

对 Voigt 函数法的探讨

吴万国
(中心实验室)

提 要 本文对 Voigt 函数法的应用提出了一些改进意见, 有助于提高晶粒度和晶格畸变分析的精度和速度.

关键词 X 射线; 晶粒度; 付里叶分析

Voigt 函数法是一种简便、快速, 适于常规分析晶粒度和晶格畸变的方法. 但如能对该方法的实施步骤作些改进, 有助于进一步提高分析的精度和速度.

1 主要原理

Voigt 函数法在 1978 年由 Langford 提出. 常见的求解晶粒度 L 、晶格畸变 e 的步骤是:

- ① 由实验测定标准样和待测样的线形;
- ② 对实测线形作 K_B 双线分离得到 $g(x)$ 、 $h(x)$;
- ③ 由 $g(x)$ 中测得半高宽 $2W_b$ 和积分宽 b ; 由 $h(x)$ 中测得半高宽 $2W_B$ 和积分宽 B ;

$$\textcircled{4} \left\{ \frac{2W_B}{B} \frac{2W_b}{b} \Rightarrow \left\{ \begin{matrix} K_B \\ K_b \end{matrix} \Rightarrow \left\{ \begin{matrix} B_\pi / B \\ b_\pi / b \end{matrix} \Rightarrow \left\{ \begin{matrix} B_\pi \text{ 和 } B_c \\ b_\pi \text{ 和 } b_c \end{matrix} \Rightarrow \left\{ \begin{matrix} \beta_c \\ \beta_\pi \end{matrix} \Rightarrow \left\{ \begin{matrix} L \\ e \end{matrix} \right. \right.$$

式中: B_c 、 b_c 、 β_c 分别为待测样、标样和真实物理宽化的 Voigt 函数线形中柯西分量积分宽; B_π 、 b_π 、 β_π 分别为对应上述三线形的高斯分量积分宽. $K_B = B_c / (\sqrt{\pi} B_\pi)$, $K_b = b_c / (\sqrt{\pi} b_\pi)$.

笔者认为可以把以上求解步骤改为(①、②与上同):

- ③ 用付里叶分析法从 $g(x)$ 、 $h(x)$ 中求解真实的物理宽化线形 $f(x)$;
- ④ 由 $f(x)$ 中测得半高宽 $2W$ 和积分宽 β ;

$$\textcircled{5} \frac{2W}{\beta} \Rightarrow \left\{ \begin{matrix} \beta_c / \beta \\ \beta_\pi / \beta \end{matrix} \Rightarrow \left\{ \begin{matrix} \beta_c \\ \beta_\pi \end{matrix} \Rightarrow \left\{ \begin{matrix} L \\ e \end{matrix} \right. \right.$$

更改的依据是:

(1) 理论和实践证明, 晶块细化效应更接近柯西分布 (用 $f_c(x)$ 表示), 点阵畸变增宽线形与高斯函数较符合 (用 $f_\pi(x)$ 表示), 则有卷积关系:

$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f_\pi(y) f_c(x-y) dy$$

$f(x)$ 即为 Voigt 函数. 所以应用 Voigt 函数的关键在于获得真实物理宽化曲线 $f(x)$.

(2) 由 Stokes 提出的付里叶分析法恰好能解决求解真实物理宽化曲线 (以 $f(x)$ 表示)

的问题. 以下进行讨论.

设 $h(x)$ 代表实测的线形, $g(x)$ 代表由仪器等因素 (或称仪器致宽) 所形成的线形, 则存在卷积关系:

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

设 $h(x)$ 、 $g(x)$ 和 $f(x)$ 的付里叶变换分别是 $H(t)$ 、 $G(t)$ 和 $F(t)$, 则由卷积定理可知:

$$H(t) = F(t) \cdot G(t)$$

即:
$$F(t) = \frac{H(t)}{G(t)} = \frac{H_r(t) + iH_i(t)}{G_r(t) + iG_i(t)} = \frac{[H_r(t) + iH_i(t)] \cdot [G_r(t) - iG_i(t)]}{G_r^2(t) + G_i^2(t)}$$

所以
$$F_r = \frac{H_r G_r + H_i G_i}{G_r^2 + G_i^2}; \quad F_i = \frac{H_i G_r - H_r G_i}{G_r^2 + G_i^2}$$

$f(x)$ 可由下式算出:

$$f(x) = \sum_i F_r(t) \cdot \cos 2\pi x t / 60 + \sum_i F_i(t) \cdot \sin 2\pi x t / 60$$

付里叶分析法虽然在计算上比较繁琐, 但在计算机上计算时, 这个障碍已经可以克服.

使用旧的求解步骤时, 在求得 $\frac{2W}{\beta}$ 后一般用查表的方法 (可能还要用插值法) 求得 K 和 β_c / β 值. 笔者认为, 如果能用算法 (便于编成计算机程序), 当有助于提高分析速度.

文献[5]提供了以下的经验公式(该公式引入的误差大约为1%):

$$\beta_c / \beta = a_0 + a_1 \varphi + a_2 \varphi^2$$
$$\beta_c / \beta = b_0 + b_{1/2} \left(\varphi - \frac{2}{\pi} \right)^{1/2} + b_1 \varphi + b_2 \varphi^2$$

式中: $\varphi = 2W / \beta$; $a_0 = 2.0207$; $a_1 = -0.4803$; $a_2 = -1.7756$; $b_0 = 0.6420$;

$b_{1/2} = 1.4187$; $b_1 = -2.2043$; $b_2 = 1.8706$.

用以上经验公式为基础编制计算程序, 只须输入 $2W$, β 数据, 即可得到 L 、 e 的结果.

2 数据及其处理

应用本文提出的方法, 测定了金属钯(附着在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体上)晶粒度和晶格畸变. 以上海试剂一厂的钯粉为标样, 在日本理学 D/max-3c 衍射仪上进行测试. 实验条件为: Cu 靶, Ni 滤波, 电压 40kV, 电流 30mA, Mode(1): 2, Mode(2): 1, Mode(3): 1, Axis: 1, Step / sampling: 0.01°, Cps / count: 2. 其余实验条件见表 1.

表 1 实验条件

样品	hkl	扫描角度 / (°)	固定时间 / s	坐标高度 / 次 · s ⁻¹
标样	111	39.40~40.80	1	20K
试样	111	39.40~40.80	2	3K

实验结果见图 1~5. 经计算机处理得到 $f(x)$ 的积分宽、半高宽的结果见表 2. 用经验公式对晶粒度与晶格畸变计算得到的结果见表 3.

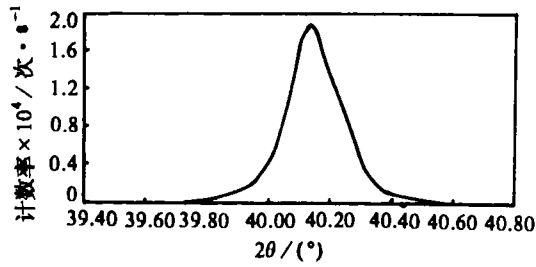


图 1 标样的实测(111)线形

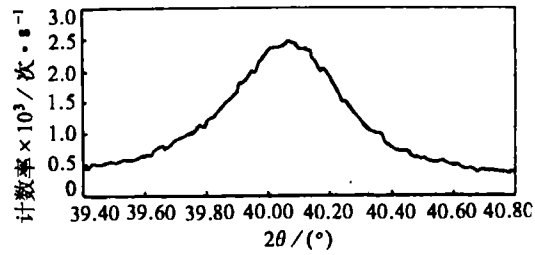


图 2 试样的实测(111)线形

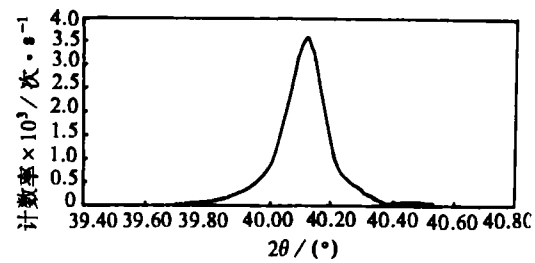


图 3 k_{α} 双线分离后的 $g(x)$

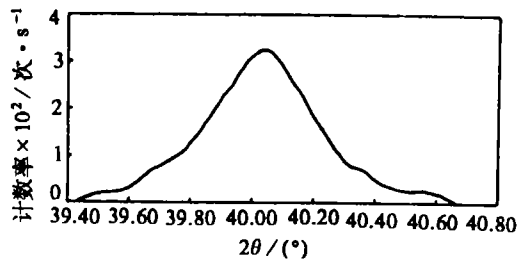


图 4 k_{α} 双线分离后的 $h(x)$

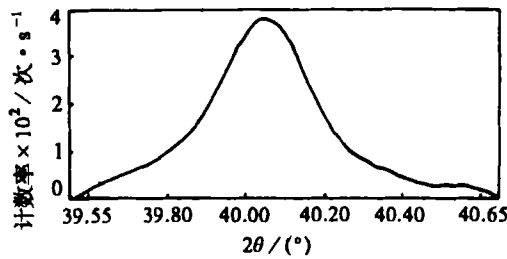


图 5 经付里叶分析法解得的 $f(x)$

表 2 经计算机处理得到 $f(x)$ 的积分宽 β 、半高宽 $2W$ 数据

$2\theta / (^\circ)$	总积分强度 $/ (^\circ) \cdot \text{次} \cdot \text{s}^{-1}$	$\beta / (^\circ)$	$2W / (^\circ)$
40.069	7766	0.352	0.282

表 3 用经验公式对表 2 数据作计算处理的结果

$2W / (^\circ)$	$\beta / (^\circ)$	$2W / \beta$	β_o / β	β_g / β	$\beta_o / (^\circ)$	$\beta_g / (^\circ)$	L / nm	e
0.282	0.352	0.8011	0.4964	0.652	0.175	0.23	53.689	0.00275

3 讨论

为了与旧的解题步骤作比较, 我们把得到的实验数据(表 4)按文献[1]的步骤作了处理, 求解过程与得到的 L 、 e 见表 5。

表 4 $g(x)$ 、 $h(x)$ 的积分宽 β 、半高宽 $2W$ 数据

	$2\theta / (^\circ)$	总积分强度 $/ (^\circ) \cdot \text{次} \cdot \text{s}^{-1}$	$\beta / (^\circ)$	$2W / (^\circ)$
$g(x)$	40.113	64317	0.169	0.141
$h(x)$	40.030	14110	0.444	0.376

表 5 用表 4 数据求解 L 、 e 的结果

步骤	测量及计算项目	单位	标准样	待测样
1	积分宽 β	$(^\circ)$	0.169	0.444
2	半高宽 $2W$	$(^\circ)$	0.141	0.376
3	形状因子 $2W / \beta$		0.834	0.847
4	K (查文献[1]附录 14)		0.29	0.25
5	β_g / β (查文献[1]附录 14)		0.7421	0.7718
6 = 1 × 5	b_g 或 B_g	$(^\circ)$	0.125	0.343
7	b_c 或 B_c	$(^\circ)$	0.0642	0.152
8	$\beta_g = \sqrt{B_g^2 - b_g^2}$	$(^\circ)$	0.319	
9	$\beta_c = B_c - b_c$	$(^\circ)$	0.0878	
10	$L = \frac{\lambda}{\beta_c \cos\theta} = \frac{0.15405}{(0.0878 / 57.3) \times \cos 20} = 106.99 \text{nm}$			
11	$e = \frac{\beta_g}{4 \text{tg}\theta} = \frac{0.319 / 57.3}{4 \times \text{tg} 20} = 0.00382$			

由以上结果可以看出, 两种不同步骤解得的晶粒度大小有较大差别, 旧法为 107nm, 新法为 53.7nm. 正是由于两种结果有较大差别, 笔者认为新的分析方法有一定的实用意义, 可供实验工作者参考.

致谢: 本文得到福州大学魏可镁教授、陈天明副教授的帮助, 样品由福建物构所黄存平同志提供, 特此致谢.

参考文献

- 1 范雄. 金属 X 射线学. 北京: 机械工业出版社, 1989, 117~22
- 2 常明, 许守廉, 张学鸿. Voigt函数的应用及误差分析. 理学X射线衍射仪用户协会论文选集编审委员会. 理学 X 射线衍射仪用户协会论文选集, 1988, 2. 115~119
- 3 Langford J I. A rapid method for analysing the breadths of diffraction and spectral lines using the voigt function. *J Appl Cryst.* 1978, 11: 10~14
- 4 Stokes A R. A numerical fourier-analysis method for the correction of widths and shapes of lines on x-ray powder photographs. *Proc Phys Soc London*, 1948, 61: 382~391
- 5 De Keijser Th H, Langford J I, Mittemeijer E J, et al. Use of the voigt function in a single-line method for the analysis of X-ray diffraction line broadening. *J. Appl Cryst.* 1982, 15: 308~314

Some Improving Points of Voigt Function Methods

Wu Wanguo

(Central Laboratory)

Abstract Some opinions for improvement are presented here on the application of Voigt function methods. They may be helpful to the accuracy and speed of the crystallite size and the lattice distortion analysis.

Keywords X-ray; crystallite size; fourier analysis