки.

Зокрема, помітні зміни розрахованих при фіксованому параметрі T = 300 К величин середніх швидкостей у наноплівці, порівняно з їх значеннями у масивному кристалі 2*H*-PbI₂, починаються при зменшенні її товщини нижче 7,68 нм у випадку фононів shear-поляризації (Рис. 1, *a*; крива *N* = 11). Для фононів *SA*- та AS-поляризацій вони починаються при значеннях товщини наноплівки менших, ніж 21 нм (рис. 1, *b* та рис. 1, *c*; криві *N* = 30). При цьому в наноплівці, що складається з одного шарового пакета (N = 1, товщина 0,698 нм) швидкість фононів shear-поляризації менша від її значення у масивному кристалі 2*H*-PbI₂ приблизно в 5,6 раз; у випадку фононів SA- та AS-поляризацій аналогічні зменшення становлять, відповідно, 27 та 23,4 рази.

Згідно результатів обчислень, швидкість температурних змін величин середніх швидкостей фононів спадає при збільшенні температури. Суттєві (понад 10%) зміни середньої швидкості поширення фононів *shear*-поляризації можливі



Рис. 1. Температурні залежності середніх значень групових швидкостей акустичних фононів різної поляризації: зсуву (*a*), розтягу(*b*) та згину (*c*) у наноплівках товщиною в *N* шарових пакетів 2*H*-PbI, (значення *N* указані цифрою над відповідною кривою)

при температурах, нижчих 50 К (рис. 1, *a*), а фононів *SA*- та *AS*-поляризацій – нижче 150 і 90 К, відповідно.

Висновки. У рамках наближення пружного континууму з використанням раніше отриманих законів дисперсії швидкостей вперше виконана кількісна оцінка залежності середніх швидкостей фононів кожної з можливих поляризацій у наноплівці типу 2*H*-PbI₂ від її товщини та температури.

Показано, що відповідним вибором товщини наноплівки можна суттєво впливати на значення швидкості поширення акустичних фононів у ній. Зменшенням товщини наноплівки можна досягти зменшення швидкості поширення фононів, залежно від їх поляризації та температури, у рази 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 — практично незмінні.

Наявність указаних залежностей може бути використана для створення термоелектричних пристроїв на основі наноплівок 2*H*-PbI₂ 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.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Tsakalakos T. Nanostructures and Nanotechnology: Perspectives and New Trends. In: T. Tsakalakos, I. A. Ovid'ko, A. K. Vasudevan (eds) Nanostructures: Synthesis, Functional Properties and Applications. NATO Science Series (Series II: Mathematics, Physics and Chemistry), vol. 128. Dordrecht: Springer, 2003. P. 1–36.

2. Kovalenko M. V., Manna L., Cabot A., [et al.]. Prospects of Nanoscience with Nanocrystals. *ACS Nano*. 2015. Vol. 9. № 2. P. 1012–1057. https://doi.org/10.1021/nn506223h

3. Toulouse A. S., Isaacoff B. P., Shi G., [et al.]. Frenkel-like Wannier-Mott Excitons in Few-Layer PbI₂. arXiv: 1408.1942v2 [cond-mat.mes-hall] (Submit. 18 Feb 2015). https://doi.org/10.48550/arXiv.1408.1942 (дата звернення: 12.06.2024).

4. Yamamoto A., Nakahara H., Yano S., [et al.]. Exciton dynamics in PbI₂ ultra-thin microcrystallites. *Phys. stat. sol.* (b). 2001. Vol. 224. № 1. P. 301–305. https://doi.org/10.1002/1521-3951(200103)224:1<301::AID-PSSB301>3.0.CO;2-N

5. Savchuk A. I., Fediv V.I., Kandyba Ye.O., [et al.]. Platelet-shaped nanoparticles of PbI₂ and PbMnI₂ embedded in polymer matrix. *Mat. Sci.&Engineering: C.* 2002. Vol. 19. № 1–2. P. 59–62. DOI: 10.1016/S0928-4931(01)00439-8.

6. Finlayson C. E. and Sazio P. J. A. Highly efficient blue photoluminescence from colloidal lead-iodide nanoparticles. J. Phys. D: Appl. Phys. 2006. Vol. 39. № 8. P. 1477–1480. DOI: 10.1088/0022-3727/39/8/003.

7. Peng B., Mei H., Zhang H., Shao H., Xu K., Jin Q., Soukoulis C. M., Zhu H. High thermoelectric efficiency in monolayer PbI₂ from 300 K to 900 K. *Inorg. Chem. Front.* 2019. Vol. 6. P. 920–928. https://doi.org/10.1039/C8QI01297K

8. Dou L, Wong A. B., Yu Y., Lai M., Kornienko N., Eaton S. W., Fu A., Bischak C. G., Ma J., Ding T., Ginsberg N. S., Wang L. W., Alivisatos A. P., Yang P. Atomically thin two-dimensional organic-inorganic hybrid perovskites. *Science*.

2015. Vol. 349. № 6255. P. 1518–1521. DOI: 10.1126/science.aac7660

9. Zhang W., Eperon G., Snaith H. Metal halide perovskites for energy applications. *Nature Energy*. 2016. Vol. 1. № 16048. P. 1–8. doi: 10.1038/nenergy.2016.48.

10. Lutsiuk Yu. V., Kramar V. M. 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. №5. P. 05033(5pp). DOI: 10.21272/jnep.

11. 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. № 3. P. 478–483. https://doi.org/10.15330/pcss.23.3.478-483

12. Balandin A. A. and Wang K. L. Significant decrease of the lattice thermal conductivity due to phonon confinement in a free-standing semiconductor quantum well. *Phys. Rev. B.* 1998. Vol. 58. № 3. P. 1544–1549. https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.58.1544

13. Zhong M., Zhang S., Huang L., You J., Wei Z., Liu X., Li J. Large-scale 2D PbI₂ monolayers: experimental realization and their band-gap related properties. *Nanoscale*. 2017. Vol. 9. № 11. P. 3736–3741. DOI:10.1039/c6nr07924e

14. Wangyang P., Sun H., Zhu X., Yang D., Gao X. Mechanical exfoliation and Raman spectra of ultrathin PbI₂ single crystal. *Mater. Lett.* 2016. Vol. 168. P. 68–71. DOI:10.1016/j.matlet.2016.01.034

15. Zheng W., Zhang Z., Lin R., Xu K., He J., Huang F. High-crystalline 2D layered PbI_2 with ultrasmooth surface: liquid-phase synthesis and application of high-speed photon detection. *Adv. Electron. Mater.* 2016. Vol. 2. No 11. P. 1600291. https://doi.org/10.1002/aelm.201600291.

16. Bannov N., Mitin V., Stroscio M. Confined acoustic phonons in a free-standing quantum well and their interaction with electrons. *Phys. Stat. Sol.*(*b*). 1994. Vol. 183. P. 131–142. 10.1107/S0567739475001787.

17. Pokatilov E. P., Nika D. L., Balandin A. A. Phonon spectrum and group velocities in AlN/GaN/AlN and related heterostructures. *Superlattices and Microstructures*. 2003. Vol. 33. № 3. P. 155–171. doi: 10.1016/S0749-6036(03)/00069-7.

18. Minagava T. Common polytypes of PnI_2 at low and high temperatures and the 2*H*-12*R* transformation. *Acta Cryst. A*, 1975. Vol. 31. No 6. P. 823–824. URL: https://www.ee.buffalo.edu/faculty/mitin/old/Papers/074

19. Lead diiodide (PbI₂): Sound velocities, elastic moduli; Grüneisen parameters, effective charge, force constants. In: O. Madelung, U. Rössler, M. Schulz (Eds.). Springer Materials. Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter 41C : Non-Tetrahedrally Bonded Elements and Binary Compounds. Berlin, Heidelberg : Springer-Verlag, 1998. 923 p. DOI: 10.1007/b71138.

20. Schlüter I. Ch., Schlüter M. Electronic structure and optical properties of PbI₂. *Phys. Rev. B.* 1974. Vol. 9, № 4. P. 1652–1663. URL: https://escholarship.org/uc/item/4hj3r1bt.

REFERENCES:

1. Tsakalakos, T. (2003). Nanostructures and Nanotechnology: Perspectives and New Trends. In: T. Tsakalakos, I. A. Ovid'ko, A. K. Vasudevan (Eds), *Nanostructures: Synthesis, Functional Properties and Applications. NATO Science Series (Series II: Mathematics, Physics and Chemistry*, 128, pp. 1-36). Dordrecht: Springer.

2. Kovalenko, M. V., Manna, L., Cabot, A., Hens, Z., Talapin, D. V., Kagan, Ch. R., Klimov, V. I., Rogach, [et al.] (2015). Prospects of Nanoscience with Nanocrystals. *ACS Nano*, 9(2), 1012–1057. https://doi.org/10.1021/nn506223h

3. Toulouse, A. S., Isaacoff, B. P., Shi, G., Matuchová, M., Kioupakis, E., & Merlin, R. (2015). Frenkel-like Wannier-Mott Excitons in Few-Layer PbI₂. *arXiv: 1408.1942v2 [cond-mat.mes-hall]*. https://doi.org/10.48550/arXiv.1408.1942.

4. Yamamoto, A., Nakahara, H., Yano, S., Goto, T., & Kasuya, S. (2001). Exciton dynamics in PbI₂ ultra-thin microcrystallites. *Phys. stat. sol.* (*b*), 224(1), 301–305. https://doi.org/10.1002/1521-3951(200103)224:1<301::AID-PSSB301>3.0.CO;2-N.

5. Savchuk, A. I., Fediv, V.I., Kandyba, Ye.O., Savchuk, T.A., Stolyarchuk, I.D., & Nikitin P.I. (2002). Platelet-shaped nanoparticles of PbI₂ and PbMnI₂ embedded in polymer matrix. *Materials Science and Engineering: C*, 19(1–2), 59–62. DOI: 10.1016/S0928-4931(01)00439-8.

6. Finlayson, C. E., & Sazio, P. J. A. (2006). Highly efficient blue photoluminescence from colloidal lead-iodide nanoparticles. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39(8), 1477–1480. DOI: 10.1088/0022-3727/39/8/003.

7. Peng, B., Mei, H., Zhang, H., Shao, H., Xu, K., Jin, Q., Soukoulis. C. M., & Zhu, H. (2019). High thermoelectric efficiency in monolayer PbI, from 300 K to 900 K. *Inorg. Chem. Front.*, 6, 920–928. https://doi.org/10.1039/C8QI01297K.

8. Dou, L, Wong, A. B., Yu, Y., Lai, M., Kornienko, N., Eaton, S. W., Fu, A., Bischak, C. G., Ma, J., Ding, T., Ginsberg, N. S., Wang, L. W., Alivisatos, A. P., & Yang, P. (2015). Atomically thin two-dimensional organic-inorganic hybrid perovskites. *Science*, 349(6255), 1518–1521. DOI: 10.1126/science.aac7660.

9. Zhang, W., Eperon, G., & Snaith, H. (2016). Metal halide perovskites for energy applications. *Nature Energy*, 1(16048), 1–8. doi: 10.1038/nenergy.2016.48.

10. Lutsiuk Yu. V., & Kramar V. M. (2020). Analytical calculation of frequency spectrum and group velocities of acoustic phonons in quasi-two-dimensional nanostructures. *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 12(5), 05033(5pp). DOI: 10.21272/jnep.

11. Lutsiuk Yu., Kramar V., & Petryk I. (2022). Frequency spectrum and group velocities of acoustic phonons in PbI₂ nanofilms. *Phys. Chem. Sol. St.*, 23(3), 478–483. https://doi.org/10.15330/pcss.23.3.478-483.

12. Balandin, A. A., & Wang, K. L. (1998). Significant decrease of the lattice thermal conductivity due to phonon confinement in a free-standing semiconductor quantum well. *Phys. Rev. B* 58(3), 1544–1549. https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.58.1544.

13. Zhong, M., Zhang, S., Huang, L., You, J., Wei, Z., Liu, X., & Li, J. (2017). Large-scale 2D PbI₂ monolayers: experimental realization and their band-gap related properties. *Nanoscale*, 9(11), 3736–3741. DOI:10.1039/c6nr07924e.

14. Wangyang, P., Sun, H., Zhu, X., Yang, D., & Gao, X. (2016). Mechanical exfoliation and Raman spectra of ultrathin PbI₂ single crystal. *Mater. Lett.*, 168, 68–71. DOI:10.1016/j.matlet.2016.01.034.

15. Zheng, W., Zhang, Z., Lin, R., Xu, K., He, J., & Huang, F. (2016). High-crystalline 2D layered PbI₂ with ultrasmooth surface: liquid-phase synthesis and application of high-speed photon detection. *Adv. Electron. Mater.*, 2(11), 1600291. https://doi.org/10.1002/aelm.201600291.

16. Bannov, N., Mitin, V., & Stroscio, M. (1994). Confined acoustic phonons in a free-standing quantum well and their interaction with electrons. *Phys. Stat. Sol.*(*b*), 183, 131–142. Retrieved from: https://www.ee.buffalo.edu/faculty/mitin/old/Papers/074

17. Pokatilov, E. P., Nika, D. L., & Balandin, A. A. (2003). Phonon spectrum and group velocities in AlN/GaN/AlN and related heterostructures. *Superlattices and Microstructures*, 33(3), 155-171. doi: 10.1016/S0749-6036(03)/00069-7.

18. Minagava, T. (1975). Common polytypes of PnI_2 at low and high temperatures and the 2*H*-12*R* transformation. *Acta Cryst. A*, 31(6), 823–824. doi: 10.1107/S0567739475001787.

19. Lead diiodide (PbI₂): Sound velocities, elastic moduli; Grüneisen parameters, effective charge, force constants. In: O. Madelung, U. Rössler, M. Schulz (Eds.). Springer Materials. Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter. 41C : Non-Tetrahedrally Bonded Elements and Binary Compounds. Berlin, Heidelberg : Springer-Verlag, 1998. 923 p. DOI: 10.1007/b71138.

20. Schlüter, I. Ch., & Schlüter, M. (1974). Electronic structure and optical properties of PbI_2 . *Phys. Rev. B.* Vol. 9, $N \ge 4$. P. 1652–1663. Retrieved from: https://escholarship.org/uc/item/4hj3r1bt.