

З. БАРАНЧИКОВ, Ю. ХИЖНИЙ, О. МАКАРЕНКО, С.Г. НЕДІЛЬКО

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
(Вул. Володимирська, 64/13, Київ 01601; e-mail: zahares4731@gmail.com)

ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА ТА МОЖЛИВІСТЬ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО МОНІТОРИНГУ ФАЗОВОГО СКЛАДУ КРИСТАЛІВ ПОЛІВІНІЛІДЕНФТОРИДУ (PVDF)

УДК 539

Органічний полімер полівініліденфториду (PVDF) є перспективним та комерційно привабливим матеріалом для сучасних потреб нанотехнологій і мікроелектроніки та біомедицини. Детектування фазового складу сумішей PVDF є важливою технологічною задачею. В роботі представлено результати *ab initio* розрахунків електронної зонної структури трьох найбільш розповсюджених фаз кристалів полівініліденфториду, α -, β - та γ -PVDF. Одержано та проаналізовано структуру одноелектронних зон, парціальних густин електронних станів, просторових розподілів електронної густини, спектрів діелектричних сталей, комплексного показника заломлення, поглинання та відбивання, спектри інфрачервоного поглинання, комбінаційного розсіювання та рентгенограми α -, β - та γ -фаз PVDF. Проведений аналіз результатів розрахунків електронної структури дозволив зробити ряд висновків щодо особливостей формування електронних та оптичних властивостей α -, β - та γ -фаз кристала PVDF, а також зробити деякі передбачення щодо можливості експериментального моніторингу фазового складу цієї сполуки. Встановлено, що детектування одночасної наявності β - та α - (або γ -) фази в зразках кристалів PVDF може бути ефективно здійснене методами спектроскопії відбивання в діапазоні вакуумного ультрафіолету, інфрачервоного поглинання, комбінаційного розсіювання, рентгенофазного аналізу. Виділити ж наявність α -фази на фоні γ -фази PVDF зазначеними методами буде практично неможливо.

Ключові слова: полівініліденфторид, кристал, електронна структура, оптичні спектри, фазовий склад.

1. Вступ

Полі(вініліденфторид) (PVDF) вперше синтезовано ще у 1948 році відомий своїми хімічною стій-

Цитування: Баранчиков З., Хижний Ю., Макаренко О., Неділько С.Г. Електронна структура та можливість експериментального моніторингу фазового складу кристалів полівініліденфториду (PVDF). *Укр. фіз. журн.* **70**, №1, 24 (2025).

© Видавець ВД "Академперіодика" НАН України, 2025. Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

кістю, механічною міцністю та вогнестійкістю. Це зумовлює його найширше використання високо-ефективного інженерного пластику для архітектурних, промислових, автомобільних та фармацевтичних застосувань. Подальші дослідження показали, що плівки PVDF демонструють сильний п'єзоелектричний ефект [1]. Це зумовило його використання як п'єзоелектричного органічного полімеру, що здатен конкурувати [2] з неорганічними п'єзоелектриками в нанотехнологіях і мікроелектроніці [3, 4]. Завдяки високій сумісності з багатьма біологічними молекулами і тканинами PVDF

є перспективним матеріалом в біо- та наномедицині [5–9].

Хімічна структура PVDF містить повторювальну одиницю подвоєно фторованого етану $\text{CH}_2\text{--CF}_2$. Кожна одиниця має дипольний момент $7 \cdot 10^{-30}$ Кл·м, пов'язаний з позитивно зарядженими атомами водню, та негативно зарядженими атомами фтору. Оскільки такі диполі жорстко прикріплені до основного ланцюга вуглецю, їх орієнтація безпосередньо контролюється конформацією та упаковкою молекул. PVDF утворює чотири поліморфні кристалічні фази, які визначаються конформацією ланцюгів полімеру та їх стеричним порядком (кристалічна структура).

Підтверджено можливість існування PVDF в чотирьох кристалічних фазах – α , β , γ та δ [10, 11]. Крім того, передбачено існування ε -фази [12]. При паралельному розташуванні диполів у полімерному ланцюзі кристал у полярних β , γ і δ фазах має значний результуючий дипольний момент. При антипаралельному розташуванні у полярних α та ε фазах результуючий дипольний момент майже зникає.

Основною кристалічною формою PVDF є α -фаза, яка переважно утворюється під час кристалізації з розплаву при його переохолодженні [13], а також під час полімеризації. α -фаза є неполярною і не має сегнетоелектричних властивостей.

Під дією нагрівання, механічної напруги або електричного поля α -фаза може перетворюватись в інші фази. Найважливішою поліморфною фазою PVDF, яка широко використовується для п'єзо- та піроелектричних застосувань є β -фаза, яку зазвичай отримують з α -фази під час механічної деформації [14]. Саме ця повна транс-конформація β -фази зумовлює її сегнетоелектричні властивості.

γ -фази отримувалась при кристалізації з розчинів [15], при високих тисках [16], при високих температурах [17] та після відпалу α -фази PVDF [18]. γ -фаза полімеру має сегнетоелектричні властивості, які є проміжними між аналогічними для α - і β -фаз.

Сегнетоелектрична δ -фаза може утворюватися при поляризації α -фази під дією електричного поля [19]. δ -фаза має такі самі конформацію макромолекулярного ланцюга та розмір елементарної комірки, як і α -форма, відмінність полягає лише в упаковці ланцюгів полімеру.

Реальний полімер PVDF майже завжди є сумішшю декількох поліморфних фаз, які важко розділити. Детектування фазового складу таких сумішей є важливою технологічною задачею. Для їх ідентифікації використовують експериментальні методи рентгенівської дифракції [20, 21], інфрачервоної спектроскопії (FTIR) [13, 22, 23], комбінаційного розсіювання [24] та ядерного магнітного резонансу (ЯМР) [23]. Проте, ця ідентифікація може бути успішною лише за умови якщо є достатньо відомими фізичні властивості всіх фаз, які входять до складу суміші. Ці властивості можна одержати шляхом розрахунку електронної структури з перших принципів.

В роботі представлено результати *ab initio* розрахунків електронної зонної структури трьох найбільш розповсюджених фаз кристалів полівініліденфториду, відомих в літературних джерелах як α -, β - та γ -фази PVDF. Одержано та проаналізовано структуру одноелектронних зон, парціальних густин електронних станів, просторових розподілів електронної густини, спектрів діелектричних сталей, комплексного показника заломлення, поглинання та відбивання трьох зазначених фаз кристала PVDF. За допомогою DFT методу електронної структури розраховано спектри інфрачервоного поглинання та комбінаційного розсіювання α -, β - та γ -фаз PVDF, також за геометрично-оптимізованою атомною структурою цих сполук одержано кутові розподіли дифракції рентгенівських променів (рентгенограми).

Одержані результати розрахунків проаналізовано з погляду можливого моніторингу фазового складу кристалів PVDF. За результатами розрахунків з'ясовано, що α - та γ -фази PVDF характеризуються дуже подібною електронною структурою і пов'язаними з нею характеристиками, тоді як відповідні властивості β - фази суттєво відрізняються від випадку α (або γ). І тому детектування одночасної наявності β - та α -(або γ -) фаз і в зразках кристалів PVDF може бути ефективно здійснене методами спектроскопії відбивання в діапазоні вакуумного ультрафіолету, інфрачервоного поглинання, комбінаційного розсіювання, рентенофазного аналізу. Виділити ж наявність α -фази на фоні γ -фази PVDF зазначеними методами буде практично неможливо.

Електронна структура кристалів PVDF розраховувалась раніше різними методами [25, 26,

27], тоді як систематичне порівняння електронної структури та пов'язаних з нею властивостей α -, β - та γ -фаз кристала полівініліденфториду проведено вперше в цій роботі.

2. Методика розрахунків

В розрахунках використано загальновідомі кристалічні структури трьох фаз кристалів PVDF, які можна знайти в літературних джерелах [28]. Відповідні структурні дані наведено в таблиці.

Розрахунки електронної структури α -, β - та γ -фаз кристалів PVDF проведено зонно-періодичним DFT-методом псевдопотенціалу базисі плоских хвиль, який реалізовано в пакеті CASTEP [29]. В цих розрахунках іонно-електронні взаємодії моделювались нелокальними псевдопотенціалами типу Вандербілта [30]. Обмінно-кореляційні ефекти враховувались в наближенні GGA з використанням апроксимації потенціалу PBE [31]. Енергетичний поріг, що задає розмір базису плоских хвиль становив 761,9 еВ. Оптимізація геометрії ядер проводилась за допомогою методики мінімізації Бройдена-Флетчера-Гольдфарба-Шенно (BFGS) [32] з використанням критерію одночасної збіжності за енергією та силою на атомах, які становили відповідно 10^{-5} еВ на атом та 0,03 еВ/Å на атом.

Структурні параметри кристалів α -, β - та γ -фаз кристалів PVDF, використані в розрахунках

Фаза	Група симетрії (номер та символ)	Параметри ґратки	Об'єм елементарної комірки, Å ³
α	14 P2/c ₁	$a = 4,45868 \text{ Å}$ $b = 8,44829 \text{ Å}$ $c = 4,54252 \text{ Å}$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 91,4895^\circ$	171,11
β	38 Amm2	$a = 2,53619 \text{ Å}$ $b = 7,73382 \text{ Å}$ $c = 4,22311 \text{ Å}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	82,83
γ	33 Pna2 ₁	$a = 4,51162 \text{ Å}$ $b = 8,49118 \text{ Å}$ $c = 4,53377 \text{ Å}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	173,68

За допомогою методик, що реалізовані в пакеті CASTEP [29] розраховувались дисперсійні криві $E(k)$ (одноелектронні зони) кристалів, парціальні густини електронних станів атомів елементарних комірок, спектри оптичних констант (дійсної та уявної частин тензора діелектричної проникливості, показника заломлення та поглинання), спектри оптичного поглинання та відбивання з використанням загальновідомих співвідношень. Спектри оптичних констант обчислено для умови нормального падіння, наближення співпадіння оптичних осей кристалів с кристалографічними осями, та за умови полікристалічності кристала (усереднення по просторових координатах). Інші деталі щодо застосованих наближень можна знайти в попередніх роботах авторів [33].

Теорія збурень функціонала густини (DFPT), реалізована в CASTEP, була використана для отримання спектра фононів та коливальних властивостей. Кутові залежності інтенсивності дифракції рентгенівських променів розраховані з використанням допоміжної програми Forcite Plus.

3. Результати та їх обговорення

Будови елементарних комірок α -, β - та γ -фаз кристала PVDF наведено на рис. 1. Як видно з рисунка, структури α - та γ -фаз є, загалом, подібними, тоді як структура β -фази суттєво відрізняється від випадку α (або γ). α - та γ -фази мають практично однакову структуру ланцюгів $\dots\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{-}\dots$ і різняться лише їх взаємним розташуванням. Внаслідок такої різниці, α - та γ -фази характеризуються різними конфігураціями "міжланцюгових" відстаней H-F (наведені на рис. 1, а та б штриховими лініями).

Натомість, β -фаза кристала PVDF має зовсім іншу структуру ланцюгів: елементи CH_2 і CF_2 розташовані так, що елемент ланцюга містить три атоми С, і при цьому всі вони лежать в одній площині. У випадку ж $\alpha(\gamma)$ структура елемента ланцюга є більш складною – він містить чотири атоми С, які не лежать в одній площині (порівн. рис. 1, а та б).

Як буде показано далі в цій роботі, зазначена подібність структур α та β та суттєва відмінність між випадками β та $\alpha(\gamma)$ зумовлює також подібності та відмінності електронної структури та оптичних характеристик різних фаз кристала PVDF.

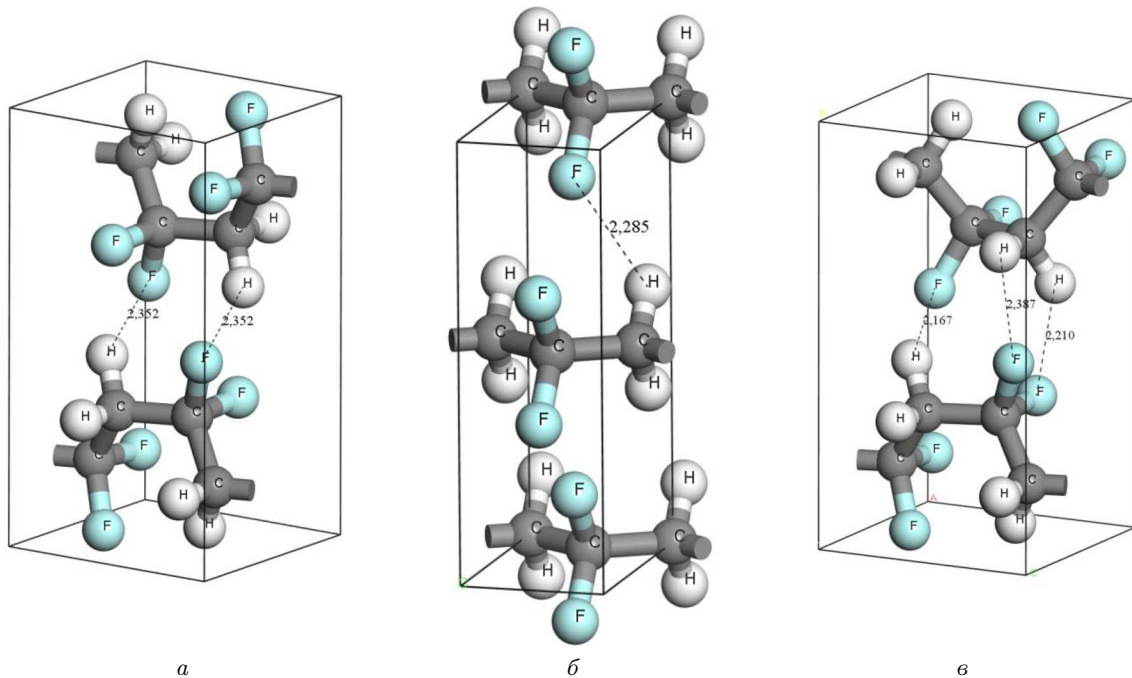


Рис. 1. Будова елементарних комірок α - (а), β - (б) та γ -фази кристала PVDF (в)

Розраховані рентгенограми трьох фаз кристала PVDF наведено на рис. 2. Як видно з рисунка, рентгенограми α - та γ -фаз суттєво відрізняються від випадку β . У випадку β -фази відсутні інтенсивні лінії при кутах $2\theta = 20, 30, 45$ та 53° , які є в рентгенограмах α - або γ -фази. Різниця ж між рентгенограмами α - та γ -фаз є значно меншою, але, тим не менш, помітною. Зокрема, α -фаза має характерні лінії при 20 та 35° які відсутні у випадку γ .

Отже, наші розрахунки передбачають, що відрізнити в експериментах рентгенофазного аналізу $\alpha(\gamma)$ фазу кристала PVDF від β -фази буде досить легко, тоді як α від γ – більш складно, хоча можливо в принципі.

Розрахована зонна структура (дисперсійні криві $E(k)$ або одноелектронні зони) трьох фаз кристала PVDF наведено на рис. 3. Дисперсійні криві $E(k)$ обчислено на відрізках, які сполучають характеристичні точки першої зони Брілюена груп симетрії, які наведено в таблиці. Початок відліку шкали енергій на цьому рисунку вибрано за положенням розрахованого рівня Фермі E_F . Для всіх трьох фаз кристала, валентні зони (ВЗ) знаходяться в енергетичному інтервалі від -13 до 0 еВ. Розраховані

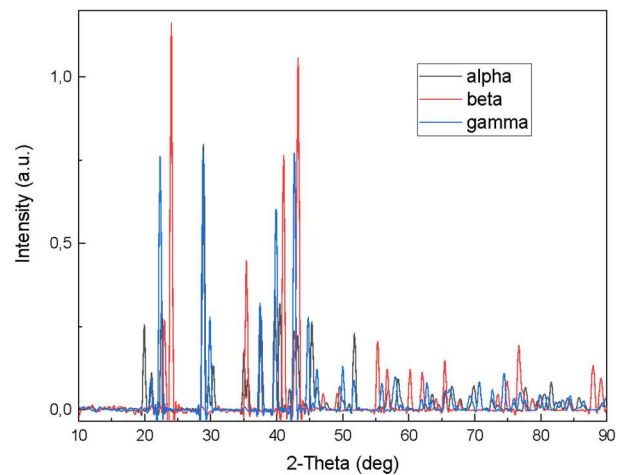


Рис. 2. Розраховані кутові залежності інтенсивності дифракції рентгенівських променів (дифрактограми) α -, β - та γ -фази кристала PVDF (криві чорного, червоного та синього кольору відповідно)

значення енергетичних щілин E_g становлять $7,27, 6,30$ та $7,20$ для α -, β - та γ -фаз відповідно. Як показують наші розрахунки, всі три фази PVDF є прямозонними кристалами, оскільки найменший за енергією зона-зонний перехід може відбувати-

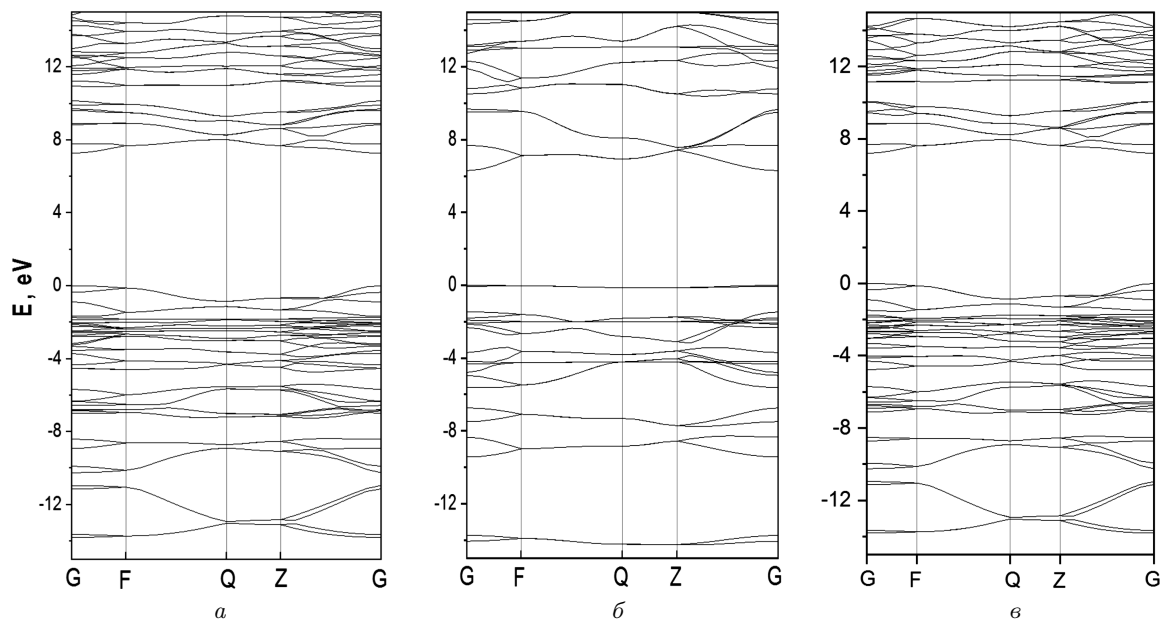


Рис. 3. Розрахована зонна структура α - (а), β - (б) та γ -фаз (в) кристалів PVDF

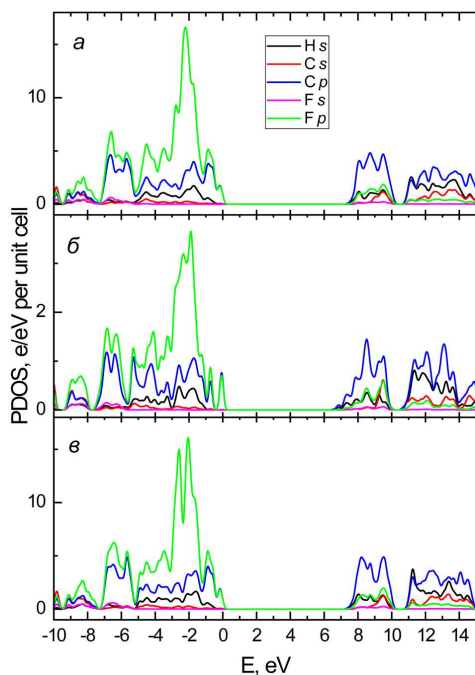


Рис. 4. Розраховані парціальні густини електронних станів α - (а), β - (б) та γ -фази (в) кристала PVDF

ся без зміни значення квазіімпульса \mathbf{k} (в точці Γ , яка відповідає центру першої зони Бріллюена, див. рис. 3).

Як видно з рис. 3, зонні структури α - та γ -фаз є настільки подібними, що їх складно розрізнити, насамперед в енергетичній ділянці ВЗ. Однак, певна різниця є, і вона відображається в розрахованих ПГЕС: найбільш інтенсивні піки густини станів F_p фаз α і γ знаходяться при різних енергіях (див. рис. 4, а та в).

Як видно з рис. 3, β -фаза кристала PVDF має суттєво іншу конфігурацію дисперсійних кривих $E(k)$ на ділянці ВЗ у порівнянні з випадком $\alpha(\gamma)$. Основною відмінністю зонної структури β -фази є наявність монодисперсної одноелектронної зони поблизу 0 еВ, яка відділена від інших одноелектронних зон валентної зони пустою (без станів) енергетичною ділянкою шириною $\sim 1,5$ еВ. Як видно з розподілів ПГЕС (див. рис. 4, б), ця відокремлена одноелектронна зона утворена орбіталами C_p та F_p , причому, внесок обох цих типів станів є однаковим. Така сама картина спостерігається і у випадку α - та γ -фаз – стеія ВЗ утворена станами C_p та F_p в рівній пропорції (див. рис. 4, а, в).

З рис. 4 також добре видно, що для всіх трьох фаз на стелі валентної зони (СВЗ) відсутні стани H_s , а на ділянці дна зони провідності (ДЗП) домінують стани C_p з незначним внеском станів F_p та H_s . Отже, властивості електронної структури

на краях зон (стеля ВЗ і дно ЗП) кристалів PVDF визначаються, в основному, орбіталями атомів С та F. Тому не є несподіваним, що така структура суттєво різниться між випадками фаз та β та $\alpha(\gamma)$, які мають суттєво різні конфігурації вуглецевих ланцюгів (див. вище).

Формування СВЗ станами C_p та F_p і відсутність там станів H_s фактично означає, що провідність кристала (у випадку, якщо носії заряду – дірки), найбільш імовірно має відбуватися вздовж ланцюгів $\dots\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{-}\dots$. Згідно з особливостями будови всіх трьох фаз кристала PVDF (див. рис. 1), в “міжланцюгових” хімічних зв’язках задіяні атоми Н, орбітали яких не беруть участі у формуванні СВЗ, і тому в “міжланцюговому” просторі мають бути відсутні області високої електронної густини, що зумовлюють провідність дірок.

Для того, щоб проаналізувати це питання більш детально, нами було обчислено просторові розподіли електронної густини на СВЗ та ДЗП трьох фаз кристала PVDF (рис. 5). У випадку СВЗ, для α - та γ -фаз в обчисленнях підсумована просторова електронна густина двох найвищих заповнених одноелектронних зон кристала, тоді як для β -фази – лише одної, найвищої заповненої зони. Це пов’язано з тим, що СВЗ α - та γ -фаз утворена двома одноелектронними зонами, які важко розділити. Або, іншими словами, СВЗ α - та γ -фаз утворена двічі виродженою одноелектронною зоною, яка зазнає розщеплення лише в точці Γ (див. рис. 3, а, в). Для β -фази ситуація інша – СВЗ утворена одно невиродженою одноелектронною зоною (див. рис. 3, б). У випадку ДЗП, для всіх трьох фаз в обчисленнях врахована електронна густина найнижчої незаповненої одноелектронної зони.

Як видно з рис. 5 (нижня половина), для всіх трьох фаз кристала PVDF розподіл електронної густини на СВЗ є таким, що забезпечує суттєве просторове перекриття атомних орбіталей вздовж структурних ланцюгів атомів вуглецю $\dots\text{-C-C-C-}\dots$. Таке суттєве перекриття означає, що в кристалі PVDF всіх трьох фаз мають існувати канали підвищеної провідності в областях, де існує суттєве перекриття атомних орбіталей [34], тобто вздовж ланцюгів $\dots\text{-CH}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{-}\dots$ (кристаліграфічні напрями $(0\ 0\ 1)$, $(1\ 0\ 0)$ та $(0\ 0\ 1)$ для α -, β - та γ -фаз відповідно. З рисунка також добре видно, що на СВЗ зазначені ланцюги розділені між собою просторовими ділянками з малою

електронною густиною. Це означає, що в напрямках, перпендикулярних напрямкам ланцюгів, діркова провідність всіх трьох фаз буде значно меншою, ніж в напрямках вздовж ланцюгів.

Як показують розподіли електронної густини, наведені у верхній половині рис. 5, на ДЗП всіх трьох фаз відсутнє неперервне просторове перекриття атомних орбіталей – як вздовж ланцюгів, так і між ними. Це означає, що провідність, зумовлена електронами, має бути малоефективною (у порівнянні з дірковою провідністю) для всіх трьох фаз кристала PVDF, незалежно від напрямку в просторі.

Отже, згідно з результатами, наведеними на рис. 5, наші розрахунки передбачають: а) значну анізотропію провідності α -, β - та γ -фаз кристала PVDF; б) дірковий тип провідності має переважати в усіх зазначених фазах.

Перед тим, як проаналізувати розраховані оптичні характеристики кристалів PVDF, слід зазначити таке. Є загально відомим, що використання в розрахунках електронної структури наближення GGA з обмінно-кореляційним функціоналом PBE може призводити до суттєвої (в декілька eВ) недооцінки розрахованих величин енергетичних щільностей E_g у порівнянні з їх реальними значеннями (т. зв. DFT-недооцінка). Недооцінка може призвести до того, що розрахований край фундаментального поглинання та інші спектральні особливості оптичних характеристик, сформовані зона-зонними переходами, будуть знаходитися при суттєво менших енергіях, ніж це має проявлятися у відповідних експериментальних спектрах. Однак, в цій роботі ми не будемо зважати на таке можливе розходження між розрахунками і експериментом, оскільки предметом аналізу є, насамперед, різниця між розрахованими спектральними властивостями трьох фаз кристала PVDF. В нашому випадку DFT-недооцінку можна вважати однаковою для всіх трьох фаз кристала. І тому одержана в розрахунках різниця між значеннями E_g α -, β - та γ -фаз, очевидно, виключатиме зазначену систематичну похибку розрахунку.

Загальний вигляд розрахованих спектрів діелектричних сталей ϵ_1 і ϵ_2 (наведені на рис. 6, а) цілком відображає подібність електронної структури α - та γ -фаз кристала PVDF і суттєву відмінність електронної структури β -фази від випадку

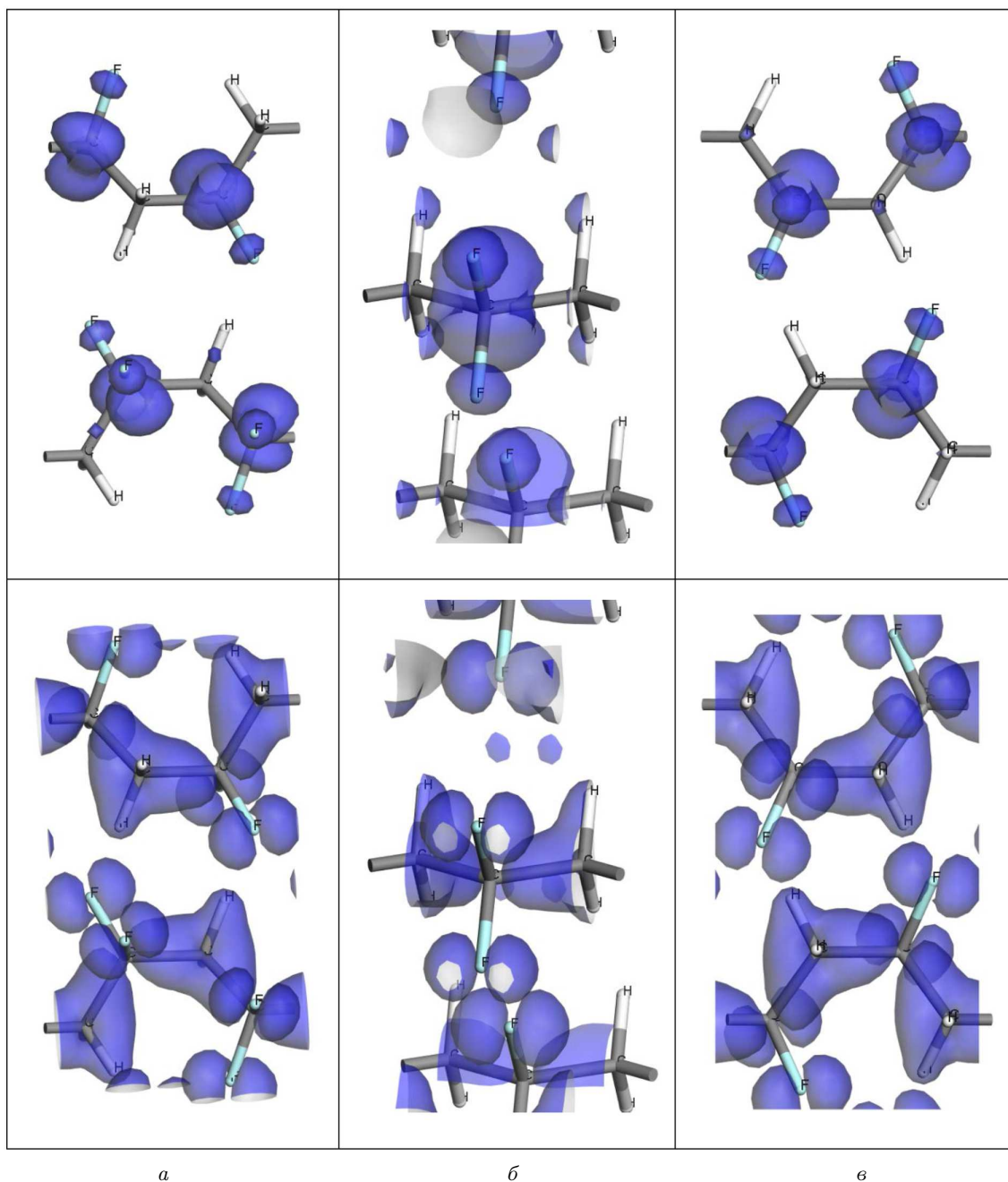
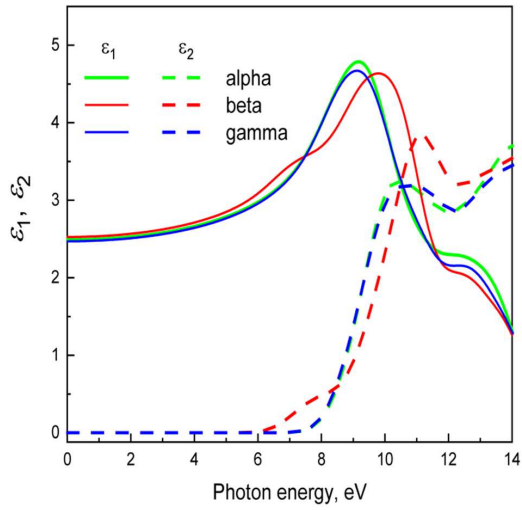


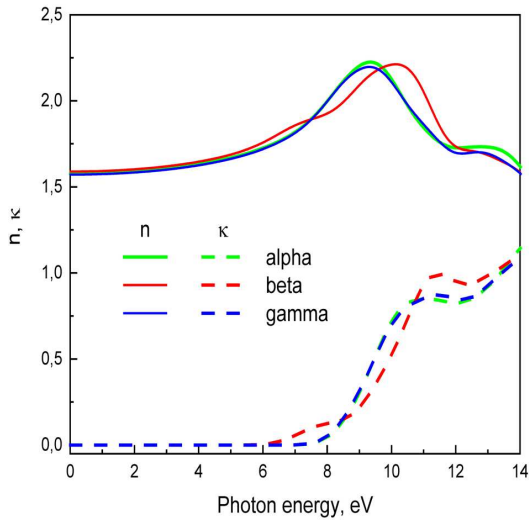
Рис. 5. Розраховані просторові розподіли електронної густини в енергетичних ділянках стелі валентної зони (нижній ряд) та дна зони провідності (верхній ряд) α - (а), β - (б) та γ -фази (в) кристала PVDF. Ізоповерхні синього кольору відповідають рівню електронної густини 0,04 е

$\alpha(\gamma)$. Спектри як ε_1 , так і ε_2 α - та γ -фаз важко розрізнити в масштабі рис. 5, однак відмінність спектрів β -фази є добре помітною.

Спектри показників заломлення n та поглинання κ $\alpha(\gamma)$ - та β -фаз кристала PVDF суттєво відрізняються в спектральному діапазоні вище 6 еВ



а

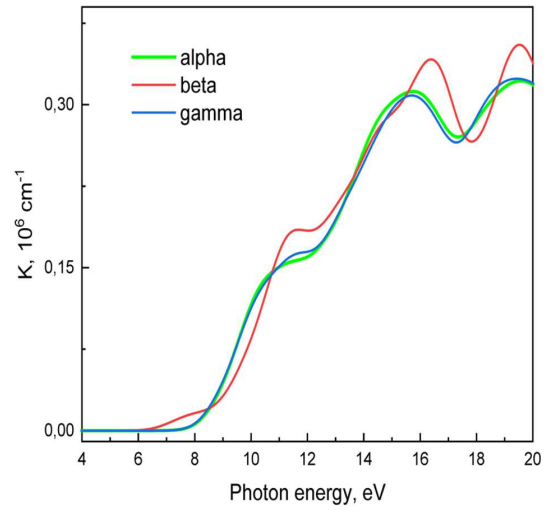


б

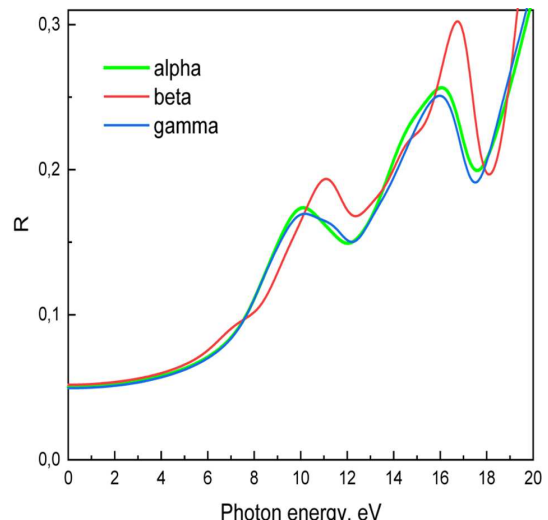
Рис. 6. Розраховані спектри: діелектричних сталей ε_1 і ε_2 (а); показників заломлення n та поглинання κ α -, β - та γ -фаз кристалів PVDF (криві зеленого, червоного та синього кольору відповідно) (б)

(див. рис. 6, б). Однак, як видно з рисунка, в спектральній ділянці видимого світла (2–4 eV) значення n всіх трьох фаз є практично однаковим – різниця значень знаходиться в межах 0,02. Така незначна різниця передбачає, що α -, β - та γ -фази кристала PVDF буде вкрай важко розрізнити експериментальними методами еліпсометрії поверхні.

Спектри коефіцієнта поглинання та відбивання R β -фази також суттєво відрізняються від випадку $\alpha(\gamma)$ (див. рис. 7). Як видно з рисунка, оптичне



а



б

Рис. 7. Розраховані спектри поглинання (а) та відбивання (б) α -, β - та γ -фаз кристалів PVDF (криві зеленого, червоного та синього кольору відповідно)

поглинання β -фази починається при значно нижчих енергіях, ніж у випадку $\alpha(\gamma)$. Згідно з нашими розрахунками величин E_g , така різниця має становити ~ 1 eV (див. вище). Це означає що різницю в спектрах поглинання β - та $\alpha(\gamma)$ фаз кристала PVDF можна буде реально детектувати, наприклад, в експериментах по відбиванню у вакуумному ультрафіолеті.

Розраховані спектри комбінаційного розсіювання (КР) показують, що розрізнити фази α і γ

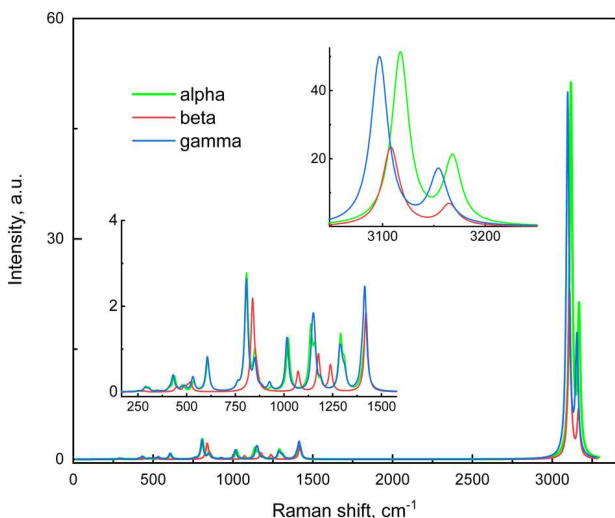


Рис. 8. Розраховані спектри комбінаційного розсіювання α -, β - та γ -фаз кристала PVDF (криві зеленого, червоного та синього кольору відповідно). Детальна структура спектрів відображена на вставках

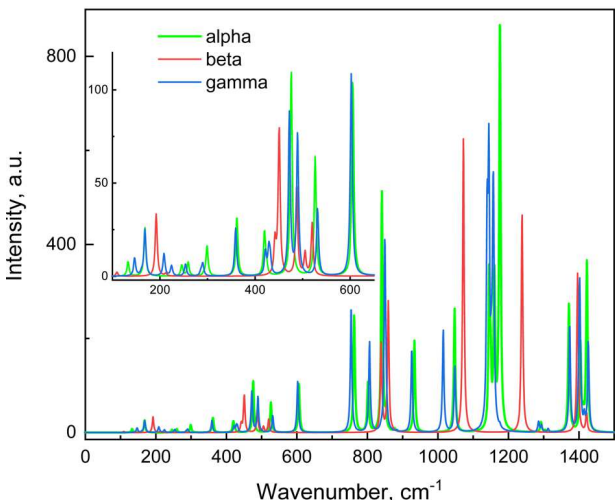


Рис. 9. Розраховані спектри інфрачервоного поглинання α -, β - та γ -фаз кристала PVDF (криві зеленого, червоного та синього кольору відповідно). Вставка відображає деталі спектрів в довгохвильовій області

експериментальними методами спектроскопії КР в спектральній області Раманівського зсуву до 1500 cm^{-1} буде практично неможливо (див. чорну та синю криві на рис. 8). Як видно з рисунка, всі лінії спектрів КР цих двох фаз кристала практично не відрізняються за спектральними положеннями. Однак, β -фаза PVDF має суттєво відмінний

спектр КР (червона крива на рис. 8). Зокрема, в ньому присутні інтенсивні лінії при $1072, 1174$ та 1237 cm^{-1} , які не мають аналогів у відповідних спектрах $\alpha(\gamma)$ -фази. Зазначені лінії мають достатню спектральну відстань до найближчих сусідніх ліній $\alpha(\gamma)$ -фази (порядку $\sim 50\text{ cm}^{-1}$), щоб їх можна було легко розділити в експериментах із спектроскопії КР.

В області $3000\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ спектри всіх трьох фаз кристала суттєво відрізняються (див. відповідну вставку на рис. 8), однак різниця між спектральними положеннями ліній невелика (не перевищує $10\text{--}20\text{ cm}^{-1}$).

Аналогічно, і за допомогою спектрів ІЧ поглинання (див. рис. 9) β -фазу кристала PVDF можна буде легко відрізнити від $\alpha(\gamma)$ -фази. Це можна буде зробити за допомогою детектування виразних спектральних ліній при 190 та 447 cm^{-1} , які не мають аналогів у спектрах ІЧ поглинання $\alpha(\gamma)$ -фаз. Очевидно, таке детектування може бути реальним лише за умови існування достатньо великих монокристалів PVDF різних фаз (або монокристалічних плівок достатньої товщини).

Слід зауважити, складність розділення різних фаз кристалів PVDF за спектрами ІЧ та КР була встановлена досить давно [35], і вона пов'язується, в першу чергу, із складністю одержання зразків цих полімерів достатнього ступеня кристалічності.

4. Висновки

Проведений аналіз результатів розрахунків електронної структури дозволив одержати ряд висновків щодо особливостей формування електронних та оптичних властивостей α -, β - та γ -фаз кристала PVDF, а також зробити деякі передбачення щодо можливості експериментального моніторингу фазового складу таких сполук:

1. Всі три зазначені фази кристала PVDF є прямозонними кристалами.
2. Для всіх трьох фаз, в енергетичній області стелі валентної зони відсутні стани водню H_s , а на ділянці дна зони провідності домінують стани вуглецю C_p з незначним внеском станів фтору F_p та водню H_s .
3. Всі три фази кристала PVDF мають дірковий тип провідності. Їх провідність є суттєво анізотропною, оскільки просторовий рух дірок може ефективно відбуватися лише в напрямку вуглеце-

вих ланцюгів (кристалографічні напрямки (1 0 0), (1 0 0) та (1 0 0) для α -, β - та γ -фаз відповідно).

4. Експерименти з рентгенофазного аналізу дозволять впевнено відрізнити α - (або γ -) фазу кристала PVDF від β -фази сполуки, тоді як відрізнити α - від γ -фази буде більш складно, хоча можливо в принципі.

5. Незначна різниця значень показника заломлення в спектральній ділянці видимого світла передбачає, що α -, β - та γ -фази кристала PVDF буде вкрай важко розрізнити експериментальними методами еліпсометрії поверхні.

6. Завдяки суттєвій різниці спектрального положення краю фундаментального поглинання (становить приблизно 1 eV), різницю в спектрах поглинання β - та α - (або γ -) фаз кристала PVDF можна буде реально детектувати в експериментах по відбиванню у вакуумному ультрафіолеті.

7. Розрізнити α - і γ -фази кристала PVDF експериментальними методами спектроскопії КР в спектральній області Раманівського зсуву до 1500 см^{-1} буде практично неможливо. Однак, в таких експериментах буде нескладно відрізнити β -фазу від $\alpha(\gamma)$ -фази за наявністю в спектрах КР інтенсивних ліній при 1072 , 1174 та 1237 см^{-1} .

8. β -фазу кристала PVDF можна буде легко відрізнити від випадку $\alpha(\gamma)$ -фази за допомогою спектрів ІЧ поглинання шляхом детектування спектральних ліній при 190 та 447 см^{-1} .

1. T. Furukawa. Ferroelectric properties of vinylidene fluoride copolymers. *Phase Transitions* **18**, 143 (1989).
2. M.M. Alam, X. Crispin. The past, present, and future of piezoelectric fluoropolymers: Towards efficient and robust wearable nanogenerators. *Nano Research Energy* **2**, 4 (2023).
3. L. Lu, W. Ding, J. Liu, B. Yang. Flexible PVD F-based piezoelectric nanogenerators. *Nano Energy* **78**, 105251 (2020).
4. S.K. Karan, D. Mandal, B.B. Khatua. Self-powered flexible Fe-doped RGO/PVDF nanocomposite: An excellent material for a piezoelectric energy harvester. *Nanoscale* **7** (24), 10655 (2015).
5. F. Liu, N.A. Hashim, Y. Liu, M.R. Moghareh Abed, K. Li. Progress in the production and modification of PVDF membranes. *J. Membrane Science* **375**, 1 (2011).
6. S. Egusa, Z. Wang, N. Chocat, Z.M. Ruff, A.M. Stolyarov, D. Shemuly, Y. Fink. Multimaterial piezoelectric fibres. *Nature Materials* **9** (8), 643 (2010).
7. Z. Hu, M. Tian, B. Nysten, A.M. Jonas. Regular arrays of highly ordered ferroelectric polymer nanostructures for

non-volatile low-voltage memories. *Nature Materials* **8** (1), 62 (2009).

8. S. Amer, W. Badawy. An integrated platform for bio-analysis and drug delivery. *Current Pharmaceutical Biotechnology* **6** (1), 57 (2005).
9. A. Heredia, M. Machado, I.K. Bdikin, J. Gracio, S. Yudin, V.M. Fridkin, A.L. Kholkin. Preferred deposition of phospholipids onto ferroelectric P(VDF-TrFE) films via polarization patterning. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43** (33), 335301 (2010).
10. S. Weinhold, M.H. Litt, J.B. Lando. Oriented phase III poly(vinylidene fluoride). *J. Polymer Sci.: Polymer Lett. Edit.* **17**, 585 (1979).
11. M. Li, H.J. Wondergem, M-J. Spijkman, K. Asadi, I. Katsouras, P.W.M. Blom, D.M. De Leeuw. Revisiting the δ -phase of poly(vinylidene fluoride) for solution-processed ferroelectric thin films. *Nature Materials* **12**, 433 (2013).
12. A.J. Lovinger. Annealing of poly(vinylidene fluoride) and formation of a fifth phase. *Macromolecules* **15**, 40 (1982).
13. W.M. Jr. Prest, D.J. Luca. The morphology and thermal response of high-temperature-crystallized poly(vinylidene fluoride). *J. Appl. Phys.* **46**, 4136 (1975).
14. R. Hasegawa, M. Kobayashi, H. Tadokoro. Molecular conformation and packing of poly(vinylidene fluoride). Stability of three crystalline forms and the effect of high pressure. *Polymer* **3**, 591 (1972).
15. V.V. Kochervinskii, B.V. Lokshin, S.P. Palto, G.N. Andreev, L.M. Blinov, N.N. Petukhova. Poly(vinylidene fluoride): Crystallization from solution and preparation of Langmuir films. *Vysokomolekulyarnye Soedineniya. Seriya A, Seriya B* **41**, 1290 (1999).
16. R. Hasegawa, Y. Tanabe, M. Kobayashi, H. Tadokoro, A. Sawaoka, N. Kawai. Structural studies of pressure-crystallized polymers. I. Heat treatment of oriented polymers under high pressure. *J. Polymer Sci. Part A-2: Polymer Phys.* **8**, 1073 (1970).
17. A.J. Lovinger. Crystallization and morphology of melt-solidified poly(vinylidene fluoride). *J. Polymer Sci. Polymer Phys. Edit.* **18**, 793 (1980).
18. S. Osaki, Y. Ishida. Effects of annealing and isothermal crystallization upon crystalline forms of poly(vinylidene fluoride). *J. Polymer Sci. Polymer Phys. Edit.* **13**, 1071 (1975).
19. G.T. Davis, J.E. McKinney, M.G. Broadhurst, S.C. Roth. Electric-field-induced phase changes in poly(vinylidene fluoride). *J. Appl. Phys.* **49**, 4998 (1978).
20. R. Hasegawa, Y. Takahashi, Y. Chatani, H. Tadokoro. Crystal structures of three crystalline forms of poly(vinylidene fluoride). *Polymer* **3**, 600 (1972).
21. W.W. Doll, J.B. Lando. Polymorphism of poly(vinylidene fluoride). III The crystal structure of phase II. *J. Macromol. Sci. Part B: Physics* **4**, 309 (1970).
22. S. Enomoto, Y. Kawai, M. Sugita. Infrared spectrum of poly(vinylidene fluoride). *J. Polymer Sci. Part A-2: Polymer Phys.* **6**, 861 (1968).

23. A. Salimi, A.A. Yousefi. Conformational changes and phase transformation mechanisms in PVDF solution-cast films. *J. Polymer Sci. PART B: Polymer Phys.* **42**, 3487 (2004).
24. F.J. Boerio, J.L. Koenig. Vibrational analysis of poly(vinylidene fluoride). *J. Polymer Sci. Part A-2: Polymer Phys.* **9**, 1517 (1971).
25. A.M. Reyes, L. Sesenes, A. Mauricio. Effect of cationic substitution of metal species in poly(vinylidene difluoride) (C₂H₂F₂) by ab initio calculations. *Inorganic Chem.* **59** (2), 15189 (2020).
26. A. Itoh. Solid-state calculations of poly(vinylidene fluoride) using the hybrid DFT method: spontaneous polarization of polymorphs. *Polymer J.* **46** (4), 207 (2014).
27. V.S. Bystrov *et al.* Polarization of poly(vinylidene fluoride) and poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) thin films revealed by emission spectroscopy with computational simulation during phase transition. *J. Appl. Phys.* **111** (10), 104113 (2012).
28. T.D. Huan, R. Ramprasad. Polymer structure prediction from first principles. *J. Phys. Chem. Lett.* **11** (15), 5823 (2020).
29. S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.J. Probert, K. Refson, M.C. Payne. First principles methods using CASTEP. *Zeitschrift Für kristallographie* **220** (5–6), 567 (2005).
30. K. Laasonen. Implementation of ultrasoft pseudopotentials in ab initio molecular dynamics. *Phys. Rev. B* **43** (8), 6796(R) (1991).
31. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* **77** (18), 3865 (1996).
32. B.G. Pfrommer. Relaxation of crystals with the quasi-Newton method. *J. Computat. Phys.* **131** (2), 233 (1997).
33. Y. Hижний. Origin of luminescence in ZnMoO₄ crystals: Insights from spectroscopic studies and electronic structure calculations. *J. Luminescence* **211**, 127 (2019).
34. J.M. Ziman. *Electrons and Phonons: The Theory of Transport Phenomena in Solids* (Oxford University Press, 1960).
35. M. Kobayashi, K. Tashiro, H. Tadokoro. Molecular vibrations of three crystal forms of poly (vinylidene fluoride). *Macromolecules* **8**, 158 (1975). Одержано 19.09.24

Z. Baranchikov, Yu. Hижnyi,
O. Makarenko, S.G. Nedilko

ELECTRONIC STRUCTURE AND POSSIBILITY
OF EXPERIMENTAL MONITORING OF THE PHASE
COMPOSITION OF POLYVINYLIDENE
FLUORIDE (PVDF) CRYSTALS

The organic polymer polyvinylidene fluoride (PVDF) is a promising and commercially attractive material for the modern needs of nanotechnology and microelectronics and biomedicine. Detecting the phase composition of PVDF blends is an important technological task. This paper presents the results of *ab initio* calculations of the electronic band structure of the three most common phases of polyvinylidene fluoride crystals α -, β - and γ -PVDF. The band dispersion curves, partial densities of electronic states, spatial distributions of electronic densities, spectra of dielectric constants, complex refractive index, absorption and reflection, infrared absorption spectra, Raman scattering and X-ray diffraction patterns of α -, β - and γ -phases of PVDF were obtained and analyzed. Analysis of the results of electronic structure calculations allowed to draw a number of conclusions regarding the peculiarities of formation of electronic and optical properties of the α -, β -, and γ -phases of PVDF crystal, as well as to make some predictions about the possibility of experimental monitoring of the phase composition of this compound. It has been established that detection of the simultaneous presence of β - and α - (or γ -) phases in PVDF crystal samples can be effectively performed by vacuum ultraviolet reflection spectroscopy, infrared absorption, Raman spectroscopy, and X-ray diffraction analysis. The presence of the α - phase on the background of the γ -phase of PVDF will be practically impossible to detect using these methods.

Keywords: polyvinylidene fluoride, crystal, electronic structure, optical spectra, phase composition.