

Voigt 函数法的误差分析

常 明 许守廉

天津大学机电分校, 天津 300380

1992 年 3 月 10 日收到

对 Voigt 函数法进行了系统的误差分析, 得到了误差的规律, 同时以公式和图象的形式对其进行了描述, 并指出 Voigt 函数法的可靠性区域。

PACC: 6110D; 6170; 4630C

一、简介 Voigt 函数法^[1]

X 射线衍射峰产生增宽现象, 既与仪器因素有关又与细晶和微观应变等因素有关, 前者称为仪器增宽, 其线形常用 $g(x)$ 表示, 用 b 表示其积分宽度, 后者称为物理增宽, 其线形常用 $f(x)$ 表示, 用 β 表示其积分宽度。对于待测样品的衍射峰线形常用 $h(x)$ 表示, 用 B 表示其积分宽度。三者函数之间有如下的卷积关系:

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

理论分析和实验结果都倾向于表明, 微观应变造成的增宽通常可以用高斯函数很好的近似, 以 $f_G(x)$ 表示。而颗粒度造成的增宽则更接近于柯西函数^[2], 以 $f_C(x)$ 表示。有卷积关系

$$f(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f_G(y)f_C(x-y)dy, \quad (2)$$

$f(x)$ 为 Langford 所提出的 Voigt 函数。由(2)式得积分宽度为

$$\beta = \beta_G \frac{\exp(-k^2)}{1 - \operatorname{erfc}(x)}. \quad (3)$$

其中

$$k = \beta_C / \pi^{\frac{1}{2}} \beta_G, \quad (4)$$

β_C 和 β_G 分别为物理宽化的柯西函数和高斯函数的积分宽度。它们与颗粒度 L 和微观应变 ϵ 的关系为

$$\beta_C = k'\lambda / L \cos \theta, \quad (5)$$

$$\beta_G = k''\epsilon \tan \theta. \quad (6)$$

当两个函数同为高斯形时有如下关系:

$$B^2 = b^2 + \beta^2. \quad (7)$$

当两个函数同为柯西形时有如下关系:

$$B = b + \beta. \quad (8)$$

所以在实际测量使用 Voigt 函数法求 e 和 L 的具体方法如下:

$$\begin{aligned} \text{由测得的} \quad & \begin{cases} 2\omega_B \text{ 和 } B \\ 2\omega_b \text{ 和 } b \end{cases} \rightarrow \begin{cases} 2\omega_B/B \\ 2\omega_b/b \end{cases} \rightarrow \begin{cases} k_B \\ k_b \end{cases} \rightarrow \begin{cases} B_G/B \\ b_G/b \end{cases} \\ & \rightarrow \begin{cases} B_G \text{ 和 } B_c \\ b_G \text{ 和 } b_c \end{cases} \rightarrow \begin{cases} \beta_G \\ \beta_c \end{cases} \rightarrow \begin{cases} e \\ L \end{cases} \end{aligned}$$

其中 2ω 为函数半高宽。

二、Voigt 函数法的误差分析

Voigt 函数法虽然属于近似函数法,但是它可以用单峰而且简单容易地求出 e 和 L 。这里关键是作者巧妙地采用了中间变量 k 。下面就这个 k 来分析这种方法的误差情况。为了更好地进行误差分析,采用了文献[1]中的一些较好的近似式。如(3)式的近似式为

$$\beta^2 = \beta\beta_c + \beta_G^2, \quad (9)$$

(注:这里的 β 是前面符号 B, b 的统称)

半高宽为

$$\text{Kc}\{\omega[\pi^{\frac{1}{2}}\omega/\beta_G + ik]\} = \frac{1}{2}\omega(ik) = \beta_G/2\beta \quad (10)$$

其近似式

$$(2\omega)^2 = (4\beta_G^2/\pi)(1+k^2) = [(2\omega_G)^2/\ln 2 + (2\omega_c)^2]. \quad (11)$$

将(4)式代入(9)式有

$$\beta_G/\beta = (\sqrt{\pi k^2 + 4} - \sqrt{\pi k})/2. \quad (12)$$

由(11)式得

$$(2\omega/\beta)^2 = (4/\pi)(\beta_G/\beta)^2(1+k) \quad (13)$$

将(12)式代入(13)式有

$$(2\omega/\beta)^2 = (\sqrt{\pi k^2 + 4} - \sqrt{\pi k})^2(1+k). \quad (14)$$

由(14)式可知, ω 和 β 的测量误差直接影响 k 的误差。

设

$$A = (2\omega/\beta), \quad (15)$$

由(14)式得

$$dA/A = (2k^2/(1+k^2) - 2\sqrt{\pi k}/\sqrt{\pi k^2 + 4})dk/k. \quad (16)$$

设用 δ 表示相对误差符号,即 $\delta A = dA/A$, $\delta k = dk/k$ 等。那么

$$\delta A/\delta k = 2k^2/(1+k^2) - 2\sqrt{\pi k}/\sqrt{\pi k^2 + 4}, \quad (17)$$

又由(15)式可得到

$$dA = (\partial A/\partial \omega)d\omega + (\partial A/\partial \beta)d\beta,$$

有 $\delta A = 2(\delta\omega - \delta\beta)$ 代入(17)式,有

$$(\delta\omega - \delta\beta)/\delta k = k^2/(1+k^2) - \sqrt{\pi k}/\sqrt{\pi k^2 + 4}. \quad (18)$$

(18)式表明测量的相对误差 $(\delta\omega - \delta\beta)$ 在不同 k 值下与 δk 的关系。为了直观, 可以作出图 1。又由 $k = \beta_c / \pi^{1/2} \beta_G$ 得

$$\delta k = \delta\beta_c - \delta\beta_G, \quad (19)$$

再从(19)式得

$$\partial\beta/\partial\beta_G = 2\beta_G/(2\beta - \beta_c),$$

$$\partial\beta/\partial\beta_c = \beta/(2\beta - \beta_c),$$

$$d\beta = (\partial\beta/\partial\beta_c)d\beta_c + (\partial\beta/\partial\beta_G)d\beta_G,$$

$$d\beta/\beta = (\beta_c/(2\beta - \beta_c))d\beta_c/\beta_c + (2\beta_G^2/\beta(2\beta - \beta_c)) \cdot d\beta_G/\beta_G. \quad (20)$$

再把(19)式代入(20)式有

$$\delta\beta_G = \delta\beta - ((1 - (\beta_G/\beta)^2)/(1 + (\beta_G/\beta)^2))\delta k. \quad (21)$$

图 1 不同 k 值的测量误差与 k 值误差关系

由(19)式得

$$\delta\beta_c = \delta k + \delta\beta_G. \quad (22)$$

以上是对待测峰及标样峰测量时使用 Voigt 函数法所产生的误差分析。

下面分析由此而产生的物理宽化峰中柯西成分与高斯成分的误差。由(8)式得

$$\delta\beta_c = (B_c/\beta_c)\delta B_c + (b_c/\beta_c)\delta b_c. \quad (23)$$

由(7)式得

$$\delta\beta_G = (B_G^2/\beta_G^2)\delta B_G + (b_G^2/\beta_G^2)\delta b_G. \quad (24)$$

由(5)式得

$$\delta\beta_c = -\delta L. \quad (25)$$

由(6)式得

$$\delta\beta_G = \delta e. \quad (26)$$

由上面推理可知误差分析步骤如下:

$$\begin{aligned} \text{由 } \left\{ \begin{array}{l} k_B, \delta\omega_B \text{ 和 } \delta_B \\ k_b, \delta\omega_b \text{ 和 } \delta_b \end{array} \right. &\xrightarrow{(18)\text{式}} \left\{ \begin{array}{l} \delta k_B, (21), (22)\text{式} \\ \delta k_b \end{array} \right. \xrightarrow{} \left\{ \begin{array}{l} \delta B_G, \delta B_c, (23), (24)\text{式} \\ \delta b_G, \delta b_c \end{array} \right. \xrightarrow{} \\ &\left\{ \begin{array}{l} \delta\beta_G, (25), (26)\text{式} \\ \delta\beta_c \end{array} \right. \xrightarrow{} \left\{ \begin{array}{l} \delta L \\ \delta e \end{array} \right. \end{aligned}$$

下面利用实际的柯西线形、高斯线形实例来说明测试标样或待测样品时所产生的误差的规律及大小。

三、实例分析

假设 $f_c(x) = 1/(1+x^2)$, $f_G(x) = \exp(-(1/6x)^2)$, 则有

$$\beta_c = \pi, 2\omega_c = 2, \beta_G = 6\sqrt{\pi}, 2\omega_G = 9.9913.$$

利用 Voigt 函数法进行反推则有

$k = 0.1667$, 查表得

$$2\omega/\beta = 0.8745; \beta_G/\beta = 0.8382 \rightarrow \beta = 12.6876; 2\omega = 11.0950.$$

上面 $\beta_G, 2\omega$ 即为由柯西函数 $f_c(x) = 1/(1+x^2)$ 与高斯函数 $f_G(x) = \exp(-(1/6x)^2)$ 卷积后得到的 Voigt 函数 $f(x)$ 的积分宽度与半高宽。

另外,还把 $f_c(x)$ 与 $f_G(x)$ 取 $x = 0, 1, 2 \cdots$ 无限大数值的离散值用计算机进行傅里叶变换。过程如下:

$$\begin{aligned} F[f_c(x)] &= F_c(N), F[f_G(x)] = F_G(N) \\ F(N) &= F_c(N) \cdot F_G(N), \end{aligned}$$

再进行反傅里叶变换

$$f(x) = F^{-1}[F(N)],$$

从而求出两函数的卷积函数即 Voigt 函数 $f(x)$ 。

由于提高了计算机位数以及取 x 趋近于很大的数,则 $f(x)$ 与前述理论值相差非常小。这样就可进一步地在函数 $f(x)$ 的背底进行分析。下面首先使 $f(x)$ 尾部遭截,即背底提高,再用计算机求其积分宽度与半高宽。当 $f(x)$ 最大值为 100 时背底提高 1 (即 $\delta\beta = 5\%$), 然后重新把最大值归为 100 时有如下结果:

$$\beta = 12.0003; 2\omega = 11.0110,$$

则

$$\delta\omega = -0.0076, \delta\beta = -0.0557.$$

按照前述方法使用 Voigt 函数法,

由 $2\omega/\beta = 0.9176$ 得 $k = 0.0520$; $\beta_G/\beta = 0.9462$, 所以 $\beta_G = 11.3547$, $\beta_c = 1.0465$ 。这样实际结果的相对误差为

$$\delta k = -1.0489, \delta\beta_G = 0.0655, \delta\beta_c = -1.0005.$$

下面是利用前述误差分析步骤进行分析: 把 $k = 0.0520$ 代入(18)式有

$$\begin{aligned} \delta k &= (\delta\omega - \delta\beta)(-23.0743), \text{再代入 } \delta\omega, \delta\beta \text{ 有 } \delta k = -1.1099, \text{代入(21)式得} \\ \delta\beta_G &= 0.0056, \delta\beta_c = -1.1043. \end{aligned}$$

从上面数据可清楚看出理论推算与实测数据不但数值基本相符,而且数据规律变化也一样,只是数据稍有偏差。这是由于误差分析采用的理论推导(9)和(11)式都是近似式。例如从文献[1]的图 1 中可看到近似式的 β/β_G 在相同的 k 值时要小于(3)式的 β/β_G 。即误差分析中的 β_G/β 要大于理论值,那么从(21)式而得出的 $\delta\beta_G$ 要小于理论的 $\delta\beta_G$ 值。而从实际得到的 $\delta\beta_G$ 可明显地看到这一点。

为了直观起见可作出 $\delta\beta_G, \delta\beta_c$ 与 k 值变化的关系曲线,这可采用(18)和(21)式来描述。由于从上例中可看出 $\delta\omega$ 要小于 $\delta\beta$ 将近一个数量级,这种现象当 k 增加时,即柯西分量越来越大时差别将更加明显。也就是说,随着 k 的增加,相同的 $\delta\beta$ 造成的 $\delta\omega$ 变化越来越小。例如分别把两组卷积函数背底截 1 后,再归 100 时的 $\delta\omega$ 与 $\delta\beta$ (利用计算机运行计算)。

$$1) 1/(1+10.5x)^2, \exp(-(1/13x)^2) k = 0.555, \delta\omega = 0.0095, \delta\beta = 0.0795.$$

$$2) 1/(1+(0.25x)^2), \exp(-(x)^2) k = 4, \delta\omega = 0.0096, \delta\beta = 0.098.$$

因此图 2 即是假设 $\delta\omega - \delta\beta \approx \delta\beta = -5\%$ 时的 $\delta\beta_G$ 与 $\delta\beta_c$ 随 k 值变化而变化的关系

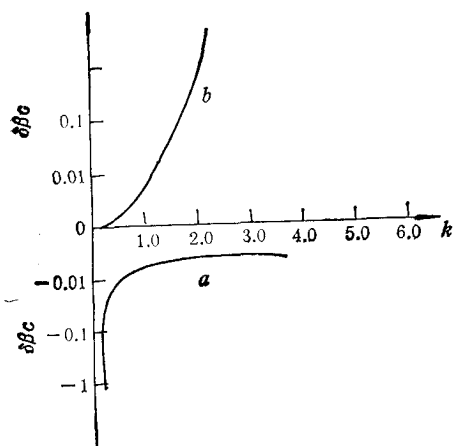


图 2 曲线 a 为 $\delta\beta_c-k$ 变化曲线; 曲线 b 为 $\delta\beta_0-k$ 变化曲线

曲线。

误差的来源一般情况下是由于衍射峰背底不好选取而造成的。如果由于背底截取有误差,那么半高宽同时也会出现误差,只是这种误差值小于积分值误差。也就是说一般情况下

$$|\delta\omega| - |\delta\beta| < 0.$$

但是在实际测量中,由于某些系统或偶然误差而造成 $|\delta\omega| - |\delta\beta| > 0$ 也是可能的。但本文为了方便起见则只对 $|\delta\omega| - |\delta\beta| < 0$, 即背底遭截进行论述。但是要注意,不同的 k 值时,即使 $\delta\beta$ 相同, $\delta\omega$ 也不相同;而且在实际测量中, k 值不同,造成的 $\delta\beta$ 也不同。

四、误差分析

1. 当曲线背底遭截时 ($\delta\beta < 0$)

1) 当 $k \rightarrow 0, \delta k \rightarrow -\infty, \delta\beta_0 \rightarrow \delta\beta, \delta\beta_c \rightarrow -\infty$ 。

2) 当 $k \rightarrow \infty, \delta k \rightarrow -\infty, \delta\beta_0 \rightarrow +\infty, \delta\beta_c \rightarrow \delta\beta$ 。

3) 随着 k 的增加、高斯成分积分宽度的相对误差增加,而柯西成分积分宽度相对误差减小。

4) 由计算(18)式不同值绘制图 1 可知,相同的 $\delta\omega - \delta\beta$ 情况下, δk 的极小值是在 $k = 0.54$ 时。当 k 为此值附近时 $\delta\beta_0$ 与 $\delta\beta_c$ 都不是很大,因此可以说这个范围是应用 Voigt 法最可靠区域。 $k = 0.54$ 是由近似式推出,理论值应该为 $\beta_c = \beta_0$ 。即 $k = 1/\pi^{1/2} = 0.564$ 。

2. 如果衍射峰背底选取偏低 ($\delta\beta > 0, \delta k > 0$), 那么结果与上述规律相反,即

$$\delta\beta_0 < 0, \delta\beta_c > 0.$$

以上分析只是表示测量一个峰的误差情况。对于我们来说重要的是最后求出颗粒度 L 与微观应变 e 的相对误差 δL 与 δe 。它们是由(23)与(24)式最后决定的。

很明显可以得出这样的结论:

1) 只要标样与待测样品有一个峰落在 k 值较小区域,那么最后结果将使颗粒度 L 不可信。

2) 只要两个试样有一个峰落在 k 值较大区域,那么最后结果将使微观应变 e 不可信。

3) 只有两个试样的两个峰都落在 $k = 0.56$ 附近时,那么最后的结果将都是可信的。

五、误差修正

通过上述说明可以知道,在实际测量中,标样与待测样品只要其中一个衍射峰落在 k

值较小或较大区域都将使得其所求参数成为不可信。那么在实际工作中能否修正此误差呢? 下面通过实际测量实例来说明误差修正的可能性。

表 1 B₂F 钢(220)谱线 FeK α 辐射 $2\theta = 145.55^\circ$

	标样	待测样品		
β	0.3241	0.9669		
2ω	0.2581	0.8538		
$2\omega/\beta$	0.7964	0.8830		
k	0.4540	0.1421		
β_G	0.2077	0.8312	(物)	0.8048
β_C	0.1671	0.2094		0.0423

所以有 $L = k'\lambda/\beta_C \cos \theta = 1.936/((0.0423/57.3) \cos 72.775^\circ)$

$$= 8856(\text{\AA}) \quad (\text{设 } k' = 1),$$

$$e = \beta_G/k'' \tan \theta = 0.8048/(57.3/4 \tan 72.775^\circ)$$

$$= 1.088 \times 10^{-3} \quad (\text{设 } k'' = 4).$$

这两个数据与其它测定方法相比时 e 的值相差不大, 而 L 的值相差甚大。又由于当 $\theta = 72.775^\circ$, $\lambda = 1.936 \text{\AA}$ 时, 用微晶宽化效应即公式 $L = \lambda/\beta \cos \theta$ 的有效晶粒度最大为 $2000 \text{\AA}$ ^[3]。所以很明显 $L = 8856 \text{\AA}$ 是不可信的。造成不可信的原因分析如下, 首先看到两个 k 值中, 其中 $k_B = 0.1421$ 基本上落在颗粒度不可信区域。

如果假设 $(\delta\omega - \delta\beta) \approx \delta\beta = -5\%$ 即 $\delta B = \delta b = -5\%$ 代入(18)式得

$$\delta k_B = -47.55\%; \delta k_b = -24.76\%.$$

由(21), (22)式得

$$\delta b_G = 5.32\%; \delta b_C = -19.39\%, \delta B_G = 2.1\%, \delta B_C = -45.4\%.$$

已经可以看出待测样品峰的柯西成分误差很大。由(23), (24)式得

$$\delta e = \delta\beta_G = 1.9\%; \delta L = -\delta\beta_C = 148\%.$$

从误差分析可看出微观应变的误差非常小, 但是颗粒度的误差之大也是与实际情况相符合的。如果利用此误差分析修正, 则有

$$\Delta L/\bar{L} = 1.481.$$

$$\text{即 } ((8856 - L)/(8856 + L))/2 = 1.481.$$

从而得

$$L = 1320 \text{\AA}.$$

修正的 L 和 e 与文献[4]中(9-92b)式

$$\frac{(\delta 2\theta)^2}{\tan^2 \theta_0} = \frac{k\lambda}{L} \left(\frac{\delta 2\theta}{\tan \theta_0 \sin \theta_0} \right) + 16e^2$$

使用双峰法计算所得数据基本相近。这是由于公式中 $\delta 2\theta$ 表示的是积分宽度, 这是一个对于背底微小遭截不太敏感的参数。

六、结 论

Voigt 函数法是通过 K 的引入而使分析得以简化, 但又由于 k 值是一个对于曲线背

底遭截非常敏感的参数。由(18)式可算知, k 值的相对误差是 $(\delta\omega - \delta\beta)$ 初始误差的 5—100 倍。又因为 k 值又表示为实际宽化分解成颗粒度变化与微观应变变化的比例系数。因此即使初始误差较小, 有时也会造成很大的 k 值波动。其结果将严重地影响颗粒度和微观应变值。

所以有结论如下:

1. Voigt 函数法误差产生的主要起始原因是由于衍射峰背底选取的偏差以及积分宽度和半高宽测量不准确而造成的。因此测量时要多加小心, 以使误差达到最小。
2. 标样与待测样品只要有一个峰落在不可信区域, 即 k 落在较小或较大区域, 那么最后的结果将是颗粒度不可信或微观应变值不可信。
3. 如果两个峰都落在 $k = 0.56$ 附近, 那么两个参数值 L 和 e 将是可信的。
4. 由于 $\delta k = (5-100)(\delta\omega - \delta\beta)$, 因此在测量过程中随时可利用可能发生的初始误差, 利用(18)式修正之, 从而达到修正颗粒度或微观应变的目的。

总之在使用简便快速的 Voigt 函数法进行测量时一定要注意进行误差分析。

[1] J. Langford, *J. Appl. Cryst.* **11**(1978), 10.

[2] B. E. Warren, "X-RAY DIFFRACTION", Addison-wesley, Reading, Massachusetts, (1969).

[3] 王煜明, 非晶体及晶体缺陷的 X 射线衍射(北京, 科学出版社, 1988), 89 页。

[4] H.P. 克鲁格, L.E. 亚历山大, X 射线衍射技术, 第二版(北京, 冶金出版社, 1986), 第九章。

ERROR ANALYSIS FOR VOIGT FUNCTION METHOD

CHANG MING XU SHOU-LIAN

The Mechanical and Electrical College, Tianjin University, Tianjin 300380

(Received 10 March 1992)

ABSTRACT

Error analysis is carried out systematically for Voigt function method. The rules of error are obtained, and described in the form of formula and diagrams. The reliability regime of this method is also given.

PACC: 6110D; 6170; 4630C