

Міністерство освіти і науки України  
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна  
Фізичний факультет  
Кафедра фізики твердого тіла

«Допущено до захисту»

Зав. кафедри твердого тіла

проф. Зиман З.З. \_\_\_\_\_

« \_\_\_\_ » травня 2024 р.

Оцінка « \_\_\_\_ »

Голова ЕК

\_\_\_\_\_

« \_\_\_\_ » травня 2024 р.

Орлов Герман Олександрович

**Визначення мікроструктури**

**кальційфосфатних матеріалів за допомогою рентгенівського  
повнопрофільного аналізу**

Дипломна робота на здобуття  
освітнього ступеня  
«Магістр» за спеціальністю  
104 – «фізика та астрономія»  
освітньо-наукова програма – «фізика»

Науковий керівник :  
канд. фіз.-мат. наук, доц. Рохмістров Д.В.

Рецензент :  
канд. фіз.-мат. наук, доц. Таранова І.А.

Харків 2024

## Анотація

Орлов Г. О.

**Визначення мікроструктури кальцій фосфатних матеріалів за допомогою рентгенівського повнопрофільного аналізу – Рукопис.**

Дипломна робота на здобуття освітнього ступеня «Магістр» за спеціальністю 104 – «фізика та астрономія», освітньо-наукова програма – «фізика» – Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, Харків, 2024, - 40 с. - Табл. 0, - рис. 22.

В роботі досліджуються параметри кристалічної структури зразків гідроксилапатиту методом Рітвельда, що були відпалені в інтервалі температур від кімнатної до 1150 °С. Показано, що зміни в структурі обраних відпалених зразків гідроксилапатиту є частково прогнозованою поведінкою, що пов'язана з процесами виділення молекул води, іонів  $\text{CO}_2^-$  та процесами розкладання іонів гідрофосфату у іони пірофосфату а також конверсією гідроксилапатиту у іони інших фаз.

Показано, що модель кристалічної ґратки нанокристалічного гідроксилапатиту задовільно описує досліджувані зразки, які мають різну ступінь дисперсності, а параметри, що використовуються наданою теоретичною моделлю мали задовільну роль у покращенні процесу обробки методом Рітвельда.

**Ключові слова:** гідроксилапатит, метод Рітвельда, параметри ґратки, області когерентного розсіювання рентгенівських променів, мікронапури.

## **Abstract**

**Orlov H.**

**Investigation of the microstructure of calcium phosphate materials using X-ray full-profile analysis – Manuscript.**

Diploma work on scientific educational level "Master" in specialty 104 - "Physics and Astronomy", educational and scientific program - "Physics" - V. N. Karazin Kharkiv National University, Kharkov, 2024, P. 40 - Table 0 - fig. 22.

The study have as its target to examine the parameters of the crystal structure of hydroxyapatite samples by the Rietveld refinement, sintered in the temperature range from room temperature to 1150 °C. It is shown that the changes in the structure of the selected sintered samples of hydroxyapatite have partially predicted behaviour, which is connected with the release of water molecules, CO<sub>2</sub>- ions and the decomposition of hydrogen phosphate ions into pyrophosphate ions, as well as the conversion of hydroxyapatite into other phases.

It is shown that the model of the crystal lattice of nanocrystalline hydroxylapatite satisfactorily describes the studied samples, which have different degrees of dispersion, and the parameters used by the provided theoretical model had a satisfactory role in improving the efficiency of Rietveld refinement.

**Key words:** hydroxyapatite, Rietveld method, lattice parameters, regions of coherent X-ray scattering

## ЗМІСТ

<b>ВСТУП</b> .....	4
<b>ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД</b> .....	5
<b>1.1. Гідроксіапатит</b> .....	5
<b>1.1.1. Відпал гідроксіапатиту</b> .....	6
<b>1.1.2. Виділення води у гідроксіапатиті</b> .....	7
<b>1.1.3. Метод осадження із розчину</b> .....	8
<b>1.2. Метод Рітвельда</b> .....	10
<b>1.2.1. Основні принципи методу Рітвельда</b> .....	10
<b>1.2.2. Теоретичний опис методу Рітвельда</b> .....	11
<b>1.2.3. Функції профілів</b> .....	14
<b>1.3. Рекомендації з підготовки зразків до обробки</b> .....	19
<b>1.3.1. Підготовка розмірів та налаштування обладнання</b> .....	19
<b>1.3.2. Зйомка зразку</b> .....	21
<b>1.3.3. Параметри профілю дифракційної лінії</b> .....	22
<b>1.4. Програма Fullprof</b> .....	25
<b>1.4.1. Принцип роботи програми</b> .....	25
<b>1.4.2. Критерії збіжності</b> .....	26
<b>2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА</b> .....	28
<b>2.1. Зразки та методіка</b> .....	28
<b>2.2. Уточнення параметрів</b> .....	28

<b>2.2.1. Вхідні параметри .....</b>	<b>28</b>
<b>2.2.2. Параметри розрахунку .....</b>	<b>30</b>
<b>2.2.3. Обговорення результатів .....</b>	<b>32</b>
<b>ВИСНОВКИ .....</b>	<b>41</b>
<b>ЛІТЕРАТУРА.....</b>	<b>42</b>

## ВСТУП

Фосфати кальцію (ФК), відомими представниками яких є гідроксиапатит(ГА),  $\alpha$ -,  $\beta$ - трикальцій фосфат, є широко застосовними біоматеріалами, використання яких обмежується не тільки біологічним впливом, але й потенційними допоміжними матеріалами або заміниками у різних галузях науки та промисловості[1]. ГА є однією з основних синтетичних речовин для глобального застосування в медицині через свою схожість у хімічному плані з неорганічною компонентою кісткової тканини людини. Існує декілька способів синтезу ГА для подальшого використання, результат кожного з яких істотно залежить від умов проведення процесу синтезу [2] . Визначення структурних особливостей кальцій-фосфатних матеріалів, є комплексною процедурою, через те, що вихідний продукт є наноструктурним. Для дослідження кальцій фосфатів використовуються комплекси різних типів аналізу, таких як методи рентгеноструктурного аналізу, спектроскопія, ДТА, ТГ, мікроскопія. Полікристалічні зразки при аналізі через випадкову орієнтацію різних кристалітів можуть приховувати деяку структурну інформацію, що також матерілізується як, наприклад, накладання піків при рентгенівській дифракції. Тому, у 1969 році Х'юго Рітвельд надав метод для обробки дифракційних картин використовуючи множину різних параметрів теоретичної моделі, що дозволяє подолати проблему накладання варіюванням цим параметрів. Метою методу було отримання докладної інформації з дифракційних картин [3-4].

Метою цієї роботи є дослідження методом обробки Рітвельда – методом профільного аналізу – мікроструктурних параметрів мікронапруг та розмірів областей когерентного розсіювання(ОКР) на прикладі зразків нанокристалічного гідроксиапатиту при різних температурах відпалу у межах 20°C - 1150°C.

## ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

### 1.1. Гідроксіапатит

Гідроксіапатит є одним з основних компонентів сучасного протезування як у відокремленому стані, так і у складі багатофазних структур. Молекула ГА ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) має у своєму складі 44 атоми на структурну комірку. Комірka має гексагональну симетрію з  $R\bar{6}3/m$  просторової групою [5].

Найчастіше ГА зустрічається з гексагональною симетрією, маючи  $R\bar{6}3/m$  просторову групу з середніми параметрами решітки, що коливаються біля значень  $a = b = 9.432 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.881 \text{ \AA}$ ,  $\gamma = 120^\circ$ . Структура складається з масиву груп  $\text{PO}_4$ , пов'язаних іонами  $\text{Ca}$ , що розподілені між ними. Іони кальцію зустрічаються в двох різних станах: в акуратно вибудованих колонах ( $\text{Ca}$  (I)) і в кутах рівносторонніх трикутників ( $\text{Ca}$  (II)) центрованих на гвинтовій осі симетрії. (Рис 1.1) Групи  $\text{OH}$  розташовані в колонах на гвинтовій осі обертання, сполучені в групи в протилежних напрямках [6]. З 10 іонів кальцію шість із них шість належать групі (I), решта розташовані у трикутниках (II), що дає розподіл 6 до 4 для положення катіонів кальцію. У осередку існує 75 зв'язків  $\text{Ca-O}$ , 24 зв'язку  $\text{P-O}$ , шість зв'язків  $\text{Ca-OH}$  та два зв'язки  $\text{OH}$ . [7]

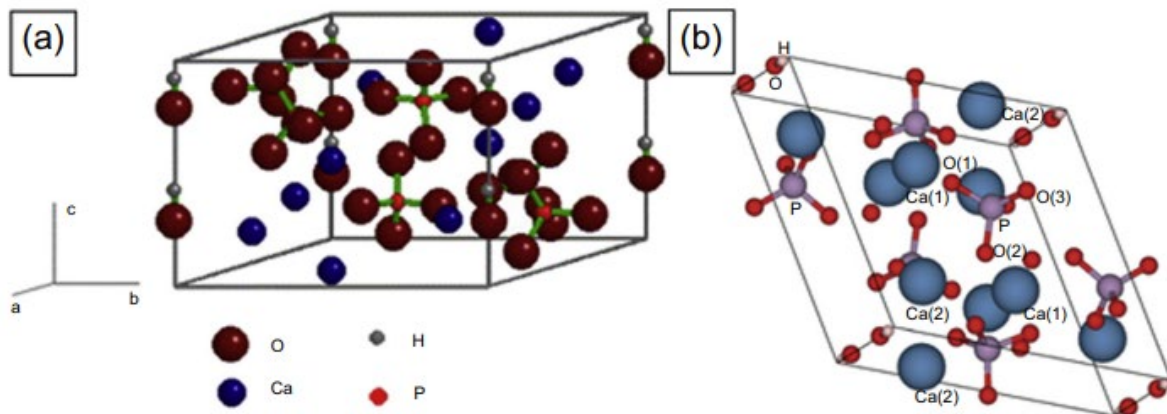


Рис. 1.1. (а) Структурна комірка молекули ГА; (б) структурна комірка молекули ГА в теоретичному розрахунку [6]

### 1.1.1. Відпал гідроксиапатиту

Якщо не вдаватися до спеціальних ізоляційних заходів, у процесі синтезу та кристалізації у ґратку ГА потрапляють іони  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  та молекули води  $\text{H}_2\text{O}$ . Тому, для практичного використання ГА у порошковому, гранульованому вигляді, або вигляді кераміки, використовується попередня температурна обробка та відпал (спікання) зразків при деяких визначених температурах. Цим процесом звільняють гідроксиапатит від залишків та домішкових частинок, що утворюють легкі гази та десорбуються[2]. Як результат, структура та властивості отриманих зразків змінюються. Кінцеві параметри початкових зразків визначаються як і початковою структурою зразків, так і перетвореннями, що виникають про процесі спікання. Звітси, дослідження структурних особливостей та змін мікроструктури зразків у процесі спікання є актуальною та важливою задачею дослідження кальцій фосфатних матеріалів.

Порошок ГА при відпалі дає характерну для нанокристалічного зразка дифракційну картину. Маємо уширення дифракційних ліній, особливо в участку  $30\text{-}34^\circ$ , де можна спостерігати уширення ліній пиків (211) та (112) (рис 1.2) [9]. При досягненні температури у  $800^\circ\text{C}$  спостерігається активізація дифузійних процесів та зростання частинок, що викликає процес вдосконалення частинок ГА або створенням вдосконалених частинок. Цей процес візуально можна побачити проаналізувавши рентгенограми з  $800^\circ\text{C}$ , де поступово зменшується ширина дифракційних ліній, та збільшується їх чіткість. Найбільш вдосконалений гідроксиапатит виникає при відпалі в області  $1100^\circ\text{C}$  [10].

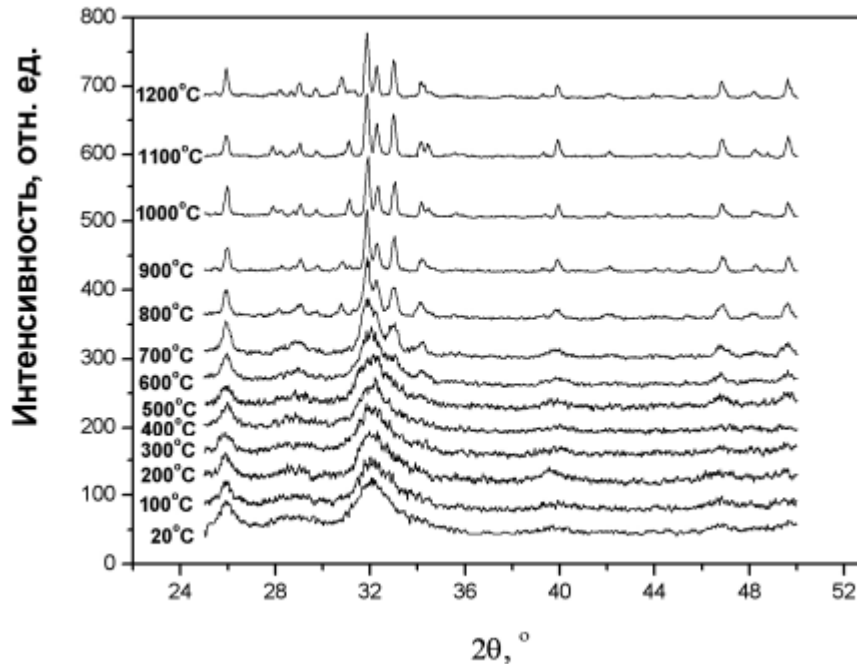


Рис. 1.2. Дифрактограми порошоків ГА після відпалу при різних температурах[9].

### 1.1.2. Виділення води у гідроксіапатиті

В ГА існують два температурних проміжки, на яких присутнє виділення води при відпалі зразків: 25°C - 200°C, 200°C - 400°C. Відповідно до дослідження [8], було показано, що при першому проміжку будь-які зміни структури є зворотними, у той час як при другому проміжку виділення води супроводжується зміною а-параметру решітки ГА. Звітси, у ГА присутні 2 типи води – поглинутий та міжрешітковий. Перший характеризується зворотністю, у той час як другий – незворотністю, термічною нестабільністю та розширенням у осі а-параметру. У роботі зазначено, що у деяких зразках максимальна втрата маси від виділення води досягається при 300°C, а у інших – існує плавна зміна між 300°C та 400°C. Параметр ґратки а у цьому температурному інтервалі

зменшується (рис. 1.3). Відповідно з висновками роботи, це свідчить про виділення молекул води з ґратки ГА, що збільшують параметр  $a$ , оскільки відстань О-Н у молекулі води більша від відстані О-Н в іонах ОН<sup>-</sup>.

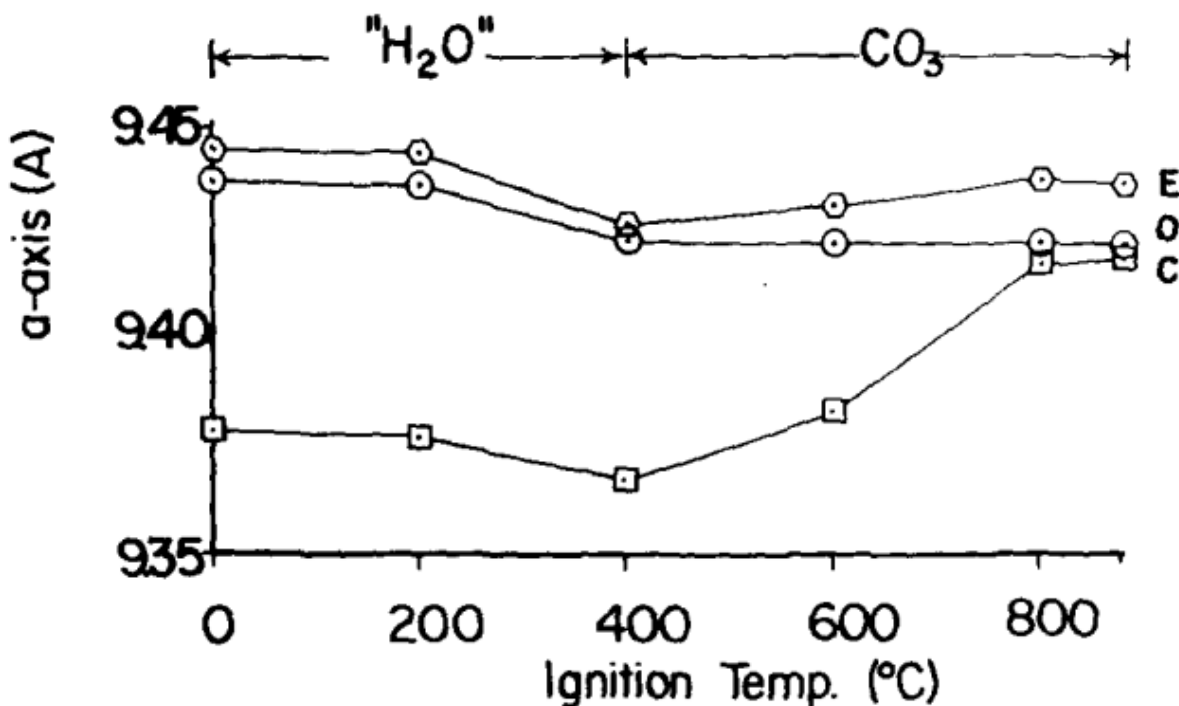
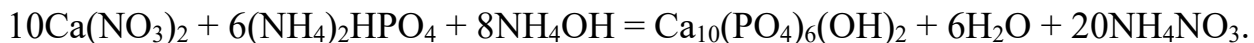


Рис. 1.3. Зміна параметра ґратки  $a$  від температури відпалу ГА.

### 1.1.3. Метод осадження із розчину

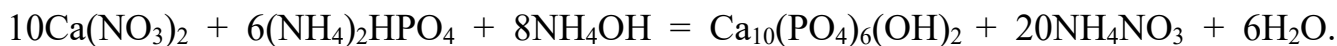
Метод водного осадження або «мокрый» метод є найпоширенішим, простим і затратно ефективним методом отримання різних представників фосфатів кальцію. Суть методу полягає в реакції розчинів, що містять іони  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{PO}_4^{3-}$  і подальшої обробки, що включає фільтрацію, центрифугування, промивання та інші операції в залежності від бажаного результату. На хід синтезу впливають багато факторів, серед яких температура і час реакції і визрівання є основними і впливають як на характеристики частинок, так і на тип речовини, що вийшла.

Остаточню, можна виділити два методи синтезу, що має найбільш задовільне значення при порівнянні простоти та виходу продукту, а також наявності аморфного фосфату кальцію (АФК) як проміжної фази. Перший з них, метод Хаека, протікає по принципу:



При загальній кількості розміром 5 літрів суміші вихід ГА знаходиться в окрузі значення 100г. В реакції підтримується рН > 10 для виключення попадання іонів  $\text{HPO}_4$  в кінцевий продукт. Однак, для позбавлення від карбонатних та гідроксильних груп, а також іону  $\text{NH}_4^+$  у підсумковому продукті проводиться кальцинація порошку.

Іншим способом синтезу методом осадження є реакція Ярчо [11], що протікає за насупного виду реакцією:



При загальному об'єму суміші у 3200мл. вихід ГА для цього процесу також знаходиться в околі 100г. Реакція проходить у 2 етапи, де спочатку розчин  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  у 900мл. води доводять до 11-12 рН додаванням  $\text{NH}_4\text{OH}$  та розбавляють водою до 1800мл. Другим етапом є приведення окремо розчину  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  до 11-12 рН додаванням  $\text{NH}_4\text{OH}$  та розбавлення водою до 3200мл до зникнення будь-якого осаду. До першого розчину поступово по 30-40мл каплями додають другий розчин, постійно помішуючи. Після повного змішування виділяється осад, що центрифугується та промивається дистільованою водою та фільтрується[11].

Кожен з способів отримання гідроксіапатиту має свої переваги та недоліки, фундаментально різні процеси постобробки та час реакції.

## 1.2.Метод Рітвельда

### 1.2.1. Основні принципи методу Рітвельда

Після створення у 60-ч роках 20 ст. Х'юго Рітвельдом повнопрофідьног аналізу порошкових дифрактограм, відбулося відродження порошкової дифракції, оскільки уточнення Рітвельда дозволяє визначати позиційні та термічні параметри з порошкових даних, навіть якщо дифракційні піки є погано розділеними на дифракційній картині. Метод Рітвельда не є методом розв'язання структури і може бути застосований лише тоді, коли відомі розміри комірки та просторова група, а також коли існує прийнятна модель для існуючої структури. У полікристалічному зразку інформація може бути втрачена в результаті випадкової орієнтації кристалітів[4]

Серйозніша втрата інформації може бути наслідком перекриття незалежних дифракційних піків у порошковій картині. Використовуючи сумарні інтегровані інтенсивності окремих груп піків, що накладаються, для уточнення структури за методом найменших квадратів призводить до втрати всієї інформації, що міститься в часто деталізованому профілі цих складених піків. Рітвельд розробив метод уточнення, який використовує профілі інтенсивності складених піків замість інтегрованих величин. Це метод уточнення структури дозволяє отримати максимальну кількість інформації, що міститься в порошковій рентгенограмі. Метод враховує максимальне число параметрів експерименту, в тому числі структуру кристалу, вплив дифракційно-оптичних і інструментальних факторів, фізичні характеристики зразку (параметри кристалічної ґратки, переважні орієнтування, текстуру та інші параметри).

Основною особливістю методу є обирання деякої теоретичної моделі з загальних міркувань про зразок та речовину, що досліджується. Ця модель буде виступати у ролі основи для уточнення параметрів процесом поступової обробки.

Іншою особливістю є те, що метод Рітвельда передбачає достатньо точне знання функції роздільної здатності вимірювального приладу і гаусівську форму профілів дифракційних піків. Це твердження є причиною того, що метод використовувався в основному лише у нейтронній дифрактометрії, де форма спектрального розподілу первинного пучка у наближеній моделі відповідає чіткому опису функцією Гаусса. Факторами початку використання методу для обробки даних з дифрактограм повсебічно стали розробка складних математичних моделей, що будуть описані далі, відповідного потужного програмного забезпечення та розрахункових потужностей. Додатково, використання синхротронного випромінювання у дифрактометрії набагато збільшило ефективність методу Рітвельда через появу квазімонохроматичних ліній, що вирізаються зі спектру синхротронного випромінювання рентгенівською оптикою, та що мають достатньо близький до Гаусівського розподіл, що є зручним для використання при обробці [12].

### **1.2.2. Теоретичний опис методу Рітвельда**

Метод Рітвельда базується на розрахунку теоретичної порошкової дифракційної картини, знаючи структурну модель сполуки, яка вивчається. Процедура складається з першого етапу – “грубого” визначення теоретичного профілю експериментальної дифракційної картини, змінюючи більш впливові параметри, та другого етапу – “тонкого” регулювання менш впливових параметрів, одночасно як для більш точного моделювання профілю, так і для уточнення

параметрів мікроструктури зразків. Приклад порівняння теоретичної та практичної кривої можна побачити на (рис. 1.4).

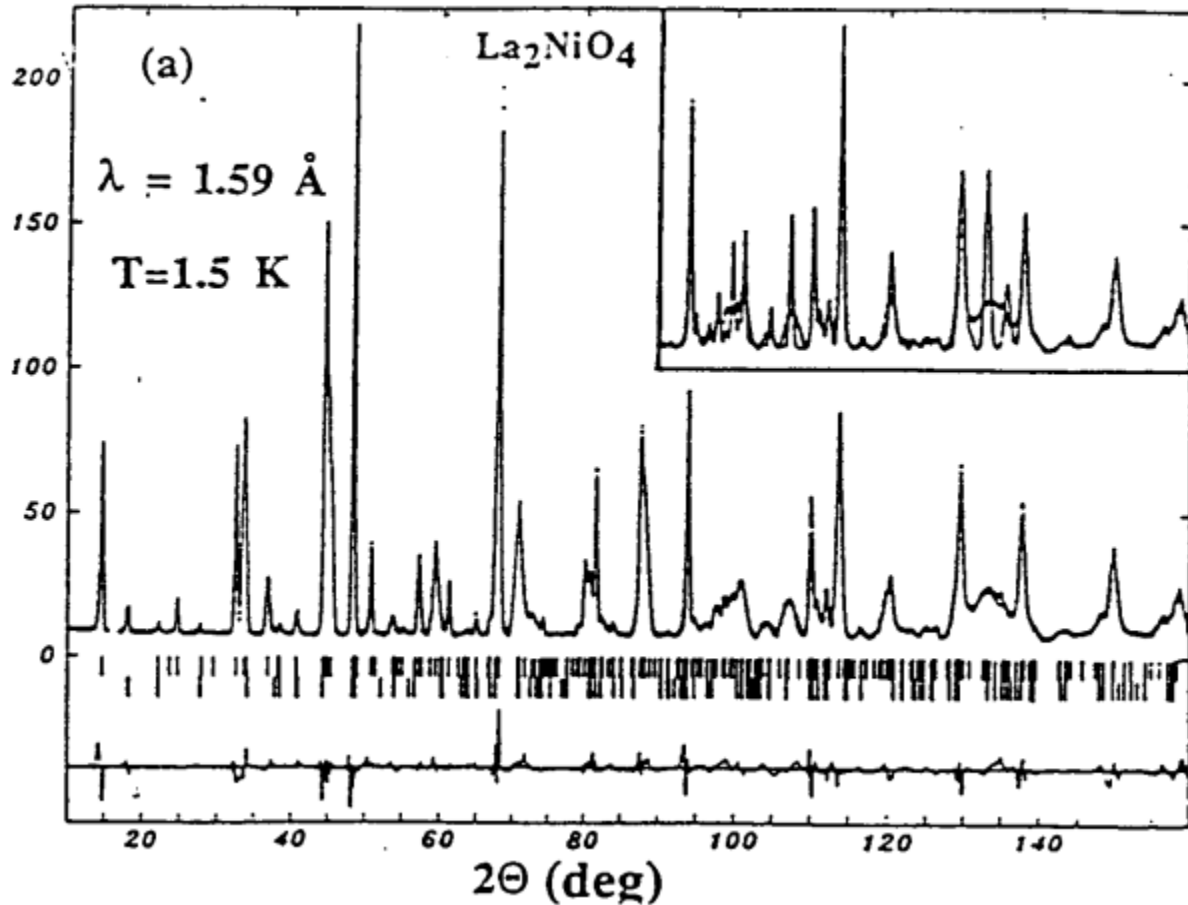


Рис 1.4. Дифрактограма порошку нейтронів низькотемпературної фази  $\text{La}_2\text{NiO}_4$  для спостережуваної та теоретично розрахованої фази [13].

Уточнення полягає у знаходженні методом найменших квадратів мінімуму функції:

$$\Phi = \sum_i^N w_i \left[ (y_i - b_i) - \sum_{k=k_1}^{k_2} I_k G_{ik} \right]^2, \quad (1)$$

Для цієї функції  $\Phi$  параметрами є  $N$  – число експериментальних точок профілю,  $i$  – номер експериментальної точки,  $w_i$  – ваговий множник, зазвичай рівний  $1/\sigma_i^2$  ( $\sigma_i$

– стандартне відхилення при вимірюванні інтенсивності в  $i$ -й точці),  $b_i$  – фон в точці  $i$ ,  $I_k$  – інтегральна інтенсивність рефлексу  $k$ ,  $G_{ik}$  – значення функції, що описує форму піку  $k$  в точці  $i$ . [13]

Зазвичай, картина порошкової дифракції може бути записана в числовій формі для дискретного набору кутів розсіювання, часу ліку або енергій. При обробці профілю за допомогою кристалографічних програм, зазвичай використовують наступний алгоритм, або його аналоги. Нехай, змінну розсіювання назвемо як  $T$ . Експериментальний порошок дифракційну картину зазвичай подаємо у вигляді двох масивів  $\{T_i, y_i\}_{i=1\dots n}$ , та у випадку, коли данні були нормовані або іншим способом змінені, надається масив з трьох змінних  $\{T_i, y_i, \sigma_i\}_{i=1\dots n}$ , де  $\sigma_i$  – стандартне відхилення інтенсивностей профілю  $y_i$ . Вони потрібні для того, щоб необхідні для належного зважування залишків при процедурі найменших квадратів. Профіль може бути змодельований за допомогою обчислених підрахунків на  $i$ -му кроці шляхом підсумовування внеску від сусідніх бреггівських відбиття плюс фону:

$$y_{c,i} = \sum_f S_f \sum_h I_{f,h} \Omega(T_i - T_{f,h}) + b_i, \quad (2)$$

У цій формулі вектор  $h = H + k$  відмічає Бреггівськи відбиття,  $f$  – позначає фазу та змінюється в залежності від кількості фаз, починаючи з одиниці. При розрахунку з однією фазою, першу суму можна опустити.  $I_{f,h}$  - інтегровані інтенсивності, що включає в себе звичайне значення фази, а також випадок магнітного внеску в розсіювання (розглядається зазвичай як інша фаза), що надходить від однієї кристалографічної фази в зразку. Інтегровані інтенсивності розраховуються за наступним загальним виразом, що є залежністю від параметрів:

$$I_{f,h} = \{L A P C F^2\}_{f,h}, \quad (3)$$

$\Omega$  – функція профілю відбиття, яка моделює як інструментальні ефекти, так і ефекти зразків,

$b_i$  – інтенсивності фону,

$S_f$  – масштабний фактор фази  $f$ ,

$L_h$  – включає в себе фактор Лоренца, поляризації та мультиплікативності,

$F_h$  – структурний фактор,

$A_h$  – правка на поглинання,

$P_h$  – функція виділеної орієнтації,

$C_h$  – показник, що вбирає у себе усі спеціальні корегування – нелінійні, ефективності, корекції на поглинання та інші.

Звідси, фундаментально, метод Рітвельда заснований на мінімізації різниці між спостережуваними  $y_i$  та розрахованими  $y_{c,i}$ . Ця різниця є функцію, мінімум якої знаходять, та яка визначається як:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n w_i (y_i - y_{c,i}(\alpha)), \quad (4)$$

де  $\alpha$  – параметричний вектор,  $w_i = \frac{1}{\sigma^2}$  – варіація спостереження  $y_i$ . Якщо маємо велику кількість шаблонів, за якими корегується теоретична крива, то маємо загальну формулу:

$$\chi_T^2 = \sum_{P=1}^N \omega_P \chi_P^2, \quad (5)$$

де  $\chi_P^2$  є значенням “chi-square” шаблону  $P$ ,  $\omega_i$  – вага шаблону  $P$  [14].

### 1.2.3. Функції профілів

Точність розрахунку теоретичної кривої за методом Рітвельда повністю залежить від того, яка математична модель обрана для опису форми піків. Правильність вибору цих математичних моделей є основою вірного опису форми піків. Ці форми, що спостерігаються, є функціями як зразку, що дає вплив від фізичних реальних параметрів структури - напруга/деформація, домени, дефекти та інше, так і інструментальних параметрів, прикладами яких є джерело випромінювання, спектр первинного пучка, розбіжності первинного пучка, спосіб реєстрації відбиття і тип детектора, геометрія, розміри щілини. Усі ці параметри можуть збільшуватися та зменшуватися в залежності від  $2\theta$ , та, у окремих випадках, в залежності від  $hkl$ . Приведення всіх цих аспектів в одне описання форми піку є нетривіальним, що призводить до основних труднощів для найбільш коректної та точної побудови графіку функції піку [15].

Метод Рітвельда передбачає підгонку профілів за допомогою параметрів, що уточнюються. Саме тому в найбільш широко використовуваних програмах для описання профілів, як правило, використовуються аналітичні функції. Зазвичай це функції Гаусса, Лоренца, Войта або псевдо-Войта (згортка функцій Коши-Лоренца і Гауса) або функція Пірсона типу VII, та більш складні варіанти з вісьовим розходженням. [15]. Надамо вигляд кожної з відповідних функцій:

- Функція Гаусса:

$$G(x) = \frac{A}{\sigma\sqrt{2}} e^{\left[\frac{-(x-\mu)^2}{\sigma^2}\right]}, \quad (6)$$

- Функція Коши-Лоренца:

$$L(x) = \frac{A}{\pi} \left[ \frac{\sigma}{(x - \mu)^2 + \sigma^2} \right], \quad (7)$$

- Функція Войта:

$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} G(y; \sigma)L(x - y; \gamma)dy \xrightarrow{\text{yields}} \frac{ARe[w(z)]}{\sigma\sqrt{2\pi}}, \quad z = \frac{x - \mu + i\gamma}{\sigma\sqrt{2}}$$

$$, w(z) = e^{-z^2} \operatorname{erfc}(-iz), \quad (8)$$

- Функція Псевдо-Войта, що є лінійною комбінацією функцій Лоренца і Гаусса з тим самим параметром FWHM

$$f(x) = pV(x) = \eta L(x) + (1 - \eta)G(x), \quad (9)$$

- Функція Пірсона типу VII:

$$PVII(x) = \frac{a_{VII}}{(1 + b_{VII}x^2)^m},$$

$$a_{VII} = \frac{\Gamma(m)}{\Gamma(m) - \frac{1}{2}} \frac{2\sqrt{2^{\frac{1}{m}} - 1}}{\sqrt{\pi}H}, \quad b_{VII} = \frac{4(2^{\frac{1}{m}} - 1)}{H^2}, \quad (10)$$

У функціях вище, робочими параметрами є:  $A$  – амплітуда піку,  $\mu$  – центр піку,  $\sigma$  – характеристична ширина піку,  $\operatorname{erfc}$  – функція похибки,  $\gamma$  – пів ширина на пів максимуму піку (HWHM),  $\eta$  – параметр співвідношення між функціями Гаусса та Коші-Лоренца,  $\Gamma(m)$  – функція Гріна,  $H$  – FWHM [16-17];

FWHM(Full Width at the Half of the Maximum) – величина, що залежить від кута  $\theta$  та є повною шириною на пів максимуму піку (рис. 1.5).

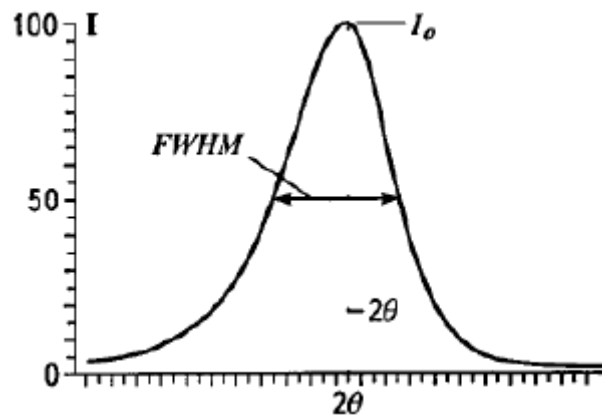


Рис 1.5. Оцінка ширини дифракційного максимуму на половині його висоти [16].

Функція Пірсона має особливість при різних значеннях  $m$ . Так, при  $m = 1$ , функція стає функцією Коши-Лоренца з мінімальною товщиною піку, а при  $m \rightarrow \infty$ , функція Пірсона наближається за своїм виглядом та значенням до функції Гаусса [15-16]. Порівняння функції Гаусса та Коши-Лоренца для одного піку можна побачити на (рис. 1.6).

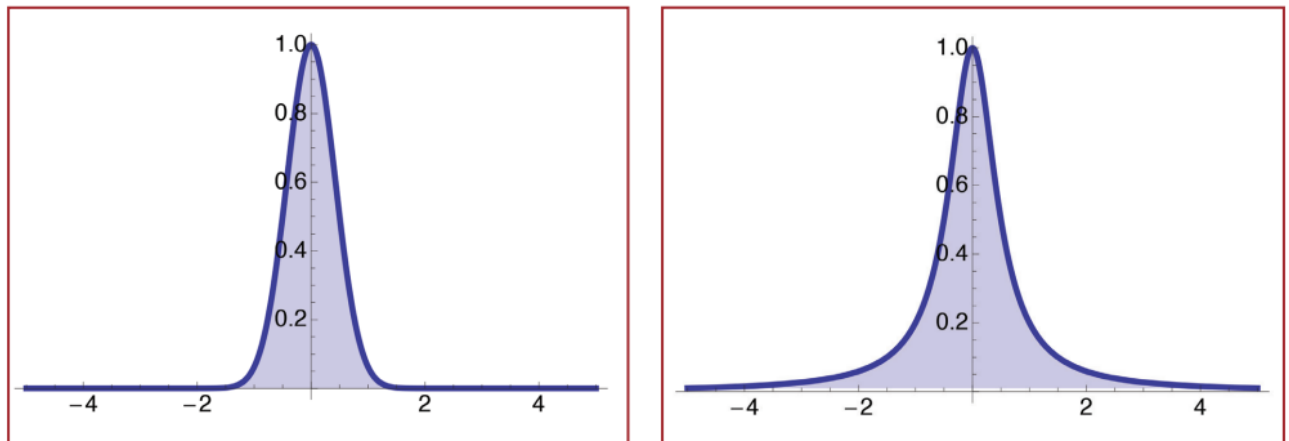


Рис 1.6. Порівняння стандартних функцій Гаусса (1) та Лоренца (2) [17].

Навідміну від окремих функцій Гаусса та Лоренца, перевага функцій псевдо-Войта чи Войта полягає в можливості фізично сумісно вводити гаусівську і лоренцеву компоненти форми піку для моделювання загального уширення ліній, що дає інформацію про мікроструктуру відносно розмірів і деформації. Можна увести наступну гіпотезу: компонента Коши-Лоренца профілю повністю властива ефекту розміру кристалітів, в той час як компонента Гауса пов'язана з мікротреформаціями. Функція Пірсона VII не має такої фізичної основи. Однак вони обидві можуть бути використані для описання форми піку для уточнення Рітвельда[14].

Незалежно від обраного типу функції профілю, додатково необхідно встановити діапазон піку – положення, де пік більше не впливає на інтенсивність картини. Як правило, пік можна вважати наближеним до фонового рівня, коли інтенсивність становить менше 0,1–1,0% від максимального значення піку. Якщо «хвости» піків довгі (тобто перевагу має характер Лоренціана), знадобиться ширший діапазон, ніж для піків із більш гаусівським характером. Необхідний діапазон зазвичай виражається як ціле число значень FWHM, хоча деякі програми використовують частку висоти піку. Як правило, значення коливається від 10 до 20  $\sim$  FWHM залежно від характеру піку. Таким чином, відбиття з FWHM  $0,10^\circ$  ( $2\theta$ ) відповідає дифрагованій інтенсивності в діапазоні принаймні  $1,0-2,0^\circ$  ( $2\theta$ ) (а іноді і набагато більше). Цей параметр часто встановлюється на занадто низьке значення, що призводить до значного заниження інтенсивності відбиття. Якщо «хвости» високоінтенсивних відбиттів передчасно обрізані (рис 1.7) на графіку профілю, це є явною ознакою того, що

вірним є припущення, що діапазон було встановлено на занадто мале значення[15].

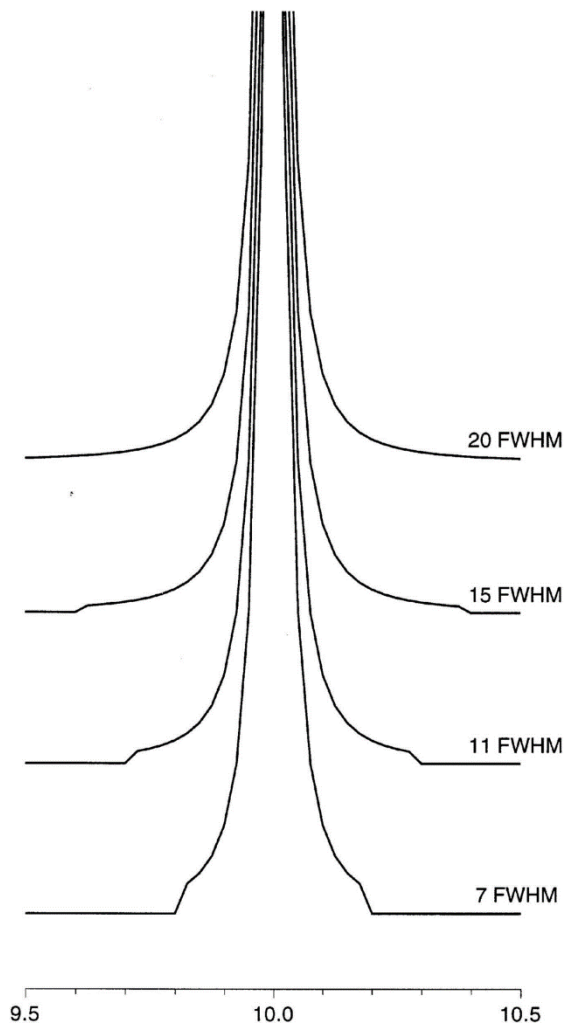


Рис 1.7. Лоренцевий пік, розрахований з використанням ряду різноманітних діапазонів піків. Добре помітно ефект усічення піку зі зменшенням FWHM [15].

### 1.3. Рекомендації з підготовки зразків до обробки

#### 1.3.1. Підготовка розмірів та налаштування обладнання

Комісія з порошкової дифракції Інтернаціонального Об'єднання Кристалографії (CPDIUC) у 1994 році випустила рекомендації щодо використання методу Рітвельда для обробки зразків [18]. Як було вказано, для успішної обробки, підготовка зразків має важливу роль. Таким, чином, згідно до рекомендацій, ідеальний розмір

частинок у зразку порошку повинен становити приблизно 1–5  $\mu\text{m}$ . Якщо при роботі використовуються зразки з великими розмірами частинок, частинок у зразку відповідно буде менше, і, логічна поява невідповідності (тобто не однакового представлення усіх орієнтацій кристалів) може стати проблемою. Це може спричинити до несистематичних помилок у вимірюванні відносних інтенсивностей, які, на відміну від ефектів переважної орієнтації, не можна виправити на етапі уточнення. Додатково, обертання зразків при зйомці настійно рекомендується, бо воно покращить статистику частинок. Якщо використовуються менші за розміром частинки, починають ставати очевидними ефекти розширення лінії через розмір кристалітів. Якщо є один або більше великих кристалітів у зразку кристалітів малих розмірів, то відносна інтенсивність відбиттів, що походять від більших кристалітів, буде занадто високою порівняно з іншими відбиттями, і, як і у випадку з невідповідністю, корекція на етапі обробки не здатна виправити цю ситуацію.

Значення  $2\theta$  слід ретельно відкалібрувати, використовуючи кілька піків, взятих з певного стандарту (наприклад, стандарт NIST Si SRM 640b та/або флуорофлогопітова слюда SRM 675 для малих кутів). Майже будь-який дифрактометр можна налаштувати так, щоб відхилення виміряних положень піків від правильних становили менше  $0,01^\circ(2\theta)$ . Більш того, дифрактометр має бути налаштований на низький фон і максимальну роздільну здатність піку (мала ширина піку), якщо потрібно виміряти складну картину зі значним перекриттям відбиття. Хоча для монохроматичного випромінювання необхідний більший час збору даних, його використання є особливо вигідним: кількість ліній у діаграмі зменшується вдвічі (тому сильне перекриття відбиттів починається при більших кутах), а фон стає меншим. Якщо при зборі даних використовуються як компоненти  $K\alpha_1$ , так і  $K\alpha_2$ , спектральний розподіл (співвідношення інтенсивності) і дисперсія (зміни профілю як функція  $2\theta$ ) також повинні бути відкалібровані[18].

### 1.3.2. Зйомка зразку

Щоб забезпечити задовільну статистику обробки при порошковій рентгенівській дифракційній картині, слід витратити більше часу на збір даних під великими кутами, де інтенсивність нижча. Відповідна стратегія збору даних залежатиме від природи зразка (наприклад, наскільки добре він розсіюється, як швидко погіршується картина, ефекти розширення піку та ступінь перекриття піків). Повинно бути принаймні п'ять кроків (але зазвичай не більше десяти) у верхній частині кожного піку (тобто розмір кроку =  $FWHM/5$ , де  $FWHM$  — повна ширина на половині максимуму), час на крок повинен приблизно компенсувати поступове зниження інтенсивності з  $2\theta$  [19-20]. Іншою проблемою є прозорість зразку. Припущення для геометрії відбиття полягає в тому, що зразок є «нескінченно товстим» (тобто промінь рентгенівського випромінювання повністю поглинається зразком). Якщо зразок містить лише легкі елементи, ця умова може не виконуватись. Тоді припущення про постійний об'єм не є дійсним, і інтенсивності, виміряні під великими кутами, будуть занадто низькими, якщо на етапі уточнення не буде введено відповідну поправку. Для таких матеріалів перевага зазвичай надається геометрії передачі.

З іншого боку, зразки із сильним поглинанням можуть бути проблемою в установці передачі, оскільки падаючий промінь не може проникнути крізь увесь зразок. У цьому випадку зразок, можливо, доведеться розбавити матеріалом із легкими елементами (наприклад, алмазним порошком або скляними кульками). Для таких зразків зазвичай перевага віддається геометрії відбиття. Однак для матеріалів із високим ступенем поглинання потенційним джерелом помилок у геометрії відбиття є грубість поверхні. Це може зменшити інтенсивність відображень під малими кутами і призвести до аномально низьких термальних параметрів обробки.

### 1.3.3. Параметри профілю дифракційної лінії

Перед уточненням параметрів структурних та профілю, необхідно уточнити корекцію  $2\theta$  (вона визначається як нульовим зсувом, так і відхиленням зміщення) і параметри елементарної комірки. Для структур з високим ступенем накладення штучне загострення обчисленого шаблону, тобто - мануальне корегування параметрів, наприклад, FWHM у 80% від реального значення, може привести до якісної відповідності при подальшій обробці. Слід зазначити, що поки положення експериментальних і обчислених піків не будуть мати приблизну відповідність, не можливо буде здійснити процес обробки. Якщо структурна модель є неповною, то різниці карти Фур'є можна використовувати для виявлення відсутніх атомів. Уточнення структурних параметрів повинно починатись вже після уточнення позицій майже усіх атомів. У протилежному випадку, відбудеться ситуація, що має назву "помилкового мінімуму", коли візуальна відповідність має під собою не вірні значення параметрів структури. При досягненні деякої відповідності позицій піків можна починати уточнювати залишкові параметри профілю – ширину та асиметрію піку. Зміна FWHM гауссівської складової форми піку зазвичай моделюється як:

$$H^2 = U \cdot \operatorname{tg} \theta + V \cdot \operatorname{tg} \theta + W, \quad (11)$$

і частини лоренцівської компоненти як

$$\text{FWHM} = X \cdot \operatorname{tg} \theta + \frac{Y}{\cos \theta}. \quad (12)$$

Нажаль, навіть зважаючи на гарну відповідність результатів використання цих функцій, їх не можна використовувати для обробки анізотропного уширення лінії від  $hkl$ , та як результат вони не дуже добре описують залежність  $2\theta$ . У таких необхідно, наприклад, введення і уточнення ефективної форми областей когерентного розсіювання рентгенівських променів і анізотропної напруги.

Неправильні параметри профілю дають характерно різні результати; звітси, розгляд збільшеної ділянки профілю може бути використованим для визначення параметрів, які потребують подальшої корекції. Рисунки 1.7 – 10.10 демонструють невідповідності профілю для одного й того ж піку. Серед них можна виділити задовільний збіг на рис. 1.8 (а) та вплив різниці інтенсивностей на рис. 1.8 (b) і 1.8 (c); результат неправильно визначеної ширини піків можна побачити на рис. 1.9, ефект малої пікової асиметрії на рис. 1.10 та вплив невідповідності  $2\theta$  на рис. 1.11. У реальному уточненні невідповідності зазвичай викликаються значенням декількох змінних, що наведено на рис. 1.12 [15, 17-20].

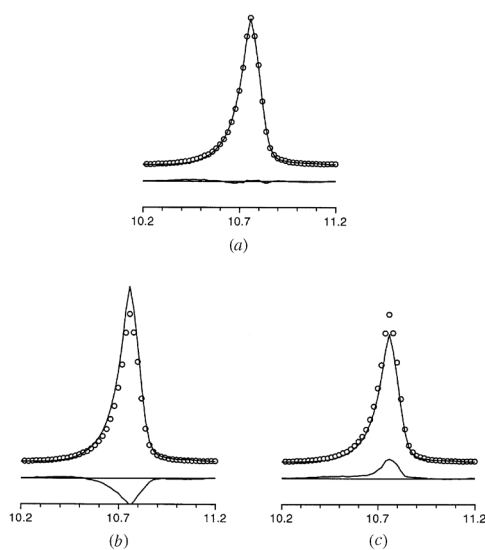


Рис. 1.8. Спостережувані (o) і розраховані (-) профілі та різниця (нижня крива) для (a) хорошої підгонки піку, (b) розрахованої інтенсивності, яка є занадто високою і (c) занадто низькою. Характерний різницевий профіль для інтенсивності є або позитивним, або негативним і зосереджений в центрі піку [15, 17-20].

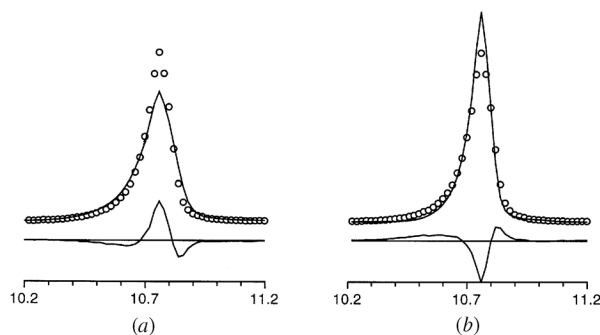


Рис. 1.9. Спостережувані (o) і розраховані (-) профілі та різниця (нижня крива) для піку, розрахованому з (a) занадто великою FWHM та (b) занадто малою FWHM. Характерна різниця для невідповідності FWHM має символ «- / + / -» або «+ / - / +» [15, 17-20].

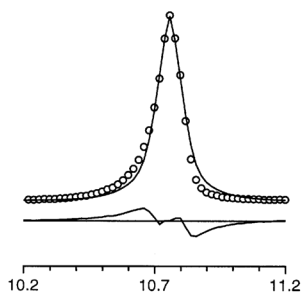


Рис. 1.10. Спостережувані (o) і розраховані (-) профілі та різниця (нижня крива) для піку, розрахованому з занадто симетричною функцією пікової форми. Характерна різниця має символ «+/-» і найбільш виражена для «хвостів» піку [15, 17-20].

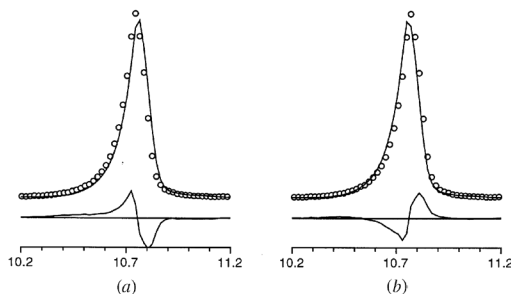


Рис. 1.11. Спостережувані (o) і розраховані (-) профілі та різниця (нижня крива) для піку, розрахованого з  $2\theta$  (a) занадто великим і (b) занадто малим значеннями. Характерна різниця для невідповідності  $2\theta$  має символ «+/-» або «- / +» [15, 17-20].

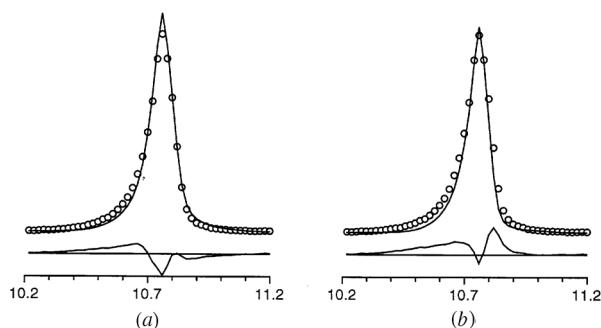


Рис. 1.12. Спостережувані (o) і розраховані (-) профілі та різниця (нижня крива) для деяких комбінацій невірних параметрів профілю (ближче до реальної ситуації уточнення): (а) занадто мала FWHM в поєднанні з малою піковою асиметрією, і (б) занадто мала FWHM в поєднанні з надто малою інтенсивністю [15, 17-20].

## 1.4. Програма Fullprof

FullProf Suite є комплексом кристалографічних програм (FullProf, WinPLOTR, EdPCR, GFourier і т.д.), що має велику кількість можливих використання, одним з яких є аналіз методом Рітвельда порошкових дифрактограм, отриманих з постійним або змінним кроком сканування  $2\theta$ .

### 1.4.1. Принцип роботи програми

Методика проведення обробки методом Рітвельда у комплексі з математичного поля зору збігається з алгоритмом методу найменших квадратів, описаним у розділі 1.2.2 з деякими уточненнями.

У звичайних уточненнях методом найменших квадратів схема зважування базується на фіксованих дисперсіях інтенсивності профілю. Це доречно, коли статистика профілю достатньо добре відповідає Гаусовій. Для статистики з низьким підрахунком більш доцільним є уточнення максимальної схожості. Це еквівалентно обчисленню дисперсії відповідно до моделі замість використання експериментальних фіксованих дисперсій, які дуже погано оцінюються, коли домінує низько-рівнева статистика підрахунку[21]. Максимальна схожість може

бути використана, встановивши змінну на 1. У такому випадку ваги спостережень обчислюються на кожному кроці як:  $w_i = \frac{1}{\sigma_{calc,i}^2}$ , що припускає пуассонівський розподіл і коригує можливі нормувальні коефіцієнти, що використовуються у вхідних даних файлу для оцінки експериментальних дисперсій.

### 1.4.2. Критерії збіжності

Якість узгодженості між спостережуваним і розрахованим профілями вимірюється набором загальноприйнятих факторів. У FullProf обчислюються два набори індексів, відповідно до середнього значення цілого числа  $n$ . У першому наборі  $n$  — загальна кількість точок, що використовуються для уточнення ( $n = \text{NPTS-NEXC} =$  загальна кількість точок у шаблоні мінус загальна кількість виключених точок). У другому наборі враховуються лише ті точки, у яких присутні внески відбиттів Бреґга. Таким чином вводяться наступні фактори:

- профільний:

$$R_p = \frac{\sum |y_{iэ} - y_{iв}|}{\sum y_{iэ}}; \quad (13)$$

- ваговий профільний:

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum w_i |y_{iэ} - y_{iв}|^2}{\sum w_i y_{iэ}^2}}; \quad (14)$$

- брегівський:

$$R_B = \frac{\sum |I_{кэ} - I_{кв}|}{\sum I_{кэ}}, \quad (15)$$

де  $I_{кэ}$  і  $I_{кв}$  позначають експериментальне і розрахункове значення інтегральної інтенсивності брегівських відбиттів;

- очікуваний:

$$R_l = \sqrt{\frac{N - P}{\sum w_i y_{iэ}^2}}, \quad (16)$$

де  $N$  і  $P$  – число експериментально виміряних точок і число уточнюваних параметрів відповідно;

- досконалість відповідності:

$$GOF = \frac{\sum w_i |y_{iэ} - y_{iВ}|^2}{N - P} = \left(\frac{R_{wp}}{R_l}\right)^2, \quad (17)$$

величина якої має наближатися до 1. Серед наведених величин найбільше значення мають  $R_{wp}$  та  $GOF$  [14].

## 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

### 2.1. Зразки та методика

У цій роботі були надані зразки, що обробили за методом Ярчо. У відповідності до описаного методу, розчин  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  поступово вводили у розчин  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  покапельно зі швидкістю у 20мл/хв, постійно помішуючи розчин до повного змішування двох рідин. Додатково, отриманий розчин доводили до рН 11 додаванням  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Результуючий розчин витримували один день до утворення гідроксиапатиту. Реагенти та їх кількості були обрані з розуміння, що буде отримане стехіометричне співвідношення Ca/P для ГА, що дорівнює 1,67. Синтез проводили при кімнатній температурі. Для відділення виділеного осадження, розчин центрифугували упродовж 20 хвилин при 2800 обертаннях на хвилину. Процес повторювали 4 рази, після кожного з яких колоїдний розчин промивали дистильованою водою. Наприкінці, осадок висушували 3 дні при кімнатній температурі, та, після висушування, просіювали для більшої гомогенності отриманого порошку. Після пресування таблеток, зразки відпалювали при температурах від 300 °С до 1150 °С. Зйомка рентгенограм відпалених зразків здійснювалась на дифрактометрі «Bruker D8» у мідному  $\text{K}\alpha$  випромінюванні ( $U = 40$  кВ,  $I = 30$  мА) з фокусуванням рентгенівського пучка за методом Брегга-Брентано. Рентгенограми знімали в діапазоні кутів  $2\theta$ : 5-90° з кроком сканування 0,01°, час експозиції в одній точці становив 5 с.

### 2.2. Уточнення параметрів

#### 2.2.1. Вхідні параметри

Уточнення параметрів кристалічної структури ГА проводилося за допомогою пакета програм FullProf Suite [14]. В якості базової моделі кристалічної структури ГА дані моделі були надані окремо з файлу params.cif, що мав у собі такі початкові параметри:

- Параметри симетрії у вигляді 12 точок зі значеннями 'x, y, z', 'x-y, x, 0.500+z', '-y, x-y, z', '-x, -y, 0.500+z', '-x+y, -x, z', 'y, -x+y, 0.500+z', '-x, -y, -z', '-x+y, -x, 0.500-z', 'y, -x+y, -z', 'x, y, 0.500-z', 'x-y, x, -z', '-y, x-y, 0.500-z', що формує стандартну для ГА просторову групу  $P6_3/m$
- Базовими параметрами решітки  $a = b = 9.4320$ ,  $c = 6.8810$ ,  $\gamma = 120^\circ$
- Об'ємом комірки у 530.1
- Початковими координатами атомів та параметрами анізотропії (рис. 2.1)
- Параметрами анізотропних теплових факторів/форм факторів (рис. 2.2)

O1	0.3283	0.4846	0.2500
O2	0.5876	0.4652	0.2500
O3	0.3433	0.2579	0.0705
O4	0.0000	0.0000	0.2008
P1	0.3982	0.3682	0.2500
Ca1	0.3333	0.6667	0.0014
Ca2	0.2466	0.9931	0.2500
H1	0.0000	0.0000	0.0617

Рис. 2.1. Початкові положення атомів у комірці для теоретичної моделі

O1	0.00340	0.00270	0.00420	0.00240	0.00000	0.00000
O2	0.00200	0.00240	0.00860	0.00090	0.00000	0.00000
O3	0.00820	0.00380	0.00420	0.00420	-0.00320	-0.00200
O4	0.00280	0.00280	0.01200	0.00140	0.00000	0.00000
P1	0.00170	0.00200	0.00240	0.00090	0.00000	0.00000
Ca1	0.00360	0.00360	0.00270	0.00180	0.00000	0.00000
Ca2	0.00260	0.00270	0.00340	0.00120	0.00000	0.00000
H1	0.01500	0.01500	0.01100	0.00740	0.00000	0.00000

Рис. 2.2. Анізотропні теплові фактори модельних параметрів

Окремо був наданий файл параметрів дифрактометра Bruker D8, калібрування якого проводилось на зразку гексаборату лантана  $\text{LaB}_6$ , що є стандартом [20], з параметрами кроку  $2\theta$  у 0.02 та параметрами випромінювання  $K\alpha_1 = 1.540560$  та  $K\alpha_2 = 1.544390$ , з відповідністю інтенсивностей 50/50.

### 2.2.2. Параметри розрахунку

Профілі дифракційних ліній апроксимувались функцією Томпсон-Кокс-Гастінгс, яка має вигляд: «Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt \* Axial divergence asymmetry». У апроксимації Томпсона-Кокса-Гастінгса (як і в разі уточнень в даній роботі) використовують наступне чисельне наближення для пари параметрів  $H$  та  $\eta$  [ $(H, \eta) = F(H_L, H_G)$ ]:

$$H^5 = H_G^5 + 2,69269H_G^4H_L + 2,42843H_G^3H_L^2 + 4,47163H_G^2H_L^3 + 0,07842H_GH_L^4 + H_L^5, \quad (18)$$

$$\eta = 1,36603 \frac{H_L}{H} - 0,47719 \left(\frac{H_L}{H}\right)^2 + 0,11116 \left(\frac{H_L}{H}\right)^3. \quad (19)$$

Для кожного зі зразків уточнення фону проводилось автоматичним вибором значень фону завдяки іншій програмі з комплексу Fullprof – WinPlotr, з подальшим корегуванням невідповідних значень.

Виходячи з виразів (16) і (17), параметри мікроструктури визначали відповідно до таких виразів:

- розмір області когерентного розсіювання  $D$  (виходячи з формули Селякова-Шеррера з урахуванням переходу в радіани):

$$D = \frac{\eta_S + (1 - \eta_S)\sqrt{\pi \cdot \ln 2}}{Z_S} * \frac{360\lambda}{\pi^2}, \quad (20)$$

де  $Z_S$  та  $\eta_S$

$$Z_S^5 = I_G^{5/2} + 2,69269I_G^2Y_L + 2,42843I_G^{3/2}Y_L^2 + 4,47163I_GY_L^3 + \\ + 0,07842I_G^{1/2}Y_L^4 + Y_L^5, \quad (21)$$

$$\eta_S = 1,36603 \frac{Y_L}{Z_S} - 0,47719 \left( \frac{Y_L}{Z_S} \right)^2 + 0,11116 \left( \frac{Y_L}{Z_S} \right)^3, \quad (22)$$

$$Y_L = Y + I_L, \quad (23)$$

де  $\lambda$  – довжина хвилі рентгенівського випромінювання,  $I_G$  – ізотропний гаусівський розмірний параметр,  $I_L$  – анізотропний лоренцевській розмірний внесок частинок,  $Y$  – лоренцевській ізотропний розмірний параметр.

- Значення мікронапруги  $\varepsilon_{ST}$  визначались як:

$$\varepsilon_{ST} = \frac{\beta}{2} d(hkl), \beta = \frac{H_{ST}}{2 \left( \eta/\pi + (1 - \eta)/\sqrt{\pi/\ln 2} \right)} \quad (24)$$

$$H_{ST}^5 = I_{G\_ST}^{5/2} + 2,69269I_{G\_ST}^2Y_{L\_ST} + 2,42843I_{G\_ST}^{3/2}Y_{L\_ST}^2 + 4,47163I_{G\_ST}Y_{L\_ST}^3 + \\ + 0,07842I_{G\_ST}^{1/2}Y_{L\_ST}^4 + Y_{L\_ST}^5, \quad (25)$$

$$\eta_{ST} = 1,36603 \frac{Y_{L\_ST}}{Z_{S\_ST}} - 0,47719 \left( \frac{Y_{L\_ST}}{Z_{S\_ST}} \right)^2 + 0,11116 \left( \frac{Y_{L\_ST}}{Z_{S\_ST}} \right)^3, \quad (26)$$

$$I_{G\_ST}^2 = (U + [(1 - z)D_{ST}]^2)(\tan \theta)^2, \quad (27)$$

$$Y_{L\_ST} = (X + z \cdot D_{ST}) \tan \theta. \quad (28)$$

За значення параметрів мікроструктури в виразах (3) і (4) відповідають наступні коефіцієнти:

- напруга в зразку:  $U, \alpha_D, X$ ;
- розмір області когерентного розсіювання:  $Y, I_G, \alpha_Z$ .

Поправка по асиметрії являє собою множник для форми піку, корекція асиметрії якого має вигляд:

$$A_s(z) = 1 + \frac{P_1 F_a(z) + P_2 F_b(z)}{\tanh \theta_h} + \frac{P_3 F_a(z) + P_4 F_b(z)}{\tanh 2\theta_h}, \quad (29)$$

де  $\theta$  – кут дифракції,

$$z = \frac{2\theta_i - 2\theta_h - S_{shf}}{FWHM}, \quad (30)$$

$S_{shf}$  включає нульові та інші зсувні умови,

$$F_a(z) = 2z \cdot \exp(-z^2), \quad F_b(z) = 2(2z^2 - 3)F_a(z). \quad (31)$$

Переважне орієнтування враховувалося за допомогою наступної функції:

$$P_h = G_2 + (1 - G_2) \exp(G_1 \alpha_h^2), \quad (32)$$

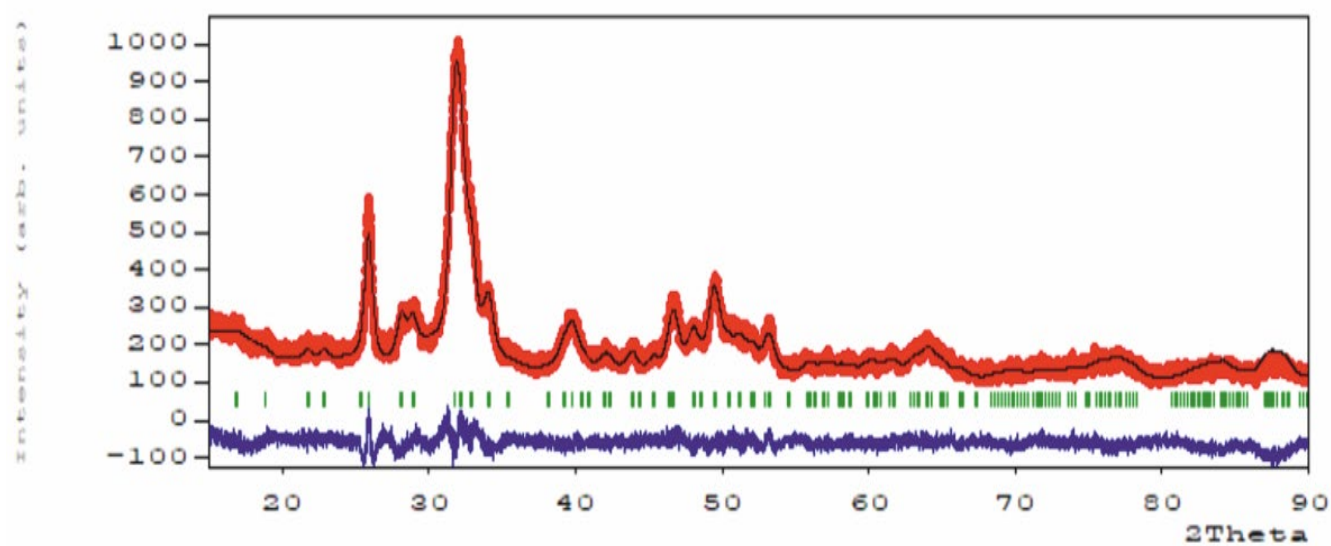
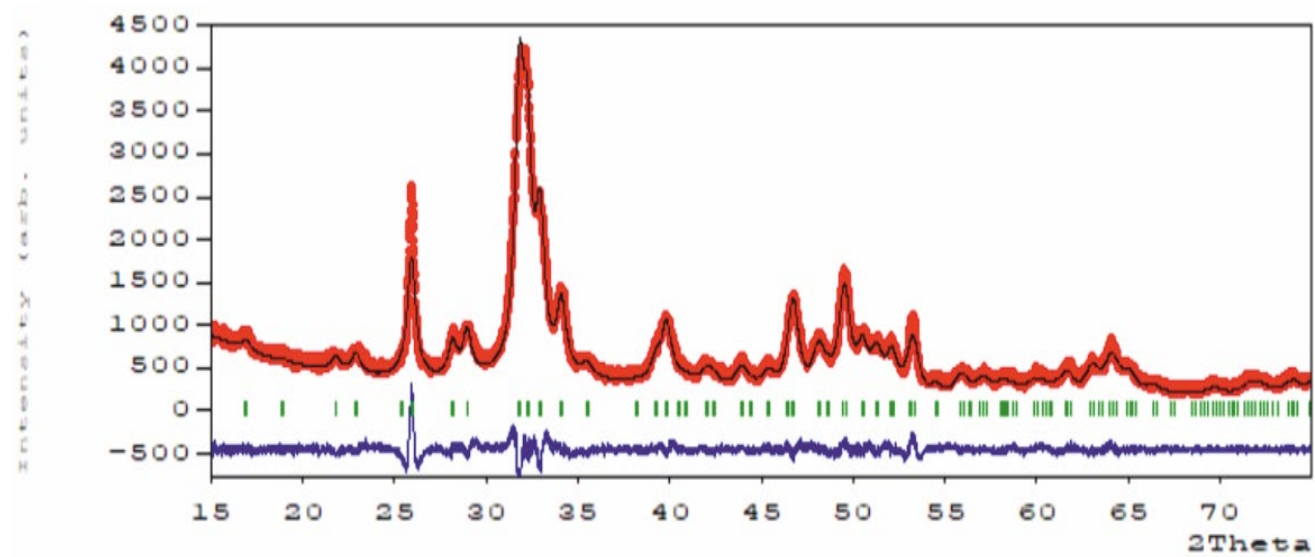
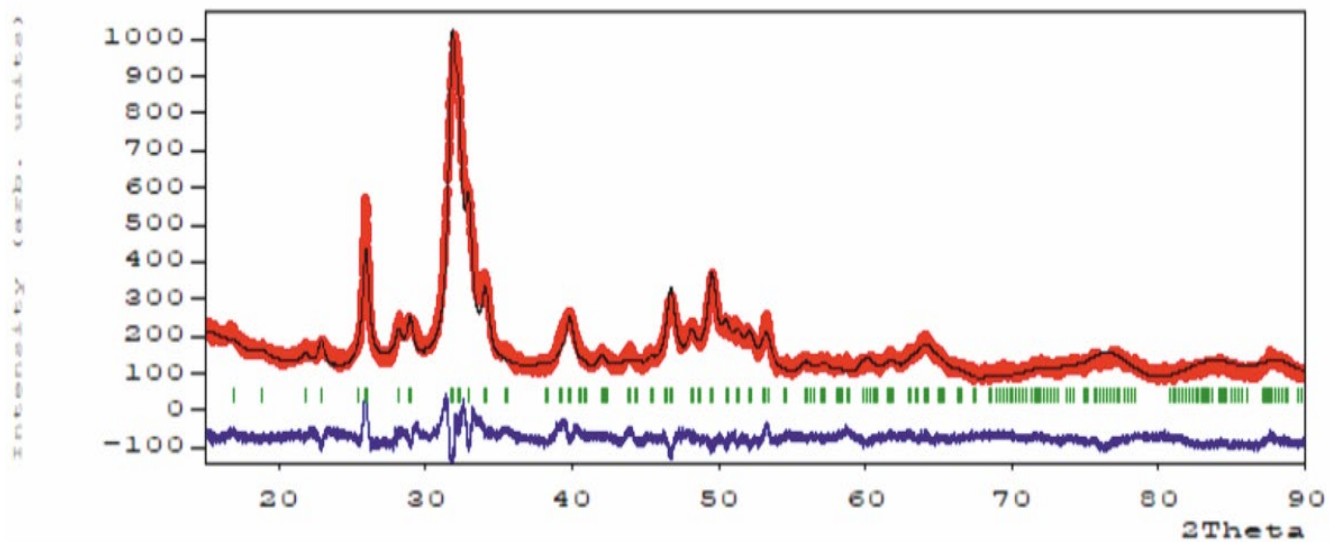
де  $G_1$  та  $G_2$  – параметри, що уточнюються,  $\alpha_h$  – гострий кут між вектором розсіювання і нормаллю до кристалітів [14].

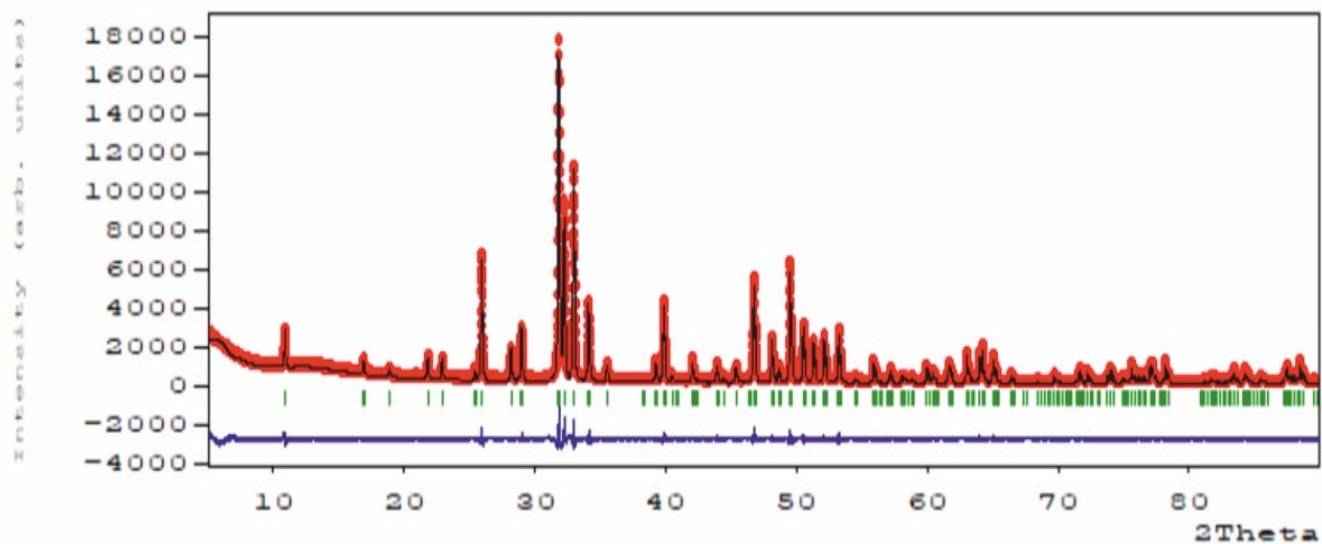
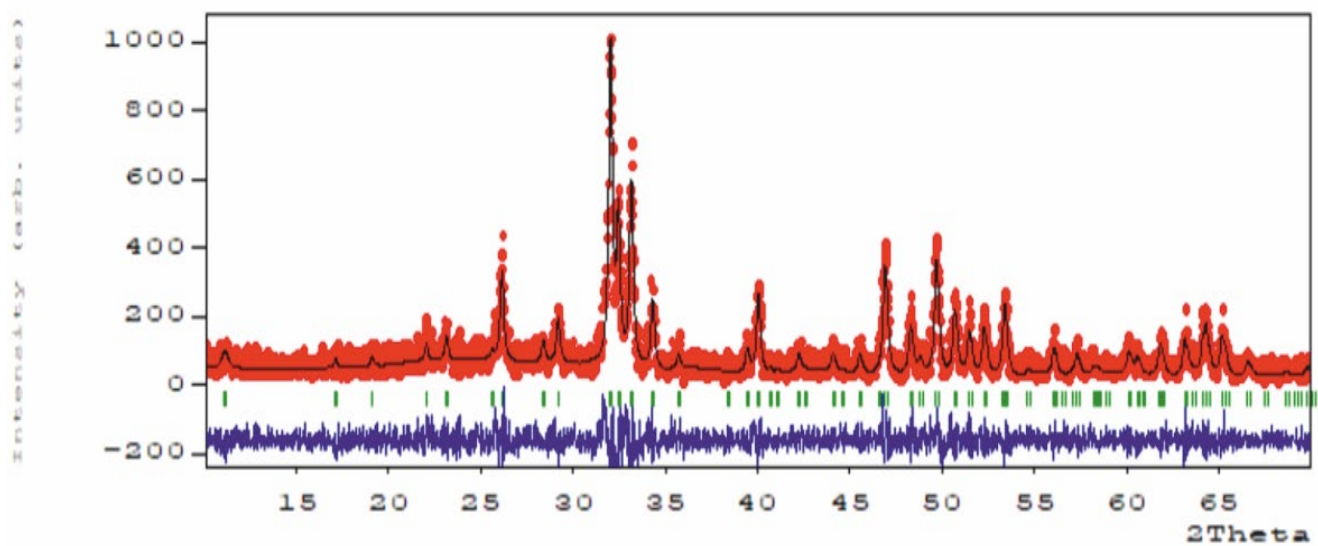
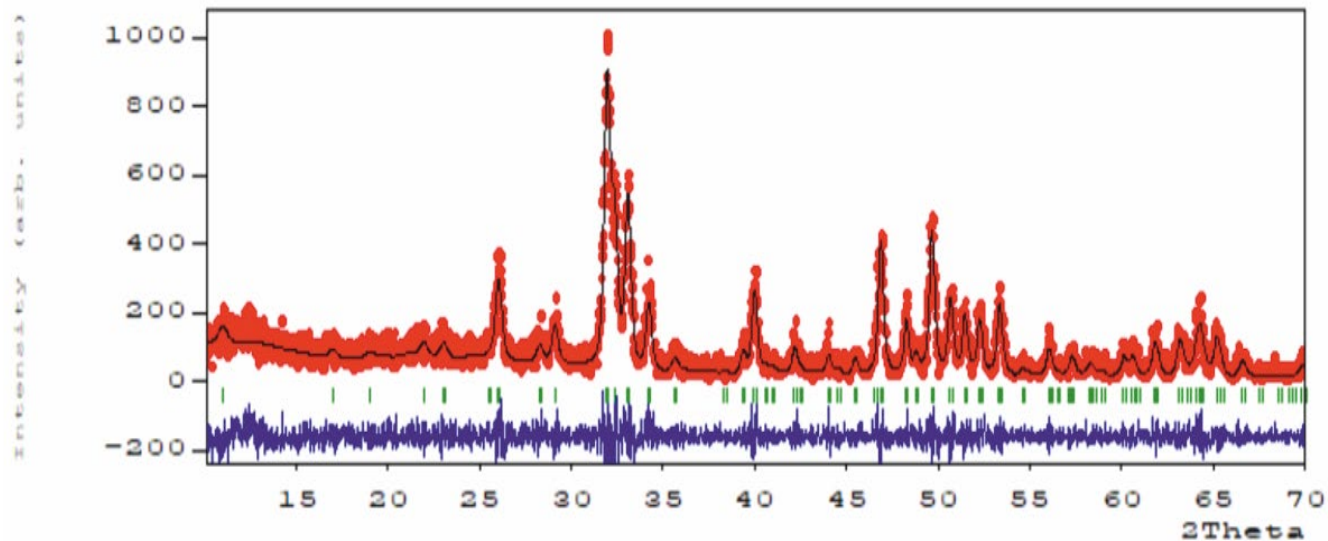
Кількість кроків обробки варіювалась в залежності від параметрів обробки у випадках коли не досягалось збігання, та у кроці збігання при його досягненні. Додатково, на деяких зразках, параметри корегувались незалежно від результату обробки щоб вийти з ситуації неправильних мінімумів.

### 2.2.3. Обговорення результатів

На рисунку 2.3 наведені досліджувані рентгенограми та їх теоретична модель, при відпалу при різних температурах. Червона крива відповідає за початкову рентгенограму, що буда побудована з наданих точок. Чорна крива – теоретична крива, що має певний ступінь збіжності з основним профілем. Синя крива – крива розбіжності між теоретичним та практичними результатами. Графіки надані у наступному порядку: 20°C, 300°C, 500°C, 700°C, 900°C, 1000°C та 1150°C. На

температурах до  $700^{\circ}\text{C}$  спостерігається явне уширення піків, особливо в області ліній (211) та (112). Для більш гарної відповідності кривих, на деякі з них були добавлені зони для виключення значень ( $0-15^{\circ}$ ).





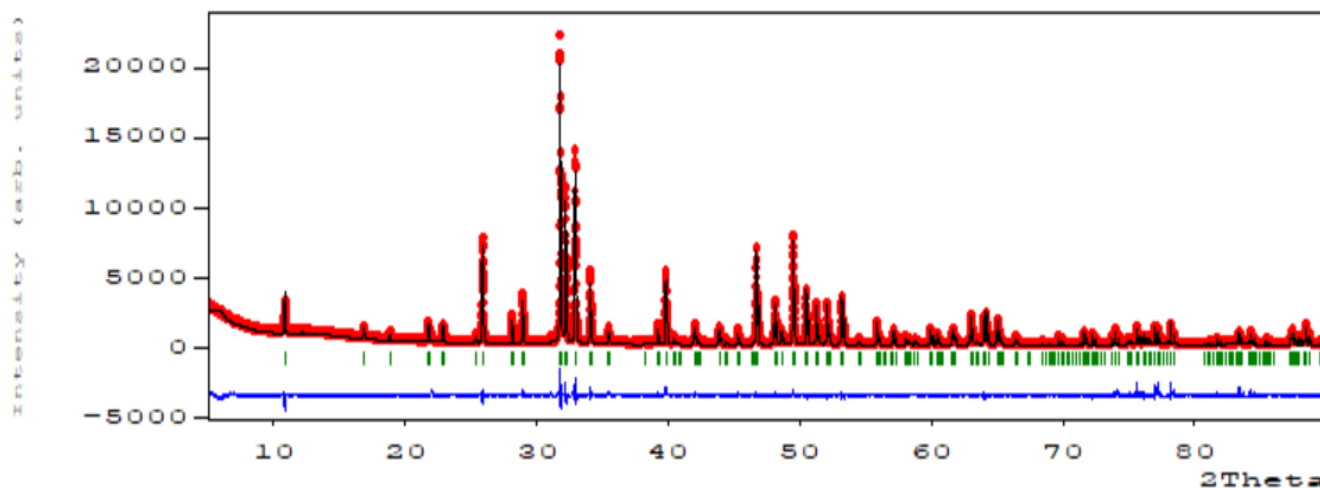


Рис. 2.3. Порівняння оригінальних та розрахованих теоретичних моделей за методом Рітвельда для температур 20°C (1), 300°C (2), 500°C (3), 700°C (4), 900°C (5), 1000°C (6) та 1150°C (7). Червона крива відповідає за початкову рентгенограму, що буда побудована з наданих точок. Чорна крива – теоретична крива, що має певний ступінь збіжності з основним профілем. Синя крива – крива розбіжності між теоретичним та практичними результатами.

На зразках можна побачити гарну відповідність теоретичної моделі зі вхідними даними. На зразках (1) та (2) можна спостерігати слабку невідповідність в області уширених піків, та також деяку невідповідність для піку (102). Це позначає неправильний мінімум для деякого параметру. Збільшення шуму явно відображається на синій кривій розбіжності. Так, для зразків (4), (5), що мають найгірші у цьому плані рентгенограми можна спостерігати хаотично змальовану синю криву, хоча коливання навколо шуму пікових параметрів є мінімальними. Найбільш відповідні моделі можна побачити для температур 1000°C та 1150°C, що відповідають кривим (6) та (7). Вцілому, на усіх кривих присутнє деяке збудження порівняльної кривої в області кутів 30-34, що пояснюється накладанням піків у цій області. Чим більше структура гідроксіапатиту наближається до ідеальної, тим меншим є збурення.

Зміна параметрів ґратки надана на наступних рисунку 2.4 для параметру  $a$  та 2.5 для параметру  $c$ .

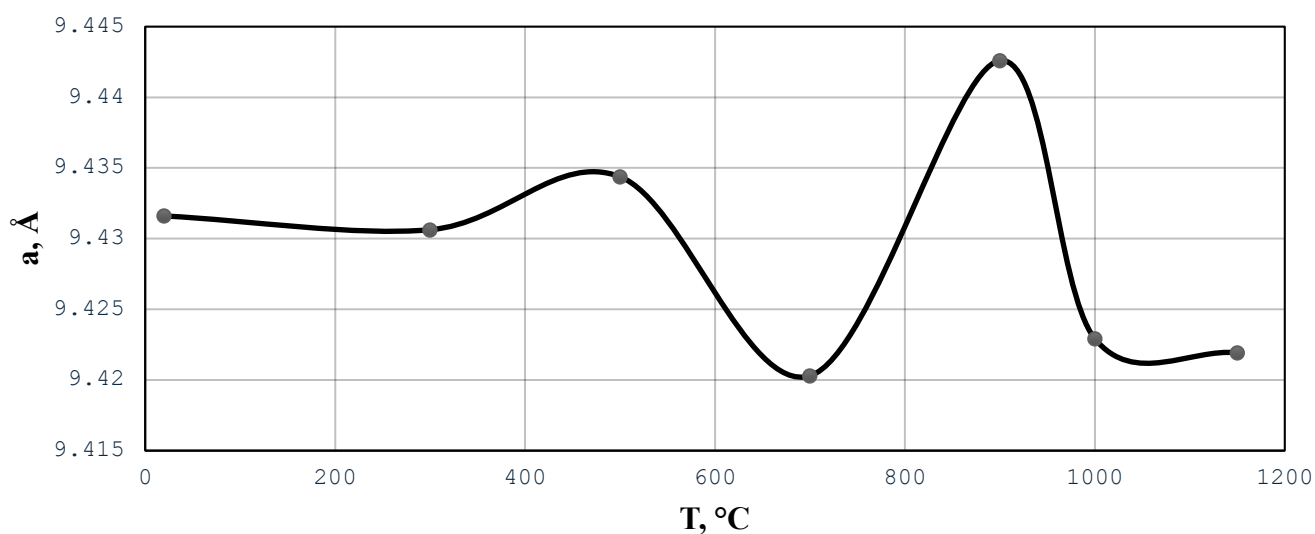


Рис. 2.4. Зміна параметру решітки  $a$  зі зміною температури відпалу.

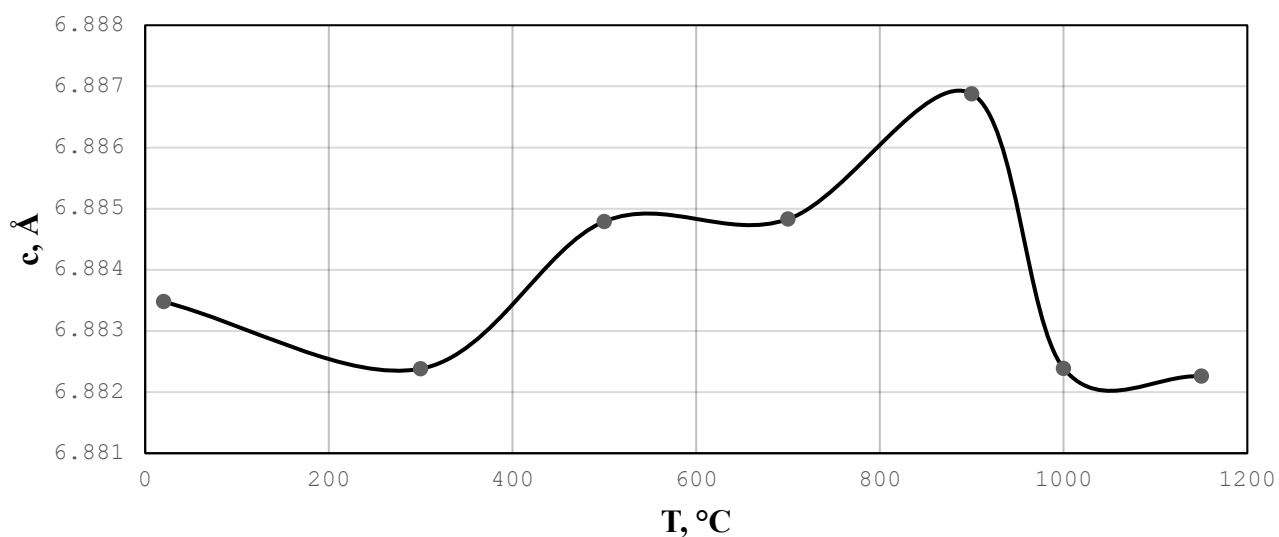


Рис. 2.5. Зміна параметру решітки  $c$  зі зміною температури відпалу.

На рисунках 2.6, 2.7, 2.8 наведені зміни координат атомів при різних температурах відпалу для  $x$ ,  $y$  та  $z$  координати відповідно.

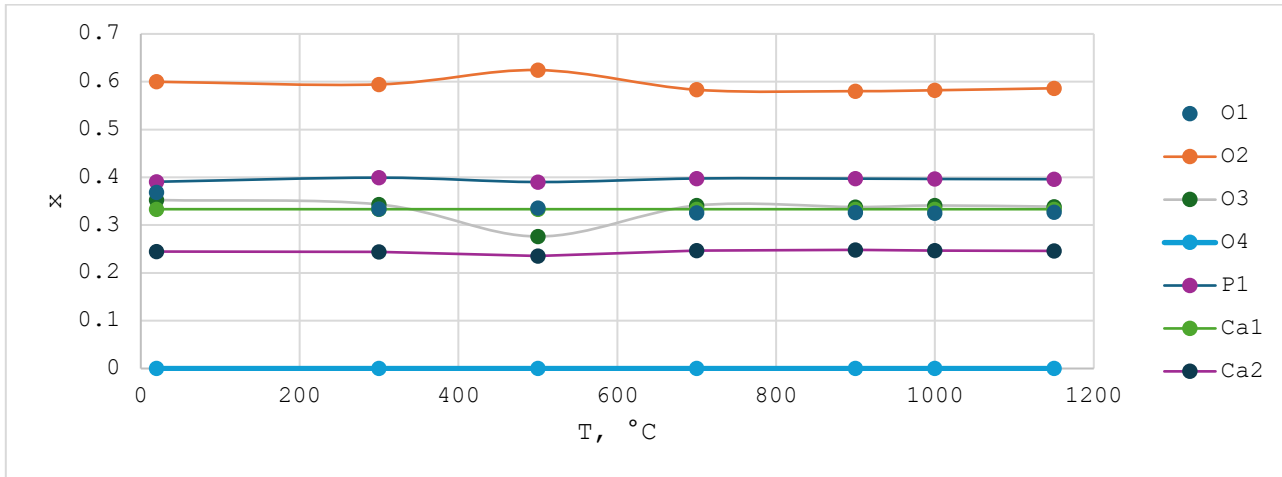


Рис. 2.6. Параметр x розміщення атомів у гратці

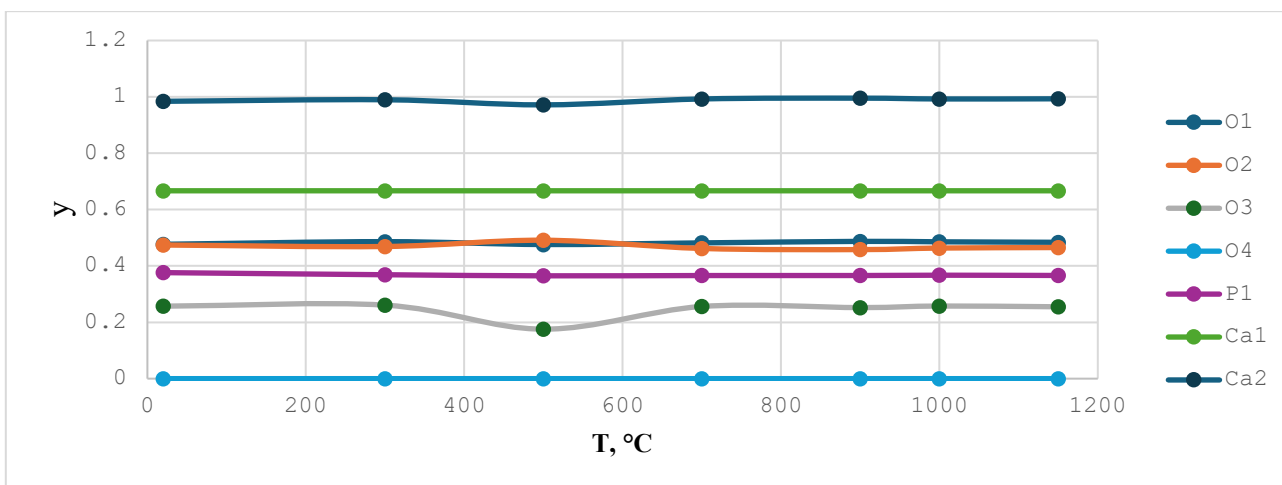


Рис. 2.7. Параметр y розміщення атомів у гратці

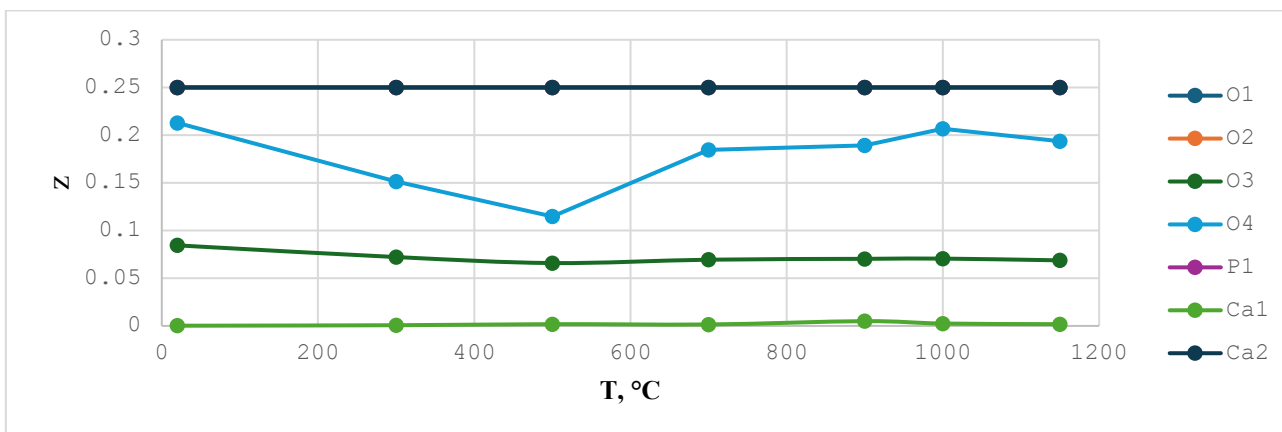


Рис. 2.8. Параметр z розміщення атомів у гратці

Як можна побачити з рисунків 2.6 – 2.8, коливання параметрів координат атомів у комірці починається з 300°C, особливо атому ОЗ. Окремо, у тому ж самому проміжку, атом Н1 також зазнає різку зміну координати z у комірці. Це добре корелюється з видаленням з комірки води, відповідно до теоретичного припущення. Параметр *c* при цьому, зазнає невелике падіння, що також відповідає виділенню міжрешіткової води.

При подальшому нагріванні іони гідрофосфату  $\text{HPO}_4^{2-}$  розкладаються у іони пірофосфату  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  та молекули води. Іони пірофосфату мають більший радіус, ніж іони гідрофосфату, тому спостерігається збільшення параметру решітки *a* до межі у 540 °C. Наступне різке падіння параметру *a* решітки пояснюється розлаганням іонів пірофосфату  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  у іони  $\text{PO}_4^{3-}$ , що супроводжується захопленням гідроксильних груп та видаленням води, що добре співпадає з теоретичними даними[23] та відповідає кальцій-дефіцитному гідроксіапатиту.

Подальший рост параметрів ґратки є також прогнозованим у області 800-1000 °C, що пояснюється невеликим розкладом (не більше 10-15 ваг. %) нестехіометричного гідроксіапатиту на β-трикальцій фосфат (β-ТКФ) та видаленням груп  $\text{CO}_2^-$ , що могли зайти у решітку ГА з атмосфери. При цьому, іони  $\text{CO}_3^{2-}$  не повністю виділяються з кальцій-дефіцитного ГА, що декілька завищує параметри решітки.

Подальше падіння може бути ознакою нестехіометрії зразку ГА, та різке падіння параметрів *a* та *c* також можна скорелювати з появою деякої нової додаткової фази. Через якість дифрактограм, питання аналізу додаткових фаз, особливо для зразків 700 та 900 °C не є можливим.

Уточнення параметрів кристалічної структури за допомогою методу Рітвельда дозволяє також визначити розміри областей когерентного розсіювання

$D$  (ОКР) і мікронапруги  $E$  у зразках [14]. Графіки залежності цих параметрів від температури зображені відповідно на рисунках 2.9 та 2.10.

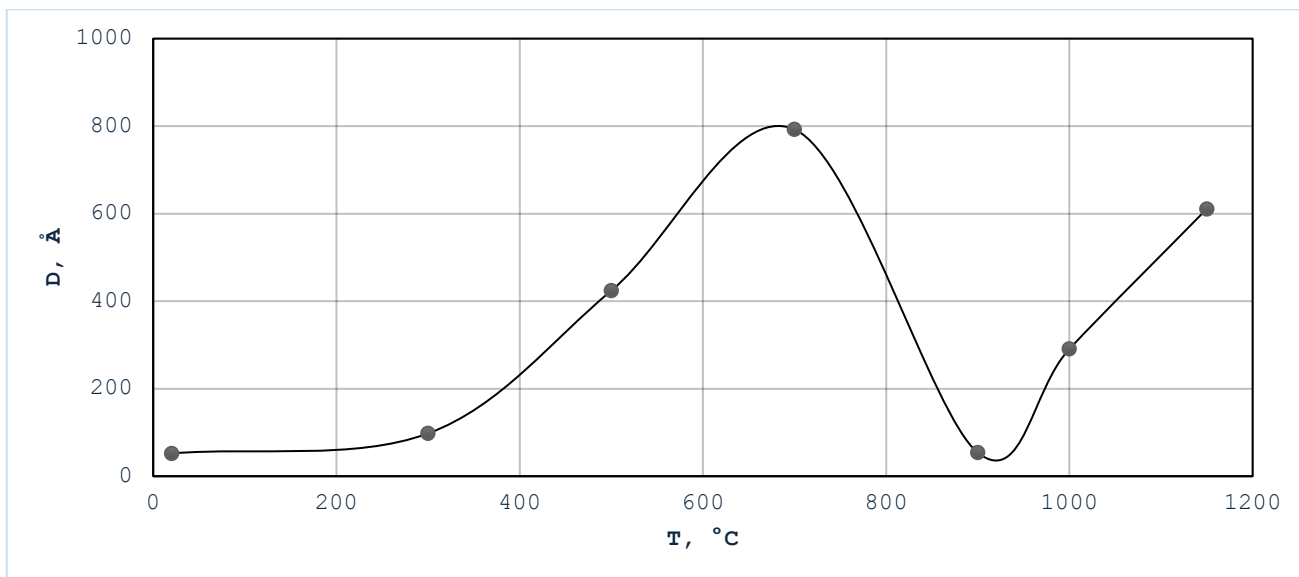


Рис. 2.9. Залежність розміру областей когерентного розсіювання(ОКР) від температури.

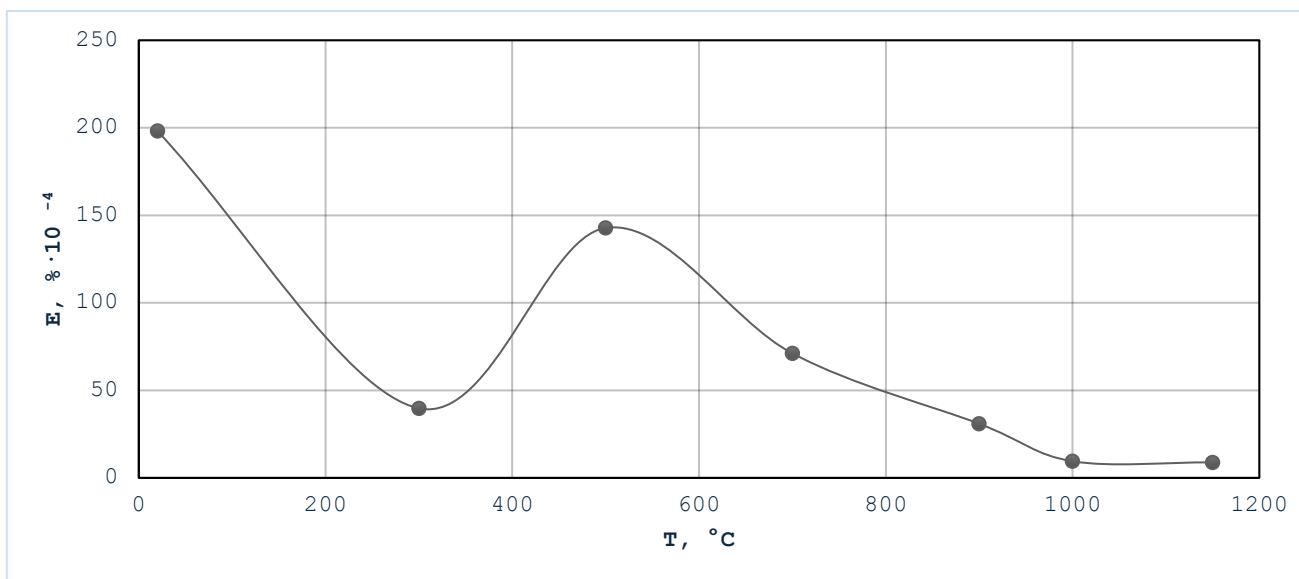


Рис. 2.10. Залежність мікронапруги у зразках від температури.

Форма та вигляд залежностей ОКР та мікронапруг від температури можна пояснити аналогічними до наданих вище міркуваннями. Падіння розміру зерна (ОКР) в області з 800 °C може бути індикатором створення додаткової фази  $\beta$ -

ТКФ, у той час як стрибок мікронапруги в області 300 °С також може бути індикатором виділення міжрешітчастої води.

## ВИСНОВКИ

1. У роботі було показано, що використання методу Рітвельда для зразків з різною температурою відпалу дозволяє в єдиному комплексі отримати параметри кристалічної структури – параметри ґратки, ОКР, значення мікронапруги, координати атомів в елементарній комірці.
2. У результаті роботи було показано, що у зразках виникла поява нестехіометричного ГА, що призвело до створення потенціальної додаткової фази  $\beta$ -ТКФ, що добре пояснює поведінку параметрів мікроструктури при високих температурах.
3. Було встановлено, що використана модель ГА добре описує характерну дифракційну картину отриманих зразків, та параметри моделі є підходящими для проведення обробки за Методом Рітвельда для уточнення параметрів мікроструктури
4. Спостереження зміни параметрів решітки **a** та **c** у області низьких температур відпалу явно показало двоступеневий процес видалення води як зі зразку, так і міжрешітчастої води з комірки, що супроводжувалось відповідними змінними параметрів.
5. Остаточо, було показано, що метод Рітвельда є ефективним процесом для визначення параметрів мікроструктури кальцій-фосфатних біоматеріалів на прикладі гідроксиапатиту.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Lijun Wang, George H. Nancollas, Chem Rev, Calcium Orthophosphates: Crystallization and Dissolution, (2008)
2. З. З. Зиман, Кальцій-фосфатні біоматеріали. Укр. (2018) 51-52
3. Rietveld H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures / H. M. Rietveld // Journal of Applied Crystallography 2. –1969. – pp. 65-71.
4. Jeffrey R. Deschamps, Judith L. Flippen-Anderson, in Encyclopedia of Physical Science and Technology (Third Edition), II.B.4 Rietveld Analysis, (2002)
5. John W. Anthony, Richard A. Bideaux, Kenneth W. Bladh, and Monte C. Nichols Handbook of Mineralogy
6. Hydroxyapatite: Hexagonal or Monoclinic? Guobin Ma† and Xiang Yang Liu\*,†
7. Robinson R. A. An electron-microscopic study of the crystalline inorganic component of bone and its relationship to the organic matrix / R. A. Robinson // J. Bone Joint Surg. Am. - 1952. - Vol. 34. - P. 389.
8. Racquel Z. LeGeros, Gilbert Bonel, Renee Legros, Types of "H<sub>2</sub>O" in Human Enamel and in Precipitated Apatites, Calcif. Tiss. Res., (1978) 26, 111-118.
9. Рохмістров Дмитро Володимирович. Структурні зміни в зразках гідроксилапатиту з різним вмістом домішок при відпалі в інтервалі температур 20-1200С : Дис. канд. наук: (2009), 68-89
10. A. J. Ruys, C. C. Sorrell, A. Brandwood, B. K. Milthorpe, J. Mater. Sci. Lett. Hydroxyapatite sintering characteristics: correlation with powder morphology by high-resolution microscopy, (1995). - Vol. 14. - P. 744-747.
11. Jarcho M. Hydroxylapatite synthesis and characterization in dense polycrystalline form [текст] / M. Jarcho, C. H. Bolen, M. B. Thomas, J. Bobick, J. F. Kay, R. H. Doremus // J. Mater. Sci. - 1976. - Vol. 11. - P. 2027- 2035.

12. G. V. Fetisov, Synchrotron radiation. Methods of research on the structure of substances, (2007), 672.
13. Juan Rodriguez-Carvajal, Structural Analysis from Powder Diffraction Data. The Rietveld Method, (1997) Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS), CEA/Saclay 91191 Gif sur Yvette Cedex, France
14. Juan Rodríguez-Carvajal. AN INTRODUCTION TO THE PROGRAM «FullProf Suite» / Rodríguez-Carvajal Juan. – Saclay: Laboratoire Léon Brillouin (CEA CNRS), (2001), 139
15. McCusker L. B. Rietveld refinement guidelines [Электронный ресурс] / L. B. McCusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, D. Louer, P. Scardi // Journal of Applied Crystallography. – 1999. – Т. 32. – С. 36-50. – Режим доступа: <http://journals.iucr.org/j/issues/1999/01/00/gl0561/index.html> (дата звернения 26.01.2017) – Назва з екрана.
16. Lmfit docs. URL: [https://lmfit.github.io/lmfitpy/builtin\\_models.html#peak-like-models.](https://lmfit.github.io/lmfitpy/builtin_models.html#peak-like-models)
17. Matthew R Linford, The Gaussian-Lorentzian Sum, Product, and Convolution (Voigt) Functions Used in Peak Fitting XPS Narrow Scans, and an Introduction to the Impulse Function (2014)
18. R. J. Hill, L. M. D. Cranswick, Commission on Powder Diffraction (CPD) of the International Union of Crystallography, Rietveld Refinement Round Robin. II. Analysis of Monoclinic ZrO<sub>2</sub>, (1994)
19. I. C. Madsen, R. J. Hill, Collection and analysis of powder diffraction data with near-constant counting statistics, J. Appl. Cryst. (1994), 385-392
20. P. Fernandes, K. Shankland, W. I. F. David, A. J. Markvardsen, A. J. Florence, N. Shankland and C. K. Leech, A differential thermal expansion approach to crystal structure determination from powder diffraction data, J. Appl. Cryst. (2008), 1089-1094

21. G. T. Cook, E. M. Scott, E. M. Wright, Robert Anderson, The statistics of low-level counting using the new generation of packard liquid scintillation counters radiocarbon, vol. 34, no. 3, (1992), 360-365
22. SRM 660a, "Lanthanum Hexaboride Powder Line Position and Line Shape Standard for Powder Diffraction", National Institute of Standards and Technology; U.S. Department of Commerce: Gaithersburg, MD, (2000)
23. Berry E. E. The structure and composition of some calcium-deficient apatites / E. E. Berry // J. Inorg. Nucl. Chem. – (1967). - Vol. 29. - P. 317-327.
24. Apfelbaum F. An FTIR study of carbonate in synthetic apatites / F. Apfelbaum, H. Diab, I. Mayer, J. D. B. Featherstone // J. Inorg. Biochem. – (1992). - Vol. 45. - P. 277-282.