

# X射线衍射双峰的Voigt峰形函数拟合

张庆礼, 丁丽华, 邵淑芳, 刘文鹏, 王晓梅, 孙敦陆, 殷绍唐

(中国科学院安徽光学精密机械研究所, 合肥 230031)

**摘要:**给出了Voigt函数的一种计算方法,同时给出了一种用Voigt峰形函数拟合由 $K\alpha_1$ 、 $K\alpha_2$ 引起的晶体X射线双峰衍射谱的一种算法,此算法可同时对多个衍射双峰进行拟合和分峰,从而给出较准确的衍射峰宽度,用于计算晶体颗粒尺寸和应力等。用此算法计算了纳米GSGG的颗粒度,结果表明:在低角度,双峰叠加强对衍射峰的半高全宽的影响可忽略,而在高角度双峰的衍射间隔加宽,使计算获得的颗粒度明显偏小。

**关键词:**Voigt函数;X射线衍射;峰形函数;GSGG

中图分类号:O212

文献标识码:A

文章编号:1000-985X(2009)02-0330-05

## Double-peak Fitting of X-ray Diffraction by Voigt Profile Function

ZHANG Qing-li, DING Li-hua, SHAO Shu-fang, LIU Wen-peng,

WANG Xiao-mei, SUN Dun-lu, YIN Shao-tang

(Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

(Received 3 April 2008, accepted 12 February 2009)

**Abstract:** Algorithms to calculate Voigt function and to fit X-ray diffraction twin-peaks of polycrystalline caused by  $K\alpha_1$  and  $K\alpha_2$  X-ray radiation were given, and by which several diffraction twin-peaks can be fitted at the same time. Double X-ray diffraction peaks can be separated to give relatively accurate full width of half maximum (FWHM) used to compute grain size, stress and so on. The grain size of nanoscale GSGG was computed by this method, which indicates that the influence of double peak overlapping on FWHM can be omitted at low diffraction angle, but the distances between the double diffraction peaks increase with the result that the computed grain size is obviously smaller.

**Key words:** Voigt function; X-ray diffraction; profile function; GSGG

## 1 引言

在大多数粉末多晶X射线衍射实验中,所用的X射线为波长间隔固定的 $K\alpha$ 双线,所获得的X射线衍射峰是这两个波长的X射线衍射峰的叠加。在材料研究中,从X射线衍射峰形中获得材料的颗粒尺寸、应力等信息十分重要,这往往需要将两个 $K\alpha$ 衍射峰分离,以扣除双峰叠加的影响。在纳米多晶衍射中,由于晶粒的颗粒度很小,使得X射线衍射峰宽化明显,导致双峰很难直接分辨,此时如果直接用重叠的半高宽来估算晶粒尺寸,将会有较大的误差。Voigt函数为高斯函数和洛仑兹函数的卷积,其中的洛仑兹函数、高斯函数成分可分别描述仪器因素和样品本身各种结构因素所造成的峰形,视洛仑兹函数、高斯函数的成分不同,

收稿日期:2008-05-03;修订日期:2009-02-12

基金项目:国家自然科学基金资助项目(No. 50772112);安徽省优秀青年科技基金(No. 08040106820)

作者简介:张庆礼(1973-),男,云南省人,博士,副研究员。E-mail:zql@aiofm.ac.cn

Voigt 函数可分别趋近于洛伦兹函数和高斯函数。因此,Voigt 峰形函数是描述粉末 X 射线衍射的很理想的函数<sup>[1,2]</sup>,但它的计算很复杂,以至于在现有的一些数据分析软件如 Origin、Mathematica 中,虽也提供有 Voigt 函数的拟合功能,但却只能进行单峰拟合,无法同时进行多个 Voigt 峰的拟合,也不能进行 X 射线衍射所特有的双峰拟合。因此,有必要研究用 Voigt 函数拟合 X 射线的双峰衍射的方法。

与常见的计算 Voigt 函数的方法不同<sup>[3,4]</sup>,本文采用高斯积分来进行 Voigt 函数的积分计算,有很高的精度,有利于峰形拟合。通过此方法拟合了纳米钷钒榴石 GSGG 的衍射峰,用分峰的半高全宽计算了粉体粒度,与透射电镜观察的结果进行了对比。表明这是进行 X 射线双峰衍射拟合、分峰的良好方法。

## 2 X 射线衍射峰的 Voigt 函数拟合方法

一个衍射峰通常是由  $K\alpha$  双线衍射峰叠加而成的,第  $k$  对衍射峰的实验强度在角度  $2\theta_i$  处的强度  $y_{k,i}$  可表示为

$$y_{k,i} = y_k(2\theta_i) + Ry_k(2\theta_i - \delta_k) \quad (1)$$

其中  $2\theta_i$  为二被衍射角,  $\delta_k$  为  $K\alpha$  双线在衍射峰峰值处表现出的  $2\theta$  间距,  $R$  为  $K\alpha$  双线  $K\alpha_2/K\alpha_1$  的强度比例。设共考虑  $m$  对衍射双峰,则实验值  $y_i^{\text{exp}}$  和  $m$  个计算值  $y_{k,i}^c$  的差值为

$$f_i = y_i^{\text{exp}} - \sum_{k=1}^m y_{k,i}^c \quad (2)$$

在拟合过程中,调节峰形参数使下面的函数达到最小值

$$\varphi = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n f_i^2 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n (y_i^{\text{exp}} - \sum_{k=1}^m y_{k,i}^c)^2 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \{ y_i^{\text{exp}} - \sum_{k=1}^m [y_k^c(2\theta_i) + Ry_k^c(2\theta_i - \delta_k)] \}^2 \quad (3)$$

式中,  $i=1, 2, 3, \dots, n$  标志拟合中在  $2\theta$  横轴上所取的序号,  $k=1, 2, 3, \dots, m$  标志同时参予一次拟合的各条双峰。

以下为了行文方便,以  $\Theta$  代替衍射角  $2\theta$ 。

Voigt 函数的定义为

$$y(A, w_L, w_G, \Theta, \Theta_c) = A \frac{2 \ln 2 w_L}{\pi^{3/2} w_G^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-t^2}}{(\sqrt{\ln 2} \frac{w_L}{w_G}]^2 + (\sqrt{4 \ln 2} \frac{\Theta - \Theta_c}{w_G} - t)^2} dt \quad (4)$$

它是高斯函数和洛伦兹函数的卷积,是  $\Theta$  为自变量的函数,  $w_L$ 、 $w_G$  为洛伦兹成分、高斯成分的半高全宽,  $\Theta_c$  为峰的中心值,  $A$  为峰的面积。

(4)式没有解析解,需采用数值计算。高斯积分是相同积分节点的数值积分中代数精度最高的一种数值积分方法,因此可采用高斯-厄米积分对(4)进行数值计算。 $M$  个节点的高斯-厄米数值积分公式<sup>[5]</sup>:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-t^2} f(t) dx \approx \sum_{k=1}^n \lambda_k f(\xi_k) \quad (5)$$

其中  $\lambda_k$  为积分权重,  $\xi_k$  为积分节点,是厄米多项式的根,二者为与函数  $f(t)$  无关的常数。由此,(4)的高斯数值积分为

$$y(A, w_L, w_G, \Theta, \Theta_c) = A \frac{2 \ln 2 w_L}{\pi^{3/2} w_G^2} \sum_{k=1}^m \lambda_k \frac{1}{[(\ln 2)^{1/2} \frac{w_L}{w_G}]^2 + [(4 \ln 2)^{1/2} \frac{\Theta - \Theta_c}{w_G} - \xi_k]^2} \quad (5)$$

这样,(4)式的无穷积分变为(5)式的求和。数值积分节点很少时,它们的值可从数学手册上直接查得<sup>[5]</sup>,但如果需要的节点数很多,则需自行计算,文献[6]给出了一种可计算 1000 个以上积分节点的高精度计算方法,求和的精度取决于积分节点的个数。如果不考虑计算机的舍入误差对计算结果的影响,积分节点数目越多则精度越高。但节点的增多同时也增加了计算量,这在多次数值迭代的情形下将会明显减慢计算速度。

在方程(3)中,可能需要拟合的变量有  $A$ 、 $w_L$ 、 $w_G$ 、 $\Theta_c$ 、 $y_0$  (背底强度)、 $R$ ,分别以  $x_1$ 、 $x_2$ 、 $x_3$ 、 $x_4$ 、 $x_5$ 、 $x_6$  代替。在多峰拟合中,不同峰共同拥有一个背底,可作为一个变量处理。在双峰 X 射线衍射中,  $R$  值也是一个与角

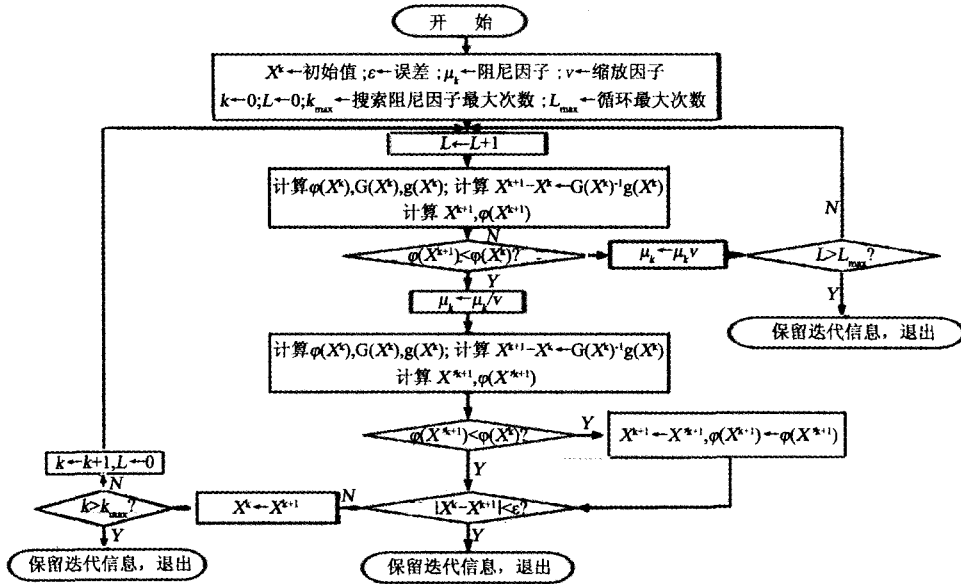


图 1 双峰 Voigt 峰形函数拟合多晶 X 射线衍射峰流程图

Fig. 1 Flow chart to fit X-ray diffraction peaks of polycrystalline with double Voigt profile function

度无关的量。每一对衍射峰有自己单独的  $A$ 、 $w_L$ 、 $w_G$ 、 $\Theta_c$  值,故需对每个峰的值分别拟合。基于此考虑,在拟合中  $y$  将不含  $y_0$ ,而(3)式则变为

$$\varphi = \frac{1}{2} \sum_i^n \{ y_i^{\text{exp}} - \sum_{k=1}^m [ y^c(A_k, w_{L,k}, w_{G,k}, \Theta_i, \Theta_{c,i}) + R y^c(A_k, w_{L,k}, w_{G,k}, \Theta_i, \Theta_{c,i} - \delta_k) ] - y_0 \}^2 \quad (3a)$$

$$\text{即 } f_i = y_i^{\text{exp}} - \sum_{k=1}^m [ y^c(A_k, w_{L,k}, w_{G,k}, \Theta_i, \Theta_{c,i}) + R y^c(A_k, w_{L,k}, w_{G,k}, \Theta_i, \Theta_{c,i} - \delta_k) ] - y_0 \quad (6)$$

阻尼最小二乘法 (Levenberg-Marquardt Method) 具有收敛范围较大、收敛速度较快的优点,因此采用此方法来进行 X 射线衍射峰形拟合。用阻尼最小二乘法<sup>[7]</sup>对  $x_i$  拟合的迭代格式为

$$X^{j+1} = X^j - G(X^j)^{-1}g(X^j) \quad (7)$$

其中  $X$  为列向量,其转置向量为

$$X^T = (x_{1,1} \ x_{1,2} \ \dots \ x_{k,1} \ x_{k,2} \ \dots \ x_{m,1} \ x_{m,2} \ \dots \ x_{m,5} \ x_{m,6}) \quad (8)$$

$x_{k,j}$  为第  $k$  对衍射峰的第  $j$  个要拟合的变量,若第  $k$  对衍射峰有  $N_i$  个参数需要拟合,则  $x_{k,j}$  的分量编号在程序中可为  $\sum_{i=1}^{k-1} N_i + j$ ,如果  $y_0$ 、 $R$  需要拟合,则总是放在  $X$  分量的最后两位,即  $x_{m,5}$ 、 $x_{m,6}$ 。

$G$  为矩阵, $g$  为列向量,它们的元素的值由下式计算

$$G_{pq} = \sum_{i=1}^n \frac{\partial f_i}{\partial x_p} \frac{\partial f_i}{\partial x_q} + \mu \delta_{pq} \quad (9)$$

$$g_p = \sum_{i=1}^n \frac{\partial f_i}{\partial x_p} f_i \quad (10)$$

这里下标  $p$  或  $q$  等价于上述下标  $(k, j)$ , 其取值为  $1, 2, 3, 4, \dots, (4m + 2)$  (当  $R$  不拟合时,最大值为  $4m + 1$ )。上式中

$$\frac{\partial f_i}{\partial y_0} = \frac{\partial f_i}{\partial x_{m,5}} = -1 \quad (11)$$

$$\frac{\partial f_i}{\partial R} = \frac{\partial f_i}{\partial x_{m,6}} = - \sum_{k=1}^m y^c(A_k, w_{L,k}, w_{G,k}, \Theta_i, \Theta_{c,i} - \delta_k) \quad (12)$$

$$\frac{\partial f_i}{\partial x_{k,a}} = - \frac{\partial y^c(A_k, w_{L,k}, w_{G,k}, \Theta_i, \Theta_{c,i})}{\partial x_{k,a}} - R \frac{\partial \sum_{k=1}^m y^c(A_k, w_{L,k}, w_{G,k}, \Theta_i, \Theta_{c,i} - \delta_k)}{\partial x_{k,a}} \quad (13)$$

(9) 式中的  $\mu$  为阻尼因子, 它的值在迭代求解过程中需根据收敛情况进行调整。用如下残余因子  $R$ , 来表征拟合符合程度

$$R_s = \left[ \frac{\sum_{i=1}^n (y_i^{\text{exp}} - y_i^c)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i^{\text{exp}} - y_0)} \right]^{1/2} \quad (14)$$

拟合算法如流程图 1 所示, 在图 1 中,  $\varepsilon$  为迭代精度,  $k_{\text{max}}$ 、 $L_{\text{max}}$  分别为控制最大的循环次数和搜索阻尼因子的次数, 以避免在迭代过程中出现死循环。

### 3 纳米 GSGG 的 X 射线峰的 Voigt 函数拟合

纳米 GSGG 用共沉淀方法制备<sup>[8,9]</sup>, 它属于立方晶系, 空间群为  $Ia3d$ , 最小二乘法计算所得的晶格参数为 1.25755 nm, 其衍射图如图 2 所示, 从图 2 可以看到, 在整个衍射谱中, X 射线的双峰不十分明显。因此, 要获得其单峰的展宽情况就有必要进行分峰。

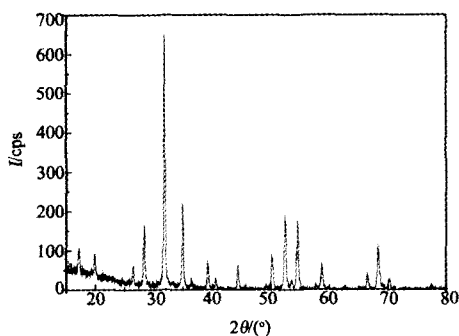


图 2 共沉淀法制备 GSGG 多晶 X 射线衍射图  
Fig. 2 X-ray diffraction of the polycrystalline GSGG prepared by co-precipitated method

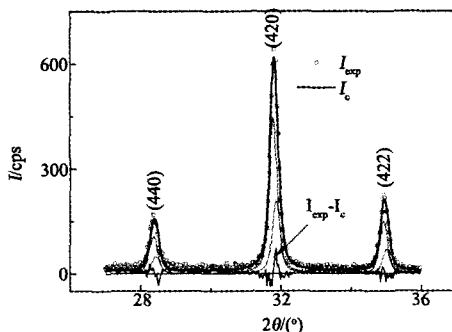


图 3 Voigt 双峰拟合 GSGG 多晶(440)、(420)、(422)衍射峰  
Fig. 3 Fitting X-ray diffraction peaks (440), (420) and (422) of the polycrystalline with double Voigt profile

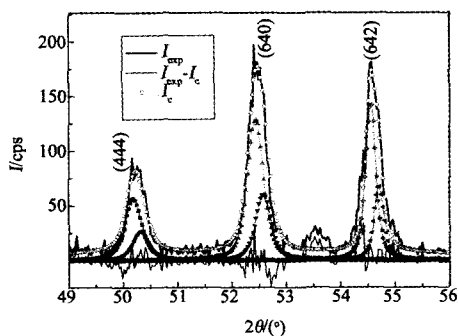


图 4 Voigt 双峰拟合 GSGG 多晶(444)、(640)、(642)衍射峰  
Fig. 4 Fitting X-ray diffraction peaks (444), (640) and (642) of the polycrystalline with double Voigt profile

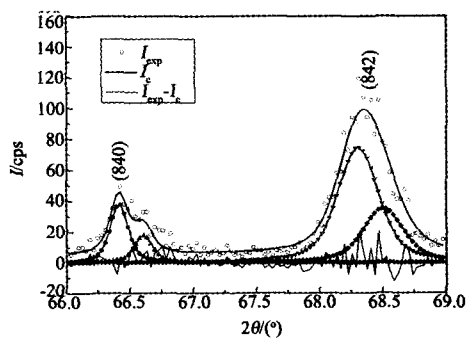


图 5 Voigt 双峰拟合 GSGG 多晶(840)和(842)衍射峰  
Fig. 5 Fitting X-ray diffraction peaks (840) and (842) of the polycrystalline GSGG with double Voigt profile

根据上述算法, 用 Delphi 开放工具编制了拟合程序 Fit Curve, 对 GSGG 的(440)、(420)、(422)、(444)、(640)、(642)、(840)和(842) X 射线衍射峰用 Voigt 双峰峰形函数进行了拟合, 结果如图 3~5 所示。通常循环次数  $L$  达到数次即可获得稳定的收敛。(440)、(420)、(422)的  $\text{CuK}\alpha$  双线衍射峰同时用 Voigt 峰形拟

合,(640)、(642)、(840)以及(840)、(842)也是如此,其拟合残余因子  $R_i$  分别为 10.6%、16.3%、15.6%。分峰前后的半高全宽(FWHM)如表1所示。

根据 Scherrer 的晶粒度致宽公式<sup>[10]</sup>,有

$$d = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (15)$$

其中,  $d$  为垂直于反射面的平均线度,  $\beta$  为  $2\theta$  角的峰半高全宽。

用分峰前后的半高全宽计算所得的 GSGG 粒度如表1所示。由透射电镜(TEM)照片可直接估算纳米粉末的粒径约为 30~60 nm。可以看出,在低角度,双峰重叠对衍射峰的半高全宽带来的影响不大,但对高角度,这种影响就很明显,用不分峰前的 FWHM 计算获得的粒度明显偏小。这是因为随着衍射角度的增加,双峰的衍射间隔也越宽所致。

表1 GSGG 的 X 射线衍射峰在  $K\alpha_1$ 、 $K\alpha_2$  的衍射峰分开前后的半高全宽及计算获得的 GSGG 晶粒尺寸

Table1 X-ray diffraction peak FWHM of GSGG and its computed grain size before and after double-peak separation

Not-separated $2\theta$ peak/ $^\circ$	Separated $2\theta$ peak/ $^\circ$	Not-separated FWHM of $2\theta$ / $^\circ$	Separated FWHM of $2\theta$ / $^\circ$	Particle size calculated from not-separated peak/nm	Particle size calculated from separated peak/nm
28.355	28.385	0.312	0.276	27	31
31.835	31.775	0.264	0.222	33	39
34.925	34.925	0.324	0.256	27	34
50.225	50.195	0.42	0.346	22	26
52.475	52.455	0.42	0.334	22	28
54.575	54.563	0.37	0.22	27	42
66.425	66.425	0.42	0.152	24	65.2
68.345	68.315	0.506	0.36	20	28

## 4 结 论

高斯-厄米积分是一种方便、有效地计算 Voigt 函数的方法,采用阻尼最小二乘法可对由  $K\alpha_1$ 、 $K\alpha_2$  引起的晶体 X 射线双峰衍射进行拟合,其收敛速度和稳定性都很好。对 GSGG 的低角度和高角度衍射峰的分峰计算颗粒度与透射电镜所获得的结果表明,在低角度,X 衍射双峰重叠对峰半高全宽所带来的影响不大,但在高角度的影响很大。

## 参 考 文 献

- [1] 马礼教. 近代 X 射线多晶体衍射-实验技术与数据分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004, 403.
- [2] E. 利弗森, 叶恒强, 译. 材料的特征检测(第 I 部分)[M]. 北京: 科学出版社, 1998, 302.
- [3] William Thompson J. Numerous Neat Algorithms for the Voigt Profile Function[J]. *Computers in Physics*, 1993, | 7(6): 627-631.
- [4] Xiang ouyang, Philip L. Varghese. Reliable and Efficient Program for Fitting Galatry and Voigt Profiles to Spectral Data and Multiple Lines[J]. *Appl. Opt.*, 1989, 28(8): 1538-1544.
- [5] 《数学手册》编写组. 数学手册[M]. 北京: 高等教育出版社, 1979, 299.
- [6] 张庆礼, 王晓梅, 殷绍唐, 等. 高阶高斯积分节点的高精度数值计算[J]. 中国工程科学, 2008, 10(2): 35-40.  
Zhang Q L, Wang X M, Yin S T, et al. High-precision Numerical Computation of High-degree Gauss-quadrature Nodes[J]. *Engineering Sciences*, 2008, 10(2): 35-40. (in Chinese)
- [7] 李庆杨, 关 治, 白峰杉. 数值计算原理[M]. 北京: 清华大学出版社, 2002: 291-295.
- [8] Shao S F, Zhang Q L, Sun Dunlu, et al. Preparation and Characterization of  $Gd_3Sc_2Ga_3O_{12}$  Polycrystalline Material by Co-precipitation Method [J]. *J. Rare Earths*, 2007, 25(2): 158-162.
- [9] 张庆礼, 邵淑芳, 苏 静, 等. 含钪石榴石 Nd:GSGG 晶体的原料制备、晶体生长及结构研究[J]. 量子电子学报, 2005, 22(4): 559-564.  
Zhang Q L, Shao S F, Su J. Study on Raw Material Preparation Method, Crystal Growth and Structure of the Scandium-containing Garnet Nd:GSGG[J]. *Chinese Journal of Quantum Electronics*, 2005, 22(4): 559-564 (in Chinese).
- [10] 黄胜涛. 固体 X 射线学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1985, 314.