

一种用加权高斯-柯西组合函数拟合对称 衍射线形测定晶粒大小的方法

刘 韵 吉 郭 常 霖

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

1984年7月4日收到

提 要

本文提出了一种用加权的高斯-柯西组合函数来拟合衍射线形,并借助傅里叶变换方法不需假定物理宽化函数 $f(x)$ 的线形而直接得到 $f(x)$ 积分宽度以测定晶粒大小的方法。这种方法比常用的近似函数方法精确又快速简便,且避免了由于假定物理宽化函数 $f(x)$ 的线形而带有的人为性和任意性。

一、引 言

晶粒大小对多晶材料的许多性质有很大的影响,因而是多晶材料的一个重要的表征参数。晶粒大小的X射线衍射线宽测定方法可分为两大类。一是近似函数法^[1,2],即用某些函数对实测衍射线形 $h(x)$ 、仪器几何宽化函数 $g(x)$ 进行拟合,并对不能实验测定的试样物理宽化函数 $f(x)$ 进行判定或假定,从 $f(x)$ 的积分宽度求晶粒大小。这一方法比较简便,但目前所采用的拟合函数都为简单的函数形式,如单纯的高斯函数或柯西函数等,结果不可能精确,且 $f(x)$ 多用人假定的形式,使结果带有人为的任意性。另一类方法是傅里叶变换方法^[3,4],晶粒大小可从傅里叶变换系数频率为零处的斜率决定。从理论上讲,傅里叶变换方法是非常严格的。但实际计算工作量很大,且傅里叶变换系数对衍射线背景的选择及计数涨落等的误差比较敏感,在该系数频率接近零处的任何一点偏差都会对晶粒大小的结果带来较大的误差。

本文提出一种用加权高斯-柯西组合函数来拟合衍射线形,并借助傅里叶变换方法不需假定 $f(x)$ 线形而直接得到 $f(x)$ 积分宽度以测定晶粒大小的方法。这种方法计算快速简便,线形拟合精度高,可以得到晶粒大小比较精确的结果。

二、方 法 原 理

实际测量到的衍射线形 $h(x)$ 为物理宽化线形(真实衍射线形) $f(x)$ 和仪器几何宽化函数(无物理宽化的标准试样衍射线形) $g(x)$ 的卷积

$$h(x) = \int_{-\infty}^{\infty} g(y)f(x-y)dy. \quad (1)$$

令 B, β, b_0 分别为 $h(x), f(x), g(x)$ 的积分宽度, 则

$$B = \frac{\beta b_0}{\int_{-\infty}^{\infty} g(x)f(x)dx}. \quad (2)$$

从上式可知, 当 $h(x), g(x), f(x)$ 三者线形均为纯高斯函数分布时, $\beta = \sqrt{B^2 - b_0^2}$; 三者均为纯柯西函数时, $\beta = B - b_0$.

两种情况下的 $\beta/B - b_0/B$ 关系如图 1 所示, 可见差别很大. 因此, 在近似函数法中选择正确代表各函数线形的函数对实验结果的精度起决定性的作用.

衍射线的线形与衍射仪光阑系统的几何参数和试样的晶粒大小、择优取向等因素有关. 在实验条件不变的情况下, 晶粒大的样品的衍射线比较尖锐, 晶粒小的样品衍射线比较平坦. 一般情况下, 衍射线形的峰顶部分与高斯分布相近, 而峰尾部分接近按柯西函数形式下降. 由此可见, 若用单纯的高斯或柯西函数拟合各种线形的衍射线不可能很精确. 因此, 我们选用一个加权的高斯-柯西组合函数

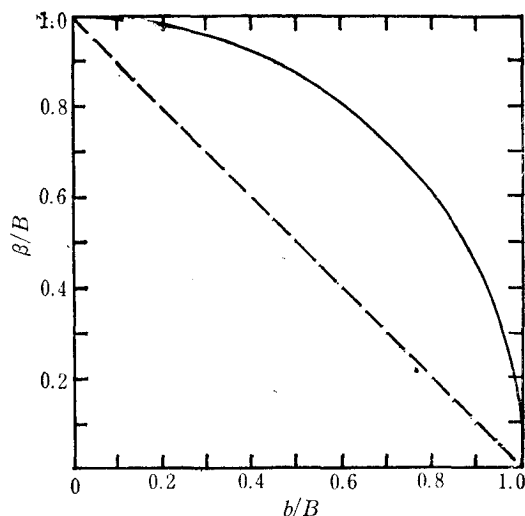


图 1 近似函数法中实测衍射线形 $h(x)$, 仪器宽化线形 $g(x)$ 和真实物理宽化线形 $f(x)$ 均为高斯分布或柯西分布时三者积分宽度 B, b_0 和 β 间的关系

$$I(x) = I_0 \left[w e^{-a^2(x-x_0)^2} + \frac{1-w}{1+b^2(x-x_0)^2} \right] \quad (3)$$

表示衍射线的线形, 通过各种参数的调节可以最好地代表实验测得的实际衍射线. 从数学上说, 该函数比单纯的高斯或柯西函数多了两个参数 w 和 b (或 a), 有利于在各种线形下调节参数获得满意的拟合结果. 从线形上说, 峰顶和峰尾部分可分别用高斯或柯西函数部分为主体来表示, 使拟合函数能够最好地表示实测衍射线. (3) 式中, I_0 为衍射线的峰值强度, x_0 为峰值位置, w 为高斯函数所占的权重, $(1-w)$ 为柯西函数所占的权重, a, b 分别为与高斯函数、柯西函数的积分宽度有关的参量. (3) 式包含了衍射线形为高斯函数 ($w=1$) 或柯西函数 ($w=0$) 两种极限情形.

X 射线管发出的主要特征谱线 K_α 中都包含波长差极小的 K_{α_1} 和 K_{α_2} 两条几乎相叠的谱线. 因此, 实际的任一衍射线总包含了两条相叠或相距很近的衍射线. 要计算晶粒大小必须得到单一波长下的衍射线积分宽度, 故首先应分离 K_{α_1} 和 K_{α_2} 双线. 因两线相距极近, 两者线形相同

$$I_{\alpha_2}(x) = A I_{\alpha_1}(x - \delta). \quad (4)$$

其中 A 为 K_{α_2} 和 K_{α_1} 两谱线的强度比, 可从有关文献^[5]查出, 如对 $\text{Cu } K_\alpha$, $A = 0.497$. δ 为 K_{α_1} 和 K_{α_2} 两衍射线衍射角 2θ 之差, 随该衍射线的衍射角及所用 K_α 谱线波长而定.

$$\delta = 2 \tan \theta \cdot \Delta \lambda_\alpha / \lambda_\alpha \quad (5)$$

亦为已知量. 因此, 总的 K_α 衍射线线形为

$$I_\alpha(x) = I_{\alpha_1}(x) + AI_{\alpha_1}(x - \delta). \quad (6)$$

从 (3) 和 (6) 式可知

$$I_\alpha(x) = I_0 \left[w e^{-a^2(x-x_0)^2} + \frac{1-w}{1+b^2(x-x_0)^2} \right] + AI_0 \left[w e^{-a^2(x-x_0-\delta)^2} + \frac{1-w}{1+b^2(x-x_0-\delta)^2} \right]. \quad (7)$$

利用 (7) 式对实验测得的实际 K_α 衍射线线形各点数据进行拟合, 可确定式中的各个待定参数: I_0, x_0, a, b, w , 从而得到单一波长时的衍射线线形的近似函数.

(1) 式中的 $h(x)$ 和 $g(x)$ 可用实验方法测定, 但 $f(x)$ 不能由实验直接测定. 从 (1) 式知, $f(x)$ 的宽度不仅与 $h(x)$ 和 $g(x)$ 的宽度有关, 而且与 $h(x)$ 和 $g(x)$ 的整个分布有关. 由于 $f(x)$ 在卷积号内, 无法直接解出具体的函数形式. 我们可以借助傅里叶变换求出 $f(x)$ 的积分宽度.

根据卷积定理, 从 (1) 式有

$$H(\omega) = G(\omega)F(\omega). \quad (8)$$

其中 $H(\omega), G(\omega), F(\omega)$ 分别为 $h(x), g(x), f(x)$ 的傅里叶系数. 由傅里叶系数的定义可知

$$F(0) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx = S_f. \quad (9)$$

S_f 为 $f(x)$ 与衍射角横坐标围成的面积, 即真实衍射线的积分强度. 由于拟合函数是对称函数, 故 K_{α_1} 单一峰的真实衍射线形峰值位置与实测 K_{α_1} 峰值位置 x_0 相同, 真实衍射线形峰值强度

$$f(x_0) = \frac{1}{2\pi} \int F(\omega) d\omega. \quad (10)$$

据衍射线积分宽度定义可知

$$\beta \equiv S_f / f(x_0). \quad (11)$$

综上所述, 只要实测衍射线形已知, 则可从线形解析表达式的傅里叶系数 $H(\omega), G(\omega)$ 从 (8) 式求得 $F(\omega)$, 并从 (9), (10), (11) 式得到真实衍射线形 $f(x)$ 的积分宽度 β , 代入 Scherrer 公式求出晶粒大小 D

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}. \quad (12)$$

式中 k 随晶粒形状和晶面密勒指数而变^[6], 可根据所选的衍射线及试样情况选定.

由于我们采用加权高斯-柯西组合函数拟合 $h(x)$ 和 $g(x)$, 对应于 (3) 式的傅里叶系数形式为

$$H(\omega) = I_{0h} \left[\frac{w_h \sqrt{\pi}}{a_h} e^{-\left(\frac{\omega}{2a_h}\right)^2} + \frac{(1-w_h)\pi}{b_h} e^{-\frac{|\omega|}{b_h}} \right],$$

$$G(\omega) = I_{0g} \left[\frac{w_g \sqrt{\pi}}{a_g} e^{-\left(\frac{\omega}{2a_g}\right)^2} + \frac{(1-w_g)\pi}{b_g} e^{-\frac{|\omega|}{b_g}} \right]. \quad (13)$$

式中脚标带 h 和 g 的参数分别为用 (7) 式拟合实际测量到的试样衍射线形 $h(x)$ 和无物理宽化的标准试样衍射线形 $g(x)$ 时得到的待定参数值结果。

三、误差分析

真实线形积分宽度 β 的相对误差由 $f(x)$ 线形下面积 (积分强度) S_f 的误差和峰值强度 $f(x_0)$ 的误差决定

$$\frac{\Delta\beta}{\beta} = \frac{\Delta F(0)}{F(0)} - \frac{\Delta f(x_0)}{f(x_0)} \leq \left| \frac{\Delta F(0)}{F(0)} \right| + \left| \frac{\Delta f(x_0)}{f(x_0)} \right|. \quad (14)$$

由 (8) 式可知

$$\Delta F(\omega) = \Delta \left[\frac{H(\omega)}{G(\omega)} \right] = F(\omega) \left[\frac{\Delta H(\omega)}{H(\omega)} - \frac{\Delta G(\omega)}{G(\omega)} \right]. \quad (15)$$

所以

$$\left| \frac{\Delta F(0)}{F(0)} \right| \leq \left| \frac{\Delta H(0)}{H(0)} \right| + \left| \frac{\Delta G(0)}{G(0)} \right|. \quad (16)$$

而

$$\left| \frac{\Delta H(0)}{H(0)} \right| = \left| \frac{\int \Delta h(x) dx}{\int h(x) dx} \right| = \frac{|\Delta S_h|}{S_h}. \quad (17)$$

同理

$$\left| \frac{\Delta G(0)}{G(0)} \right| = \frac{|\Delta S_g|}{S_g}. \quad (18)$$

其中 S_h, S_g 分别为 $h(x), g(x)$ 线形下的面积。 $\Delta S_h, \Delta S_g$ 分别为 $h(x), g(x)$ 的实际线形与拟合线形面积之差。另外

$$\Delta f(x_0) = \frac{1}{2\pi} \int \Delta F(\omega) d\omega = \frac{1}{2\pi} \int F(\omega) \left[\frac{\Delta H(\omega)}{H(\omega)} - \frac{\Delta G(\omega)}{G(\omega)} \right] d\omega. \quad (19)$$

对通常的 X 射线衍射线形, 上式平方后有

$$[\Delta f(x_0)]^2 \leq \left[\int F(\omega) d\omega \right]^2 \cdot \left[\int \left| \frac{\Delta H(\omega)}{H(\omega)} \right| d\omega + \int \left| \frac{\Delta G(\omega)}{G(\omega)} \right| d\omega \right]^2. \quad (20)$$

(10) 式代入

$$\left[\frac{\Delta f(x_0)}{f(x_0)} \right]^2 \leq \left[\int \left| \frac{\Delta H(\omega)}{H(\omega)} \right| d\omega + \int \left| \frac{\Delta G(\omega)}{G(\omega)} \right| d\omega \right]^2. \quad (21)$$

由傅里叶系数定义有

$$\begin{aligned} \int \left| \frac{\Delta H(\omega)}{H(\omega)} \right| d\omega &= \int \frac{\left| \int \Delta h(x) e^{i\omega x} dx \right|}{H(\omega)} d\omega \leq \int \frac{|\Delta h(x)| |e^{i\omega x}| dx}{H(\omega)} d\omega \\ &= \frac{\int |\Delta h(x)| dx}{H(\omega)} d\omega. \end{aligned} \quad (22)$$

同理有

$$\int \left| \frac{\Delta G(\omega)}{G(\omega)} \right| d\omega \leq \int \frac{|\Delta g(x)| dx}{G(\omega)} d\omega. \quad (23)$$

式中 $\Delta h(x)$, $\Delta g(x)$ 分别为线形 $h(x)$, $g(x)$ 在各点上实验测量值和理论计算值之差. $\Delta h(x)$, $\Delta g(x)$ 的分布与 $h(x)$, $g(x)$ 属同一区间, 且为波动形式的函数. 可以认为 $\Delta h(x)$, $\Delta g(x)$ 是由一段频率的余弦振动叠加而成. 这样积分就限在一个频段中进行, (22), (23) 式可写成

$$\begin{aligned} \int \left| \frac{\Delta H(\omega)}{H(\omega)} \right| d\omega &\leq \int_{-\omega_1}^{\omega_1} \frac{1}{H(\omega)} d\omega \cdot \int |\Delta h(x)| dx \equiv E_h \int |\Delta h(x)| dx, \\ \int \left| \frac{\Delta G(\omega)}{G(\omega)} \right| d\omega &\leq \int_{-\omega_2}^{\omega_2} \frac{1}{G(\omega)} d\omega \cdot \int |\Delta g(x)| dx \equiv E_g \int |\Delta g(x)| dx. \end{aligned} \quad (24)$$

定义 E_h , E_g 中大的一个为 $E \equiv \max \{E_h, E_g\}$, 则 (21) 式可写成

$$\left[\frac{\Delta f(x_0)}{f(x_0)} \right]^2 \leq E^2 \left[\int |\Delta h(x)| dx + \int |\Delta g(x)| dx \right]^2. \quad (25)$$

定义 S_h^{-1} , S_g^{-1} 中大的一个为 $S^{-1} \equiv \max \{S_h^{-1}, S_g^{-1}\}$, 并利用积分不等式关系:

$$\left| \int U(x) dx \right| \leq \int |U(x)| dx,$$

则 (14) 式可写成

$$\frac{\Delta \beta}{\beta} \leq (S^{-1} + E) \left[\int |\Delta h(x)| dx + \int |\Delta g(x)| dx \right]. \quad (26)$$

式中的参量 S 和 E 都是与实测衍射线及仪器宽化函数的傅里叶系数有关的量, 与所选的线形函数无关. 为了计算方便, 将 (26) 式中的绝对值符号写成平方, 并定义

$$R_h^2 \equiv \frac{\int [\Delta h(x)]^2 dx}{\int h^2(x) dx}, \quad R_g^2 \equiv \frac{\int [\Delta g(x)]^2 dx}{\int g^2(x) dx}. \quad (27)$$

式中 $\int h^2(x) dx$, $\int g^2(x) dx$ 与 E , S 一样也是与所取的线形拟合函数无关的量, 都可归到 (26) 式的 $(S^{-1} + E)$ 因子中去而令为 P , 因此

$$\frac{\Delta \beta}{\beta} \leq P \cdot (R_h + R_g). \quad (28)$$

(27) 式定义中分子的积分是 $h(x)$, $g(x)$ 的实际线形与模拟线形各点函数之差的平方值之和, 反映了线形拟合的误差. 因此定义 R_h , R_g 分别为 $h(x)$, $g(x)$ 线形拟合的评价函数. 由 (28) 式可知, 真实线形积分宽度或晶粒大小测定值的相对误差取决于试样衍射线和仪器宽化因子拟合程度的评价函数 R_h , R_g . 当评价函数达到极小时, 即线形拟合程度最好时, $\Delta \beta / \beta$ 或晶粒大小测定值误差最小. 由于加权高斯-柯西组合函数拟合衍射线形比单一的高斯或柯西函数要好, 故可获得更准确的晶粒大小测定结果.

四、实验方法

晶粒细化引起衍射线的物理宽化是对称分布的. 然而实际的衍射线形由于吸收等试样上或仪器上的原因常会出现不对称的现象. 尤其是吸收系数很低的试样因X射线的穿透效应将使衍射线的低角部分的强度明显增大而呈不对称状. 为了尽量避免实际线形的不对称畸变造成分析上的困难和误差增大, 应从实验上做到实际线形基本是对称的. 除了吸收系数十分大的试样外, 应采用薄试样法以消除低吸收引起的线形不对称. 在以高指数晶面为表面的单晶硅片上涂上一薄层待测多晶试样, 其衍射线形将是对称的, 这时(13)式将能较好地拟合实测衍射线.

用阶梯扫描法或逐点测定法仔细收集实际试样衍射线形 $h(x)$ 和标准试样(无宽化)的同一衍射角的衍射线形 $g(x)$ 的各点强度数据. 如无同一化合物的标准试样, 亦可采用 Si, Ag, W, SiO_2 , Al_2O_3 , ZnO 等多晶标样, 所选衍射线应与试样衍射线的衍射角接近, 一般要求 θ 角差不超过 3 度.

评价函数(27)式实际上是

$$R = \left[\sum_{i=1}^n (I_{o,i} - I_{c,i})^2 / \sum_{i=1}^n I_{o,i}^2 \right]^{1/2}. \quad (29)$$

式中 I_o , I_c 分别为强度的观察值与计算值, 求和是对该衍射线全部 n 个测量点进行的. 由于一般晶粒小的衍射线较宽, 强度的角因子对线形已有一定的影响, 故应对所有测量强度进行角因子 $(1 + \cos^2 2\theta) / \sin^2 \theta \cos \theta$ 校正.

用(7)式对试样及标样实测衍射线形 $h(x)$, $g(x)$ 进行拟合. 以(29)式评价函数作为拟合精度的判据. 用“改进的牛顿叠代法”求出 R_h , R_g 最小时的(7)式中各个待定参数. 代入(13)式可求得 $h(x)$, $g(x)$ 的傅里叶系数 $H(\omega)$, $G(\omega)$. 从(8), (9)式求得 S_f . 用变步长辛普生积分法求出(10)式的积分得到峰值强度 $f(x_0)$. 然后, 从(11)式求得 $f(x)$ 的积分宽度 β , 并由(12)式求得晶粒大小 D . 可见分峰和线形拟合工作是合在一起一步完成的. 全部数据计算工作由小型计算机完成. 若每条衍射线测量点为 30 多点时, 在 Apple II 型计算机上按此程序求得一个试样晶粒大小结果的计算时间约为 5 分钟.

五、测定实例

以 CH33A 镍基合金中电离出的 γ' - $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Al}, \text{Nb})$ 相颗粒作为测定试样. 由特定的电解分离方法所得到的 γ' 相呈大小比较均匀的圆球形颗粒, 每个颗粒为一个晶粒, 无残余内应力及畸变. 不同工艺条件可得到颗粒大小不同的 γ' 相. 我们选取了三种不同粒度范围的 γ' 相试样以检验本文方法的适用性.

使用日本理学 RAX-10 型 12 千瓦旋转靶 X 射线衍射仪, Cu 靶, 狭缝光阑系统为 $1/2$ 度- $1/2$ 度-0.15 毫米, 石墨单色器, 阶梯扫描每步角度 0.01 度(对标样衍射线用 0.002 度).

选试样 γ' 相的(200)衍射线作测定, 其 $2\theta = 50.75$ 度. 用标准硅粉作标样, 其(220)衍射线的 $2\theta = 47.35$ 度. 该两线 θ 角相差 1.7 度. Si 标样及三个试样的实测衍射线形及

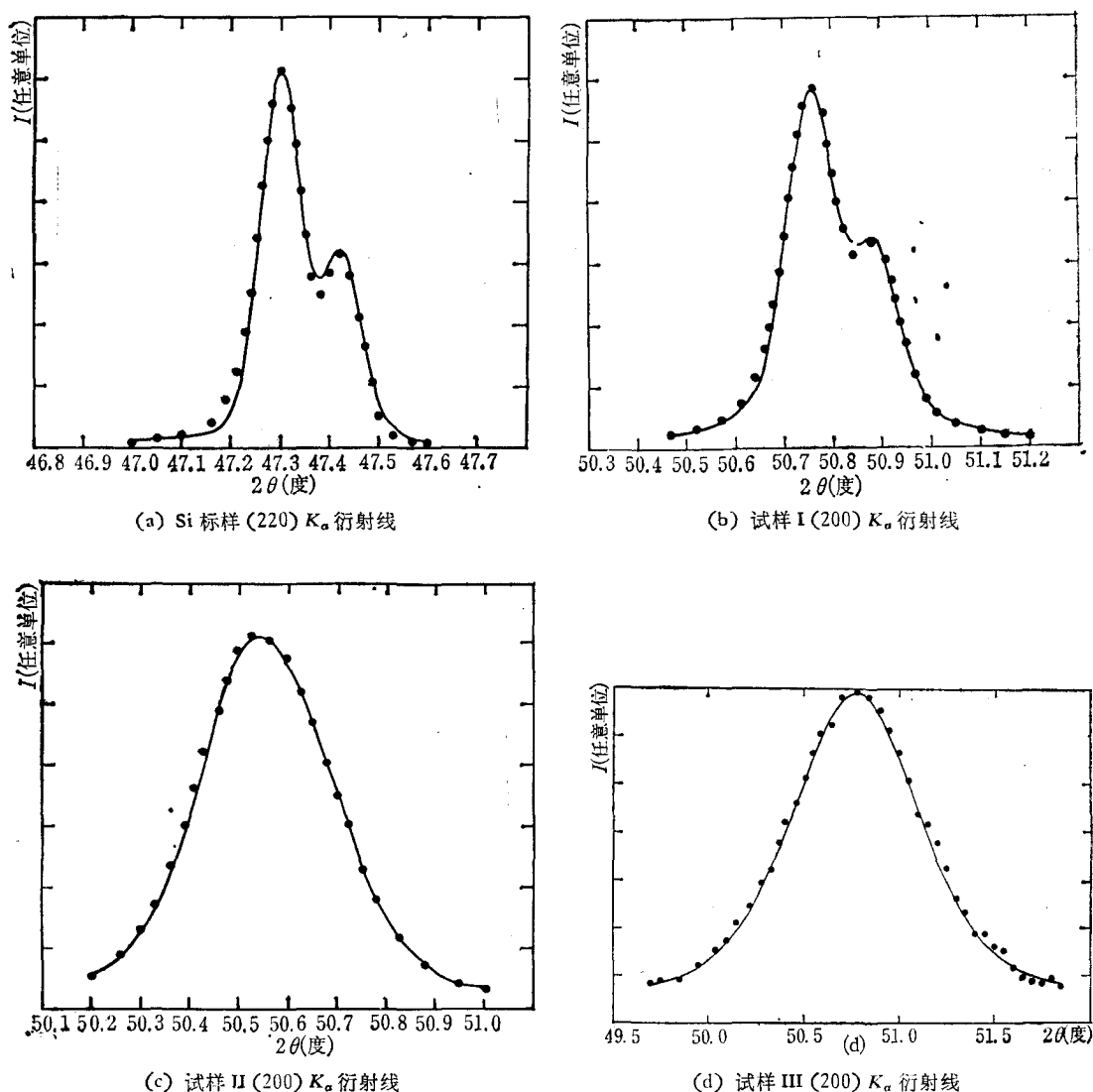


图 2 实测衍射线测量点(圆点)和加权高斯-柯西组合函数拟合线形(实线)的比较

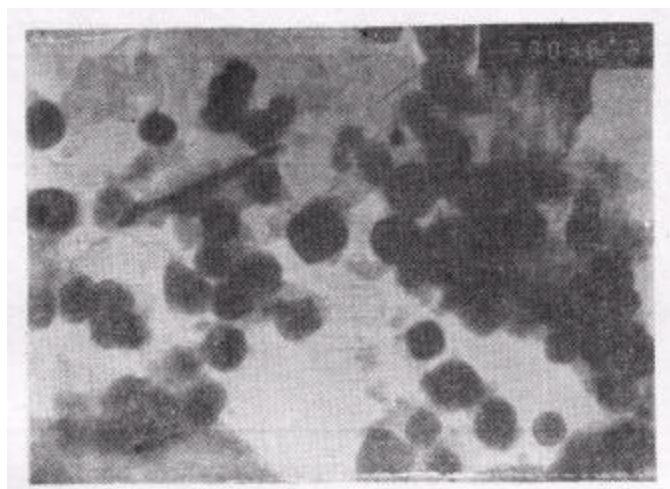
拟合的线形如图 2(a)至(d)所示。从每条线的阶梯扫描强度数据中选取不同角度的 30—60 个数据输入计算机进行计算。为了较快地进行拟合,必须事先给出(7)式各待定参数的初始估计值。其中 w 初值可取 0.5, I_0 和 x_0 可从实测衍射线的峰高和峰位给出初始估计值。 a, b 与实测衍射线的高斯函数部分、柯西函数部分的积分宽度 B_1, B_2 的关系为

$$a = 2\sqrt{\ln 2}/B_1, \quad b = 2/B_2. \quad (30)$$

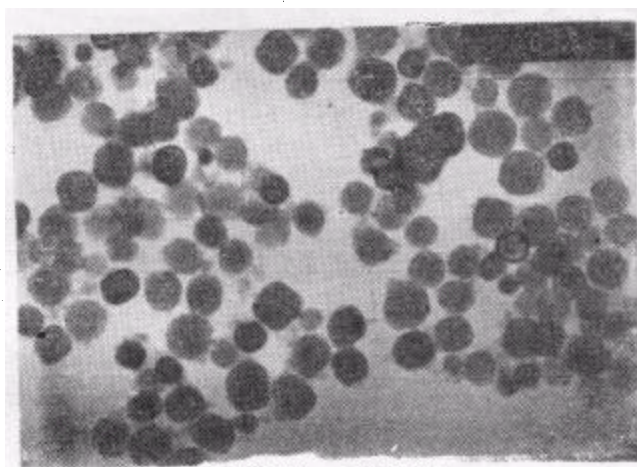
估计 a, b 初始值时上式的 B_1, B_2 均可用实测衍射线的半高宽代替。

将上述原始数据及初始估值输入计算机后计算所得到的各试样及标样衍射线的(7)式各待定参数及晶粒大小结果如表 1 所示。

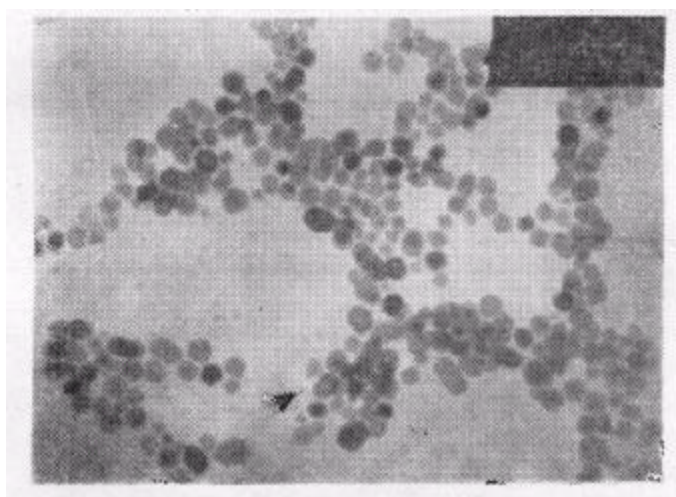
对每个试样拍摄了多张电子显微镜照片,按统计的办法测定了二百多个粒子的直径,



(a) 试样 I $\times 30,000$



(b) 试样 II $\times 100,000$



(c) 试样 III $\times 200,000$

图3 三个试样晶体小颗粒的电子显微镜照片

表 1 三个 γ' 相试样用加权高斯-柯西组合函数拟合线形的各参数值及结果

拟合值 参数	Si 标样	试样 I	试样 II	试样 III
I_0 (任意单位)	299.3	547.1	237.5	112.1
w	95.89%	65.99%	57.82%	45.58%
a (度 ⁻¹)	17.15	15.33	6.104	2.180
b (度 ⁻¹)	3.887	12.02	8.354	2.390
$F(0)$ (度)		2.281	1.962	3.071
$f(x_0)$		42.26	8.505	3.183
β (度)		0.0537	0.2307	0.9648
D (埃)		1954	455	108

表 2 本文方法与近似函数法及电子显微镜实测结果的比较

晶粒大小测定结果 D(埃)	试样 I	试样 II	试样 III
测定方法			
电子显微镜观察	1830	450	110
本文方法(加权高斯-柯西函数)	1954	455	108
近似函数法(柯西函数)	5796	560	130
近似函数法(高斯函数)	1531	370	114

并按均方根方法求出平均粒径。三个试样的测定结果列于表 2, 电子显微镜照片见图 3。

表 2 还列出了按通常的近似函数法^[1]并假定 $h(x)$, $g(x)$, $f(x)$ 均为高斯函数或柯西函数时对三个试样原始数据计算晶粒大小的结果。

从表 2 数据的比较可见, 本文的加权高斯-柯西组合函数拟合衍射线形测定晶粒大小的方法与电子显微镜直观测定方法的结果最为接近。

上海第五钢铁厂钢铁研究所俞文华同志提供了专门制备的各种颗粒大小的 CH33A 镍基合金电解分离 γ' 相球粒试样, 谨致深切谢意。

参 考 文 献

- [1] F. W. Jones, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **166A**(1938), 16.
- [2] Th. H. de Keijser, J. I. Langford, E. J. Mittemeijer and B. P. Vogels, *J. Appl. Cryst.*, **15** (1982), 308.
- [3] B. E. Warren, *X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts, (1969), p. 251.
- [4] H. P. Klug and L. E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, 2nd Edition, (1974), p. 619.
- [5] K. Lonsdale (Ed.), *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. III, The Kynoch Press, England, (1962), p. 71.
- [6] J. I. Langford and A. J. C. Wilson, *J. Appl. Cryst.*, **11**(1978), 102.

A METHOD OF DETERMINATION OF CRYSTALLITE SIZE FROM LINE PROFILES FITTED BY THE WEIGHTED GAUSS-CAUCHY COMBINATION FUNCTIONS

LIU YUN-JI GUO CHANG-LIN
(Shanghai Institute of Ceramics, Academia Sinica)

ABSTRACT

In this paper, a new method for determining the crystallite size from line profile analysis is presented. The diffraction line profiles are fitted by weighted Gauss-Cauchy combination functions. By using Fourier transform method, the integral width of pure physical broadening function $f(x)$ can be obtained directly without assumption about the profile $f(x)$. The method is more accurate, simple and convenient than the usually used methods of approximate functions, and the artificial and arbitrary nature of the assumption about function $f(x)$ are avoided.