

Kwantitatieve dikte- en positiebepaling van
atoomkolommen uit een complexe elektronen
uittreegolf gebruik makend van statistische
parameterschattingstheorie

Auteur: Bart Goris Promotor: Dr. Sandra Van Aert

Universiteit Antwerpen
Faculteit Wetenschappen
Departement Fysica
3^e bachelor Fysica
2007-2008



Samenvatting

Het doel van deze thesis is het zo precies mogelijk bepalen van structuurparameters die de driedimensionale structuur van een kristallijn materiaal beschrijven. De structuurparameters die hier onderzocht worden zijn de posities van de atoomkolommen en het aantal atomen in deze kolommen. Voor deze bepaling wordt gebruik gemaakt van statistische parameterschattingstheorie. Deze theorie laat toe om getallen te verkrijgen voor de ongekende structuurparameters. Er wordt hierbij gebruik gemaakt van een model dat de verwachtingswaarden beschrijft van de waarnemingen. In deze thesis zijn de waarnemingen de pixelwaarden van een gereconstrueerde uittreegolf verkregen door middel van hoge resolutie elektronenmicroscopie. De uittreegolf is de golf die gevormd wordt aan het vlak waar de elektronen het sample verlaten. Het model dat gebruikt wordt, is gebaseerd op de elektronen channelingtheorie. Deze levert immers een analytische uitdrukking voor de uittreegolf die afhankelijk is van de te schatten parameters. Door gebruik te maken van de zogenaamde Cramér-Rao Lower Bound wordt een ondergrens gezocht voor de haalbare variantie van zuivere schattingen van de structuurparameters. Daarna zal nagegaan worden of deze ondergrens kan bereikt worden door toepassing van de meest aannemelijke schattingsmethode op simulaties. Er wordt aangetoond dat de dikte van atoomkolommen kan bepaald worden met een precisie van ongeveer 0.6\AA . De posities van de atoomkolommen kunnen nauwkeurig bepaald worden met een precisie van ongeveer 0.02\AA .

Inhoudsopgave

1	Inleiding	2
2	Channelingtheorie voor het beschrijven van een elektronen uittreegolf	2
2.1	Basisidee van de channelingtheorie	2
2.2	Reconstructie van de uittreegolf	3
2.3	Mathematische afleiding van de channelingtheorie	4
2.3.1	Channelingtheorie voor een geïsoleerde atoomkolom	4
2.3.2	Channelingtheorie voor meerdere atoomkolommen	8
3	Visuele structuurbepaling uit een uittreegolf	8
3.1	Teststructuur	8
3.2	Visuele bepaling van posities uit simulatie van uittreegolf	9
3.3	Visuele bepaling van dikte van atoomkolom uit Argand plot	10
3.4	Conclusie	16
4	Statistische parameterschattingstheorie	16
4.1	Parametrisch statistisch model van de waarnemingen	17
4.2	Cramér-Rao ondergrens	18
4.3	Maximum Likelihood schatter	19
5	Kwantitatieve structuurbepaling uit een elektronen uittreegolf: Numerieke resultaten	20
5.1	Cramér-Rao ondergrens	20
5.1.1	Cramér-Rao ondergrens voor dikte van atoomkolom	20
5.1.2	Cramér-Rao ondergrens in functie van experimentele en structurele parameters	23
5.1.3	Cramér-Rao ondergrens voor zowel dikte als positie	26
5.2	Maximum Likelihood schatter	28
5.2.1	Schatten van dikte van atoomkolom door Maximum Likelihood schatter	29
5.2.2	Vergelijking tussen Maximum Likelihood schatter en ongewogen kleinste kwadraten schatter	31
5.2.3	Schatten van de dikte en de positie van de atoomkolom	31
6	Besluit	34

1 Inleiding

Voor matereriaalonderzoek is het van groot belang dat de structuur van materialen goed begrepen wordt. Theoretici proberen namelijk om eigenschappen van materialen te voorspellen door gebruik te maken van deze structuur. Experimentatoren proberen daarom vanuit experimentele gegevens een zo goed mogelijk beeld te vormen van de structuur van materialen. Een belangrijke techniek om zich een beeld te vormen over de atoomposities is hoge resolutie elektronenmicroscopie (HREM). Een voordeel van deze techniek ten opzichte van atomic force microscopy en scanning tunneling microscopy is dat ze niet enkel rekening houdt met de oppervlakte atomen. De beelden van HREM worden meestal visueel geïnterpreteerd, wat uiteraard leidt tot een beperking. Men kan immers geen getalwaarden, nauwkeurigheden en precisies bepalen op de structuurparameters. Het streefdoel is om atoomposities te bepalen met een precisie van 0.1 tot 0.01Å [1]. Het is namelijk op deze schaal dat materiaaleigenschappen veranderen. Een manier om numerieke waarden te verkrijgen is gegeven door statistische parameterschattingstheorie. In deze theorie wordt gebruik gemaakt van een model dat de verwachtingswaarden beschrijft van de waarnemingen. In dit onderzoek zijn de waarnemingen de pixelwaarden van een gereconstrueerde uittreegolf verkregen door middel van HREM. De uittreegolf is de elektronengolf die gevormd wordt in het vlak juist achter het sample. Het model dat gebruikt wordt is gebaseerd op de elektronen channelingtheorie [2]. Deze theorie geeft een analytische uitdrukking voor de uittreegolf die afhankelijk is van de positie van de atoomkolommen en van het aantal atomen in een atoomkolom. Door gebruik te maken van statistische parameterschattingstheorie zal nagegaan worden wat de hoogst haalbare precisie is op de schattingen van de structuurparameters. De ondergrens op de variantie van de zuivere schattingen is gegeven door de Cramér-Rao ondergrens (CRLB) [3]. Er wordt ook nagegaan of deze ondergrens gehaald kan worden door toepassing van de Maximum Likelihood schatter op gesimuleerde uittreegolven. Tot slot zal er ook onderzocht worden hoe de CRLB verandert als functie van de dikte van de atoomkolom, de afstand tussen twee atoomkolommen en de hoeveelheid ruis in de simulaties.

2 Channelingtheorie voor het beschrijven van een elektronen uittreegolf

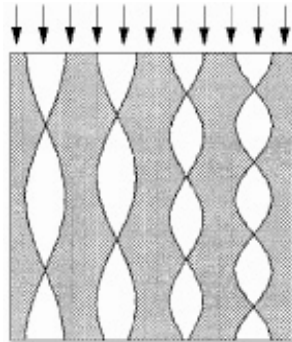
2.1 Basisidee van de channelingtheorie

Wanneer men een kristal bekijkt langs een zone-as evenwijdig aan een atoomkolom, bestaat er een één op één relatie tussen de hoge resolutie elektronenmicroscopie beelden en de configuratie van de geprojecteerde atoomkolom [4]. Deze relatie is geldig als de afstand tussen de kolommen voldoende groot

2. CHANNELINGTHEORIE VOOR HET BESCHRIJVEN VAN EEN ELEKTRONEN UITTREGOLF

is [5, 6]. Ook de resolutie van de microscoop moet voldoende goed zijn [7]. De fysische reden hiervoor is dat de positieve elektrostatiche potentiaal van de atomen ervoor zorgt dat een atoomkolom als een kanaal werkt waarin een elektron dynamisch zal verstrooien zonder dat het de atoomkolom zal verlaten (zie figuur 1).

De elektronen channelingtheorie kan men beter begrijpen als men een atoom beschouwt als een lens. De elektrostatiche potentiaal zal er namelijk voor zorgen dat de elektronen worden afgebogen. Deze lens is een perfecte lens als de vorm van de potentiaal parabolisch is, wat het geval is als de atomen in de kolom niet te zwaar zijn. Elk atoom is een lens en een atoomkolom is dus een opeenvolging van lenzen. Deze opeenvolging zal ervoor zorgen dat de elektronengolf gefocuseerd wordt op periodische afstanden. De afstand waarop de golf gefocuseerd wordt, is een functie van het atoomnummer van de atomen en van hun onderlinge afstand. Als de dikte van het kristal even groot is als de zogenaamde extinctie afstand, dan is de uit-tredende golf gelijk aan de inkomende golf en heeft de atoomkolom eigenlijk netto geen effect. Dit noemt men dan ook dynamische extinctie. Dit concept is weergegeven in figuur 2.



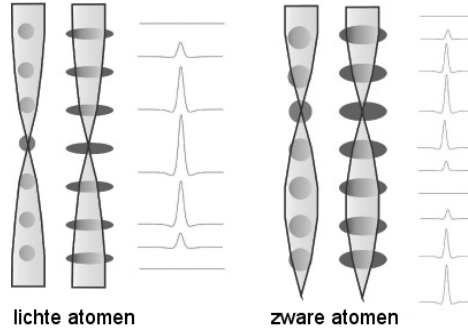
Figuur 1: Schematische voorstelling van elektron channeling.

De channelingtheorie geeft een analytische uitdrukking voor de uittreegolf die onderaan het materiaal gevormd wordt. De theorie vormt een alternatief voor andere numerieke theorieën, waarvan de multislice theorie [8] de meest aanvaarde is. Door zijn analytische vorm heeft de channelingtheorie echter het voordeel dat hij fysisch inzicht koppelt aan eenvoudige berekeningen.

2.2 Reconstructie van de uittreegolf

De uittreegolf is de golf die gevormd wordt aan het uittreevlak van het materiaal. Deze uittreegolf zal in dit onderzoek gebruikt worden om schattingen te verkrijgen voor de parameters die de structuur van het materiaal

2. CHANNELINGTHEORIE VOOR HET BESCHRIJVEN VAN EEN ELEKTRONEN UITTREGOLF



Figuur 2: Elk atoom in de atoomkolom werkt als een lens. Hierdoor wordt de elektronenbundel gefocussieerd op periodische punten. Bij de lichte atomen is de dikte van de atoomkolom gelijk aan de extinctie afstand. Hierdoor is de uittreegolf gelijk aan de inkomende golf.

beschrijven. De uittreegolf kan echter niet direct gemeten worden. De golf gaat immers nog door een objectieflens en een objectiefapertuur waardoor hij vervormd wordt tot de beeldgolf. Het is de intensiteit van deze beeldgolf die men waarneemt. De beeldgolf kan beschreven worden door een complexe golf. Doordat op het beeldvlak de intensiteit gemeten wordt van de beeldgolf, zal de fase-informatie verloren gaan. Men kan deze informatie echter terug reconstrueren door beelden op te nemen bij verschillende focus waarden [9]. De beeldgolf kan mathematisch beschreven worden als een convolutieproduct van de uittreegolf met een puntspreidingsfunctie [10, 11]. Door deze bewerking te inverteren door middel van een deconvolutie kan men dan terug overgaan van de beeldgolf naar de uittreegolf. Schematisch is de reconstructie van de uittreegolf weergegeven in figuur 3.

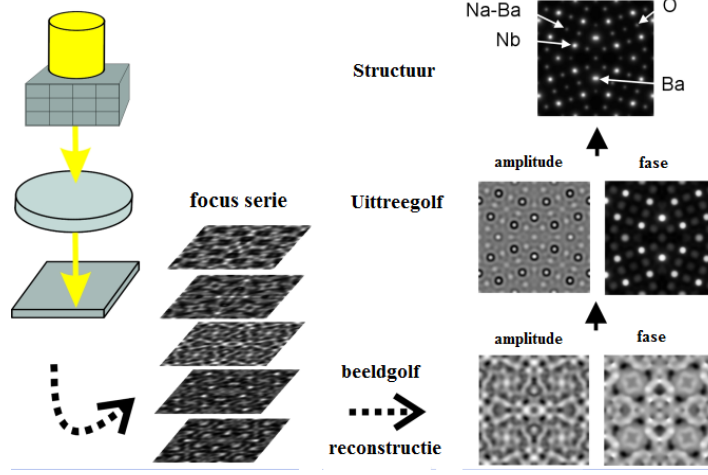
2.3 Mathematische afleiding van de channelingtheorie

2.3.1 Channelingtheorie voor een geïsoleerde atoomkolom

Men neemt aan dat de elektronenbundel loodrecht invalt op het (x,y) -vlak en men zoekt een uitdrukking voor de uittredende golffunctie $\Psi(\mathbf{R}, \beta_z)$. Hierbij is \mathbf{R} een vector gelegen in het (x,y) -vlak. De parameter β_z is de dikte van de atoomkolom. Als de elektronen zich voortplanten met constante snelheid $\frac{\hbar k}{m}$, dan is de z -as eigenlijk equivalent aan een tijdsas. De uittreegolf is dan de oplossing van de tijdsafhankelijke Schrödingervergelijking met de tijd vervangen door $\frac{m\beta_z}{\hbar k}$. De Schrödingervergelijking is gegeven door:

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi(\mathbf{R}, t)}{\partial t} = H\Psi(\mathbf{R}, t) \quad (1)$$

2. CHANNELINGTHEORIE VOOR HET BESCHRIJVEN VAN EEN ELEKTRONEN UITTREGOLF



Figuur 3: Reconstructie van uittreegolf. De fase-informatie wordt gereconstrueerd door beelden op te nemen bij verschillende focus waarden. Hieruit kan de beeldgolf gereconstrueerd worden waaruit men via een deconvolutie de uittreegolf kan bepalen.

met Hamiltoniaan:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - eU(\mathbf{R}, t) \quad (2)$$

Hierbij is \hbar de gereduceerde constante van Planck, m de massa van een elektron, e de elektronlading en U de potentiaal van de atoomkolom. De potentiaalterm in de Hamiltoniaan vervangen we door de tijdsafhankelijke term, die gelijk gesteld wordt aan de gemiddelde elektrostatische kristalpotentiaal die het elektron voelt (gemiddeld over de dikte β_z van het kristal). De gemiddelde waarde wordt gegeven door:

$$U(\mathbf{R}) = U(x, y) = \frac{1}{\beta_z} \int_0^{\beta_z} U(x, y, z') dz' \quad (3)$$

Als men nu t in de Schrödingervergelijking vervangt door $\frac{m\beta_z}{\hbar k}$ krijgt men:

$$\frac{\partial \Psi(\mathbf{R}, t)}{\partial \beta_z} = \frac{i}{2k} (\Delta + V) \Psi(\mathbf{R}, t) \quad (4)$$

Hierbij is:

2. CHANNELINGTHEORIE VOOR HET BESCHRIJVEN VAN EEN ELEKTRONEN UITTREETGOLF

$$V = \frac{2me}{\hbar^2} U \quad (5)$$

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (6)$$

met λ de elektronengolflengte. De oplossing van deze Schrödingervergelijking kan men schrijven als een lineaire combinatie van eigenfuncties φ_n van de Hamiltoniaan:

$$\Psi(\mathbf{R}, \beta_z) = \sum_n c_n \varphi_n(\mathbf{R}) \exp(-i\pi \frac{E_n \beta_z}{E_0 \lambda}) \quad (7)$$

met

$$H\varphi_n(\mathbf{R}) = E_n \varphi_n(\mathbf{R}) \quad (8)$$

$$E_0 = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (9)$$

De sommatie loopt over de verschillende eigenenergieën. Het symbool E_0 is de energie van de invallende elektronen. De factor $\exp(-i\pi \frac{E_n \beta_z}{E_0 \lambda})$ in vergelijking 7 beschrijft de afhankelijkheid van β_z van de oplossing. Als de eigenenergie E_n kleiner is dan nul dan zijn de eigentoestanden gebonden aan de atoomkolommen. De coëfficiënten c_n kan men bepalen uit de randvoorwaarde die men verkrijgt uit vergelijking 7 voor een dikte nul:

$$\sum_n c_n \varphi_n(\mathbf{R}) = \Psi(\mathbf{R}, 0) \quad (10)$$

Indien de invallende golf $\Psi(\mathbf{R}, 0)$ een vlakke golf is, wordt vergelijking 10 herschreven als:

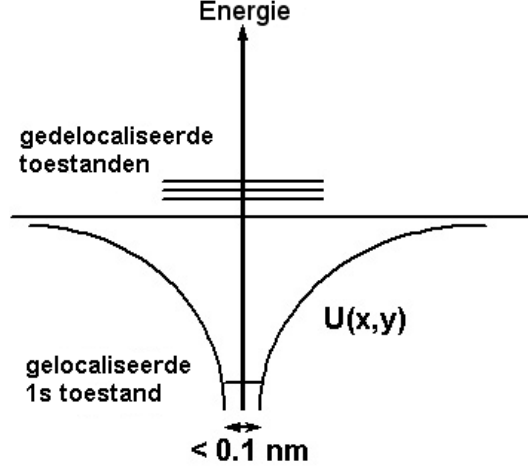
$$\sum_n c_n \varphi_n(\mathbf{R}) = 1 \quad (11)$$

Gerbuik makend van deze randvoorwaarde kan men vergelijking 7 herschrijven als:

$$\Psi(\mathbf{R}, \beta_z) = 1 + \sum_n c_n \varphi_n(\mathbf{R}) \left[\exp(-i\pi \frac{E_n \beta_z}{E_0 \lambda}) - 1 \right] \quad (12)$$

De geprojecteerde elektrostatische potentiaal van een geïsoleerde atoomkolom is weergegeven in figuur 4. Op deze figuur staan ook de eigenenergieën van het elektron. Er is duidelijk te zien dat de potentiaal van een atoomkolom slechts enkele gebonden toestanden heeft. Als nu de overlap tussen twee naburige atoomkolommen klein is, dus hun onderlinge afstand groot genoeg, is de enige toestand die bijdraagt de meest gebonden radiaal symmetrische toestand. In dit geval kan de sommatie over de eigentoestanden

2. CHANNELINGTHEORIE VOOR HET BESCHRIJVEN VAN EEN ELEKTRONEN UITTREGOLF



Figuur 4: 2D doorsnede van de 3D potentiaal van een geïsoleerde atoomkolom. Ook de eigentoestanden van het elektron zijn weergegeven. Men merkt dat er slechts enkele gebonden toestanden zijn.

in vergelijking 12 vervangen worden door deze toestand. Naar analogie met de meest gebonden toestand van atomen is dit de 1s toestand. De corresponderende eigenfunctie, eigenenergie en coëfficiënt voor deze 1s toestand zijn respectievelijk φ_{1s} , E_{1s} en c_{1s} . Vergelijking 12 wordt daarom:

$$\Psi(\mathbf{R}, \beta_z) = 1 + c_{1s}\varphi_{1s}(\mathbf{R}) \left[\exp\left(-i\pi \frac{E_{1s}}{E_0} \frac{\beta_z}{\lambda}\right) - 1 \right] \quad (13)$$

Door gebruik te maken van de gelijkheid $\sin x = \frac{\exp(ix) - \exp(-ix)}{2i}$ kan men deze vergelijking herschrijven tot:

$$\Psi(\mathbf{R}, \beta_z) = 1 + 2ic_{1s}\varphi_{1s}(\mathbf{R}) \sin\left(-\pi \frac{E_{1s}}{E_0} \frac{\beta_z}{\lambda}\right) \exp\left(-i\pi \frac{E_{1s}}{E_0} \frac{\beta_z}{\lambda}\right) \quad (14)$$

hierbij is $\varphi_{1s}(\mathbf{R})$ radiaal symmetrisch en gegeven door [7]:

$$\varphi_{1s}(\mathbf{R}) = \varphi_{1s}(x, y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}a} \exp\left(-\frac{(x^2 + y^2)}{4a^2}\right) \quad (15)$$

Men moet hier wel vermelden dat voor grotere diktes en voor zwaardere atomen ook andere gebonden toestanden dan de 1s toestand een belangrijke rol beginnen te spelen.

De interagerende golf is gedefinieerd als het verschil van de uittredende golf en de vlakke invallende golf:

$$\Psi(\mathbf{R}, \beta_z) - 1 = 2ic_{1s}\varphi_{1s}(\mathbf{R}) \sin\left(-\pi \frac{E_{1s} k}{E_0} \frac{\beta_z}{2}\right) \exp\left(-i\pi \frac{E_{1s} k}{E_0} \frac{\beta_z}{2}\right) \quad (16)$$

Hieruit kan nu de amplitude en de fase van de interagerende golf gehaald worden:

$$\text{abs}(\Psi(\mathbf{R}, \beta_z) - 1) = \left| 2c_{1s} \sin\left(-\pi \frac{E_{1s} k}{E_0} \frac{\beta_z}{2}\right) \varphi_{1s}(\mathbf{R}) \right| \quad (17)$$

$$\text{arg}(\Psi(\mathbf{R}, \beta_z) - 1) = -\pi \left(\frac{E_{1s} k}{E_0} \frac{\beta_z}{2} - \frac{1}{2} \right) \quad (18)$$

Uit uitdrukking 18 volgt dat er een lineair verband is tussen de dikte van de atoomkolom β_z en de fasehoek. De E_{1s} energie is afhankelijk van de gemiddelde massadichtheid van de atoomkolom en dus ook van de samenstelling van de atoomkolom.

2.3.2 Channelingtheorie voor meerdere atoomkolommen

Vergelijking 16 geeft een uitdrukking voor de interagerende golffunctie van een geïsoleerde atoomkolom. Voor meerdere kolommen is de interagerende golffunctie gegeven door een superpositie van geïsoleerde atoomkolommen:

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{R}, \beta_z) - 1 &= 2i \sum_n c_{1s} \sin\left(-\pi \frac{E_{1s} k}{E_0} \frac{\beta_{z_n}}{2}\right) \times \\ &\varphi_{1s}(x - \beta_{x_n}, y - \beta_{y_n}) \exp\left(-i\pi \frac{E_{1s} k}{E_0} \frac{\beta_{z_n}}{2}\right) \end{aligned} \quad (19)$$

Hierbij loopt de sommatie over de verschillende atoomkolommen. Deze vergelijking geldt wel enkel op voorwaarde dat de kolommen elkaar niet beïnvloeden en de onderlinge afstand dus groot genoeg is. Bovendien geldt de vergelijking enkel voor atoomkolommen met dezelfde chemische samenstelling aangezien de energie E_{1s} materiaalafhankelijk is.

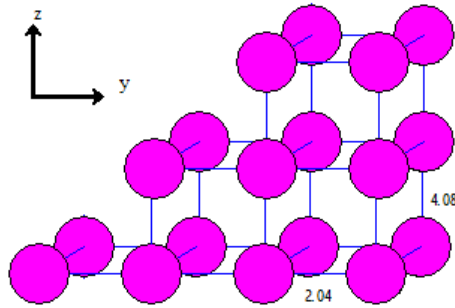
3 Visuele structuurbepaling uit een uitteegolf

3.1 Teststructuur

Als voorbeeldmateriaal voor een simulatie is gekozen voor een wigvormige structuur omdat hier verscheidene atoomkolommen zijn met een verschillende dikte. In de y-richting komt er voor iedere kolom een extra atoom bij in de z-richting. De kolommen in de x-richting hebben éézelfde aantal atomen. Figuur 5 toont zulk een structuur gezien langs de x-richting. Men maakt in dit onderzoek gebruik van een wigvormige structuur met

3. VISUELE STRUCTUURBEPALING UIT EEN UITTREGOLF

goudatomen en met siliciumatomen. Voor de goudatomen bedraagt de interatomaire afstand in de x- en de y-richting 2.04\AA . De afstand tussen twee atomen in dezelfde kolom bedraagt 4.08\AA . Voor de siliciumatomen bedraagt de afstand tussen de projecties van twee kolommen 1.92\AA . De afstand tussen atomen binnen één atoomkolom bedraagt 5.43\AA .



Figuur 5: Constructie van de wigvormige structuur met goudatomen.

3.2 Visuele bepaling van posities uit simulatie van uittreegolf

Men simuleert nu een golf die invalt langs de z-richting door gebruik te maken van vergelijking 19. Deze gesimuleerde interagerende golf voor goudatomen is weergegeven in figuur 6. De interagerende golffunctie is gepiekt op de posities van de atoomkolommen en verandert periodisch in de richting van toenemende dikte. Voor de simulatie heeft men gebruik gemaakt van de parameters zoals weergegeven in tabel 1. Hierbij zijn Δx , Δy en Δz de afstanden tussen twee opeenvolgende atomen en δx en δy de afstand tussen twee pixelwaarden in een simulatie.

parameter	goud	silicium
$E_{1s}k$	$-10705 \frac{keV}{\text{\AA}}$	$-1021.8 \frac{keV}{\text{\AA}}$
E_0	$300keV$	$300keV$
a	0.13\AA	0.34\AA
Δx	2.04\AA	1.92\AA
Δy	2.04\AA	1.92\AA
Δz	4.08\AA	5.43\AA
δx	0.1\AA	0.1\AA
δy	0.1\AA	0.1\AA

Tabel 1: Parameters voor zowel goud- als siliciumwedge.

Doordat de uittreegolf gepiekt is op de posities van de atoomkolommen kan men visueel deze posities bepalen. Een nadeel van deze visuele bepaling is echter dat dit enkel subjectieve, benaderende waarden oplevert voor de posities.

3.3 Visuele bepaling van dikte van atoomkolom uit Argand plot

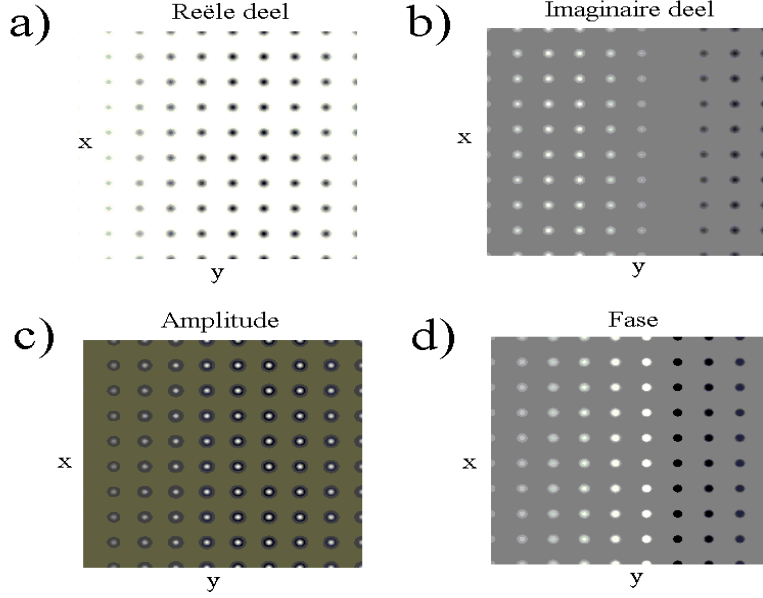
Een Argand plot verkrijgt men door op de ene as het reële deel van de interagerende golf te plotten en op de andere as het imaginaire deel. In poolcoördinaten kan men dus de Argand plot beschrijven door een straal ρ en een hoek θ gegeven door:

$$\rho = \sqrt{[\text{Re}(\Psi(\mathbf{R}, \beta_z) - 1)]^2 + [\text{Im}(\Psi(\mathbf{R}, \beta_z) - 1)]^2} \quad (20)$$

$$\theta = Bg \tan \left(\frac{\text{Im}(\Psi(\mathbf{R}, \beta_z) - 1)}{\text{Re}(\Psi(\mathbf{R}, \beta_z) - 1)} \right) \quad (21)$$

Voor de berekening van de Argand plot van de interagerende golffunctie vertrekt men van uitdrukking 19 voor de interagerende golf:

3. VISUELE STRUCTUURBEPALING UIT EEN UITTREGOLF



Figuur 6: a) Het reële deel van de interagerende golf functie voor een wigvormige goudstructuur. b) Het imaginaire deel van de interagerende golf functie. c) De amplitude van de interagerende golf functie. d) De fase van de interagerende golf functie.

$$\Psi(\mathbf{R}, \beta_z) - 1 = 2i \sum_n c_{1s} \sin\left(-\pi \frac{E_{1s} k}{E_0} \beta_{z_n}\right) \times \varphi_{1s}(x - \beta_{x_n}, y - \beta_{y_n}) \exp\left(-i\pi \frac{E_{1s} k}{E_0} \beta_{z_n}\right) \quad (22)$$

met

$$c_{1s} = 2\sqrt{2\pi a} \quad (23)$$

$$\varphi_{1s}(x - \beta_{x_n}, y - \beta_{y_n}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi a}} \exp\left(-\frac{(x - \beta_{x_n})^2 + (y - \beta_{y_n})^2}{4a^2}\right) \quad (24)$$

Deze interagerende golf functie kan men herschrijven tot:

3. VISUELE STRUCTUURBEPALING UIT EEN UITTREGOLF

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{R}, \beta_z) - 1 &= -2ic_{1s} \sum_n \sin\left(\frac{\pi}{2} \frac{E_{1s}}{E_0} k\beta_{z_n}\right) 2 \exp\left(-\frac{(x - \beta_{x_n})^2 + (y - \beta_{y_n})^2}{4a^2}\right) \times \\ &\quad \exp\left(-i\frac{\pi}{2} \frac{E_{1s}}{E_0} k\beta_{z_n}\right) \end{aligned} \quad (25)$$

$$\begin{aligned} &= -4ic_{1s} \sum_n \sin\left(\frac{\pi}{2} \frac{E_{1s}}{E_0} k\beta_{z_n}\right) \exp\left(-\frac{(x - \beta_{x_n})^2 + (y - \beta_{y_n})^2}{4a^2}\right) \times \\ &\quad \left[\cos\left(\frac{\pi}{2} \frac{E_{1s}}{E_0} k\beta_{z_n}\right) - i \sin\left(\frac{\pi}{2} \frac{E_{1s}}{E_0} k\beta_{z_n}\right) \right] \end{aligned} \quad (26)$$

$$\begin{aligned} &= -4ic_{1s} \sum_n \left[\sin\left(\frac{\pi}{2} \frac{E_{1s}}{E_0} k\beta_{z_n}\right) \cos\left(\frac{\pi}{2} \frac{E_{1s}}{E_0} k\beta_{z_n}\right) - i \sin^2\left(\frac{\pi}{2} \frac{E_{1s}}{E_0} k\beta_{z_n}\right) \right] \times \\ &\quad \exp\left(-\frac{(x - \beta_{x_n})^2 + (y - \beta_{y_n})^2}{4a^2}\right) \end{aligned} \quad (27)$$

$$\begin{aligned} &= -4c_{1s} \sum_n \left[i \sin\left(\frac{\pi}{2} \frac{E_{1s}}{E_0} k\beta_{z_n}\right) \cos\left(\frac{\pi}{2} \frac{E_{1s}}{E_0} k\beta_{z_n}\right) + \sin^2\left(\frac{\pi}{2} \frac{E_{1s}}{E_0} k\beta_{z_n}\right) \right] \times \\ &\quad \exp\left(-\frac{(x - \beta_{x_n})^2 + (y - \beta_{y_n})^2}{4a^2}\right) \end{aligned} \quad (28)$$

Het reële en het imaginaire deel van deze interagerende golf kunnen nu eenvoudig afgeleid worden uit vergelijking 28:

$$\begin{aligned} \text{Re}(\Psi(\mathbf{R}, \beta_z) - 1) &= -4c_{1s} \sum_n \sin^2\left(\frac{\pi}{2} \frac{E_{1s}}{E_0} k\beta_{z_n}\right) \times \\ &\quad \exp\left(-\frac{(x - \beta_{x_n})^2 + (y - \beta_{y_n})^2}{4a^2}\right) \end{aligned} \quad (29)$$

$$\begin{aligned} \text{Im}(\Psi(\mathbf{R}, \beta_z) - 1) &= -4c_{1s} \sum_n \sin\left(\frac{\pi}{2} \frac{E_{1s}}{E_0} k\beta_{z_n}\right) \cos\left(\frac{\pi}{2} \frac{E_{1s}}{E_0} k\beta_{z_n}\right) \times \\ &\quad \exp\left(-\frac{(x - \beta_{x_n})^2 + (y - \beta_{y_n})^2}{4a^2}\right) \end{aligned} \quad (30)$$

Door hiervan gebruik te maken kan men via vergelijkingen 20 en 21 een uitdrukking vinden voor de fase θ en de amplitude ρ van de interagerende golffunctie. Wanneer de verschillende atoomkolommen ver genoeg uit elkaar liggen, kan men benaderen dat de exponent steeds nul wordt voor naburige atoomkolommen.

$$\theta_n \cong Bg \tan \left(\cot \left(\frac{\pi}{2} \frac{E_{1s}}{E_0} k \beta_{z_n} \right) \right) \quad (31)$$

$$= \frac{\pi}{2} - \frac{\pi}{2} \frac{E_{1s}}{E_0} k \beta_{z_n} \quad (32)$$

$$\rho_n = \left| \sum_n 4 \sin \left(\frac{\pi}{2} \frac{E_{1s}}{E_0} k \beta_{z_n} \right) \exp \left(-\frac{(x - \beta_{x_n})^2 + (y - \beta_{y_n})^2}{4a^2} \right) \right| \quad (33)$$

Als men formule 32 bekijkt, merkt men dat de hoek θ_n onafhankelijk is van de posities $(\beta_{x_n}, \beta_{y_n})$ van de atoomkolommen en enkel afhangt van de dikte β_{z_n} van de atoomkolommen. Wanneer men pixels beschouwt die overeenkomen met de kolomposities geldt dat $x = \beta_{x_n}$ en $y = \beta_{y_n}$. Vergelijking 33 kan dan vereenvoudigd worden:

$$\rho_n = \left| \sum_n 4 \sin \left(\frac{\pi}{2} \frac{E_{1s}}{E_0} k \beta_{z_n} \right) \exp \left(-\frac{(x - \beta_{x_n})^2 + (y - \beta_{y_n})^2}{4a^2} \right) \right| \quad (34)$$

$$\approx \left| 4 \sin \left(\frac{\pi}{2} \frac{E_{1s}}{E_0} k \beta_{z_n} \right) \right| \quad (35)$$

Op de posities van de pixels die overeenkomen met de kolomposities zijn de waarden voor ρ_n en θ_n gelijk aan:

$$\theta_n = \frac{\pi}{2} - \frac{\pi}{2} \frac{E_{1s}}{E_0} k \beta_{z_n} \quad (36)$$

$$\rho_n \approx \left| 4 \sin \left(\frac{\pi}{2} \frac{E_{1s}}{E_0} k \beta_{z_n} \right) \right| \quad (37)$$

Door substitutie van de eerste vergelijking in de tweede verkrijgt men:

$$\rho_n \approx \left| 4 \sin \left(\pi \frac{E_{1s}}{2E_0} k \left(\frac{\pi}{2} - \theta_n \right) \frac{2}{\pi \frac{E_{1s}}{E_0} k} \right) \right| \quad (38)$$

wat vereenvoudigd wordt tot:

$$\rho_n \approx \left| 4 \sin \left(\frac{\pi}{2} - \theta_n \right) \right| \quad (39)$$

$$\approx |4 \cos(\theta_n)| \quad (40)$$

Dit is de vergelijking van een cirkel met diameter gelijk aan 4.

Voor de simulatie van de Argand plot maakt men gebruik van dezelfde wigvormige structuur bestaande uit goud en sillicium atomen als beschreven in sectie 3.1. De Argand plot van de interagerende golffunctie voor de

3. VISUELE STRUCTUURBEPALING UIT EEN UITTREETGOLF

wigvormige goudstructuur is weergegeven in figuur 7. Figuur 7a toont een Argand plot waar men enkel waarnemingen beschouwt op de pixels die overeenkomen met de positie van een atoomkolom. Figuur 7b is op analoge wijze verkregen, maar met normale ruis verondersteld met een standaardafwijking van 0.1. Figuur 7d is een experimentele meting waar uiteraard ook ruis aanwezig is. Figuur 7c toont een Argand plot waar alle pixelwaarden zijn meegerekend, ook deze die niet exact overeenkomen met de positie van een atoomkolom. Men merkt op deze figuren duidelijk het lineaire verband tussen de hoek met de horizontale as en de dikte van de atoomkolom. Per extra atoom in de z -richting krijgt men namelijk een constante toename van de hoek met de horizontale as. Voor de wigvormige structuur met siliciumatomen is de Argand plot gegeven in figuur 8. Figuur 8a toont de Argandplot waar enkel waarnemingen zijn beschouwd op pixels die overeenkomen met de positie van een atoomkolom. Figuur 8b toont dezelfde figuur, maar met normaal verdeelde ruis toegevoegd met een standaardafwijking van 0.1.

De Argand plot in figuur 7a kan men eenvoudig verklaren met behulp van vergelijking 40. Deze vergelijking stelt immers een cirkel voor met diameter 4 wat overeenkomt met de gesimuleerde Argand plot. Aangezien het aantal atomen enkel discrete waarden kan aannemen, is dit ook het geval voor de dikte β_{z_n} van de atoomkolommen. Dit heeft volgens vergelijking 36 tot gevolg dat ook θ_n enkel discrete waarden kan aannemen. Men zal nu bepalen wat het aantal atomen is binnen de eerste oscillatieperiode van ρ_n . Dit is immers ook het evenredigheidsaantal waarmee men het aantal atomen zonder verdere voorkennis kan schatten. ρ_n is periodisch als functie van θ_n met als periode het interval $[\frac{\pi}{2}, \frac{3\pi}{2}]$. Hiervoor geldt:

$$\frac{\pi}{2} < \frac{\pi}{2} - \pi \frac{E_{1s}}{E_0} \frac{k}{2} \beta_{z_n} < \frac{3\pi}{2} \quad (41)$$

Voor de goudatomen geldt dat $\pi \frac{E_{1s}}{E_0} k$ gelijk is aan $-0.1121 \frac{1}{\text{Å}}$ waardoor de vorige voorwaarde wordt herschreven tot:

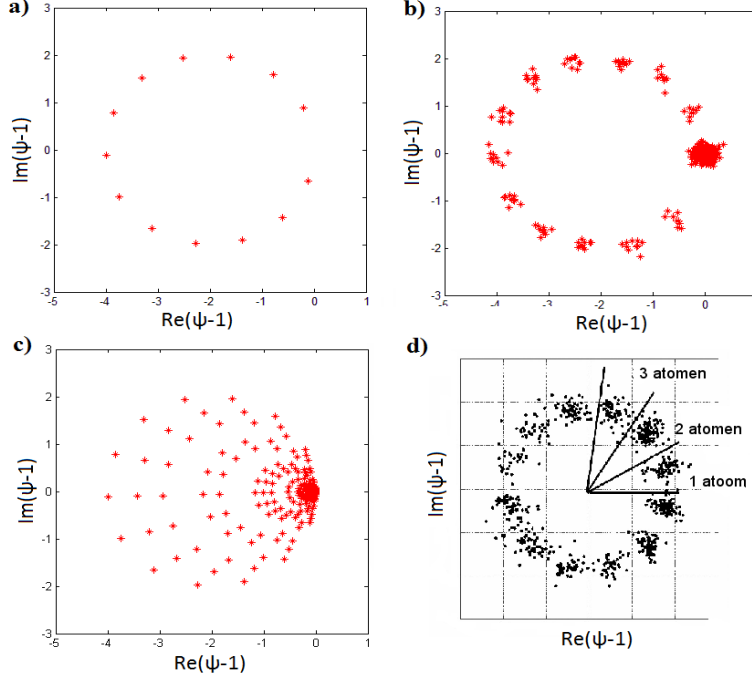
$$0 < \beta_{z_n} < 56.05 \text{Å} \quad (42)$$

De afstand tussen twee opeenvolgende goudatomen in een atoomkolom bedraagt 4.08Å . Het aantal atomen n in een atoomkolom met dikte β_{z_n} is dus gegeven door $n = \frac{\beta_{z_n}}{4.08}$. Hierdoor wordt het aantal atomen dat men kan schatten gegeven door:

$$0 < n < 13.7 \quad (43)$$

Als men dus geen voorkennis heeft van de dikte van de atoomkolommen, kan de dikte door toepassing van de Argand plot geschat worden met een evenredigheidsconstante van 14 atomen. Als men op een Argand plot dus

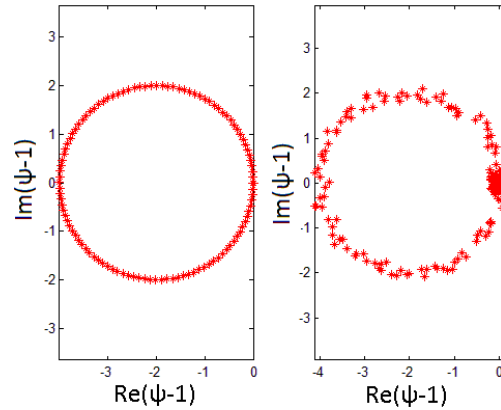
3. VISUELE STRUCTUURBEPALING UIT EEN UITTREEGOLF



Figuur 7: Argand plot van de interagerende golffunctie $\Psi(R, z) - 1$ voor een wigvormige structuur met goudatomen. a) Simulatie zonder toegevoegde ruis. De pixelwaarden zijn genomen op de atoomkolommen. b) Simulatie met normaal verdeelde ruis met een standaardafwijking van 0.1 op het reële en het imaginaire deel van de golffunctie. De pixelwaarden zijn genomen op de atoomkolommen. c) Argand plot zonder ruis met pixelwaarden gekozen om de 0.1\AA . d) Experimentele meting overgenomen uit [2].

afleest dat een kolom n atomen bevat, zou dit ook $n + l \times 14$ atomen kunnen zijn met $l \in \mathbb{N}$. Op de Argand plot merkt men dat er per extra atoom een hoek van ongeveer 0.5rad bijkomt wat overeen komt met de berekende waarde. Voor lichtere atomen zoals bijvoorbeeld silicium is $\pi \frac{E_{1s}}{E_0} k$ gelijk aan $-0.0107 \frac{1}{\text{\AA}}$ en is de afstand tussen twee atomen in een atoomkolom gelijk aan 5.43\AA . Hierdoor krijgt men per extra siliciumatoom slechts een bijkomstige hoek van 0.05rad . Dit hoekverschil wordt in een Argand plot veel te klein om een goede aflezing mogelijk te maken. Een tweede beperking van de Argand plot is dat de posities van de atoomkolommen exact gekend moeten zijn. Het is dus niet mogelijk om gelijktijdig de posities en de dikte van de kolom te bepalen door enkel gebruik te maken van de Argand plot.

In afwezigheid van ruis biedt de Argand plot een goede mogelijkheid om de dikte van de atoomkolommen visueel te bepalen [12]. Echte experimentele gegevens zijn echter nooit ruisvrij en hierdoor kan men de dikte niet meer



Figuur 8: Argand plot van de interagerende golffunctie voor de wigvormige structuur met siliciumatomen. De pixelwaarden die men plot komen overeen met de posities van de atoomkolommen. Op de tweede figuur is normaal verdeelde ruis toegevoegd met een standaardafwijking van 0.1 op zowel het reële als het imaginaire deel van de golffunctie.

nauwkeurig bepalen. Het effect van ruis is duidelijk te zien op figuren 7 b en 8 b. Hierop is duidelijk te merken dat het voor een Argand plot met ruis moeilijk wordt om de dikte precies af te lezen.

3.4 Conclusie

In de voorgaande secties werden de mogelijkheden bestudeerd om zowel de positie van de atoomkolommen als de dikte van de atoomkolommen te bepalen op een visuele manier. Hiervoor is voor de posities gebruik gemaakt van een simulatie van de uitteegolf. Deze is gepiekt op de posities van de atoomkolommen. De dikte van de atoomkolommen kan bepaald worden door gebruik te maken van een Argand plot. Deze visuele bepalingen hebben echter beperkingen wanneer er ruis aanwezig is. Om toch nauwkeurig de posities en de dikte van de atoomkolom te bepalen, moet gebruik gemaakt worden van een andere methode die rekening houdt met de ruis in de waarnemingen. Zulk een methode wordt gegeven door statistische parameterschattingstheorie.

4 Statistische parameterschattingstheorie

Statistische parameterschattingstheorie is een theorie die gebruikt wordt om onbekende parameters te bepalen uit de waarnemingen. Er wordt een model verondersteld dat afhangt van de te schatten parameters en dat de

verwachtingswaarden van de waarnemingen beschrijft. De meeste experimentele waarnemingen bevatten echter ruis die fluctuaties in de waarnemingen veroorzaakt. Hierdoor zullen waarnemingen nooit exact het model volgen, maar fluctueren rondom het model. Een manier om deze fluctuaties te beschrijven is door statistiek te gebruiken. Dit houdt dan in dat men de waarnemingen zal behandelen als stochastische veranderlijken. De functie van de waarnemingen die men gebruikt om de parameters te bepalen, noemt men een schatter. Een voorbeeld van zo een schatter is de kleinste kwadraten schatter. Aangezien de waarnemingen stochastische variabelen zijn, is dit ook het geval voor de schatter. Dit heeft tot gevolg dat de schatter een verwachtingswaarde en een standaardafwijking heeft. De grootte van deze standaardafwijking geeft een maat voor de precisie van de schatter. Het verschil tussen de verwachtingswaarde van de schatter en de echte waarde van de parameter wordt de systematische fout genoemd. De grootte van deze systematische fout is een maat voor de nauwkeurigheid van de schatter. Als er ruis aanwezig is, zal er steeds een minimale variantie bestaan op de verwachtingswaarde van de schatter. De kleinst haalbare variantie is onafhankelijk van de gebruikte schatter en wordt de Cramér-Rao ondergrens genoemd [13]. De schatter die men in deze thesis gebruikt is de Maximum Likelihood schatter [14]. Deze heeft als eigenschap dat de variantie van de schatter de Cramér-Rao ondergrens bereikt als het aantal waarnemingen groot genoeg is.

Als model maakt men in deze thesis gebruik van formule 19 die een uitdrukking geeft voor de uittreegolf. Voor de waarnemingen maakt men gebruik van simulaties van de uittreegolf en wordt er normaal verdeelde ruis verondersteld.

4.1 Parametrisch statistisch model van de waarnemingen

Door ruis zal de waarneming steeds fluctueren rondom zijn verwachtingswaarden. De stochastische veranderlijke w is gekarakteriseerd door zijn waarschijnlijkheidsdichtheidsfunctie (probability density function) $p_w(\omega)$ met $\omega = (\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_N)$. Voor N onafhankelijke waarnemingen is deze gegeven door het product van de marginale verdelingsdichtheidsfuncties p_{w_n} .

$$p_w(\omega) = \prod_{n=1}^N p_{w_n}(\omega_n) \quad (44)$$

De verwachtingswaarden van de waarnemingen zijn gegeven door

$$\mu_w = (E[w_1], E[w_2], \dots, E[w_N])^T \quad (45)$$

Waarbij $E[w_n]$ staat voor de verwachtingswaarde van de stochastische variabele w_n . De covariantie matrix is gegeven door:

$$\sum_w = E \left[(w - \mu_w) (w - \mu_w)^T \right] \quad (46)$$

De verwachtingswaarde van de waarneming w_n zal gegeven zijn door het model $f_n(\theta)$.

$$E[w_n] = f_n(\theta) \quad (47)$$

Hierbij zijn $\theta = (\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_n)^T$ de onbekende parameters.

4.2 Cramér-Rao ondergrens

Een schatter is een functie van de waarnemingen die gebruikt wordt om de parameters te meten. Een veel gebruikte schatter is de kleinste kwadraten schatter. Als $\hat{\theta}$ een schatter is van θ , wordt deze gekarakteriseerd door de nauwkeurigheid en de precisie. Een maat voor de nauwkeurigheid is gegeven door de systematische fout die gedefinieerd is als:

$$E[\hat{\theta}] - \theta \quad (48)$$

Een maat voor de precisie wordt gegeven door de standaardafwijking op de schatter.

$$std(\hat{\theta}) = \sqrt{var(\hat{\theta})} = \sqrt{E \left[(\hat{\theta} - E[\hat{\theta}])^2 \right]} \quad (49)$$

Er zijn twee mogelijke oorzaken voor de systematische fout. De systematische fout kan veroorzaakt worden door een verkeerde schattingsmethode of door gebruik te maken van een verkeerd model. Het is dus zeer belangrijk dat vooraf de juistheid van een bepaald model wordt gecontroleerd. Verschillende schatters hebben een verschillende variantie. Voor zuivere schatters waarvoor er geen systematische fout is, is de ondergrens op de variantie van de schattingen gegeven door de Cramér-Rao ondergrens (CRLB). Deze ondergrens is onafhankelijk van de gebruikte schattingsmethode en wordt gedefinieerd als de inverse van zogenaamde Fisher informatiematrix F :

$$CRLB = F^{-1} \quad (50)$$

Met F de Fisher informatie matrix gedefinieerd als:

$$F = -E \left[\frac{\partial^2 \ln p_w(w_1, w_2, \dots, w_n; \theta)}{\partial \theta \partial \theta^T} \right] \quad (51)$$

Vervolgens kan men aantonen dat de covariantiematrix van een zuivere schatter $\hat{\theta}$ van θ voldoet aan:

$$Cov(\hat{\theta}) \geq F^{-1} \quad (52)$$

Dit betekent dat het verschil van de CRLB matrix en de covariantiematrix positief semi-definiet is. Een eigenschap van positief semi-definiete matrices is dat hun diagonaalelementen steeds positief zijn. Dit betekent dat de varianties van de schatter steeds groter zijn dan de diagonaalelementen van de CRLB-matrix. De berekening van deze CRLB waarde geeft dus een ondergrens op de te bereiken variantie.

4.3 Maximum Likelihood schatter

De schatter die men gebruikt in deze thesis is de Maximum Likelihood schatter. De afleiding van de Maximum Likelihood schatter bestaat uit drie stappen:

1. De waarnemingen $\omega = (\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n)^T$ zijn onafhankelijke variabelen in de waarschijnlijkheidsdichtheidsfunctie. Men substitueert de variabelen door de waarnemingen $w = (w_1, w_2, \dots, w_n)^T$.
2. De elementen $\theta = (\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_R)^T$ die beschouwd worden als de echte waarden van de parameters, worden beschouwd als variabelen. Om dit uit te drukken worden ze vervangen door $t = (t_1, t_2, \dots, t_R)^T$. Het logaritme van de resulterende functie $\ln(P(w; t))$ wordt de log-likelihood functie genoemd van de variabelen t .
3. De Maximum Likelihood schatter $\hat{\theta}$ van de parameters θ is gedefinieerd als de elementen van t die $\ln(P(w; t))$ maximaliseren:

$$\hat{\theta}_{ML} = \arg(\max(\ln(L(P(w; t)))))) \quad (53)$$

De belangrijkste eigenschappen van de Maximum Likelihood schatter zijn hieronder kort samengevat:

- **Consistent:** Een schatter is consistent als de waarschijnlijkheid dat een schatting meer afwijkt dan een bepaald getal van de gemiddelde waarde arbitrair klein gemaakt kan worden door het aantal waarnemingen op te drijven.
- **Asymptotisch normaal verdeeld:** Als het aantal waarnemingen toeneemt, zal de waarschijnlijkheidsdichtheidsfunctie meer lijken op een normale verdeling.
- **Asymptotisch efficiënt:** De asymptotische covariantiematrix van de Maximum Likelihood schatter is gelijk aan de CRLB.

5 Kwantitatieve structuurbepaling uit een elektronen uittreegolf: Numerieke resultaten

De theorie uit de voorgaande secties zal nu toegepast worden om te bepalen hoe precies de dikte en posities van atoomkolommen bepaald kunnen worden uit complexe uittreegolven. Men berekent via het programma Matlab eerst de CRLB, die een ondergrens geeft op de variantie. Daarna kijkt men ook naar hoe de ondergrens verandert als functie van een aantal parameters zoals de onderlinge afstand tussen de atoomkolommen, de hoeveelheid ruis en de dikte van de atoomkolommen. Tot slot worden uit gesimuleerde waarnemingen parameters geschat gebruik makend van de Maximum Likelihood schatter. Alle berekeningen en simulaties in de volgende secties zijn gebaseerd op de wigvormige structuur met goud of silicium atomen zoals besproken in sectie 3.1. Tenzij anders vermeld wordt in het vervolg van het hoofdstuk steeds verondersteld dat de ruis op de waarnemingen een standaardafwijking heeft van 0.4 op zowel het reële als het imaginaire deel. De afstand tussen twee pixelwaarden in het (x,y)-vlak van een simulatie bedraagt 0.1\AA tenzij anders vermeld. Een uittreegolf van een wigvormige goudstructuur met normaal verdeelde ruis met standaardafwijking 0.4 is weergegeven in figuren 9c en d. De uittreegolf zonder ruis is weergegeven in figuur 9a en b.

5.1 Cramér-Rao ondergrens

5.1.1 Cramér-Rao ondergrens voor dikte van atoomkolom

Door gebruik te maken van de channelingtheorie heeft men een model waaraan de verwachtingswaarden van de waarnemingen van een uittreegolf zouden moeten voldoen. Het model van het reële en het imaginaire deel van de golf-functie is gegeven door vergelijkingen 29 en 30. Deze kan men via vergelijking 23 en 24 herschrijven als:

$$\text{Re}(\Psi(\mathbf{R}, \beta_z) - 1) = -2c_{1s} \sum_n \sin^2 \left(\pi \frac{E_{1s} k}{E_0} \beta_{z_n} \right) \times \quad (54)$$

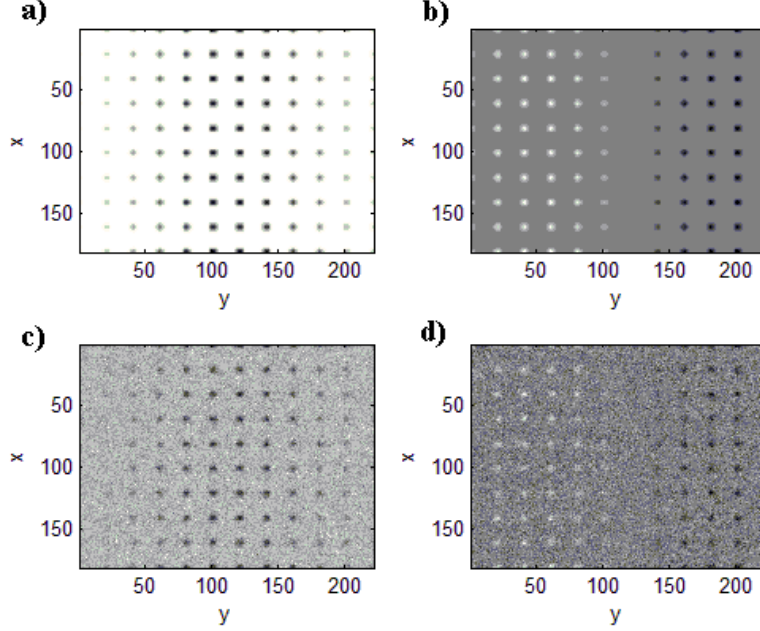
$$\begin{aligned} & \varphi_{1s}(x - \beta_{x_n}, y - \beta_{y_n}) \\ & = f_m^R(\beta_z) \end{aligned} \quad (55)$$

$$\text{Im}(\Psi(\mathbf{R}, \beta_z) - 1) = -c_{1s} \sum_n \sin \left(\pi \frac{E_{1s} k}{E_0} \beta_{z_n} \right) \times \quad (56)$$

$$\begin{aligned} & \varphi_{1s}(x - \beta_{x_n}, y - \beta_{y_n}) \\ & = f_m^I(\beta_z) \end{aligned} \quad (57)$$

De index m is hier gerelateerd aan een plaats in het (x, y) -vlak van de simulatie. Er wordt aangenomen dat zowel de ruis op het reële deel als op het imaginaire deel normaal verdeeld is rond 0 met standaardafwijkingen σ_R

5. KWANTITATIEVE STRUCTUREBEPALING UIT EEN
ELEKTRONEN UITTREGOLF: NUMERIEKE RESULTATEN



Figuur 9: a) Reële deel van uittreegolf zonder ruis. b) Imaginaire deel van uittreegolf zonder ruis. c) Reële deel van uittreegolf met standaardafwijking van de ruis gelijk aan 0.4. d) Imaginaire deel van uittreegolf met standaardafwijking van de ruis gelijk aan 0.4.

en σ_I . Men veronderstelt in deze sectie dat de enige onbekende parameters in het model gegeven is door de dikte β_{z_n} van de atoomkolommen. Hierdoor wordt de gezamenlijke verdelingsdichtheidsfunctie geschreven als:

$$P(w^R, w^I, \beta_z) = \prod_{m=1}^N \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_R} \exp\left\{-\frac{(w_m^R - f_m^R(\beta_{z_n}))^2}{2\sigma_R^2}\right\} \times \quad (58)$$

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_I} \exp\left\{-\frac{(w_m^I - f_m^I(\beta_{z_n}))^2}{2\sigma_I^2}\right\}$$

Het logaritme van deze verdelingsfunctie is gegeven door:

$$\ln(P(w^R, w^I, \beta_z)) = -N \ln(\sqrt{2\pi}\sigma_R) - \sum_{m=1}^N \frac{(w_m^R - f_m^R(\beta_{z_n}))^2}{2\sigma_R^2} \quad (59)$$

$$-N \ln(\sqrt{2\pi}\sigma_I) - \sum_{m=1}^N \frac{(w_m^I - f_m^I(\beta_{z_n}))^2}{2\sigma_I^2}$$

5. KWANTITATIEVE STRUCTUURBEPALING UIT EEN
ELEKTRONEN UITTREGOLF: NUMERIEKE RESULTATEN

Hierdoor wordt het (s,k)^e element van de Fisher informatiematrix die gegeven wordt door vergelijking 51 gelijk aan:

$$F_{s,k} = -E\left[-\frac{1}{\sigma_R^2} \sum_{m=1}^N \frac{\partial f_m^R(\beta_{z_n})}{\partial \beta_{z_s}} \frac{\partial f_m^R(\beta_{z_n})}{\partial \beta_{z_k}} + \frac{1}{\sigma_R^2} \sum_{m=1}^N (w_m^R - f_m^R(\beta_{z_n})) \frac{\partial^2 f_m^R(\beta_{z_n})}{\partial \beta_{z_s} \partial \beta_{z_k}} - \frac{1}{\sigma_I^2} \sum_{m=1}^N \frac{\partial f_m^I(\beta_{z_n})}{\partial \beta_{z_s}} \frac{\partial f_m^I(\beta_{z_n})}{\partial \beta_{z_k}} + \frac{1}{\sigma_I^2} \sum_{m=1}^N (w_m^I - f_m^I(\beta_{z_n})) \frac{\partial^2 f_m^I(\beta_{z_n})}{\partial \beta_{z_s} \partial \beta_{z_k}}\right] \quad (60)$$

Aangezien $E[w_m^R] = f_m^R(\beta_{z_n})$ en $E[w_m^I] = f_m^I(\beta_{z_n})$ zijn de verwachtingswaarden voor de tweede en de laatste term nul. De uitdrukking voor de elementen van de Fisher informatiematrix wordt daarom herschreven als:

$$F_{s,k} = \frac{1}{\sigma_R^2} \sum_{m=1}^N \frac{\partial f_m^R(\beta_{z_n})}{\partial \beta_{z_s}} \frac{\partial f_m^R(\beta_{z_n})}{\partial \beta_{z_k}} + \frac{1}{\sigma_I^2} \sum_{m=1}^N \frac{\partial f_m^I(\beta_{z_n})}{\partial \beta_{z_s}} \frac{\partial f_m^I(\beta_{z_n})}{\partial \beta_{z_k}} \quad (61)$$

De afgeleiden volgen uit vergelijkingen 54 en 56 en zijn gegeven door:

$$\frac{\partial f_m^R(\beta_{z_n})}{\partial \beta_{z_n}} = \frac{\partial \text{Re}(\Psi - 1)}{\partial \beta_{z_n}} \quad (62)$$

$$= -2c_{1s} 2 \sin\left(\pi \frac{E_{1s} k}{E_0} \frac{\beta_{z_n}}{2}\right) \cos\left(\pi \frac{E_{1s} k}{E_0} \frac{\beta_{z_n}}{2}\right) \times \quad (63)$$

$$\pi \frac{E_{1s} k}{E_0} \frac{1}{2} \varphi_{1s}(x - \beta_{x_n}, y - \beta_{y_n})$$

$$= -c_{1s} \sin\left(\pi \frac{E_{1s} k}{E_0} \beta_{z_n}\right) \pi \frac{E_{1s} k}{E_0} \varphi_{1s}(x - \beta_{x_n}, y - \beta_{y_n}) \quad (64)$$

$$\frac{\partial f_m^I(\beta_{z_n})}{\partial \beta_{z_n}} = \frac{\partial \text{Im}(\Psi - 1)}{\partial \beta_{z_n}} \quad (65)$$

$$= -c_{1s} \cos\left(\pi \frac{E_{1s} k}{E_0} \beta_{z_n}\right) \pi \frac{E_{1s} k}{E_0} \varphi_{1s}(x - \beta_{x_n}, y - \beta_{y_n}) \quad (66)$$

Dit invullen in vergelijking 61 geeft als waarde voor de elementen van de Fisher informatiematrix:

$$\begin{aligned}
F_{s,k} = & \frac{1}{\sigma_R^2} \sum_{m=1}^N \left[c_{1s} \sin \left(\pi \frac{E_{1s}}{E_0} k \beta_{z_s} \right) \pi \frac{E_{1s}}{E_0} k \varphi_{1s}(x - \beta_{x_s}, y - \beta_{y_s}) \right] \times \\
& \left[c_{1s} \sin \left(\pi \frac{E_{1s}}{E_0} k \beta_{z_k} \right) \pi \frac{E_{1s}}{E_0} k \varphi_{1s}(x - \beta_{x_k}, y - \beta_{y_k}) \right] \\
& + \frac{1}{\sigma_I^2} \sum_{m=1}^N \left[c_{1s} \cos \left(\pi \frac{E_{1s}}{E_0} k \beta_{z_s} \right) \pi \frac{E_{1s}}{E_0} k \varphi_{1s}(x - \beta_{x_s}, y - \beta_{y_s}) \right] \times \\
& \left[c_{1s} \cos \left(\pi \frac{E_{1s}}{E_0} k \beta_{z_k} \right) \pi \frac{E_{1s}}{E_0} k \varphi_{1s}(x - \beta_{x_k}, y - \beta_{y_k}) \right] \quad (67)
\end{aligned}$$

Als men slechts de dikte van één kolom als onbekende parameter beschouwt, kan dit nog vereenvoudigd worden tot:

$$\begin{aligned}
F = & \frac{1}{\sigma_R^2} \sum_{m=1}^N \left[c_{1s} \pi \frac{E_{1s}}{E_0} k \varphi_{1s}(x - \beta_x, y - \beta_y) \right]^2 \times \quad (68) \\
& \sin \left(\pi \frac{E_{1s}}{E_0} k \beta_z \right) \sin \left(\pi \frac{E_{1s}}{E_0} k \beta_z \right) \\
& + \frac{1}{\sigma_I^2} \sum_{m=1}^N \left[c_{1s} \pi \frac{E_{1s}}{E_0} k \varphi_{1s}(x - \beta_x, y - \beta_y) \right]^2 \times \\
& \cos \left(\pi \frac{E_{1s}}{E_0} k \beta_z \right) \cos \left(\pi \frac{E_{1s}}{E_0} k \beta_z \right)
\end{aligned}$$

Deze vergelijking geeft een uitdrukking voor de elementen van de Fisher informatiematrix. De Cramér-Rao ondergrens op de variantie van zuivere schatters van de dikte wordt gegeven door de inverse van deze matrix.

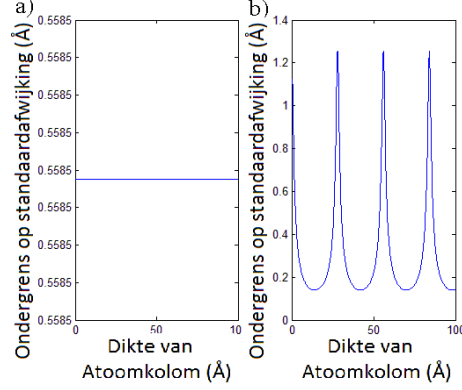
5.1.2 Cramér-Rao ondergrens in functie van experimentele en structurele parameters

Verband tussen Cramér-Rao ondergrens en dikte van de atoomkolom

In het geval wanneer slechts de dikte van één atoomkolom geschat wordt, is de ondergrens van de variantie gegeven door de inverse van vergelijking 68. Men merkt dat deze ondergrens een constante wordt als functie van de dikte β_z als de variantie op het reële en het imaginaire deel van de ruis gelijk is. Als numeriek deze ondergrens berekend wordt, vindt men als waarde voor de ondergrens 0.3119Å^2 . Dit komt overeen met een minimale standaardafwijking van 0.5585Å .

Als de ruis echter niet gelijk is, zal de ondergrens periodisch variëren. Dit resultaat is weergegeven in figuur 10. De periode van het verband is gelijk aan de extinctie afstand.

5. KWANTITATIEVE STRUCTUREBEPALING UIT EEN
ELEKTRONEN UITTREGOLF: NUMERIEKE RESULTATEN



Figuur 10: Verband tussen ondergrens en de dikte van de te schatten atoomkolom. a) Zowel reëel deel als imaginair deel van de simulatie heeft ruis met standaardafwijking 0.4. b) Reëel deel heeft ruis met standaardafwijking 0.1 en imaginair deel heeft ruis met standaardafwijking gelijk aan 0.9.

Verband tussen Cramér-Rao ondergrens en standaardafwijking van de ruis

De ruis op een waarneming wordt normaal verdeeld verondersteld. De standaardafwijking van de ruis op het reële deel en op het imaginaire deel hoeft echter niet even groot te zijn. In deze sectie wordt onderzocht hoe de ondergrens afhangt van de standaardafwijking van de ruis van zowel het reële als het imaginaire deel. Men verwacht dat als de standaardafwijking van de ruis toeneemt, de ondergrens op de variantie ook zal stijgen. Als je waarneming slechter wordt, zal je schatting namelijk ook slechter worden. Het verband tussen de ondergrens op de standaardafwijking van zuivere schatters van de dikte en de standaardafwijking van de ruis is voor een wigvormige goudstructuur grafisch weergegeven in figuur 11.

Om nu na te gaan wanneer er geen betrouwbare schatting meer mogelijk is, wordt er gekeken wanneer het 95% betrouwbaarheidsinterval van de schatting van de dikte β_{z_n} van een atoomkolom met n atomen overlapt met dat van een atoomkolom met $n - 1$ of $n + 1$ atomen. Als dit het geval is, kun je immers niet meer met zekerheid het aantal atomen in een kolom bepalen. Gebaseerd op de eigenschap dat de Maximum Likelihood schatter asymptotisch normaal vereeld is met gemiddelde en covariantiematrix gelijk aan respectievelijk de echte waarde van de parameter en de Cramér-Rao ondergrens, wordt het te verwachten 95% betrouwbaarheidsinterval gegeven door [15]

$$\left[\beta_n - \lambda_{1-\frac{0.05}{2}} \sqrt{(F)^{-1}}, \beta_n + \lambda_{1-\frac{0.05}{2}} \sqrt{(F)^{-1}} \right] \quad (69)$$

5. KWANTITATIEVE STRUCTUURBEPALING UIT EEN
ELEKTRONEN UITTREGOLF: NUMERIEKE RESULTATEN

Hierbij is $\sqrt{(F)^{-1}}$ gelijk aan de wortel van de Cramér-Rao ondergrens. $\lambda_{1-\frac{0.05}{2}}$ is het $(1 - \frac{0.05}{2})$ quantiel van de standaard normale verdeling wat gelijk is aan 1.96. Als twee betrouwbaarheidsintervallen van schattingen van de dikte niet mogen overlappen, moet gelden:

$$\beta_{n-1} + 1.96\sqrt{(F)^{-1}} \leq \beta_n - 1.96\sqrt{(F)^{-1}} \quad (70)$$

$$\beta_n + 1.96\sqrt{(F)^{-1}} \leq \beta_{n+1} - 1.96\sqrt{(F)^{-1}} \quad (71)$$

Waarbij verondersteld wordt dat $\sqrt{(F)^{-1}}$ bij benadering gelijk is voor de atoomkolommen met $n - 1$, n en $n + 1$ atomen. Deze voorwaarden kunnen omgeschreven worden tot:

$$\sqrt{(F)^{-1}} \leq \frac{\beta_n - \beta_{n-1}}{2 \times 1.96} = \frac{\beta_{n+1} - \beta_n}{2 \times 1.96} \quad (72)$$

Hierbij stelt $\beta_n - \beta_{n-1}$ en $\beta_{n+1} - \beta_n$ de afstand d voor tussen atomen in een atoomkolom:

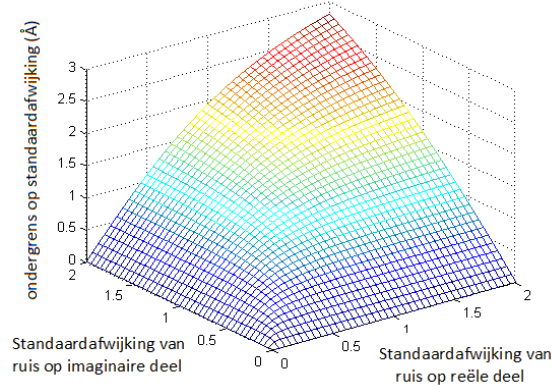
$$\sqrt{(F)^{-1}} \leq \frac{d}{2 \times 1.96} \quad (73)$$

Aangezien de Cramér-Rao ondergrens afhangt van de standaardafwijking van de ruis wordt in figuur 12 weergegeven voor welke combinaties van standaardafwijkingen op het reële en op het imaginaire deel aan deze gelijkheid wordt voldaan voor een wigvormige goudstructuur. Hierbij merkt men dat de reële ruis en de imaginaire ruis niet volledig symmetrisch is.

Verband tussen Cramér-Rao ondergrens en afstand tussen twee atoomkolommen

Net als de dikte van een atoomkolom, zal ook de onderlinge afstand tussen twee atoomkolommen een invloed hebben op de te behalen ondergrens. Het is te verwachten dat als de afstand tussen twee naburige atoomkolommen afneemt, het steeds moeilijker wordt om de dikte van de kolommen te schatten. Het verband tussen de ondergrens en de minimale variantie is weergegeven in figuur 13. Ook hier zal nagegaan worden wanneer de ondergrens op de standaardafwijking gelijk wordt aan de waarde waarbij twee verschillende 95% betrouwbaarheidsintervallen beginnen te overlappen. Als dit het geval is, kan er namelijk geen goede schatting meer gedaan worden van het aantal atomen in een bepaalde kolom. Als men voor zowel de ruis op het reële als op het imaginaire deel een standaardafwijking veronderstelt van 0.4, zal dit voor de wigvormige goudstructuur het geval zijn als de afstand tussen de atoomkolommen kleiner wordt dan 0.0090Å . Hierbij moet wel vermeld worden dat de posities van de atoomkolommen als gekend wordt

5. KWANTITATIEVE STRUCTUREBEPALING UIT EEN ELEKTRONEN UITTREGOLF: NUMERIEKE RESULTATEN



Figuur 11: Verband tussen de ondergrens op de standaardafwijking van de dikte en de standaardafwijking van de ruis op het reële en het imaginaire deel van de waarnemingen.

verondersteld. Voor de structuur met siliciumatomen merkt men echter dat er nooit aan de voorwaarde voldaan is. Voor de wigvormige structuur met siliciumatomen zal men voor de veronderstelde hoeveelheid ruis dus nooit een schatting kunnen doen die precies genoeg is om exact het aantal atomen in de kolom te bepalen. Het feit dat je moeilijker de dikte kan schatten voor een wigvormige structuur met silicium atomen, volgde ook duidelijk uit de visuele interpretatie. Op de Argand plot wordt het hoekverschil tussen twee verschillende diktes zeer klein.

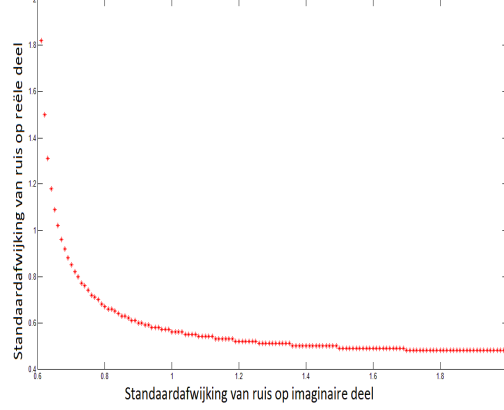
5.1.3 Cramér-Rao ondergrens voor zowel dikte als positie

Als men meerdere parameters gaat schatten, zal de ondergrens op de variantie stijgen tenzij de te schatten parameters ongecorrleerd zijn. De drie parameters die men nu zal schatten zijn de dikte β_z en de positie (β_x, β_y) van een bepaalde atoomkolom. Aangezien hier drie parameters zijn om te schatten, zal de CRLB een (3×3) -matrix zijn. De diagonaalelementen van deze matrix geven dan de minimale variantie op de te schatten parameters. De CRLB matrix wordt berekend als de inverse van de Fisher informatiematrix waarvan het $(s, k)^e$ element gegeven is door:

$$F_{s,k} = -E \left[\frac{\partial^2 \ln (P(w^R, w^I; \beta_z, \beta_x, \beta_y))}{\partial \beta_s \partial \beta_k} \right] \quad (74)$$

Hierbij is β_z de dikte van de atoomkolom en β_x en β_y de posities van de atoomkolom in het (x, y) vlak. Voor de verdere berekening van de Fisher informatiematrix heeft men de partiële afgeleiden nodig van zowel het reële

5. KWANTITATIEVE STRUCTUREBEPALING UIT EEN
ELEKTRONEN UITTREGOLF: NUMERIEKE RESULTATEN



Figuur 12: De grootte van de standaardafwijking van de ruis op het reële deel en op het imaginaire deel waarvoor aan vergelijking 73 voldaan wordt.

als het imaginaire deel naar β_z, β_x en β_y . Deze zijn gegeven door:

$$\frac{\partial \text{Re}(\Psi - 1)}{\partial \beta_z} = -c_{1s} \sin\left(\pi \frac{E_{1s}}{E_0} k \beta_z\right) \pi \frac{E_{1s}}{E_0} k \varphi_{1s}(x - \beta_x, y - \beta_y) \quad (75)$$

$$\frac{\partial \text{Im}(\Psi - 1)}{\partial \beta_z} = -c_{1s} \cos\left(\pi \frac{E_{1s}}{E_0} k \beta_z\right) \pi \frac{E_{1s}}{E_0} k \varphi_{1s}(x - \beta_x, y - \beta_y) \quad (76)$$

$$\frac{\partial \text{Re}(\Psi - 1)}{\partial \beta_x} = -c_{1s} \sin^2\left(\pi \frac{E_{1s}}{E_0} \frac{k}{2} \beta_z\right) \frac{(x - \beta_x)}{a^2} \varphi_{1s}(x - \beta_x, y - \beta_y) \quad (77)$$

$$\frac{\partial \text{Im}(\Psi - 1)}{\partial \beta_x} = -c_{1s} \sin\left(\pi \frac{E_{1s}}{E_0} k \beta_z\right) \frac{(x - \beta_x)}{2a^2} \varphi_{1s}(x - \beta_x, y - \beta_y) \quad (78)$$

$$\frac{\partial \text{Re}(\Psi - 1)}{\partial \beta_y} = -c_{1s} \sin^2\left(\pi \frac{E_{1s}}{E_0} \frac{k}{2} \beta_z\right) \frac{(y - \beta_y)}{a^2} \varphi_{1s}(x - \beta_x, y - \beta_y) \quad (79)$$

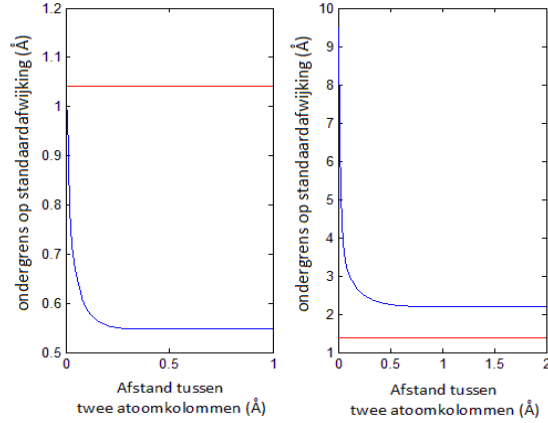
$$\frac{\partial \text{Im}(\Psi - 1)}{\partial \beta_y} = -c_{1s} \sin\left(\pi \frac{E_{1s}}{E_0} k \beta_z\right) \frac{(y - \beta_y)}{2a^2} \varphi_{1s}(x - \beta_x, y - \beta_y) \quad (80)$$

Als men de CRLB matrix, gegeven door de inverse van de Fisher informatiematrix, met betrekking tot de parameters β_z, β_x en β_y numeriek berekent in Matlab, bekomt men de volgende waarde.

$$CRLB = \begin{bmatrix} 0.3119\hat{A}^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0.0004\hat{A}^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0.0004\hat{A}^2 \end{bmatrix}$$

Hierbij is weer normaal verdeelde ruis verondersteld met een standaardafwijking van 0.4 op zowel het reële als het imaginaire deel. De afstand tussen

5. KWANTITATIEVE STRUCTUREBEPALING UIT EEN ELEKTRONEN UITTREGOLF: NUMERIEKE RESULTATEN



Figuur 13: Verband tussen ondergrens en de afstand tussen twee atoomkolommen voor wigvormige structuur met goudatomen (a) en een siliciumatomen (b). De horizontale lijn is de waarde waarvoor er voldaan is aan vergelijking 73.

twee pixelwaarden bedraagt 0.1\AA . Men kan hieruit besluiten dat de minimale ondergrens op de variantie van de dikte gegeven is door 0.31\AA^2 . De ondergrens op de variantie van zowel de schatting van de x- als y-positie is gegeven door 0.0004\AA^2 . Deze waarden komen overeen met een ondergrens op de standaardafwijking van 0.56\AA en 0.02\AA . Men merkt dat de ondergrens op de variantie van de dikte overeenkomt met de ondergrens die berekend werd in sectie 5.1.2. Hier bepaalde men enkel de ondergrens op de variantie van de dikte en veronderstelde men de posities van de atoomkolommen gekend. De reden waarom de ondergrens gelijk is, is doordat er in dit voorbeeld geen correlatie bestaat tussen de schattingen van de dikte en de posities van de atoomkolommen. Dit is te zien doordat de niet-diagonaalelementen van de CRLB matrix gelijk zijn aan 0. Als er wel correlatie bestaat tussen verschillende parameters, zal de ondergrens op de variantie stijgen als er meerdere parameters geschat moeten worden. Dit effect wordt 'inflow' genoemd [3].

5.2 Maximum Likelihood schatter

Nu men de ondergrens heeft bepaald op de te halen variantie, zal in de volgende secties nagegaan worden of deze ondergrens ook werkelijk gehaald wordt. Om dit te doen wordt gebruik gemaakt van simulaties van de uit-treegolf en de Maximum Likelihood schatter. Men zal eerst enkel de dikte van de atoomkolom proberen te schatten en de posities als gekend veronderstellen. Daarna worden ook deze posities geschat samen met de dikte van de atoomkolom. Voor de simulaties wordt hier steeds gebruik gemaakt van

een wigvormige structuur met goudatomen.

5.2.1 Schatten van dikte van atoomkolom door Maximum Likelihood schatter

Er wordt aangenomen dat zowel de ruis op het reële deel als op het imaginaire deel normaal verdeeld is rond 0 met standaardafwijkingen σ_R en σ_I . Men veronderstelt hier dat de dikte van de atoomkolommen de enige onbekende parameter is. Het logaritme van de gezamenlijke verdelingsdichtheidsfunctie is gegeven door vergelijking 59. De Maximum Likelihood schatter $\hat{\beta}_{z_{ML}}$ voor de dikte β_z is gegeven door formule 53:

$$\hat{\beta}_{z_{ML}} = \arg(\max_{b_z}(\ln(L(P(w^R, w^I, b_z)))))) \quad (81)$$

$$= \arg \left[\max_{b_z} \left(- \sum_{m=1}^N \frac{(w_m^R - f_m^R(b_z))^2}{2\sigma_R^2} - \sum_{m=1}^N \frac{(w_m^I - f_m^I(b_z))^2}{2\sigma_I^2} \right) \right] \quad (82)$$

$$= \arg \left[\min_{b_z} \left(\sum_{m=1}^N \frac{(w_m^R - f_m^R(b_z))^2}{2\sigma_R^2} + \sum_{m=1}^N \frac{(w_m^I - f_m^I(b_z))^2}{2\sigma_I^2} \right) \right] \quad (83)$$

Men merkt dat de Maximum Likelihood schatter hier gegeven is door een gewogen kleinste kwadratenschatting met als gewichtsfactoren de inverse van de varianties van de ruis. Door gebruik te maken van deze Maximum Likelihood schatter kan de dikte geschat worden van een ongekende atoomkolom. De atoomkolom die men schat heeft als werkelijke dikte 8.16\AA . De posities van de atoomkolommen worden hier als gekend verondersteld. Men maakt gebruik van 100 simulaties van de uittreegolf waaruit men telkens de dikte probeert te schatten. Dit geeft een verdeling van de dikte waaruit men een gemiddelde en een standaardafwijking kan bepalen. Voor deze waarden kan dan ook een 95% betrouwbaarheidsinterval worden opgesteld [15]. Deze gemiddelde waarde van de verdeling bedraagt 8.06\AA en de standaardafwijking bedraagt 0.54\AA . De schatting van de dikte is ook weergegeven in de vorm van een histogram in figuur 14. Voor de gemiddelde waarde is het 95% betrouwbaarheidsinterval gegeven door:

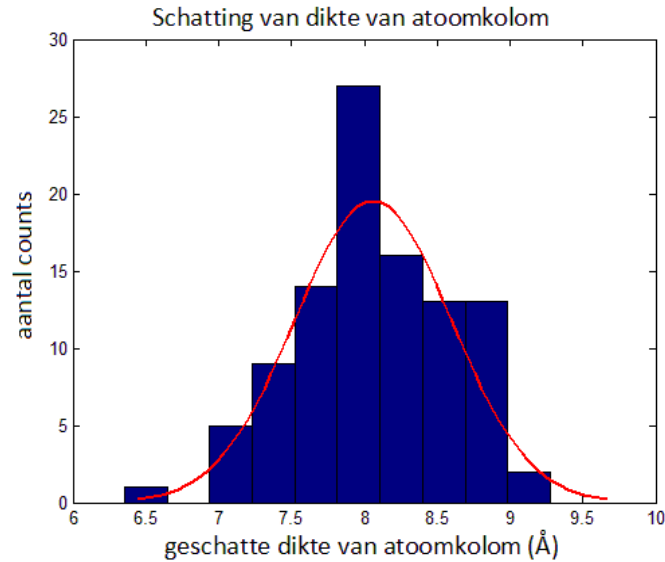
$$\left[\bar{z} - t_{1-\frac{0.05}{2}}(N-1) \frac{s_z}{\sqrt{N}}, \bar{z} + t_{1-\frac{0.05}{2}}(N-1) \frac{s_z}{\sqrt{N}} \right] \quad (84)$$

Voor de variantie is het 95% betrouwbaarheidsinterval gegeven door :

$$\left[\frac{(N-1)s_z^2}{\chi^2_{1-\frac{0.05}{2}}(N-1)}, \frac{(N-1)s_z^2}{\chi^2_{\frac{0.05}{2}}(N-1)} \right] \quad (85)$$

Hierbij is N het aantal schattingen, \bar{z} de gemiddelde waarde van de schattingen en s_z de standaardafwijking op de schattingen. De betekenis van deze

5. KWANTITATIEVE STRUCTUREBEPALING UIT EEN ELEKTRONEN UITTREGOLF: NUMERIEKE RESULTATEN



Figuur 14: Histogram van schatting van de dikte van een atoomkolom uit 100 waarnemingen. Aan het histogram is een normale verdeling gefit.

95% betrouwbaarheidsintervallen is dat er een kans is van 95 procent dat de werkelijke waarde in dit interval zal liggen. Het 95% betrouwbaarheidsinterval van de gemiddelde waarde is gegeven door $[7.89\text{Å}, 8.23\text{Å}]$. Voor de variantie is het 95% betrouwbaarheidsinterval gegeven door $[0.07\text{Å}^2, 0.51\text{Å}^2]$. De geschatte waarden zijn ook weergegeven in tabel 2. Aangezien de echte waarde van de dikte in het 95% betrouwbaarheidsinterval gelegen is van de schatting, kan men besluiten dat de Maximum Likelihood schatter een zuivere schatter is. Men bereikt dus een goede nauwkeurigheid. Men ziet ook dat de CRLB waarde wel degelijk bereikt wordt doordat deze waarde gelegen is in het het 95% betrouwbaarheidsinterval van de variantie. De schattingen van de dikte van de atoomkolom zijn samengevat in volgende tabel:

\bar{z}	8.06Å
s_z^2	0.29Å ²
95% betrouwbaarheidsinterval van \bar{z}	[7.89Å, 8.23Å]
exacte waarde	8.16Å
95% betrouwbaarheidsinterval van s_z^2	[0.07Å ² , 0.51Å ²]
CRLB	0.31Å ²

Tabel 2: \bar{z} is de gemiddelde waarde, s_z^2 is de variantie en *CRLB* is de Cramér Rao Lower Bound.

5.2.2 Vergelijking tussen Maximum Likelihood schatter en ongewogen kleinste kwadraten schatter

Om te onderzoeken of er een verschil bestaat tussen de Maximum Likelihood schatter die gegeven is door vergelijking 83 en de ongewogen kleinste kwadraten schatter, werden 100 keer 100 schattingen van de dikte gedaan. De ongewogen kleinste kwadraten schatter is gegeven door:

$$\hat{\beta}_{z_{KK}} = \arg \left[\min_{b_z} \left(\sum_{m=1}^N (w_m^R - f_m^R(b_z))^2 + \sum_{m=1}^N (w_m^I - f_m^I(b_z))^2 \right) \right] \quad (86)$$

Men heeft dus 100 keer een verdeling kunnen opstellen waarvan men een gemiddelde, een variantie en een 95% betrouwbaarheidsinterval kan bepalen op analoge wijze als in sectie 5.2.1. Er wordt nu onderzocht hoeveel keer van de 100 de ondergrens op de variantie in het geschatte 95% betrouwbaarheidsinterval ligt van de variantie. Voor de Maximum Likelihood schatter is dit het geval in 97 keer van de 100. Voor de ongewogen kleinste kwadraten schatting wordt de ondergrens maar bereikt in 72 gevallen van de 100. De Maximum Likelihood schatter heeft dus een betere precisie dan de ongewogen kleinste kwadraten schatting. Er wordt ook onderzocht in hoeveel keer van de 100 de exacte waarde van de dikte in het 95% betrouwbaarheidsinterval ligt van het gemiddelde. Dit is voor zowel de Maximum Likelihood schatter als voor de ongewogen kleinste kwadraten schatting gelijk aan 94 keer. De nauwkeurigheid is dus voor beide schatters gelijk.

5.2.3 Schatten van de dikte en de positie van de atoomkolom

In vorige secties werden de posities van de atoomkolommen in het (x,y)-vlak als gekend verondersteld. In een echt experiment is dit uiteraard niet het

5. KWANTITATIEVE STRUCTUURBEPALING UIT EEN
ELEKTRONEN UITTREGOLF: NUMERIEKE RESULTATEN

geval. Er zal nu nagegaan worden of de ondergrens zoals berekend in sectie 5.1.3 bereikt wordt door gebruik te maken van de Maximum Likelihood schatter. Men simuleert 100 waarnemingen van zowel het reële als het imaginaire deel van de uittreegolf waaruit men de dikte en de positie schat. Deze schattingen zijn weergegeven in een histogram in figuur 15. De gemiddelden en de standaardafwijkingen op de gemiddelden zijn weergegeven in tabel 3.

	dikte z	positie x	positie y
\bar{u}	8.11Å	4.08Å	2.04Å
$s_{\bar{u}}^2$	0.33Å ²	0.0004Å ²	0.0003Å ²
95% betrouwbaarheidsinterval van \bar{u}	7.998Å, 8.226Å	4.076Å, 4.084Å	2.036Å, 2.043Å
exacte waarde	8.16Å	4.08Å	2.04Å
95% betrouwbaarheidsinterval van $s_{\bar{u}}^2$	0.075Å ² , 0.583Å ²	0.0001Å ² , 0.0007Å ²	0.0001Å ² , 0.0005Å ²
CRLB	0.31Å ²	0.0004Å ²	0.0004Å ²

Tabel 3: Tabel met geschatte waarden. \bar{u} is de gemiddelde waarde en $s_{\bar{u}}^2$ is de variantie.

In deze tabel wordt opgemerkt dat alle exacte waarden in het 95% betrouwbaarheidsinterval liggen. Men kan dus besluiten dat er gewerkt wordt met een zuivere schatter. Men kan ook zien dat de ondergrens bereikt wordt voor de drie parameters. De covariantiematrix is gegeven door:

$$cov = \begin{bmatrix} 0.3290\text{Å}^2 & -0.0003\text{Å}^2 & 0.0002\text{Å}^2 \\ -0.0003\text{Å}^2 & 0.0004\text{Å}^2 & -0.0000\text{Å}^2 \\ 0.0002\text{Å}^2 & -0.0000\text{Å}^2 & 0.0003\text{Å}^2 \end{bmatrix} \quad (87)$$

Als er meerdere parameters gelijk geschat worden, is het belangrijk om na te gaan of er een correlatie bestaat tussen de te schatten parameters. Als er een correlatie bestaat tussen twee of meerdere parameters, zal de schatting van één van de parameters over het algemeen slechter worden als er meerdere parameters tegelijk geschat worden. De correlatie tussen twee parameters (θ_i, θ_j) is gegeven door:

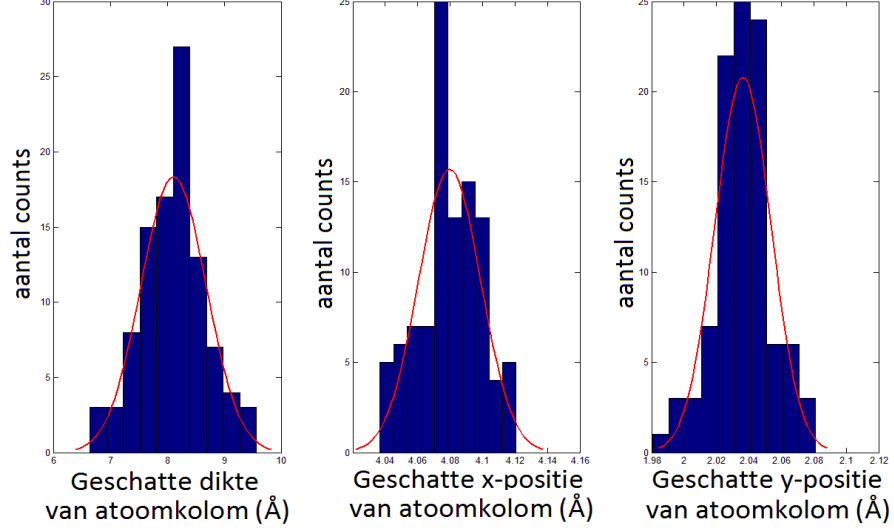
$$\rho_{i,j} = \frac{cov(\theta_i, \theta_j)}{\sqrt{var(\theta_i)}\sqrt{var(\theta_j)}} \quad (88)$$

Toegepast op de waarden van 87 geeft dit voor de correlatiematrix:

$$\rho = \begin{bmatrix} 1.0000 & -0.0276 & 0.0191 \\ -0.0276 & 1.0000 & -0.1429 \\ 0.0191 & -0.1429 & 1.0000 \end{bmatrix}$$

Voor de elementen van de correlatiematrix kan ook een 95% betrouwbaarheidsinterval bepaald worden [16]. Dit is voor alle elementen van de correlatiematrix gegeven door:

5. KWANTITATIEVE STRUCTUREBEPALING UIT EEN
ELEKTRONEN UITTREGOLF: NUMERIEKE RESULTATEN



Figuur 15: Schatting van zowel de dikte als de positie van een atoomkolom. Er is ook een normale verdeling geplot over het histogram om de normale verdeling van de Maximum Likelihood schatter te laten blijken.

$$\left[\tanh \left(z_{i,j} - \frac{\lambda_{1-0.05/2}}{\sqrt{N-3}} \right), \tanh \left(z_{i,j} + \frac{\lambda_{1-0.05/2}}{\sqrt{N-3}} \right) \right] \quad (89)$$

hierbij is N het aantal schattingen en $z_{i,j}$ de fisher z-transformatie van de correlatie $\rho_{i,j}$ die gedefinieerd als:

$$z_{i,j} = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{1 + \rho_{i,j}}{1 - \rho_{i,j}} \right) \quad (90)$$

$\lambda_{1-\frac{0.05}{2}}$ is het $(1 - \frac{0.05}{2})$ -kwantiel van de standaard normale verdeling en is gelijk aan 1.96. Dit geeft als waarden voor het betrouwbaarheidsinterval:

$$\begin{bmatrix} [1.0000, 1.0000] & [-0.2228, 0.1698] & [-0.1780, 0.2147] \\ [-0.2228, 0.1698] & [1.0000, 1.0000] & [-0.3300, 0.0551] \\ [-0.1780, 0.2147] & [-0.3300, 0.0551] & [1.0000, 1.0000] \end{bmatrix}$$

Om nu te zien of deze correlatie significant is, wordt een statistische test toegepast. Men maakt gebruik van de zogenaamde p-waarde en men stelt dat de correlatie significant is als de p-waarde kleiner is dan 0.05 [17]. Deze p-waarde wordt berekend door de correlatie te transformeren met de fisher z-transformatie zoals beschreven in formule 90. Dit resultaat deelt men

door $\sqrt{\frac{1}{N-3}}$ waardoor men η bekommt. De p-waarde is dan gegeven door het η -quantiel van de standaard normale verdeling.

$$\text{p-waarde} = \begin{bmatrix} 1.0000 & 0.7854 & 0.8503 \\ 0.7854 & 1.0000 & 0.1562 \\ 0.8503 & 0.1562 & 1.0000 \end{bmatrix}$$

Uit deze numerieke waarden merkt men dat er geen significante correlatie bestaat tussen de dikte van de atoomkolom en de (x,y) posities van dezelfde kolom.

6 Besluit

Door gebruik te maken van de channelingtheorie heeft men in dit onderzoek de mogelijkheden bestudeerd om visueel structuurparameters te bepalen van de atoomkolommen. Deze visuele bepaling heeft echter beperkingen wanneer er ruis in de uittreegolf aanwezig is. Als dit het geval is, kan overgegaan worden naar statistische parameterschattingstheorie. Deze theorie geeft een mogelijkheid om parameters te schatten uit waarnemingen. In deze thesis is aangetoond dat de dikte van een atoomkolom met goudatomen geschat kan worden met een precisie van ongeveer 0.6\AA . De positie van de atoomkolom kan geschat worden met een precisie van ongeveer 0.02\AA . Deze precisies zijn berekend door gebruik te maken van de Cramér-Rao ondergrens. Nadien is door gebruik te maken van simulaties en de Maximum Likelihood schatter aangetoond dat deze precisies ook bereikt kunnen worden. Er wordt ook aangetoond dat de dikte en de positie van de atoomkolommen onafhankelijk van elkaar geschat kunnen worden omdat er geen correlatie bestaat tussen de verschillende parameters.

Er is ook onderzocht hoe de precisie verandert in functie van enkele parameters als de hoeveelheid ruis, de dikte van de atoomkolom en de afstand tussen twee atoomkolommen. Men merkt dat de precisie slechter zal worden als de afstand tussen naburige atoomkolommen kleiner wordt. Als de hoeveelheid ruis op de waarnemingen toeneemt, zal dit ook een negatief gevolg hebben voor de te behalen precisie. Het effect van de dikte op de te behalen precisie wordt beïnvloedt door de verhouding van de standaardafwijking op het reële en het imaginaire deel van de ruis. Als deze standaardafwijkingen gelijk zijn voor het reële en het imaginaire deel, zal de dikte geen invloed hebben op de te behalen precisie. Als dit niet het geval is, zal de ondergrens op de precisie periodisch variëren als functie van de dikte van de atoomkolom.

Tot slot is er in deze thesis ook een vergelijking gedaan van de Maximum Likelihood schatter en de ongewogen kleinste kwadraten schatter. Men merkte dat beide schatters dezelfde nauwkeurigheid hebben, maar dat de

6. *BESLUIT*

precisie van de Maximum Likelihood schatter beter is dan deze van de ongewogen kleinste kwadraten schatter.

Referenties

- [1] C. Kisielowski, E. Principe, B. Freitag, D. Hubert, *Benefits of microscopy with super resolution*, Physica B 308-310 (2001) 1090-1096
- [2] S. Van Aert, P. Geuens, D. Van Dyck, C. Kisielowski, J.R. Jinschek, *Electron channelling based crystallography*, Ultramicroscopy 107 (2007) 551-558.
- [3] Van Den Bos, A., *Parameter estimation for scientists and engineers*, New Jersey: Wiley (2007)
- [4] D. Van Dyck and J.H. Chen, *Towards an exit wave in closed analytical form*, Acta Cryst. 55 (1999) 212-215
- [5] D. Van Dyck and M. Op de Beeck, *A simple intuitive theory for electron diffraction*, Ultramicroscopy 64 (1995) 99-107
- [6] D. Van Dyck and J. H. Chen, *A simple theory for dynamical electron diffraction in crystals*, Solid State Communications 109 (1999) 501-505
- [7] P. Geuens and D. Van Dyck, *the S-state model: a work horse for HRTEM*, Ultramicroscopy 93 (2002) 179-198
- [8] J. M. Cowley, A.F. Moodie, Acta Cryst. 10 (1957) 609.
- [9] D. Van Dyck en M. Op De Beeck, *A new approach to object wavefunction reconstruction in electron microscopy*, Optik 93 (1993) 103-107
- [10] M. Op de Beeck, D. Van Dyck, W. Coene, *Wave function reconstruction in HRTEM: the parabola method*, Ultramicroscopy 64 (1996) 167-183
- [11] M. Op de Beeck, D. Van Dyck, *Direct structure reconstruction in HRTEM*, Ultramicroscopy 64 (1996) 153-165
- [12] J.R. Jinschek et al., *3-D reconstruction of the atomic positions in a simulated gold nanocrystal based on discrete tomography: Prospects of atomic resolution electron tomography*, Ultramicroscopy (2007), doi: 10.1016/j.ultramic.2007.10.002
- [13] S. Van Aert, Ph.D. Thesis, Technische universiteit Delft, *Statistical Experimental Design for Quantitative Atomic Resolution Transmission Electron Microscopy*, (2003)
- [14] A.J. Den Dekker, S. Van Aert, A. van den Bos, D. Van Dyck, *Maximum likelihood estimation for structure parameters from high resolution electron microscopy images. Part 1: A theoretical framework*, Ultramicroscopy 104 (2005) 83-106

- [15] C. Chatfield, *Statistics for technology: A course in applied statistics*, New York: Chapman and Hall
- [16] http://onlinestatboo.com/chapter8/correlation_ci.html
- [17] J. Stevens, *EDPSY 604: Significance Tests of Correlation Coefficients*, University of Oregon (1999)