

МЕТОД ПОИСКА ОПТИМАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ ФУНКЦИИ ПСЕВДО-ФОЙГТА ДЛЯ АППРОКСИМАЦИИ ПРОФИЛЕЙ РЕНТГЕНОВСКИХ РЕФЛЕКСОВ

М. К. Шаров

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 04.03.2014 г.

Аннотация: предложен метод поиска оптимальных параметров функции псевдо-Фойгта (представляющую собой линейную комбинацию функций Гаусса и Лоренца) для аппроксимации профилей рентгеновских рефлексов в случае монохроматического излучения. Этот метод реализован в виде компьютерной программы и апробирован на примере твердых растворов $\text{PbTe}_{1-x}\text{Br}_x$ с использованием дифрактометра PANalytical EMPYREAN. Метод показал устойчивость работы в различных условиях — от гладких и высокоинтенсивных профилей рефлексов, до низкоинтенсивных профилей с высоким уровнем шума и фона. Установлено, что с ростом углов дифракции и уширением рефлексов, или при малой их интенсивности, возрастает удельная доля функции Гаусса.

Ключевые слова: профиль рентгеновского рефлекса, аппроксимация, функция Гаусса, функция Лоренца, функция псевдо-Фойгта.

SEARCH METHOD OF OPTIMUM PARAMETERS FUNCTION PSEUDO-VOIGT APPROXIMATION FOR PROFILES X-RAY REFLECTIONS

M. K. Sharov

Abstract: the method is proposed to find optimal parameters of the function of pseudo-Voigt profiles (which is a linear combination of Gaussian and Lorentz functions) to approximate the X-ray reflections on the example of solid solutions $\text{PbTe}_{1-x}\text{Br}_x$ for monochromatic radiation. This method is implemented as a computer program and tested on an example of solid solutions $\text{PbTe}_{1-x}\text{Br}_x$ using PANalytical EMPYREAN X-ray diffractometer. Method showed reliability in various conditions — from intensive to weak reflections with high levels of noise and background. It is found that with increasing diffraction angles and broadening of reflections, or at a low intensity, increases specific share of the Gaussian function.

Keywords: X-ray reflex profile, approximation, Gaussian function, Lorentz function, pseudo-Voigt function.

ВВЕДЕНИЕ

Во многих задачах рентгеноструктурного анализа возникает необходимость восстановления профиля рентгеновского рефлекса по исходным измерениям. Например, при малой интенсивности рентгеновских рефлексов, их качество, как правило, недостаточно для непосредственного нахождения интегральной ширины рефлекса или полной ширины на половине высоты из-за высокого уровня шумов. В таких случаях используют различные аппроксимации сглаживающими функциями. Во многих работах для аппроксимации профилей рентгеновских рефлексов используют функцию псевдо-Фойгта (pseudo-Voigt), представляющую

собой линейную комбинацию распределений Гаусса и Лоренца (Коши) [1], [2]. Если применяется монохроматическое излучение и рефлекс представляет собой симметричный синглет, то максимум этой функции соответствует центру тяжести рефлекса. При дублетном рефлексе профиль можно описать суперпозицией двух функций псевдо-Фойгта (соответствующих $K\alpha_1$ и $K\alpha_2$ — компонентам).

Целью настоящей работы является подбор метода поиска оптимальных параметров функции псевдо-Фойгта в случае использования монохроматического излучения на примере твердых растворов $\text{PbTe}_{1-x}\text{Vr}_x$.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве образцов использовались порошковые препараты твердых растворов $\text{PbTe}_{1-x}\text{Vr}_x$. Измерения проводились на дифрактометре PANalytical EMPYREAN с использованием излучения $\text{Cu } K\alpha_1$, оснащенным гибридным $\text{Ge}\{111\}$ монохроматором на первичном пучке, с фокусировкой по Бреггу-Брентано. Измерения проводились с шагом 0.01° по 2Θ .

Рефлексы представляли собой синглетные симметричные пики. Их профиль можно аппроксимировать функцией псевдо-Фойгта [1], [2]:

$$PV(x, x_0, \eta, b_L, b_G, A) = A[(1 - \eta) \cdot G(x, x_0, b_G) + \eta \cdot L(x, x_0, b_L)], \quad (1)$$

где x — переменная соответствующая углу отражения 2Θ ; x_0 — задает положение максимума функции; η — удельная доля функции Лоренца; A — нормирующий множитель; b_G и b_L — параметры функций Гаусса $G(x, x_0, b_G)$ и Лоренца $L(x, x_0, b_L)$ соответственно:

$$G(x, x_0, b_G) = \exp\left[-\frac{(x - x_0)^2}{2b_G^2}\right],$$

$$L(x, x_0, b_L) = \frac{1}{1 + \left(\frac{x - x_0}{b_L}\right)^2}.$$

Во многих работах предлагается использовать одинаковый множитель A для функций Гаусса и Лоренца [3], однако в настоящей работе для улучшения качества аппроксимации предлагается использовать независимые нормирующие множители для этих функций A_G и A_L соответственно. Тогда функция псевдо-Фойгта примет вид:

$$PV(x, x_0, A_G, A_L, \eta, b_L, b_G) = (1 - \eta) A_G \cdot G(x, x_0, b_G) + \eta A_L \cdot L(x, x_0, b_L) \quad (2)$$

В общем случае параметры b_G и b_L независимы. Однако, во многих работах для простоты расчетов используют для них равные величины [3]. Такой подход тоже не совсем корректен, поскольку соотношение этих величин может существенно влиять на вид графика функции псевдо-Фойгта. Поэтому в настоящей работе предлагается использовать связывающий их коэффициент $\mu = b_L/b_G$. Тогда выражение (2) примет вид:

$$PV(x, x_0, A_G, A_L, \eta, b_G, \mu) = (1 - \eta) A_G \cdot G(x, x_0, b_G) + \eta A_L \cdot L(x, x_0, \mu b_G). \quad (3)$$

Итак, для нахождения явного вида функции (3) необходимо определить ряд параметров: $x_0, A_G, A_L, \eta, b_G, \mu$.

В случае симметричных синглетных рефлексов, параметр x_0 легко определяется как центр тяжести экспериментального рефлекса [4]:

$$x_0 = \frac{\sum_i I_i \cdot 2\Theta_i}{\sum_i I_i}, \quad (4)$$

где I_i и $2\Theta_i$ соответствуют интенсивности и углу в i -й точке измерения.

Множители A_G и A_L можно найти, потребовав, чтобы интеграл функции псевдо-Фойгта на выбранном интервале углов ($2\Theta_{min} \div 2\Theta_{max}$) был равен интегральной интенсивности экспериментального рефлекса S_{exp} :

$$\int_{2\Theta_{min}}^{2\Theta_{max}} PV(x, x_0, A_G, A_L, \eta, b_G, \mu) dx = S_{exp},$$

тогда:

$$A_G = \frac{S_{exp}}{\int_{2\Theta_{min}}^{2\Theta_{max}} G(x, x_0, b_G) dx}, \quad A_L = \frac{S_{exp}}{\int_{2\Theta_{min}}^{2\Theta_{max}} L(x, x_0, \mu b_G) dx}. \quad (5)$$

Таким образом, можно сократить число независимых параметров, выразив A_G и A_L через x_0, b_G, μ , первый из которых уже известен (4). Итак, задача сводится к поиску оптимального сочетания параметров η, b_G, μ , которое даст наибольшее соответствие аппроксимирующей функции экспериментальному рефлексу.

В качестве критерия такого соответствия можно использовать среднеквадратичное отклонение, минимальное значение которого при вариации этих параметров, соответствует их оптимальному набору:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_i (PV(x, x_0, \eta, b_G, \mu)_i - I_i)^2}{n}}, \quad (6)$$

где $PV(x, x_0, \eta, b_G, \mu)_i$ — значение функции псевдо-Фойгта, I_i — значение экспериментальной интенсивности, i — номер точки профиля рефлекса, n — число точек в профиле.

Таким образом, оставшиеся пока неизвестными параметры η, b_G, μ можно определить поиском минимума среднеквадратичного отклонения (6) при простом переборе их значений на некоторых рационально выбранных интервалах. Соответствующий алгоритм поиска этих параметров был реализован автором в программе, написанной в системе Mathcad 14.

В данной работе поиск параметра η велся в интервале $(0 \div 1)$ с приращением 0.025, параметра μ в интервале $(0.5 \div 2.0)$ с приращением 0.05, а параметра b_G в интервале $(0.01 \div 2.0)$ с приращением 0.001. Более высокая точность поиска параметров ограничивается лишь приемлемым временем машинного счета, т.е. вычислительными возможностями доступных компьютеров.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 изображена карта уровней для среднеквадратичного отклонения σ (6) в зависимости от параметров η и μ для рефлекса (400), одного из твердых растворов $\text{PbTe}_{1-x}\text{Vr}_x$ (где $x = 0.03$). При этом параметр b_G подобран так, что σ имеет минимальное значение при данных величинах η и μ . Рефлекс (400) соответствует средним величинам углов в дифрактограмме, а содержание брома в данном образце примерно соответствует половине величины его растворимости в PbTe [5]. Таким образом, данный пример можно считать “типичным” для этих твердых растворов. Значение $\eta = 0$ соответствует аппроксимации только “чистой” функцией Гаусса, а значение $\eta = 1$ — “чистой” функцией Лоренца. Как видно среднеквадратичное отклонение при аппроксимации функцией Лоренца меньше, чем функцией Гаусса, т.е. первая более адекватно описывает данный рефлекс. Минимум долины на рис. 1 соответствуют оптимальному сочетанию параметров $\eta = 0.525$ и $\mu = 0.7$.

На рис. 2 представлен экспериментальный профиль рефлекса (400) и его аппроксимации: 1 — функцией Гаусса, 2 — функцией Лоренца, 3 — функцией псевдо-Фойгта при оптимальном

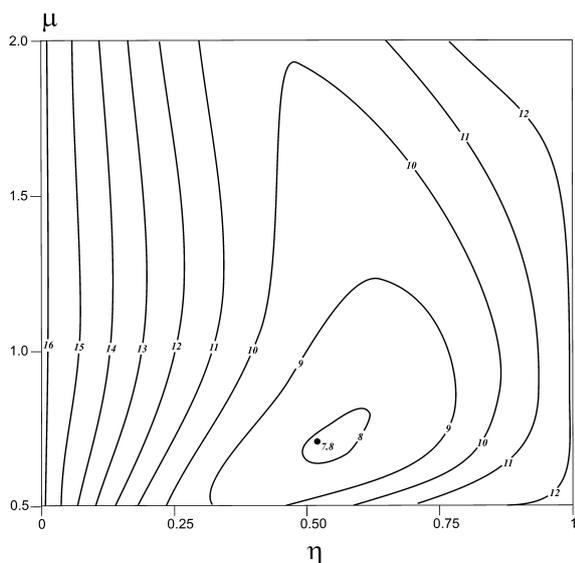


Рис. 1. Зависимость σ от η и μ для рефлекса (400) твердого раствора $\text{PbTe}_{0.97}\text{Br}_{0.03}$.

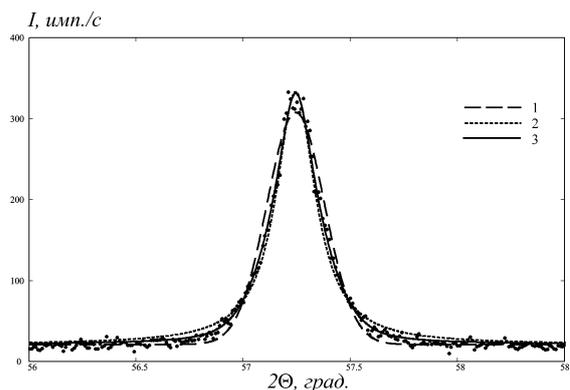


Рис. 2. Экспериментальный профиль рефлекса (400) твердого раствора $\text{PbTe}_{0.97}\text{Br}_{0.03}$ (точки); и его аппроксимации: 1 – функцией Гаусса, 2 – функцией Лоренца, 3 – функцией псевдо-Фойгта при оптимальном наборе параметров.

наборе параметров. Как видно, вблизи основания рефлекса функция Гаусса проходит заметно ниже экспериментального профиля. Кроме того, она заметно ниже его в максимуме и шире на середине высоты. Функция Лоренца лучше описывает экспериментальный профиль, однако у основания рефлекса она проходит выше экспериментальной кривой. Кроме того, она более узкая, чем экспериментальный профиль на середине его высоты. Как видно, функция псевдо-Фойгта в наибольшей степени соответствует экспериментальному профилю.

По мере увеличения угла дифракции, увеличивается ширина рефлексов, интенсивность их падает, возрастает влияние шума. На рис. 3 показан пример расчета оптимальных параметров для одного из “дальних” рефлексов - (640) твердого раствора $\text{PbTe}_{0.97}\text{Br}_{0.03}$. Как видно, долина в этом случае более пологая, чем на рис. 1. Это означает, что влияние различных комбинаций параметров η и μ здесь менее значительно, чем для интенсивных узких рефлексов. Для таких рефлексов функция Гаусса дает несколько лучший результат, чем функция Лоренца. Минимум долины соответствуют $\eta = 0.05$ и $\mu = 1$. Следует заметить, что вблизи минимума, ввиду его сильной пологости, влияние параметра μ несущественно.

Результаты этих расчетов наглядно видны на рис. 4, где показан экспериментальный профиль рефлекса (640) и его аппроксимации. Как видно, все три вида аппроксимации почти совпадают между собой.

Увеличение концентрации примеси брома в твердых растворах $\text{PbTe}_{1-x}\text{Br}_x$ приводит к возрастанию дефектности кристалла, что ведет к еще большему уширению рефлексов и понижению их интенсивности. Поэтому, по мере роста концентрации примеси, для выбранного отражения (hkl) доля функции Лоренца падает, при этом влияние параметра μ становится все менее существенным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В условиях дифракции монохроматического излучения при высокой интенсивности и малой ширине рефлексов, оптимальные параметры для аппроксимации профиля функцией псевдо-Фойгта соответствуют примерно равным долям вкладов функций Гаусса и Лоренца. При этом, соотношение параметров b_L/b_G этих функций играет существенную роль. Такие условия соответствуют обычно малым углам дифракции и достаточно высокому совершен-

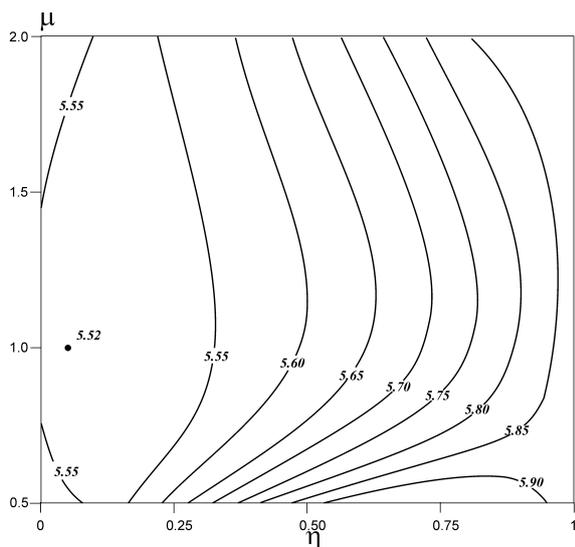


Рис. 3. Зависимость σ от η и μ для рефлекса (640) твердого раствора $\text{PbTe}_{0.97}\text{Br}_{0.03}$.

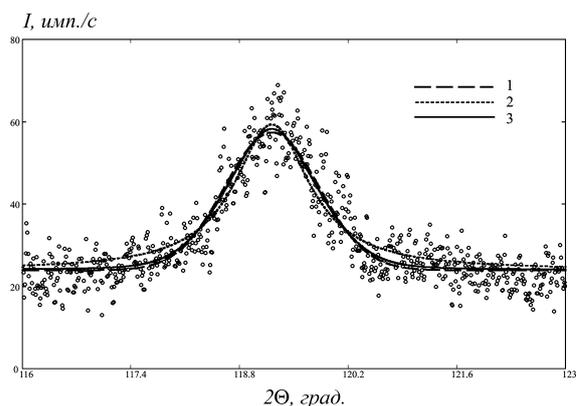


Рис. 4. Экспериментальный профиль рефлекса (640) твердого раствора $\text{PbTe}_{0.97}\text{Br}_{0.03}$ (точки); и его аппроксимации: 1 – функцией Гаусса, 2 – функцией Лоренца, 3 – функцией псевдо-Фойгта при оптимальном наборе параметров.

ству кристаллической структуры образца.

2. При малой интенсивности и большой ширине рефлекса становится менее важными величины долей вкладов функций Гаусса и Лоренца. Однако, наилучший результат достигается при большой величине доли функции Гаусса, поскольку при высокой дисперсии она лучше соответствует форме расширенного пика. При этом, соотношение параметров b_L/b_G почти не играет роли. Такие условия достигаются обычно при больших углах дифракции и высокой дефектности структуры образца.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Puerta J. Three and four generalized Lorentzian approximations for the Voigt line shape / J. Puerta, P. Martin // Appl. Opt. — 1981. — V. 20, № 22. — P. 3923–3928.
- [2] Dasgupta P. On use of pseudo-Voigt profiles in diffractions line broadening analyses / P. Dasgupta // Fizika A (Croatia). — 2000. — V. 9, № 2. — P. 61–66.
- [3] Курлов А.С. Определение размера частиц, микронапряжений и степени неомогенности в наноструктурированных веществах методом рентгеновской дифрактометрии / А.С. Курлов, А.И. Гусев // Физика и химия стекла. — 2007. — Т. 33, № 3. — С. 383–392.
- [4] Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / [Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев]. — М.: Металлургия, 1982. — 632 с.
- [5] Шаров М.К. Микротвердость и плотность твердых растворов $\text{PbTe}_{1-x}\text{X}_x$ (X - Cl, Br, I) / М.К. Шаров, О.Б. Яценко, Я.А. Угай // Неорганические материалы. — 2006. — Т. 42, № 7. — С. 800–802.

REFERENCES

- [1] Puerta J. Three and four generalized Lorentzian approximations for the Voigt line shape, Appl. Opt, 1981, Vol. 20, no. 22, pp. 3923–3928.
- [2] Dasgupta P. On use of pseudo-Voigt profiles in diffractions line broadening analyses, Fizika A (Croatia), 2000, Vol. 9, no. 2, pp. 61–66.
- [3] Kurlov A.S., Gusev A.I. Determination of particle size, and degree of inhomogeneity microstressing in nanostructured materials by X-ray diffraction. [Kurlov A.S., Gusev A.I. Opredelenie razmera chastic, mikronapryazhenij i stepeni negomogennosti v

nanostrukturirovannykh veshhestvax metodom rentgenovskoj difraktometrii]. *Fizika i ximiya stekla – Glass Physics and Chemistry*, 2007, Vol. 33, no. 3, pp. 383–392.

[4] Umansky Y.S., Skakov Y., Ivanov A.N., Rastorgouev L.N. Crystallography, X-ray and electron microscopy. [Kristallografiya, rentgenografiya i e'lektronnaya mikroskopiya]. Moscow: Metallurgy. 1982, 632 p.

[5] Sharov M.K., Yatsenko O.B., Ugai I.A. The microhardness and density of the solid solutions $PbTe_{1-x}X_x$ (X - Cl, Br, I). [Sharov M.K., Yacenko O.B., Ugaј Ya.A. Mikrotverdost' i plotnost' tverdyx rastvorov $PbTe_{1-x}X_x$ (X - Cl, Br, I)]. *Neorganicheskie materialy – Inorganic Materials*, 2006, Vol. 42, no. 7, pp. 800–802.

Шаров Михаил Константинович, кандидат химических наук, доцент кафедры материаловедения и индустрии наносистем Воронежского государственного университета, г. Воронеж, Российская Федерация
E-mail: Sharov-MK@mail.ru

Sharov Mikhail Konstantinovich, candidate of chemical Sciences, Associate Professor, Department of Material Science and Industry of Nanosystems, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation
E-mail: Sharov-MK@mail.ru