

## X 射线衍射谱的一种分峰新技术

奥诚喜

(西北工业大学 应用物理学系, 陕西 西安 710072)

**摘要:**采用一种新创立的优化 Voigt 函数, 准确地确定出边带的位置; 进一步针对 400℃, 1 080 min 的 CuTi 合金衍射谱, 在引进两卫星峰相对强度的基础上, 由 Daniel-Lipson 波长公式所计算的调幅组织波长与通过应变衬度条纹测量的波长间的相对误差仅仅是 1.35%。这一结果充分地表明 Daniel-Lipson 波长公式可适用于调幅分解与调幅组织长大的全过程。

**关键词:**X 射线; 衍射谱; 峰分离

**中图分类号:**O434.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-274 X (2003)01-0009-04

在峰分离方面, 目前大多数 X 射线衍射仪中所使用的计算机程序都采取加权的 Gauss 和 Cauchy 函数求和的方法, 由此造成卫星峰的位置不准确并引起较大的背景误差。本研究在引入权重因子后, 首先选取合适的 Gauss 和 Cauchy 分布函数进行卷积运算, 并对 CuTi 合金在 400℃ 条件下于不同时间的 X 射线衍射谱进行分峰处理, 最终获得了调幅组织的波长。

## 1 优化的 Voigt 函数

根据数理统计可知, 如果变量  $X \sim N(\mu_1, \alpha)$ , 则变量  $X'$  必服从

$$X' = \alpha X \sim N(\alpha\mu_1, \alpha\sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\alpha\sigma}} \exp\left[-\frac{(x - \alpha\mu_1)^2}{2\alpha^2\sigma^2}\right].$$

类似地, 若  $Y \sim C(k, \mu_2)$ , 则

$$Y' = \beta Y \sim C(k, \beta, \mu_2) = \frac{1}{1 + k^2 \frac{(x - \mu_2)^2}{\beta^2}} \cdot \frac{1}{\beta} = \frac{\beta}{\beta^2 + k^2(x - \mu_2)^2}.$$

式中  $\mu_1, \mu_2$  分别是高斯和柯西函数的位移, 且参数  $k$  显著地影响着曲线的积分宽度和峰高。在优化的

Voigt 函数(它是加权高斯函数  $X'$  和柯西函数  $Y'$  的卷积)中, 以  $\alpha$  和  $\beta$  所表示的  $X'$  和  $Y'$  的影响程度( $\alpha$  和  $\beta$  进一步改变着高斯和柯西函数的形状并满足  $\alpha + \beta = 1$ ) 通常是不同的。因此, 优化 Voigt 函数成为

$$V(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi\alpha\sigma}} \exp\left[-\frac{(\xi - \alpha\mu_1)^2}{2\alpha^2\sigma^2}\right] \cdot \frac{1 - \alpha}{(1 - \alpha)^2 + k^2(x - \mu_2 - \xi)^2} d\xi, \quad (1)$$

令  $t = \xi - \alpha\mu_1$ , 上式变为

$$V(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi\alpha\sigma}} \exp\left[-\frac{t^2}{2\alpha^2\sigma^2}\right] \cdot \frac{1 - \alpha}{(1 - \alpha)^2 + k^2[(x - t - (\alpha\mu_1 + \mu_2))]^2} d\xi. \quad (2)$$

式(2)表明, 作为两对称函数  $X'$  和  $Y'$  的卷积, 优化 Voigt 函数亦是对称的, 其位移等于高斯函数( $X'$ ) 位移的  $\alpha$  倍与柯西函数( $Y'$ ) 位移之和, 即  $\alpha\mu_1 + \mu_2$ 。

根据式(2)编程并进行数值积分, 可以有效地研究优化 Voigt 函数中各个参数( $\mu_1, \mu_2, \alpha, \sigma, k$ ) 的影响程度。计算结果清楚地反映出:  $\alpha\mu_1 + \mu_2$  主要影响衍射峰的位置, 而半高宽则随  $\alpha\mu_1 + \mu_2$  的增大稍稍变宽;  $k$  值越大, Voigt 函数越宽;  $\alpha$  越大, 峰型越窄。特别强调指出的是, 在 Voigt 函数的宽化方面,  $Y'$  的影响程度远大于  $X'$  的影响。

如上所述, 在调幅分解过程中, 常常共存着晶粒碎化和点阵畸变现象。因此, 在利用数值积分而进行

收稿日期: 2001-12-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50171053); 航空基础科学基金资助项目(00G53054)

作者简介: 奥诚喜(1960-), 男, 陕西蒲城人, 西北工业大学工程师, 从事现代物理技术应用研究。

X 射线衍射谱的峰分离时,最宜采用优化 Voigt 函数。正是通过这种方法所确定的峰值,才是最佳的峰值。根据上述参数的影响规律,合理地调节其数值大小,可以使 CuTi 合金即使在 400℃,1 080 min 的 X 射线衍射谱,同理论卷积曲线的相对误差不大于 0.2%。其中,在背景的消除方面理论曲线可与衍射谱非常好地吻合。因此,在获取积分宽度和半高宽(从而可求得晶粒碎化和点阵畸变的大小)时,有效地减小了以往消除背景时引起的较大误差。

## 2 实例分析

图 1 示出 CuNiSn 合金在 325℃,480 min 的典型 X 射线衍射谱(包括边带)。显然,两边带强度及位置关于主衍射峰均不对称<sup>[1]</sup>。基于图 1, Ditchek 和 Schwarts 建立解释两卫星峰强度与位置不对称的满意理论<sup>[1]</sup>,他们折中地采用平均波长  $\left(\frac{\lambda_+ + \lambda_-}{2}\right)$  来代替调幅分解波长,并且认为该平均波长与最大振幅对应的波长( $\lambda_m$ )是一致的。在计算积分强度时,他们还假定边带强度从峰值线性地减小到布拉格角度处的零值,事实上,CuTi 合金在 400℃,1 080 min 的 X 射线衍射谱中高角度边带强度较 720 min 的大得多,而且前者较后者更接近于主衍射峰。此外,边带越强,背景误差越大,反之亦然。然而,积分强度可由散射因子、Debye-Waller 因子、Lorentz-Polarization 因子等与散射角的关系得到修正<sup>[1]</sup>。

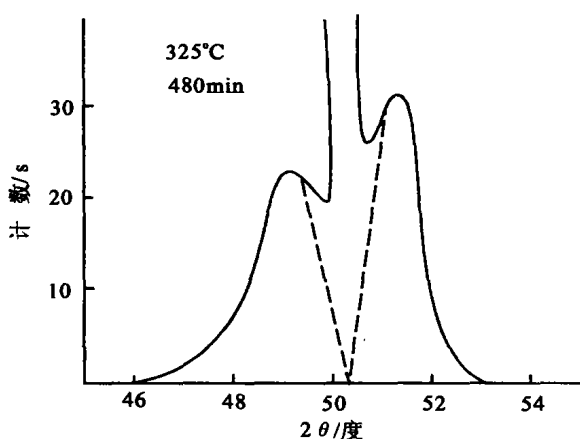


图 1 CuNiSn 合金 325℃时的 X 射线衍射峰及卫星峰  
Fig. 1 X-ray diffraction peak and satellites of CuNiSn alloy at 325℃

图 2 给出了 CuTi 合金在 400℃条件下,不同时间的{200}主衍射峰及其边带随时间逐渐变化的规

律<sup>[2]</sup>。这些规律反映出如下特点:① 随时间延长,布拉格峰逐渐移向高角度一侧,同时两边带稍稍靠近主峰;② 在时效的早期阶段低角度边带早于高角度边带出现,随时效时间延长后者强度增加较快,在适当时间(如 720 min)两边带近似对称;③ 对于较长的时间,高角度边带强度的增加及其左移速度进一步加剧,结果是其峰值不能被清晰地分辨<sup>[2]</sup>。

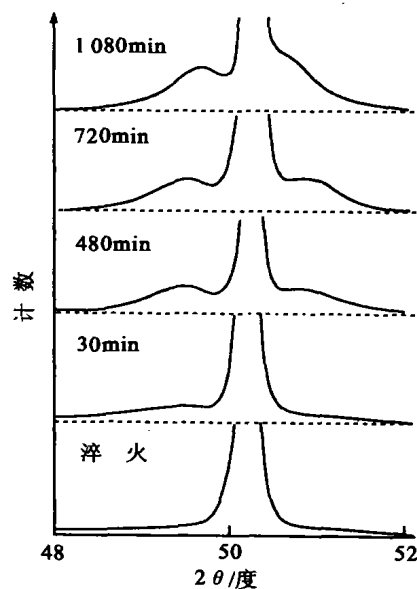


图 2 CuTi 合金 400℃,不同时间的 X 射线{200}衍射峰及卫星峰

Fig. 2 X-ray {200} diffraction peak and satellites of CuTi alloy at 400℃ for different time

在图 1 中,两点划线的上端并不指向各自边带的峰值,相反,却接近于主峰的布拉格角。因此,根据 Daniel-Lipson 波长公式  $\lambda = \frac{ha_0}{h^2 + k^2 + l^2} \cdot \frac{\tan\theta_B}{\Delta\theta}$  (这里  $\Delta\theta$  是边带与布拉格峰位间的角距离; $a_0$  为相应于平均浓度  $c_0$  的均匀固溶体的点阵常数; $hkl$  是布拉格峰的密勒指数; $\theta_B$  是主峰的布拉格角)所计算的波长(即  $\lambda_+$  与  $\lambda_-$ ),不可避免地带有入为的因素。这充分表明通过峰分离技术确定真正的峰位,具有重要的理论意义和实用价值。对 CuTi 合金于 400℃在不同时间(720 min 和 1 080 min)的{200}主衍射峰及其边带而言,利用优化 Voigt 函数及分峰技术获得了 3 个独立的钟型曲线(如图 3 的(a)和(b)),其中左、右两峰值强度较小的 Voigt 曲线代表了各自边带的位置与强度分布。显然,它们的强度并不是从其峰值线性地减小到布拉格角度处的零值。中间主峰则是基体的衍射分布。上述 3 峰的包络线与实测衍

射谱符合得非常好。

事实上, X 射线衍射谱中高角度边带强度在 1 080 min 作用下较 720 min 大得多, 且前者较后者更接近主衍射峰。此外, 边带越强, 背景误差越大, 反之亦然。然而, 积分强度可由散射因子、Debye-Waller 因子、Lorentz-Polarization 因子等与散射角的关系得到修正<sup>[1]</sup>。上述 3 峰的包络线与实

测衍射谱积分强度(或曲线下的面积)间的相对误差不大于 0.2%。表 1 给出了一些相关的数据, 其中  $w_-$  和  $w_+$  (它们各自代表高、低角度边带对调幅分解波长贡献的相对程度) 分别表示两边带的积分强度,  $\lambda'$  与  $\lambda''$  是用优化 Voigt 函数及 Ditchek-Schwartz 方法计算的调幅组织的波长, 且  $\Delta\lambda = \lambda' - \lambda''$ 。可以看到, 卫星峰强度越大, 对调幅波长的贡献越大。

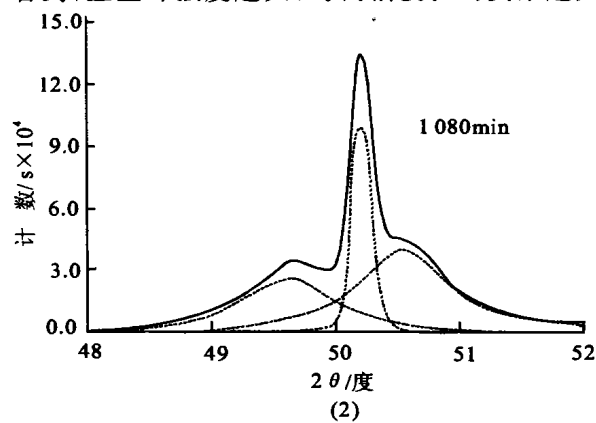
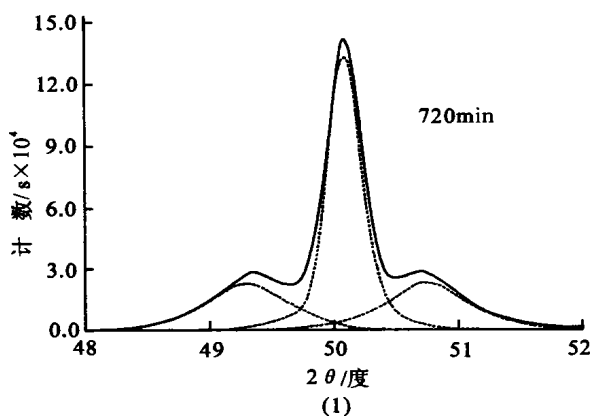


图 3 CuTi 合金 400℃时的 X 射线 {200} 衍射峰的峰分离

Fig. 3 The separation of X-ray {200} diffraction peaks for CuTi alloy at 400℃

表 1 CuTi 合金 X 射线 {200} 衍射峰的波长数据

Tab. 1 Wavelength data on X-ray {200} diffraction for CuTi alloy

	时 效			时 效	
	720/ min	1 080/ min		720/ min	1 080/ min
$S_-$	2 296 593	4 675 340	$\lambda_- / \text{nm}$	7.55	15.65
$S_+$	2 463 736	8 494 633	$W_- = S_- / S$	0.482	0.355
$S = S_- + S_+$	4 760 329	13 169 973	$W_+ = S_+ / S$	0.518	0.645
$2\theta_- / \text{度}$	49.27	49.56	$\lambda' = W_- \lambda_- + W_+ \lambda_+ / \text{nm}$	6.937	12.79
$2\theta / \text{度}$	50.04	50.20	$\lambda'' = \frac{(\lambda_- + \lambda_+)}{2} / \text{nm}$	6.914	11.62
$2\theta_+ / \text{度}$	50.68	50.51	$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} / \%$	0.33	10.2
$\lambda_- / \text{nm}$	6.278	7.58			

注: 下标-表示左峰, 下标+表示右峰; S 表示面积,  $2\theta$  为衍射角, W 为相对权重,  $\lambda$  为波长

对于 400℃, 720 min 的 X 射线衍射谱, 由优化 Voigt 函数及 Ditchek 和 Schwartz 关于平均波长的考虑, 所计算波长间的误差仅仅是 0.023 nm<sup>[1]</sup>。至于时效 1 080 min, 根据调幅波长与时效时间立方根的关系曲线(它由大约在 (750 min)<sup>1/3</sup> 处相连的两段直线组成)<sup>[2]</sup>, 调幅波长的理论值与实测值间的相对误差是

$$\frac{10.34 - 10.2}{10.34} = 1.35\%$$

### 3 结 论

1) 通过峰分离技术可知, 只要合理地选取优化 Voigt 函数中的各个参数, 在相当宽的积分范围内, 有关 X 射线衍射谱的理论曲线与实验结果可很好地吻合。因此, 衍射峰的积分宽度和半高宽更为准确, 这无疑可使有关晶粒碎化、点阵畸变、弹性模量的计算过程简洁, 结果准确。

2) 由于卫星峰的强度是 Voigt 函数分布, 故其

强度并不从峰值线性地减小到布拉格角度处的零值。

3) 尽管调幅分解与随后的粗化过程分属不同的激活能, Daniel-Lipson 波长公式同样适用。

### 参考文献:

[1] 卫英慧, 胡兰青, 黄源, 等. 铜钛合金调幅分解之特征

[J]. 金属热处理学报, 1997, 18(2): 9-11.

[2] DITHEK B, DIFFRACTION L H. Study of spinodal decomposition in Cu-10w%Ni-6w%Sn [J]. Schwartz Acta Metall, 1980, 28: 807-810.

(编辑 曹大刚)

## A new kind of technology for the peak separation of X-ray diffraction profiles

AO Cheng-xi

(Department of Applied Physics, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

**Abstract:** The sidebands' position is accurately determined by a newly optimized voigt function in present investigation. Furthermore, for CuTi alloy aged at 400°C for 1080 min, after introducing the weight factor of the above two satellites' intensity, the relative error between the modulating wavelength calculated by Daniel-Lipson's formula and that measured through strain contrast stripe is less than 1.35%, which fully shows that the Daniel-Lipson's wavelength formula is applicable to the whole process of the spinodal decomposition and the growth of modulated structure.

**Key words:** X-ray; diffraction profile; peak separation

### · 学术动态 ·

## 我校校友吴如山当选欧洲科学院院士

我校物理系 1962 届校友、美国加利福尼亚大学圣克鲁斯分校地球物理学教授吴如山先生, 由于对“地球物理学和地震反演问题基础研究领域的杰出贡献和深远影响”, 于 2002 年 10 月下旬当选为欧洲科学院院士。

欧洲科学院是拥有诺贝尔奖获得者在内的、对科学技术以及人类和平事业做出重大贡献的最杰出科学家组成的群体, 是最负盛誉的欧洲学术组织之一。其宗旨是推动和平与技术进步、促进科学家之间的合作和发挥科学家在促进社会经济发展中的重要作用。当选欧洲科学院院士被认为是科学家和工程师的最高荣誉之一。目前, 国际上仅有极少数的华人科学家当选欧洲科学院院士。

吴如山先生从 20 世纪 80 年代初开始在国际地球物理学界崭露头角, 是华人中第一位享有国际声誉的地球物理学家, 也是国际上少数最顶尖的地球物理学家之一。除了在地震散射领域的突出贡献外, 目前由他领导的加利福尼亚大学圣克鲁斯分校“地震模型与成像”实验室, 及他组织的由 20 多家国际石油公司资助的“小波变换在地震勘探中波传播与成像中应用”项目, 在地震成像这个石油勘探最关键的技术领域成为世界的领导者, 获得欧洲科学院院士的荣誉当之无愧。

吴如山先生在西北大学百年校庆之际回到母校, 将他为母亲积攒的 10 万元人民币捐献给母校, 设立“贞仁吴氏奖学金”, 他对母校的深厚感情感动了在校西大学子。此次, 在当选欧洲科学院院士之际, 吴如山先生首先将这个喜讯告诉母校, 作为对母校培育之恩的报答。吴如山先生来信表示, 他欠祖国和母校的太多, 一定要为母校做出更多的贡献。

(薛 鲍)