

Comparison of approximative and Fourier deconvolution methods for analysis of X-ray diffraction profiles

POROVNANIE APROXIMAČNÝCH A FOURIEROVSKÝCH DEKONVOLUČNÝCH METÓD PRI ANALÝZE RTG DIFRAKČNÝCH PROFILOV

Stanislav Jurečka¹, Milan Havlík²

¹Vojenská akadémia L. Mikuláš, Katedra fyziky, ²Technická univerzita Košice, Hutnícka fakulta

Abstract

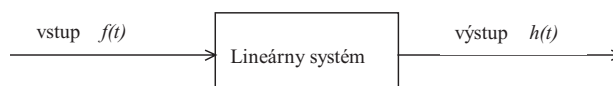
Experimental diffraction profile is assumed to be a convolution of physical profile and instrumental function. Physical profile is broadened by diffracting volume properties and instrumental function is determined by the incident radiation properties and by the geometrical arrangement of the experiment. Several deconvolution methods for the physical diffraction profile analysis were developed. Fourier deconvolution methods are based on the fact, that the Fourier transform of a convolution is simply given by the product of individual transforms. Then it is possible to construct the physical profile transform image by means of the experimental and standard profile transforms. Approximative deconvolution methods use the angular dependency of the diffraction line profile properties. Fourier and approximative deconvolution methods are compared.

Keywords

diffraction line profile, deconvolution methods

1. Lineárny systém a dekonvolúcia fyzikálneho profilu

Pojem lineárneho systému korešponduje s teóriou algebraických invariantov, ktorá sa snaží v systéme lineárnych rovníc identifikovať veličiny, invariantné voči lineárnym transformáciám premenných tohoto systému. Všeobecný lineárny model môžeme považovať za rozšírenie pojmu mnohonásobnej lineárnej regresie pre jednu závisle premennú. Cieľom mnohonásobnej regresie je kvantifikovať vzťah medzi niekoľkými nezávisle premennými (prediktory) a závisle premennou. Mnohonásobná regresia využíva lineárnu závislosť v tvare $Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + \dots + b_kX_k$, kde k je počet prediktorov. Regresné koeficienty v tejto rovnici (koeficienty b_1, \dots, b_k) reprezentujú nezávislé príspevky každej zložky závisle premennej k predikcii hodnoty tejto závisle premennej. Regresný povrch (priamka pri lineárnej regresii, rovina alebo viacrozmerná plocha pri mnohonásobnej regresii) vyjadruje najlepšiu predikciu hodnoty závisle premennej Y , danú nezávislými premennými X . Realita je však dobre predikovateľná len zriedka a zvyčajne existuje značná variabilita odchýlok pozorovaných hodnôt od regresného povrchu. Odchýlka určitého bodu od najbližšieho zodpovedajúceho bodu na predikovanom regresnom povrchu sa nazýva reziduálna hodnota. Cieľom lineárnej regresie je určiť taký povrch,



Obrázok 1. Schematická reprezentácia lineárneho systému, $f(t)$ je nezávisle premenná, $h(t)$ je závisle premenná

ktorý je lineárnou funkciou premenných X a je čo najbližšie k pozorovanej hodnote premennej Y . Reziduálne hodnoty pozorovaných bodov preto možno použiť na koštrukciu kritéria pre najlepšie vyrovnanie regresného povrchu. Pri riešení regresných problémov sa zvyčajne počíta regresný povrch, ktorý má minimálny súčet druhých mocnín odchýlok pozorovaných bodov od tohto povrchu [1].

1.1 Lineárne systémy – vlastnosti

Pri systémovom prístupe k štúdiu difrakčných javov je dôležitá požiadavka na adekvátnosť matematického modelu, ktorý popisuje správanie uvažovaného systému. Na tieto účely sa často používa analýza lineárnych systémov, pre ktorú bola vypracovaná pomerne rozsiahla teória. Na riešenie nelineárnych modelov všeobecné metódy nemáme. Lineárny systém môžeme schematicky zobrazit' podľa obrázka 1.

Významnými vlastnosťami lineárneho systému sú homogenita $\{u(t) \rightarrow y(t) \Rightarrow au(t) \rightarrow ay(t)\}$ a superpozícia $\{u_1(t) \rightarrow y_1(t), u_2(t) \rightarrow y_2(t) \Rightarrow u_1(t) + u_2(t) \rightarrow y_1(t) + y_2(t)\}$. Systém je lineárny práve vtedy, keď spĺňa podmienku homogenity aj superpozície.

1.2 Lineárne systémy - konvolúcia

Konvolúcia popisuje vplyv lineárneho systému, ktorý dáva na výstupe váženú strednú hodnotu pozorovanej fyzikálnej veličiny v určitom intervale hodnôt. Výstupom takéhoto meracieho systému je konvolúcia namiesto samotnej požadovanej hodnoty vstupnej premennej. Konvolúcia limituje všetky fyzikálne pozorovania a podstatne ohraničuje rozlišovaciu schopnosť. Konvolúcia funkcií $f(x)$ a $g(x)$ je definovaná vzťahom:

$$h(x) = \int_{-\infty}^{\infty} g(u)f(x-u)du = f(x)*g(x) \quad (1)$$



Operácie konvolúcie je komutatívna, $f * g = g * f$, asociatívna, $f * (g * h) = (f * g) * h$, a distributívna, $f * (g + h) = f * g + f * h$. Tieto vlastnosti sú užitočné pri rekonštrukcii alebo dekonvolúcii údajov získaných meracími prístrojmi, ktoré modelujeme pomocou lineárneho systému.

Lineárny diskretný systém je charakterizovaný prenosovou funkciou $g(k)$ a pre vstupnú premennú $f(k)$ produkuje výstupnú premennú $h(k)$

$$h(k) = \sum_{i=0}^{\infty} g(i)f(k-i) \quad (2)$$

Prenosová funkcia lineárneho systému takto môže byť skonštruovaná ako inverzná transformácia odozvy systému na vstupnú premennú. Merací prístroj sa podľa vlastnosti homogenity a superpozície môže rozložiť na časti, ktoré sa dajú adekvátne aproximovať modelom lineárneho systému. Vnútorne vlastnosti každej takejto časti prispievajú k prenosovej funkcii, ktorá modifikuje vstupné hodnoty v operácii konvolúcie. Dekonvolúciou výstupných hodnôt je možné zlepšiť aproximáciu pôvodných vstupných hodnôt. Táto dekonvolúcia vyžaduje znalosť prenosovej funkcie každej časti meracieho prístroja. Prenosové funkcie jednotlivých častí meracieho prístroja je možné určiť pomocou ich odozvy na impulzný vstup.

1.3 Lineárne systémy – Fourierova transformácia

Pri štúdiu lineárnych systémov sa používajú lineárne integrálne transformácie. Fourierova transformácia funkcie $f(x)$ je definovaná vzťahom

$$F(s) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x)\exp(-2\pi ixs) dx = \mathbf{F}\{f(x)\} \quad (3)$$

a inverzná Fourierova transformácia

$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} F(s)\exp(-2\pi ixs) ds = \mathbf{F}^{-1}\{F(s)\} \quad (4)$$

Fourierov obraz $F(s)$ predstavuje reprezentáciu funkcie $f(x)$ vo frekvenčnej doméne. Parameter s predstavuje frekvencie harmonických funkcií rozkladu funkcie $f(x)$ [2]. V súvislosti s Fourierovou transformáciou sa hovorí o dvoch doménach: doméne funkcie $f(x)$ (o časovej doméne) a o doméne funkcie $F(s)$ (frekvenčnej) doméne. Operáciám v jednej doméne zodpovedajú určité operácie v druhej doméne. Napríklad konvolúcii v časovej doméne zodpovedá konvolúcia vo frekvenčnej doméne a naopak.

2 Niektoré vlastnosti Fourierovej transformácie

• Škálovanie

$$\mathbf{F}\{f(x)\} = F(s), a \in \mathbb{R}: \mathbf{F}\{f(ax)\} = |a|^{-1} F(s/a) \quad (5)$$

Pri zúžení funkcie $f(x)$ sa jej Fourierov obraz rozšíri a zníži. Podobne $\mathbf{F}\{|a|^{-1}f(x/a)\} = F(as)$.

• Posun

$$\mathbf{F}\{f(x)\} = F(s), x_0 \in \mathbb{R}: \mathbf{F}\{f(x-x_0)\} = F(s)\exp(2\pi i x_0 s) \quad (6)$$

Podobne $\mathbf{F}\{f(x)\exp(i2\pi x s_0)\} = F(s-s_0)$.

• Konvolučný teorém

Ak $h(x) = f(x) * g(x)$, $\mathbf{F}\{g(x)\} = G(s)$, $\mathbf{F}\{f(x)\} = F(s)$, a $\mathbf{F}\{h(x)\} = H(s)$, potom $H(s) = \mathbf{F}\{f(x) * g(x)\} = F(s) \cdot G(s)$

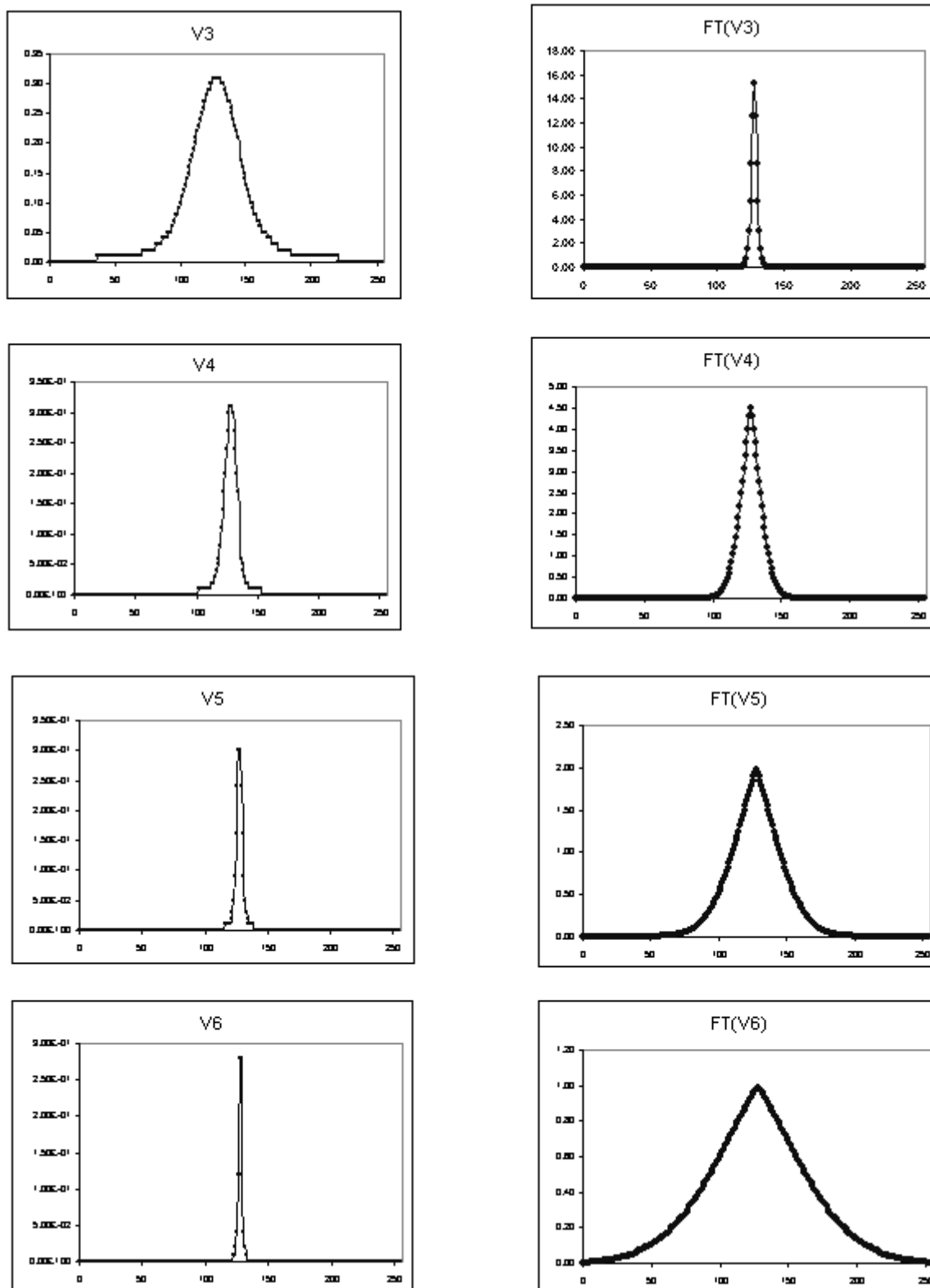
Podobne $\mathbf{F}\{f(x) \cdot g(x)\} = F(s) * G(s)$

• Vzorkovanie a aliasing

Ak $F(s) = 0$ for $|s| > 2\pi B$, hovoríme o pásmovo ohraničenej funkcii $f(t)$. Takáto funkciu môžeme bezchybne rekonštruovať z postupnosti vzoriek, snímaných konštantnou vzorkovacou frekvenciou $R > 2B$ (vzoriek/ sekundu). Minimálna vzorkovacia frekvencia $2B$ sa nazýva Nyquistova frekvencia, zodpovedajúci vzorkovací interval $T = 1/2B$ (kde $t = nT$) sa nazýva Nyquistov interval. Funkcia vzorkovaná s intervalom $T > 1/2B$ je vzorkovaná nedostatočne (je "podvzorkovaná"). Fourierov obraz takejto funkcie neobsahuje úplnú informáciu o jej frekvenčnom spektre a úplná spätná rekonštrukcia funkcie $f(t)$ z postupnosti vzoriek nie je možná. Okraje fourierovského spektra nekonzervujú k nule ale sú spektrálne posunuté. Tento posun okrajov spektra sa nazýva aliasing. Okraje v spektre kriticky vzorkovanej funkcie (pri Nyquistovej frekvencii vzorkovania) konvergujú k nule na okrajoch spektra a toto spektrum je vhodné na rekonštrukciu funkcie $f(t)$. Spektrum "prevzorkovanej" funkcie je úzke a väčšina hodnôt je nulová. Vplyv vzorkovacej frekvencie na vlastnosti Fourierovho obrazu ilustruje obrázok 2.

3. Dekonvolúcia rtg difrakčného profilu

Experimentálne určovanie difrakčných profilov budeme modelovať lineárnym diskretným systémom. Pritom budeme predpokladať, že experimentálny profil h je konvolúciou fyzikálneho profilu f a prenosovej funkcie g (prístrojovej funkcie, prístrojového rozšírenia). Prenosovú funkciu $g(x)$ modelujeme ako odozvu systému pri meraní difrakčného profilu štandardu. Dekonvolúcia fyzikálneho profilu difrakčnej línie sa robí pomocou experimentálnych difrakčných profilov s presne určeným štandardným a rozšíreným profilom. Dekompozíciu superponovaných reflexií je možné urobiť pomocou výpočtu teoretických aproximačných funkcií, popisujúcich jednotlivé reflexie. Pri optimalizácii týchto teoretických profilov sa aproximujú polohy, intenzity, šírkové charakteristiky (FWHM) a ďalšie parametre. V dôsledku konvolúcie prenosovej funkcie $g(x)$ a fyzikálneho profilu $f(x)$ má experimentálny difrakčný profil $h(x)$ iné charakteristiky ako $f(x)$, je rozšírený. Rozšírenie difrakčného rtg profilu môže byť parazitným javom, ktorý je potrebné odstrániť. Toto platí špeciálne pre štruktúrnú a fázovú analýzu. Na druhej strane rozšírenie difrakčného profilu môže byť chápané ako zdroj informácie pre štúdium reálnej štruktúry materiálov.



Obrázok 2. Porovnanie difrakčného profilu, modelovaného Voigtovou funkciou V a jeho Fourierovho obrazu $FT(V)$ pri rôznych vzorkovacích frekvenciách.



Pri analýze dekonvolúcie fyzikálneho profilu sa používa viacero metód, ktorých aplikovateľnosť je predmetom diskusie: regularizačné metódy, pravdepodobnostné metódy, fourierovské metódy (využitie Fourierovej transformácie v priamom alebo recipročnom priestore), aproximačné metódy s modelovaním šírky difrakčného profilu a ďalšie metódy [3].

3.1 Fourierovské dekonvolučné metódy

Na dekonvolúciu prenosovej funkcie g z experimentálneho difrakčného profilu h je možné využiť vetu o konvolúcii fourierových obrazov $F(.)$ difrakčných profilov:

$$f = F^{-1} \left\{ \begin{array}{l} F(h) \\ F(g) \end{array} \right\}$$

$$f = F^{-1}[F(f)] = F^{-1} \{F(f * g) / F(g)\} \quad (8)$$

Riešenie inverznej úlohy touto metódou je veľmi citlivé na prítomnosť šumových zložiek a presné určenie pozadia profilov h a g . Analýzu pozadia, filtrácie šumových zložiek a ďalšie parametre je vhodné optimalizovať interaktívne v grafickom režime.

3.2 Aproximačné dekonvolučné metódy (metóda integrálnych šírok)

V metóde integrálnych šírok sa na určenie parametrov fyzikálneho profilu f využívajú aproximačné vzťahy. Predpokladom metódy, ktorú použijeme, je aproximácia experimentálneho h a inštrumentálneho g profilu modelovou funkciou. V tomto aproximačnom modeli je možné vyjadriť zložky fyzikálneho profilu pomocou veličín integrálna šírka profilu β a Voigtov parameter Φ .

Predpoklady pre aplikáciu metódy integrálnej šírky:

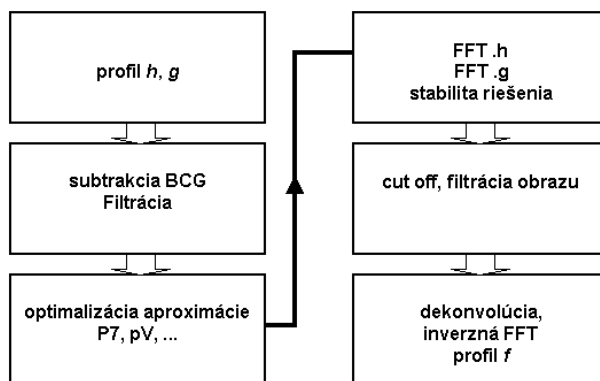
- závislosť $\beta^2 = f(\langle 2\theta \rangle, \Phi)$.. polynóm 2. stupňa, pre vzorku štandardu
- závislosť $(2w)^2 = f(\langle 2\theta \rangle, \Phi)$..polynóm 2. stupňa, pre vzorku štandardu
- závislosť určujúca Cauchyho komponentu fyzikálneho profilu β_{CF} a $2w_{CF}$
- závislosť určujúca Gaussovú komponentu fyzikálneho profilu β_{GF} a $2w_{GF}$
- experimentálny difrakčný profil: $\beta = f(2\theta)$, $\Phi = f(2\theta)$

4. Experimentálne výsledky

Pri aplikovaní dekonvolučnej metódy aproximujeme difrakčný profil modelovou funkciou

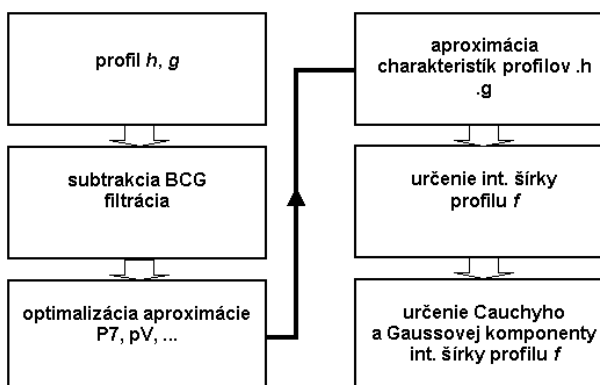
$$y(x) = \max 1 \left[1 + (\sqrt[3]{2} - 1)(x - xc1)^2 w_i^{-2} \right]^{s1} + \max 2 \left[1 + (\sqrt[3]{2} - 1)(x - xc1 - \delta)^2 w_j^{-2} \right]^{s2} \quad (9)$$

Filtrácia experimentálnych dát a subtrakcia pozadia sa pre-vádza v interaktívnom grafickom režime s vizuálnou kontrolou výsledného difrakčného profilu. Komponentu $K\alpha_1$



Obrázok 3.

Implementácia fourierovskej dekonvolučnej metódy



Obrázok 4. Implementácia metódy integrálnych šírok

difrakčnej línie určujeme v tomto modeli pomocou dekompozície experimentálneho profilu na dve zložky $K\alpha_1$ a $K\alpha_2$. Pri optimalizácii aproximácie komponenty $K\alpha_1$ difrakčnej línie používame genetický algoritmus [4]. Funkciu, optimálne aproximujúcu $K\alpha_1$ určujeme z podmienky minimálnej hodnoty súčtu druhých mocnín odchýlok modelového difrakčného profilu (definovaného ako superpozícia komponent $K\alpha_1$ a $K\alpha_2$) a experimentálnych dát.

Fourierovské dekonvolučné metódy využívajú pri konštrukcii Fourierovho obrazu difrakčného profilu takto určené modelové funkcie pre štandard aj pre skúmaný experimentálny profil. Pri dekonvolúcii fyzikálneho profilu aplikujeme na jednotlivé profily h a g v priestorovej doméne Fourierovej transformácie operácie posunu a subtrakcie pozadia. Vo frekvenčnej doméne po transformácii sa analýzou výkonového spektra filtruje vysokofrekvenčná zložka Fourierových obrazov a konštruuje sa Fourierov obraz fyzikálneho profilu pre spätnú dekonvolúciu podľa rovnice (8). Profil vzorky, štandardu, výkonové spektrum Fourierových obrazov týchto profilov a rekonštruovaný fyzikálny profil sú pri každej operácii graficky zobrazené, čo umožňuje subjektívne hodnotiť každý krok dekonvolučnej procedúry.

Pri aproximačnej metóde určujeme pomocou fenomenologického modelu požadované charakteristiky fyzikálneho profilu difrakčnej línie. Konkrétne pre analýzu mikronapätí a veľkosti oblasti koherentného rozptylu sú to uhlové závislosti šírkových charakteristík $2w$ a β a Voigtovho parametra Φ .

Potrebné aproximačné vzťahy počítame pomocou charakteristík komponenty $K\alpha_1$, ktoré určujeme analogicky ako pri Fourierovej dekonvolučnej metóde. Používame polynomicnú aproximáciu optimalizovanú metódami nelineárnej regresie. Integrálnu šírku β a ďalšie charakteristiky fyzikálneho profilu potom určujeme pomocou známych aproximačných vzťahov [5]. Pri aproximácii profilu difrakčnej línie Voigtovou funkciou je integrálna šírka fyzikálneho profilu určená vzťahom

$$\beta_f = \beta_h - \beta_g \quad (10)$$

Podobné jednoduché vzťahy sa používajú aj pri určovaní ďalších charakteristík fyzikálneho profilu v aproximačnej dekonvolučnej metóde aj v iných modeloch difrakčného profilu. Pri riešení ďalších difraktometrických úloh sa ďalej určuje Cauchyho zložka fyzikálneho profilu

$$\beta_f^c = \beta_f (2,0207 - 0,4803\Phi_f - 1,7756\Phi_f^2) \quad (11)$$

a Gaussova zložka

$$\beta_f^G = \beta_f (0,642 + 1,4187(\Phi_f - 0,6366)^{1/2} - 2,2043\Phi_f + 1,8706\Phi_f^2) \quad (12)$$

V oboch popisovaných dekonvolučných metódach pracujeme s modelom difrakčného profilu optimalizovaným v zmysle metódy najmenších štvorcov voči experimentálnym hodnotám. Fourierovská dekonvolučná metóda vedie ku konštrukcii celého fyzikálneho profilu a jeho šírkové a tvarové charakteristiky, potrebné v ďalších úlohách rtg difraktometrie určujeme až po dekonvolúcii. Výhodou tejto metódy je priama vizuálna kontrola vplyvu každej operácie, prevádzanej počas dekonvolučnej procedúry. Aproximačná metóda neanalyzuje celý fyzikálny difrakčný profil ale len jeho vybrané charakteristiky. Pre porovnanie výsledkov oboch dekonvolučných metód uvediem príklad analýzy veľkosti oblasti koherentného rozptylu D a mikrodeformácie ε pomocou fyzikálnych profilov, získaných z experimentálnych profilov difrakcií pre práškový ZnO. Pri použití aproximačnej metódy boli pomocou širok β_f^c a β_f^G určené pre líniu (103) hodnoty $D = 21,893$ nm a $\varepsilon = 0,00226$. Pri fourierovskej dekonvolúcii fyzikálneho profilu je $D = 23,886$ nm a $\varepsilon = 0,00297$.

Hodnoty D a ε , určené metódou "Williamson-Hall plot" korešpondujú s výsledkami popisovaných metód $D = 35,310$ nm, $\varepsilon = 0,00280$.

5. Záver

Predpoklady aplikácie metód analýzy jednej difrakčnej línie obsahujú dosť hrubé aproximácie (zvlášť v metóde integrálnej šírky, ktorá je užitočná hlavne pri primárnych odhadoch dominantnej komponenty rozšírenia difrakčného profilu). Veľkú pozornosť je preto potrebné venovať procedúre spracovania difrakčného profilu, filtrácii, subtrakcii pozadia, dekompozícii zložky $K\alpha_1$ a určeniu fyzikálneho profilu bez prístrojového rozšírenia. V článku sú zhrnuté naše skúsenosti pri určovaní fyzikálneho profilu difrakčnej línie aproximačnými a Fourierovskými metódami. Výsledky dekonvolúcie sme porovnali pomocou analýzy veľkosti D a ε (s difrakčnými profilmi, získanými pri oboch metódach). Výsledné hodnoty korešpondujú s hodnotami, získanými metódou Williamson Hall plot. Difrakčné profily aproximujeme modifikovanou funkciou typu Pearson VII, ktorá umožňuje analyzovať anizotropne rozšírené difrakčné línie. Fourierovské dekonvolučné metódy pritom nie sú závislé od voľby aproximačnej funkcie. Aproximačné dekonvolučné metódy sú oproti tomu závislé od voľby modelu difrakčného profilu a použité aproximácie nepredpokladajú asymetrické rozšírenie difrakčnej línie. Anizotropiu rozšírenia možno v niektorých prípadoch použiť na rozlíšenie rôznych druhov mriežkových defektov.

Literatúra

- [1] J. Škrášek, Z. Tichý: Základy aplikované matematiky III. Praha 1990. SNTL.
- [2] F. D. Gachov, J. I. Čerskij: Uravnenija tipa svertki. Moskva 1978. Nauka.
- [3] M. Čerňanský: Metódy jedinej línie v profilovej analýze. Konferencia RPDK 2000, Liptovský Mikuláš, v tlači.
- [4] S. Jurečka: Optimalizácia dekompozície difrakčnej línie. Konferencia RPDK 2000, Liptovský Mikuláš, v tlači.
- [5] P. Šutta: Skúmanie tenkých vrstiev metódami röntgenovej práškovej difrakcie. [Habilitationná práca] Fakulta logistiky, Vojenská akadémia L. Mikuláš 1998.

