利用自相关技术分析颗粒分布的晶粒尺寸及不对称性

Vanitha Patnala，[1] Salla Gangi Reddy，[1, a)] Shashi Prabhakar，[2] R. P. Singh，[2, b)] 和 Venkateswarlu Annapureddy[3, c)]

[1)]*SRM University – AP, Amaravati, Mangalagiri, Andhra Pradesh, 522502, India.* [2)]*Quantum Science and Technology Laboratory, Physical Research Laboratory, Navrangpura, Ahmedabad 380009, India.* [3)]*Department of Physics, National Institute of Technology, Tiruchirappalli, Tamil Nadu 620015,India*

从显微图像中提取晶粒尺寸是一项艰巨的任务，需要大量专业知识和人工操作。在计算晶粒尺寸时，我们将使用数量有限的颗粒，这可能导致测量结果存在不确定性。为避免这一困难，我们采用一种简单的数学工具——自相关函数来确定晶粒尺寸。随机颗粒分布以及颗粒尺寸直方图的有限宽度促使我们采用自相关函数；这种方法已被广泛用于确定随机光学图案的尺寸。相关函数的有限宽度可给出晶粒尺寸，而两个相互独立方向上的相关长度差异，则能提供颗粒分布不对称性的信息，即其偏离球形的程度。这些结果可应用于材料、制药、化学和生物学研究，在这些领域中，提取晶粒尺寸至关重要。

arXiv:2305.03734v1 [physics.data-an] 3 May 2023

众所周知，晶粒尺寸在控制材料的电学、磁学、磁电、力学和光学性能方面起着至关重要的作用[1–5]。在室温下，硬度、屈服强度、流动强度和抗拉强度等力学性能会随着晶粒尺寸增大而降低[1–3]。纳米颗粒样品的带隙会随晶粒尺寸增大而减小，并且可以通过改变退火温度进行调控[6]。除此之外，晶粒尺寸使我们能够在不改变样品化学组成的情况下调节其物理性质[7–9]。许多研究针对不同应用领域所制备的纳米颗粒，量化了晶粒尺寸对其物理性质的影响[10–13]。

晶粒尺寸可以通过 X 射线衍射分析确定，而晶粒尺寸可以通过分析显微图像获得。通常使用 ImageJ 软件，通过选择数量有限的样品来确定。分析晶粒尺寸有两种方法：(a) 绘制一条固定长度的线，并计算沿线的颗粒数量。将线长除以颗粒数量后，即可得到平均晶粒尺寸；(b) 选择一定面积，并找出其中的颗粒数量，从而得到平均晶粒面积或尺寸[7–9, 13]。需要在给定样品中沿不同方向绘制多条线并选择多个区域，重复进行测量。所有这些测量均遵循美国材料与试验协会（ASTM E112-13）的标准。使用上述技术测量晶粒尺寸耗时较长，且需要大量人工操作。为避免这种情况，需要将其自动化。测量并通过对显微镜拍摄的图像进行后处理，直接从仪器中获取晶粒尺寸。

人们已尝试采用计算方法实现晶粒尺寸分析的自动化[14–16]。许多方法基于边缘检测技术，通过统计特定面积或长度范围内的不均匀区域来进行分析[17–20]。近年来，人工智能和卷积神经网络（CNN）已被用于确定晶粒尺寸[21,22]。这些方法存在局限性，而且需要高性能计算设施才能自动获取晶粒尺寸[23–26]。本文提出一种晶粒尺寸分析自动化方案，该方案利用自相关函数；这种函数已广泛应用于光学领域的诸多研究，例如提取受扰光束的模式信息[27–29]。该函数能够检测强度减弱的位置处的边缘，并假定各晶粒彼此独立，即晶粒分布可用高斯相关函数描述，其宽度等于晶粒尺寸。

为了确定晶粒尺寸，我们假设颗粒呈随机分布，其分布特征与粗糙表面上的不均匀结构相似。在这种分布类型中，颗粒具有自相关性，可以用狄拉克δ函数描述。实际上，我们可以使用具有有限宽度的窄函数（例如高斯分布函数）来描述这一现象。该分布函数的宽度决定了平均晶粒尺寸[27]。对于实验获得的显微图像，可以使用 Matlab 通过以下数学公式进行计算，从而确定强度自相关函数：

$$C = \frac{\langle I_1(x_1, y_1) I_1(x_2, y_2) \rangle}{\langle I_1(x_1, y_1) \rangle \langle I_1(x_2, y_2) \rangle} \tag{1}$$

其中 $I_1(x_1,\ y_1)$ 和 $I_1(x_2,\ y_2)$ 是同一图像中两个不同空间点处的强度。

[a)]电子邮箱：gangireddy.s@srmap.edu.in[b)]电子邮箱：rpsingh@prl.res.in[c)]电子邮箱：annp@nit.edu

对于随机分布，当 $(x_1,\ y_1) = (x_2,\ y_2)$ 时，强度相关性强度最大，并且会随着空间间隔的增大而减小。在此，我们利用扫描电子显微镜 (SEM) 获得的图像，使用自相关函数来确定晶粒尺寸，并对最近制备的样品进行结果验证，以用于开发磁场传感器和能量采集器件。

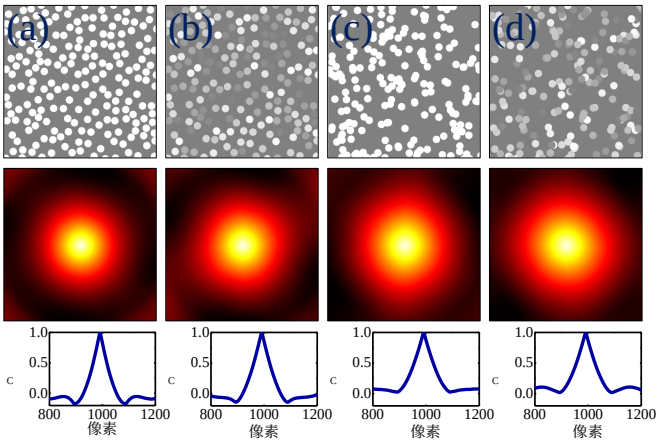

图 1.（在线彩色）不同类型的数值模拟颗粒分布（上）、相应的强度自相关函数（中），以及相关系数（C）与像素数之间绘制的 1-D 线剖面（下）。

为验证我们的技术，我们首先对数值模拟的颗粒进行研究。为此，我们考虑了以下四种颗粒分布类型：（a）强度相同且互不重叠的颗粒，（b）强度不同且互不重叠的颗粒，（c）强度相同且相互重叠的颗粒，以及（d）强度不同且相互重叠的颗粒，这些类型涵盖了所有实验制备的样品。模拟颗粒的分布如图 1 上部所示。我们模拟了直径为 100 像素的圆形颗粒，总像素数为 2048×2048。颗粒总数设为 200。颗粒的位置随机选取，并根据重叠/不重叠以及强度相同/不同的条件反复添加。获得具有适当分布的所需数量颗粒后，我们使用自相关函数测定颗粒尺寸。颗粒尺寸由用于拟合相关函数线剖面的高斯函数宽度确定。该宽度取高斯函数值降至其最大值的 $1/e^2$ 时对应的宽度。

图 1 展示了模拟的颗粒及其分布（上）、相应的自相关函数（中）及其线剖面（下）。从第 2 行和第 3 行可以清楚地看出，在所有四种情形下，得到的自相关函数及其宽度均相同。它证实了我们的技术适用于所有类型的粒子分布，因为我们测得重叠和非重叠情况下的晶粒尺寸均为 100 像素。

根据模拟结果，颗粒分布也是如此。自相关仅取决于颗粒的尺寸。可以注意到，在所有四种情况下，晶粒尺寸均约为 100 像素，且对于重叠和非重叠颗粒，这一结果相同。尽管我们展示的是圆形颗粒的结果，但所提出的方法同样适用于椭圆形颗粒（在两个相互正交的方向上，我们会得到不同的宽度）以及正方形颗粒。

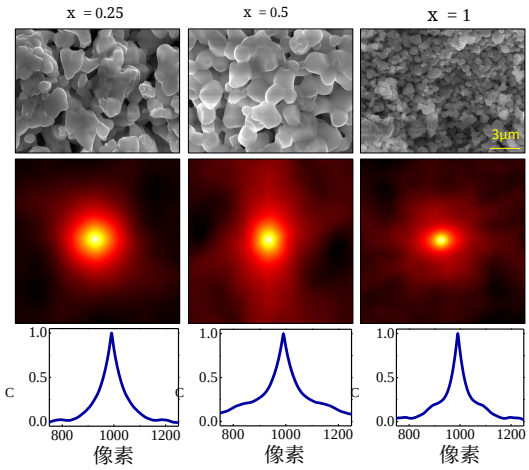

图 2。实验制备的 Pr 和铋 掺杂 YIG 颗粒分布（顶部），其化学式为 Pr_x铋$Y_{2-x}Fe_5O_{12}$，其中 $x = 0.25$（左）、0.5（中）和 1（右）；相应的自相关函数（中部）及其线剖面（底部）。

现在，我们通过验证实验制备样品的晶粒尺寸来检验我们的技术。我们采用溶胶-凝胶自燃烧法，制备了不同 x=0 值（0.25、0.5 和 1）下、成分为 $Pr_xBiY_{2-x}Fe_5O_{12}$ 的 Pr 和铋掺杂钇铁石榴石（YIG）纳米颗粒。对于显微图像，需根据图像底部提供的标尺进行校准，以确定像素尺寸。已知样品的尺寸和总长度后，只需用总长度除以像素总数，即可得到像素尺寸。接着，我们得到以像素数表示的自相关函数宽度，将其乘以像素尺寸后，即可得出准确的晶粒尺寸。

图 2 显示了不同 Pr 浓度下的 Pr 和铋掺杂图像：顶部依次为 0.25（左）、0.5（中）和 1（右） x=0，中间一行为相应的二维自相关函数，底部为其线剖面。从相关函数的宽度可以明显看出，随着 Pr 浓度增加，晶粒尺寸减小$_x$，这一点从显微图像中也很清楚。椭圆度是通过相关函数沿l_x、l_y方向的宽度测得的，

并借助以下关系式对应于 x和 y 方向，

$$\epsilon = \frac{l_x - l_y}{l_x}. \tag{2}$$

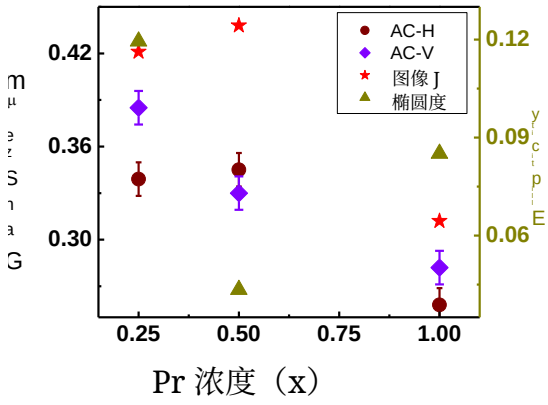

图 3。（在线彩色）使用自相关函数和手动方法通过 I mage-J 软件测量的沿两个正交水平（AC-H）和垂直（AC-V）方向的晶粒尺寸变化，以及颗粒椭圆度随 Pr 浓度 x 的变化。

我们进一步在图 3 中展示了晶粒尺寸和椭圆度的定量分析结果。通过绘制二维自相关函数的线剖面，我们获得了水平方向和垂直方向上的晶粒尺寸（AC-H、AC-V）。作为对比，我们还使用手动方法，即 I mage-J 软件，测量了平均晶粒尺寸。通过自相关函数确定的晶粒尺寸与手动测量结果基本一致。产生偏差的原因可能在于，自相关函数对所有颗粒取平均值，而人工技术仅对有限数量的颗粒取平均值。x=0.25 的晶粒尺寸最大，而 x=1 的晶粒尺寸最小。 x=0.1 的不对称性最为显著，与另外两个样品相比，其颗粒呈现出更明显的椭圆形。误差棒是通过使用高斯曲线拟合数据后确定的。通过肉眼观察显微图像，可以很好地验证这些结果。

我们还对用于制备储能器件的样品验证了我们的技术[8]，这些样品采用钡、锶、铋和钛的氧化物制备。我们制备了四种不同的样品，分别称为 X1、X2、X3 和 X4，其化学成分如下：

1. X1 - 钡$_{0.6}$锶$_{0.4}$钛氧$_3$2. X2 - 99%钡$_{0.7}$锶$_{0.3}$钛氧$_3$ 和 1% 铋镁$_{0.5}$钛$_{0.5}$氧$_3$3. X3- 96%钡$_{0.7}$锶$_{0.3}$钛氧$_3$ 和 4% 铋镁$_{0.5}$钛$_{0.5}$氧$_3$4. X4- 95%钡$_{0.7}$锶$_{0.3}$钛氧$_3$ 和 5% 铋镁$_{0.5}$钛$_{0.5}$氧$_3$。

样品采用化学自燃烧法制备。图4展示了四个样品的显微图像（上）、相应的

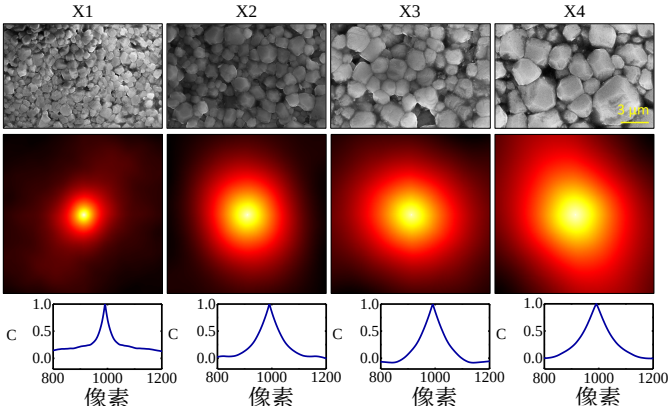

图 4.（在线彩色）如图所示，X1、X2、X3 和 X4 的显微图像（上）、二维自相关函数（中）以及相应的线剖面（下）。

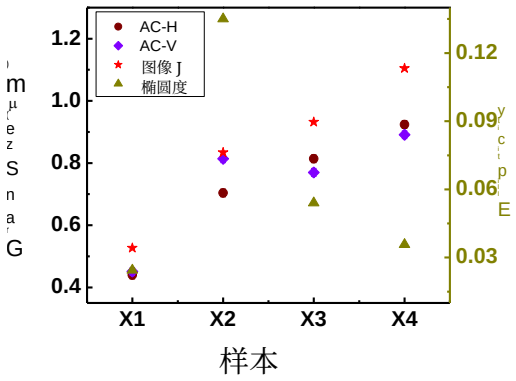

图5.（网络彩色版）实验制备的样品 X1、X2、X3 和 X4 中纳米颗粒的晶粒尺寸（上图）和椭圆度。

二维自相关函数（中）以及相关函数的线剖面（下）。我们按照晶粒尺寸递增的顺序排列了样品，颗粒形状几乎都是球形。椭圆度测量结果也证实了这一点。

图5显示了通过自相关和人工技术测得的晶粒尺寸，以及四个制备样品的椭圆度。可以观察到，晶粒几乎呈球形，椭圆度小于0.06。这些结果与使用手动方法计算的数值非常一致。误差非常小，因此误差棒与数据点重合。由此，我们得出结论：自相关方法更适用于晶粒尺寸分析，因为边界处的强度变化是该方法的关键要素。

总之，我们提出并通过实验验证了一种基于自相关技术的方案，用于测量晶粒/颗粒尺寸及其不对称性。自相关函数已广泛应用于光学领域；然而，在本研究中，我们将其应用于材料表征。我们分析了 the

使用这种技术分析理论模拟和实验获得的颗粒的晶粒尺寸。结果与采用人工技术获得的结果吻合良好。该方法可用于所有样品的晶粒尺寸分析，并可通过简单的 Matlab 或 Python 代码轻松应用于显微镜分析。

SGR确认获得SERB-DST通过启动研究基金 SRG/2019/000957提供的资助。

作者声明，与本文相关的不存在利益冲突。

[1]Yuan X、Chen L、Zhao Y 等。高锰奥氏体钢中晶粒尺寸对力学性能和显微组织的影响。Procedia Engineering。2014；81：143–148。[2]Ponpandian N、Narayanasamy A。晶粒尺寸和结构变化对纳米晶铁氧体锌电学性能的影响。Journal of Applied physics。2002；92：2770–2778。[3]Matsumoto T、Kato H、Miyamoto K 等。氧化锌薄膜中晶粒尺寸与光学性能之间的相关性。Applied Physics Letters。2002；81：1231–1233。[4]Berkowitz A、Schuele W、Flanders P。晶粒尺寸对针状 γ-Fe_2O_3 颗粒磁性能的影响。Journal of Applied Physics。1968；39：1261–1263。[5]Annapureddy V、Lee HY、Yoon WH 等。通过定制几何结构增强磁-机-电发电机的磁能量采集性能。Applied Physics Letters。2016；109：093901。[6]Hu M、Bi C、Yuan Y 等。通过增大晶粒尺寸和提高结晶度稳定宽带隙 $MAPbBr_xI_{3-x}$ 钙钛矿。Advanced Science。2016；3：1500301。[7]Reddy VA、Pathak NP、Nath R。多铁性 $BiFeO_3$ 纳米颗粒的粒径依赖磁性能和相变。Journal of Alloys and Compounds。2012；543：206–212。[8]Kaushiga C、Kaarthik J、Sradha G 等。烧结温度策略对块体 $Ba_{0.7}Sr_{0.3}Ti_3$ O[9]陶瓷的结构、介电性能和电阻开关的影响。Journal of Electronic Materials。2022；52：1–9。[9]Kaarthik J、Kaushiga C、Sradha G 等。两性 Pr 离子改性无铅 $Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O_3$ (BCZT)陶瓷的储能密度和能量采集性能提升。Journal of Alloys and Compounds。2023；943：169069。[10]Jung J、Annapureddy V、Hwang GT 等。采用真空颗粒喷涂工艺制备的 PZT厚膜 31 模式压电微机械超声换能器。Applied Physics Letters。2017；110：212903。[11]Wang N、Wang Z、Aust K 等。晶粒尺寸对纳米晶材料力学性能的影响。Acta Metallurgica et Materialia。1995；43：519–528。[12]Graham DJ、Rice SP、Reid I。一种可迁移的河流砾石自动晶粒尺寸测定方法。Water Resources Research。2005；41。[13]Reddy VA、Pathak NP、Nath R。孔径对在多孔硅上制备的多铁性 $BiFeO_3$ 薄膜铁电性能的影响。Current Applied Physics。2012；12：451–455。[14]Banerjee S、Chakraborti PC、Saha SK。一种从光学显微图中进行晶粒分割和晶粒尺寸测量的自动化方法。Measurement。2019；140：142–150。[15]Bankole SA、Buckman J、Stow D 等。泥岩晶粒尺寸分析：一种基于扫描电子显微镜图像的半自动化新方法。Journal of Petroleum Science and Engineering。2019；174：244–256。[16]Ghayour H、Abdellahi M。晶粒尺寸变化对 $BaTiO_3$基陶瓷电学性能影响的简要综述。Powder technology。2016；292：84–93。[17]Kumar ER、Srinivas C、Seehra M 等。Co 掺杂 $NiFe_2O_4$ 纳米颗粒的粒径对磁性能、介电性能和气体传感性质的影响。Sensors and Actuators A: Physical。2018；279：10–16。[18]Wu H、Huang F、Lu X 等。$Y_3Fe_5O_{12}$ 陶瓷中晶粒尺寸和 Fe^{2+} 浓度依赖的磁性能、介电性能及磁介电性质。physica status solidi (a)。2016；213：146–153。[19]Akkoyun F、Ercetin A。使用图像处理方法对镁合金显微组织进行自动晶粒计数。Journal of Materials Engineering and Performance。2022；31：2870–2877。[20]Peregrina-Barreto H、Terol-Villalobos I、Rangel-Magdaleno J 等。使用图像处理对显微组织进行自动晶粒尺寸测定。Measurement。2013；46：249–258。[21]Baggs GS、Guerrier P、Loeb A 等。使用深度学习卷积神经网络进行铜合金自动晶粒尺寸评估。arXiv 预印本 arXiv:200509634。2020。[22]Mishra A、Pathak T。使用机器学习方法估算搅拌摩擦焊接接头的晶粒尺寸分布。ADCAIJ: Advances in Distributed Computing and Artificial Intelligence Journal。2021；10：99–110。[23]Heilbronner R。使用偏振显微图或取向图像进行自动晶界检测和晶粒尺寸分析。Journal of Structural Geology。2000；22：969–981。[24]Meng Y、Zhang Z、Yin H 等。基于局部自适应 Canny 边缘检测和改进圆形霍夫变换的图像分析自动检测粒径分布。Micron。2018；106：34–41。[25]Canny J。一种边缘检测的计算方法。IEEE Transactions on pattern analysis and machine intelligence。1986；6：679–698。[26]Zhang TY、Suen CY。一种数字图案细化的快速并行算法。Communications of the ACM。1984；27：236–239。[27]Reddy SG、Prabhakar S、Kumar A 等。高阶光学涡旋及散斑的形成。Optics Letters。2014；39：4364–4367。[28]Reddy SG、Chithrabhanu P、Vaity P 等。完美涡旋光束的无衍射散斑。Journal of Optics。2016；18：055602。[29]Salla GR、Kumar V、Miyamoto Y 等。Poincar´é 光束的散射：偏振散斑。Optics Express。2017；25：19886–19893。