

ESTUDIO DE LA SENSIBILIDAD ESPACIAL EN
MICROANÁLISIS CON SONDA DE ELECTRONES.

LIC. MAURICIO G. PETACCIA

Facultad de Matemática, Astronomía y Física
Universidad Nacional de Córdoba

Marzo 2017

Director: Dr. Gustavo E. Castellano



Este trabajo se distribuye bajo una **Licencia Creative Commons**
Atribución 2.5 Argentina.

Nunca seas demasiado grande para dejar de hacer las pequeñas cosas que deben hacerse.

— All Blacks' Black Book

Dedicado a ...

Dios, mi Familia y mis Amigos

RESUMEN

El microanálisis con sonda de electrones (EPMA) se basa en la comparación de intensidades inducidas por electrones monoenergéticos. Cuando un haz de electrones ioniza las capas atómicas internas y estas ionizaciones causan la emisión de rayos x característicos, la fluorescencia secundaria puede ocurrir, originándose a partir de las ionizaciones causadas por rayos x característicos y fotones del continuo que fueron producidos por el haz de electrones primarios. Debido a que los detectores no son capaces de distinguir el origen de los rayos x característicos, la simulación Monte Carlo de transporte de radiación es una herramienta determinante para el estudio de este fenómeno. A lo largo de esta tesis se ha estudiado la fluorescencia característica y por el continuo en EPMA utilizando las técnicas de reducción de varianza ofrecidas por el paquete de rutinas PENELOPE 2008.

En el caso de fluorescencia característica se utilizó la técnica de splitting, la cual es controlada por un único parámetro NSPLIT que representa el número deseado de réplicas de un fotón. La dependencia de las incertidumbres asociadas a las intensidades secundarias con NSPLIT ha sido estudiada como función del sobrevoltaje y la composición de la muestra de una aleación simple en la cual este efecto se vuelve relevante. Las eficiencias en la simulación de intensidades secundarias muestran una mejora notable al incrementar el parámetro NSPLIT; a pesar de que en la mayoría de los casos un valor de 100 para NSPLIT es suficiente, algunos reforzamientos menos probables podrían requerir un splitting más fuerte de manera de incrementar la eficiencia asociada con la simulación de las intensidades secundarias.

Para estudiar el reforzamiento por el continuo en EPMA se utilizó la técnica de interaction forcing. El software desarrollado permitió mostrar que las correcciones por fluorescencia secundaria característica y por el continuo son comparables en los casos estudiados. Además se mostró que la técnica de interaction forcing es más eficiente, no sólo en el cálculo del reforzamiento por el continuo, sino también para la determinación de la corrección por fluorescencia característica.

Una vez entendido el fenómeno de la fluorescencia secundaria se utilizó el paquete de rutinas PENELOPE 2011, aprovechando la técnica de interaction forcing, para relevar el tamaño del volumen de interacción de las diferentes señales involucradas en la cuantificación mediante sonda de electrones, teniendo en cuenta este efecto, para muestras que cubren un gran rango de números atómicos a diferentes energías de incidencia de los electrones primarios. Los volúmenes de interacción de fotones primarios y de electrones retrodispersados muestran el comportamiento esperado. En el caso particular de fotones secundarios en materiales de número atómico bajo, los volúmenes de interacción muestran un comportamiento decreciente hasta cierta

energía para luego crecer y confundirse con los volúmenes de interacción de las señales restantes. Esta tendencia implica que, contrariamente a lo que habitualmente se espera, energías del haz inferiores a los 15 keV deterioran la sensibilidad espacial de esta técnica analítica en estos casos.

AGRADECIMIENTOS

A Dios y a la vida por esta segunda oportunidad y por poner en mi camino a las personas correctas para que pueda aprovecharla.

A Vanina, Raul e Isabel por el apoyo incondicional.

A mis amigos por estar siempre presentes.

PRÓLOGO

En microanálisis con sonda de electrones (EPMA) el tamaño del volumen analizado puede verse incrementado, degradando la resolución espacial de la técnica, cuando ocurre la fluorescencia secundaria. Conocer adecuadamente los volúmenes de interacción desde donde se generan las diferentes señales detectadas es determinante para estimar el tamaño mínimo de la región que será caracterizada. A lo largo de esta tesis se presentan los resultados obtenidos al realizar trabajos en los que se estudió la fluorescencia secundaria y su impacto en el volumen de interacción de las diferentes señales de interés en EPMA. La misma está organizada de la manera que se detalla a continuación.

En el capítulo 1 se introducen los conceptos básicos de la interacción de los electrones con la materia explicando los procesos de dispersión inelástica y la producción de rayos x característicos y también la dispersión elástica. Luego se presenta la técnica de microanálisis con sonda de electrones (EPMA) incluyendo las llamadas correcciones por efecto de matriz: corrección por número atómico (Z), por absorción (A) y por fluorescencia secundaria (F). Esta última corrección se discute con más detalle pues forma parte central del trabajo realizado a lo largo del desarrollo de esta tesis. A continuación se presentan algunos conceptos inherentes a la resolución espacial de la técnica, así como el concepto de rango de los electrones y de volumen de interacción de fotones primarios. Finalmente se discute acerca del porque considerar los efectos de fluorescencia secundaria es importante y pueden traducirse en una degradación importante de la resolución espacial.

En el capítulo 2 se presenta una breve introducción a la técnica de Monte Carlo mostrando su utilización para resolver un problema clásico de integración. Luego, de forma mucho más detallada, se discuten aspectos específicos del transporte de radiación utilizando esta técnica, se presenta primero el llamado "transporte análogo" utilizado para la simulación del transporte de partículas neutras y se explican las dificultades de simular partículas cargadas con este esquema; a continuación se detalla el "transporte de historia condensada" que es aquel con el cual se simula el transporte de electrones y positrones. Debido a las muy bajas probabilidades de los procesos estudiados en esta tesis es necesaria la utilización de técnicas de reducción de varianza, las cuales se explican de forma detallada sobre el final del capítulo.

En el capítulo 3 se presentan los resultados del estudio de fluorescencia secundaria característica realizado en aleaciones de Fe-Ni. Estos elementos han sido elegidos para formar el material debido a que los fotones característicos K de Ni tienen energías levemente por

encima del borde de absorción de la capa K del Fe. El estudio de este material se realizó utilizando la técnica de Splitting ofrecida por el paquete de rutinas Monte Carlo PENELOPE, esta técnica de reducción de varianza es controlada por un único parámetro (NSPLIT), para estudiar el efecto del mismo sobre las incertidumbres estadísticas, las intensidades secundarias fueron simuladas para un gran rango de composiciones de las aleaciones de Fe-Ni. Se eligieron tres energías de incidencia típicas en EPMA (10keV, 15keV y 20keV) para realizar los cálculos, para cada una de ellas, NSPLIT tomó valores entre 10 y 10000.

En el capítulo 4 se estudia el reforzamiento por fluorescencia del continuo en EPMA y se lo compara con el reforzamiento característico presentado en el capítulo 3. Para realizar tal estudio se utiliza la técnica de reducción de varianza de interaction forcing que también está disponible en el paquete de rutinas PENELOPE, esta técnica depende de un único parámetro llamado IFORCE. Para poder analizar la influencia de este parámetro sobre las incertidumbres estadísticas y para poder comparar los resultados con aquellos obtenidos en el capítulo 3, se estudiaron las intensidades secundarias en aleaciones Fe-Ni. Para realizar las simulaciones se eligieron tres energías de incidencia: 10keV, 15keV y 20keV.

El propósito del último capítulo es relevar el tamaño del volumen de interacción para las diferentes señales en diversas muestras y energías de incidencia. Para ello se realizaron simulaciones Monte Carlo con el paquete de rutinas PENELOPE, distinguiendo la última coordenada de la partícula de interés antes de que esta abandone la muestra. Se compararon entonces los diferentes volúmenes de interacción considerando situaciones donde sólo interviene el reforzamiento por bremsstrahlung y también en casos donde ocurre reforzamiento característico.

Existen diferentes caminos a seguir para continuar los estudios presentados en esta tesis, el estudio de la fluorescencia secundaria puede extenderse fácilmente a otras combinaciones de números atómicos; por otro lado, para continuar con el estudio del volumen de interacción pueden realizarse modificaciones al programa RETROCYL para relevar, además de la extensión lateral del volumen de interacción, su profundidad. Esto permitiría tener más herramientas para estudiar una mayor variedad de muestras, por ejemplo, aquellas que constan de múltiples capas.

ÍNDICE GENERAL

1	INTRODUCCIÓN	1
1.1	Interacciones de los Electrones con la Materia	1
1.1.1	Dispersión Inelástica y Producción de Rayos x Característicos	1
1.1.2	Dispersión Elástica	2
1.2	Microanálisis con Sonda de Electrones	3
1.3	Correcciones por Efecto de Matriz	4
1.3.1	Corrección por Número Atómico	4
1.3.2	Corrección por Absorción	4
1.3.3	Corrección por Fluorescencia Secundaria	5
1.4	Resolución Espacial	6
1.5	El Rango de los Electrones	6
1.6	Influencia de la Energía	7
1.7	Influencia del Número Atómico	7
1.8	Volumen de Interacción de los Fotones Primarios	8
1.9	Resolución Espacial de los Rayos X	9
2	SIMULACIONES MONTE CARLO	11
2.1	Números Aleatorios Uniformemente Distribuidos	11
2.2	Integración Numérica	12
2.3	Números Aleatorios No Uniformemente Distribuidos	13
2.4	Transporte de Radiación	14
2.5	Transporte Análogo de Partículas	15
2.6	Transporte de Partículas Cargadas	16
2.6.1	Técnica de Historia Condensada	16
2.6.2	Pérdida Continua de Energía	17
2.6.3	Dispersión Múltiple	19
2.6.4	Mecánica del Transporte	19
2.7	Técnicas de Reducción de Varianza	21
2.8	Eficiencia de Cálculo	21
2.9	Técnica de Splitting	22
2.10	Técnica de Interaction Forcing	23
2.11	El Paquete de Rutinas PENELOPE	24
3	FLUORESCENCIA SECUNDARIA CARACTERÍSTICA	27
3.1	El Programa PENSLAB	27
3.2	Implementación de la Técnica de Splitting	28
3.3	Resultados y Discusión	29
3.4	Conclusiones	33
4	FLUORESCENCIA POR EL CONTINUO	35
4.1	Implementación de la Técnica de Interaction Forcing	36
4.2	Resultados y Discusión	37
4.3	Conclusiones	42
5	EL VOLUMEN DE INTERACCIÓN	43
5.1	El Programa RETROCYL y el relevamiento del volumen de interacción	43
5.2	Resultados y Discusión	45

5.3 Conclusiones	50
6 CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	51
Apéndices	53
A DESARROLLO DEL PROGRAMA PENFLUO: FLUORESCEN- CIA CARACTERÍSTICA	55
B DESARROLLO DEL PROGRAMA PENFLUO: FLUORESCEN- CIA POR EL CONTINUO	59
C DESARROLLO DEL PROGRAMA RETROCYL	61
BIBLIOGRAFÍA	63

INTRODUCCIÓN

Los electrones que impactan en materiales sólidos son frenados preferentemente por interacciones inelásticas con los electrones atómicos, mientras que aquellas que ocurren con los núcleos son elásticas y determinan la distribución espacial de los mismos. Los procesos de dispersión elástica e inelástica, que han sido presentados en un gran número de estudios [1, 2], son aquellos responsables de las trayectorias azarosas de los electrones en el sólido; algunos de los electrones incidentes abandonan el blanco, habiendo sido dispersados en un ángulo de más de 90° . Estos electrones se utilizan en un SEM (scanning electron microscope) para formar imágenes. Además, pueden ocurrir interacciones entre los electrones del haz primario y los núcleos atómicos que den origen a fotones de rayos x con una distribución continua de energías que tiene como máximo la energía de los electrones primarios. Los rayos x característicos, utilizados para realizar análisis químico, son producidos por transiciones electrónicas entre los niveles de energía del átomo luego de que se haya creado una vacancia en el mismo y esta migre a niveles externos.

1.1 INTERACCIONES DE LOS ELECTRONES CON LA MATERIA

1.1.1 *Dispersión Inelástica y Producción de Rayos x Característicos*

La energía típica de los electrones con los que se irradia una muestra en microanálisis con sonda de electrones (EPMA) se encuentra en el rango de $5\text{keV} - 30\text{keV}$, dicha energía se disipa en varios tipos de interacciones con electrones ligados y con la red y son conocidas de forma colectiva con el nombre de dispersión inelástica. Los tres procesos de interacción inelástica más comunes son:

- Excitación de plasmones y transiciones intra- e interbandas. Un plasmón es una onda longitudinal colectiva de densidad de carga de los electrones de valencia o conducción, la cual puede ser excitada por los electrones incidentes. Tales oscilaciones inducidas están concentradas cerca de las frecuencias de plasmón ω_{pl} y la energía sólo puede transferirse como plasmones de energías $\hbar\omega_{pl}$ del orden de $5\text{eV} - 30\text{eV}$. Estas pérdidas por plasmones y transiciones intra e interbandas corresponden a pérdidas de

energía del orden de 5eV - 30eV y ángulos de dispersión por debajo de los 10mrad.

- Las colisiones electrón - electrón pueden ser tratadas como cuasi-libres cuando la energía de ionización del electrón atómico es mucho menor que la energía transferida. Esta interacción tiene como resultado pérdidas de energía con un máximo de $E/2$ y ángulos de dispersión entre 0° y 90° .
- La ionización de capas internas con un estado final por encima del nivel de Fermi o dentro del continuo, el cual resulta en un átomo ionizado. Los valores de la energía de ionización de la capa K van desde 110eV para el Be hasta 80keV para el Au.

De todos ellos, la ionización de capas internas es de suma importancia pues luego de que ocurre, el átomo se relaja haciendo migrar la vacancia hacia capas externas a través de una cascada de transiciones electrónicas en donde se libera energía como rayos x característicos o electrones Auger (ver figura 1). Así, la ionización de capas internas es

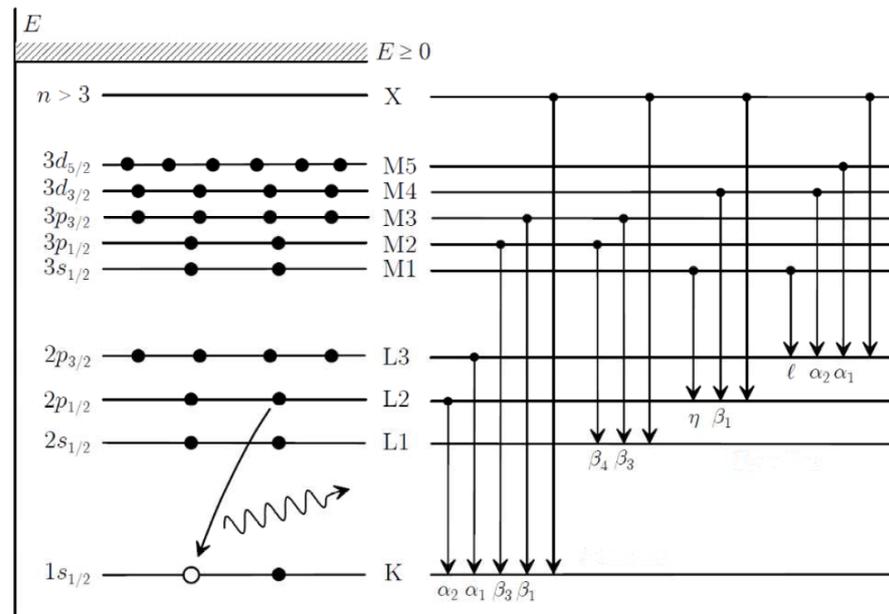


Figura 1: Esquema de transiciones atómicas.

la responsable de la emisión de fotones característicos que se utilizan para realizar cuantificación química en EPMA.

1.1.2 Dispersión Elástica

Las interacciones elásticas con los núcleos atómicos involucran grandes deflexiones angulares en las cuales la transferencia de energía con el medio circundante es muy pequeña; esto se debe a que los núcleos atómicos tienen mucha más masa que los electrones del haz incidente.

La deflexión angular γ , derivada por Rutherford utilizando mecánica clásica, está dada por:

$$\operatorname{tg}\left(\frac{\gamma}{2}\right) = \frac{Z}{1,4pE}, \quad (1)$$

en donde p es el parámetro de impacto (en nanómetros), Z el número atómico y E la energía del electrón. Se desprende de la ecuación 1 que la dispersión elástica es mayor para elementos pesados y energías de incidencia pequeñas. Es importante considerar a la dispersión elástica cuando se intenta determinar el número de electrones que serán retrodispersados. Esta es otra señal que puede ser detectada en EPMA y que brinda información sobre el contraste químico de la muestra.

1.2 MICROANÁLISIS CON SONDA DE ELECTRONES

El microanálisis con sonda de electrones es una poderosa técnica analítica que permite realizar una cuantificación química de los elementos presentes en muestras de diferentes características en un gran rango de composiciones. Cuando un haz finamente colimado de electrones incide sobre la superficie de un material se suscitan diversas interacciones siendo las ionizaciones de capas internas las más importantes a la hora de realizar dicha cuantificación; la relajación atómica luego de estas ionizaciones da lugar a la emisión de rayos x característicos. La intensidad de rayos x característicos emitida por cada uno de los elementos que componen la muestra puede ser usada no sólo para identificar estos elementos sino que también es comparada con las intensidades correspondientes provenientes de estándares de composición conocida. Esta comparación se origina bajo la suposición de que la intensidad característica emitida es proporcional a la concentración en masa del elemento correspondiente, esto permite eliminar factores geométricos y físicos que son muy difíciles de determinar [3]. Con los procedimientos adecuados de reducción de datos, los diferentes efectos de matriz son tenidos en cuenta, conocidos habitualmente como correcciones ZAF [1]; han sido históricamente separados en factores que dan cuenta de las diferencias, entre la muestra y los estándares, en la generación de rayos x y dispersión del haz incidente (Z , por corrección por número atómico), efectos de absorción (A) y reforzamiento por fluorescencia (F). Estas correcciones por efectos de matriz dependen fuertemente de las condiciones experimentales, principalmente de la energía del haz incidente, del ángulo de take-off y diferencias en la composición de los estándares respecto a las muestras desconocidas.

Para proveer algoritmos que describan adecuadamente las intensidades características en función de la composición del material irradiado es necesario comprender los mecanismos de interacción de la radiación con la materia. Las principales señales detectadas en una microsonda son:

- rayos x característicos: brindan información útil para realizar cuantificación química.

- electrones secundarios: información sobre la topografía de la muestra.
- electrones retrodispersados: contraste químico.
- electrones Auger: muy utilizada en ciencia de superficies.

1.3 CORRECCIONES POR EFECTO DE MATRIZ

Al realizar el análisis cuantitativo, se miden las líneas de rayos x emitidas por la muestra incógnita, luego se calculan las concentraciones elementales a partir de la comparación de estas intensidades con las correspondientes a una muestra estándar de composición conocida. Los efectos de matriz son considerados mediante las llamadas correcciones ZAF, que se detallan a continuación:

1.3.1 Corrección por Número Atómico

La eficiencia con la cual son producidos los rayos x característicos depende del número atómico medio de la muestra, debiéndose a dos fenómenos distintos: la penetración de los electrones y la retrodispersión de los electrones. La profundidad de penetración de los electrones se determina por medio del 'stopping power' de la muestra, el cual decrece al aumentar Z [1]. La intensidad de rayos x generados (por unidad de concentración) depende de la masa que fue penetrada y por lo tanto, crece cuando crece Z . La corrección por la pérdida de intensidad de rayos x por la retrodispersión de electrones está fuertemente relacionada al coeficiente de retrodispersión de electrones η , el cual crece rápidamente con Z [1]. En esta corrección, los dos efectos compiten el uno con el otro pero el término que involucra la retrodispersión es el dominante. Se deduce a partir de esto que, cuando la muestra tiene un número atómico medio mayor que el estándar, la concentración debe corregirse hacia valores mayores (y vice versa).

1.3.2 Corrección por Absorción

Los rayos x viajan cierta distancia dentro de la muestra antes de salir de la misma. La absorción depende de χ , definido como $\chi = \mu \cos(\psi)$, en donde μ es coeficiente de absorción másico de la muestra para la energía de los rayos x correspondientes y ψ es el ángulo de take-off. Para rayos x a una profundidad z , el factor por el cual la intensidad se reduce debido a la absorción es $\exp(-\chi\rho z)$, donde ρ es la densidad. En realidad los rayos x se producen a lo largo de un rango de profundidades, con una distribución descrita por la función $\phi(\rho z)$. El factor total por el cual la intensidad de rayos x se reduce por absorción se obtiene integrando $\phi(\rho z)\exp(-\chi\rho z)$.

La función $\phi(\rho z)$, se define como la intensidad generada por una capa delgada a profundidad z , relativa a la generada por una capa aislada del mismo espesor. En el método clásico de las correcciones ZAF, $\phi(\rho z)$ es representada en general por aproximaciones que dan resultados satisfactorios siempre que el factor de absorción no sea menor que 0,5. Procedimientos de corrección alternativos basados en expresiones más complicadas y más realistas para $\phi(\rho z)$, conocidos como 'métodos phi-rho-z', son preferibles.

Los coeficientes de absorción tienden a crecer cuando crece la longitud de onda de los rayos x absorbidos. En silicatos, por lo tanto, las correcciones para Na, Mg y Al son bastante grandes. Los elementos pesados también absorben fuertemente. La presencia de bordes de absorción tiene un efecto significativo en la corrección en algunos casos específicos.

1.3.3 Corrección por Fluorescencia Secundaria

Cuando el haz de electrones ioniza las capas internas de los átomos estas ionizaciones causan la emisión de rayos x característicos, la fluorescencia secundaria puede ocurrir cuando se producen más ionizaciones a partir de los rayos x presentes en la muestra. Este efecto de reforzamiento por fluorescencia ocurre cuando una especie atómica presente en la muestra tiene una energía de ionización menor a la energía de los fotones característicos o de bremsstrahlung que se originaron en la misma. En tal caso, la intensidad medida para dicho elemento incluirá dos componentes: la intensidad producida por las ionizaciones debidas a los electrones del haz incidente y la intensidad adicional generada por dicho reforzamiento. A pesar de la existencia de varias aproximaciones para el cálculo del reforzamiento por fluorescencia [4, 5], es imposible comparar estas predicciones con datos experimentales pues los fotones producidos por fluorescencia secundaria no pueden discriminarse de la radiación total detectada.

Como la intensidad primaria I_P directamente generada por el haz de electrones es reforzada por la intensidad secundaria I_S , correspondiente a ionizaciones producidas por fotones dentro de la muestra, el factor de corrección por fluorescencia, F , es calculado escribiendo la intensidad total I_T como:

$$I_T = I_P + I_S = \left(1 + \frac{I_S}{I_P}\right) I_P \equiv F I_P. \quad (2)$$

Al calcular el reforzamiento por fluorescencia de esta manera, puede expresarse la incertidumbre en su estimación como:

$$\sigma_F = (F - 1) \sqrt{\left(\frac{\sigma_S}{I_S}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_P}{I_P}\right)^2}, \quad (3)$$

en donde σ_S y σ_P son los respectivos errores de las intensidades secundaria y primaria.

1.4 RESOLUCIÓN ESPACIAL

Una consecuencia de la dispersión inelástica es que los electrones del haz primario sufren una disminución gradual de energía, por lo que los mismos tienen un rango finito R del orden de $10\text{nm} - 10\mu\text{m}$ dependiendo de la energía de los electrones y de la densidad del material; la región de donde proviene la señal detectada se llama volumen de interacción y depende de dónde ocurren las correspondientes interacciones.

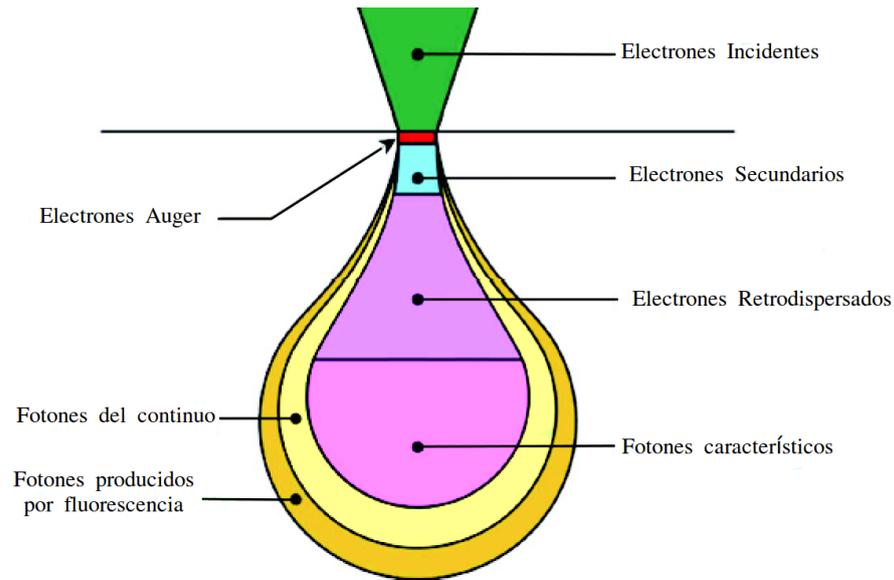


Figura 2: Esquema de los volúmenes de producción de las diferentes señales producidas por incidencia normal de electrones primarios.

La figura 2 muestra esquemáticamente los procesos más importantes y sus correspondientes volúmenes de interacción. Los rayos x característicos sólo serán excitados en el volumen en el cual la energía de los electrones exceda la energía de ionización de la capa interna involucrada. Sin embargo, tal como se detalló en la sección 1.3.3, rayos x excitados en átomos del elemento 'a' pueden ser absorbidos por átomos del elemento 'b'. La consecuencia de tal absorción es una emisión secundaria de rayos x o fluorescencia de rayos x. El volumen de interacción cuando se considera la fluorescencia de rayos x depende de la absorción tanto de la radiación primaria como secundaria y puede exceder el rango R de los electrones.

1.5 EL RANGO DE LOS ELECTRONES

Teniendo en cuenta lo discutido en la sección anterior queda claro que el volumen de interacción es una región tridimensional bastante compleja que depende de la energía del haz y del número atómico de la muestra. A pesar de esta complejidad, hay situaciones en las que es necesario describir el volumen de interacción con un único parámetro, el llamado rango de los electrones. El rango puede entenderse

como una longitud característica, esto es, un valor que es útil para realizar comparaciones y analizar la escala de las distribuciones de varias señales.

Hay numerosas descripciones del rango de los electrones disponibles en la literatura, la más conocida es la expresión de Kanaya-Okayama [6], dada por:

$$R_{KO}(\mu\text{m}) = \frac{0.0276A}{Z^{0.89}\rho} E_0^{1.67}, \quad (4)$$

en donde A es el peso atómico (gr/mol), Z es el número atómico, ρ es la densidad (gr/cm³) y E_0 es la energía del haz de electrones (keV); con estas unidades, R_{KO} se calcula en micrómetros. La muestra se supone plana, suficientemente gruesa y con una gran extensión lateral; además la incidencia del haz es normal a la superficie.

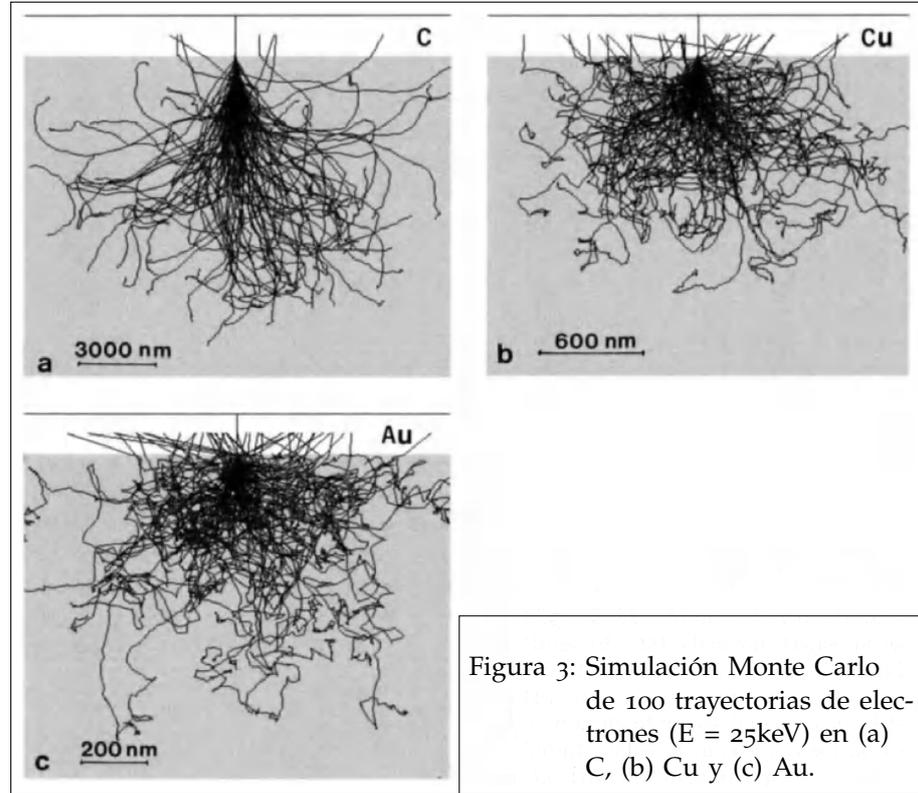
1.6 INFLUENCIA DE LA ENERGÍA

El tamaño del volumen de interacción depende fuertemente de la energía del haz incidente aumentando cuando esta crece. Este aumento en el tamaño con la energía puede entenderse de la siguiente manera: primero, la sección eficaz de dispersión elástica tiene una dependencia de inversa del cuadrado con la energía, $\sigma_{el} \sim 1/E^2$. De aquí, al incrementar la energía del haz, los electrones sufren menos interacciones y logran penetrar más en la muestra antes de que los efectos acumulados de dispersión elástica múltiple los lleven de nuevo hacia la superficie. Segundo, la tasa de pérdida de energía respecto a la distancia recorrida es inversamente proporcional a la energía, $dE/ds \sim 1/E$, entonces al incrementarse E los electrones ganan más profundidad en la muestra ya que entran con más energía y la pierden a una tasa menor.

1.7 INFLUENCIA DEL NÚMERO ATÓMICO

Simulaciones Monte Carlo muestran que el tamaño del volumen de interacción disminuye al incrementarse el número atómico de la muestra para una energía de incidencia fija (ver la figura 3). Esto es una consecuencia directa del aumento de la sección eficaz de dispersión elástica con el número atómico, $\sigma_{el} \sim Z^2$. En blancos con número atómico alto, los electrones sufren, en promedio, más dispersiones elásticas y también el ángulo de dispersión es mayor con respecto a muestras con número atómico bajo. De aquí que para materiales con Z grande los electrones tienden a desviarse de su dirección inicial de viaje rápidamente, disminuyendo su penetración en el sólido. La tasa de pérdida de energía, dE/ds , en general aumenta con el número atómico, limitando la distancia recorrida por los electrones y tendiendo a reducir el tamaño del volumen de interacción. En materiales de número atómico bajo, la dispersión elástica es menos probable y las

trayectorias de los electrones se desvían menos respecto de la dirección de incidencia, permitiendo una mayor penetración en el sólido. Debido a que la tasa de pérdida de energía, dE/ds , es menor cuando Z es pequeño, esto permite que el volumen de interacción crezca. Vale la pena mencionar que la forma del volumen de interacción también cambia significativamente como función del número atómico.



1.8 VOLUMEN DE INTERACCIÓN DE LOS FOTONES PRIMARIOS

Cuando los electrones incidentes difunden en una muestra que es analizada en una microsonda se generan rayos x dentro de la misma y aquellos que logran escapar de esta y que son detectados brindan información química del volumen desde el cual han sido emitidos. En la literatura suelen definirse dos rangos R_G , de la región donde se generan los rayos x , y R_E , de la región desde donde pueden escapar [7, 8]. Poder conocer R_E es crucial en el microanálisis porque da una idea del tamaño del volumen analizado y con esto de la resolución espacial de la técnica. Suele estimarse R_E , para una línea característica, utilizando la siguiente fórmula [8]:

$$R_G = \frac{0,064}{\rho} \left(E_0^{1,68} - E_C^{1,68} \right) \quad (5)$$

en donde ρ es la densidad de la muestra en gr/cm^3 , E_0 la energía de los electrones incidentes y E_C la energía de ionización de la capa involucrada; ambas en keV, con esto R_G se determina en micrómetros.

La ecuación 5 no tiene en cuenta la absorción de los rayos x y, por lo tanto, sólo será una buena estimación de R_E en aquellas situaciones en donde la absorción sea despreciable. Cuando esto no es así, la ecuación 5 sobrestimaré el valor de R_E . Pueden obtenerse buenas estimaciones de R_E de varias maneras [9, 10].

1.9 RESOLUCIÓN ESPACIAL DE LOS RAYOS X

Para un haz de electrones perpendicular a la superficie el ancho máximo del volumen de interacción de los electrones o del volumen donde se generan los rayos x proyectado hacia la superficie de la muestra es una buena estimación de la resolución espacial de la técnica. Cuando el número atómico y la densidad de la muestra crecen, la profundidad a la cual se producen rayos x característicos decrece. De acuerdo a la ecuación 5 queda claro que el tamaño del volumen de muestra involucrado en un experimento de EPMA depende además de la energía del haz de electrones y de la energía de la línea que se va a medir.

La producción de rayos x inducida por los electrones primarios está limitada por el volumen de interacción de los electrones en la muestra. Sin embargo, los rayos x penetran mucho más adentro de la materia que los electrones, de esta manera el rango de los rayos x inducidos por fluorescencia (característica o del continuo) es, correspondientemente, mucho más grande; esto tiene el efecto de degradar la resolución espacial de la técnica.

Considerar la influencia de la fluorescencia secundaria, en especial aquella debida al continuo que siempre está presente, en el tamaño del volumen de interacción puede resultar particularmente importante en las cercanías de una interface ya que aunque los electrones primarios no la hayan cruzado se puede comenzar a registrar la señal del material vecino, esto es, los rayos x característicos del mismo inducidos por aquellos fotones que se han generado en el material en donde están contenidos todos los electrones.

En este sentido, esta tesis aborda primero el estudio de la fluorescencia secundaria, tanto característica como por el continuo, en un material homogéneo de interés para condiciones experimentales típicas de EPMA. Luego se realiza un relevo del tamaño del volumen de interacción considerando este efecto para una selección de materiales que abarcan un gran rango de números atómicos.

SIMULACIONES MONTE CARLO

Las técnicas Monte Carlo son ampliamente usadas en las ciencias naturales y hay varias alternativas a la hora de utilizarlas. Para los propósitos de esta tesis, se puede considerar al método Monte Carlo como un método numérico basado en muestreo de números aleatorios que permite resolver el problema del transporte de radiación en la materia. Los diferentes aspectos involucrados en esta definición se discutirán a lo largo del presente capítulo.

2.1 NÚMEROS ALEATORIOS UNIFORMEMENTE DISTRIBUIDOS

Los algoritmos Monte Carlo utilizan un programa, un procedimiento o una subrutina, llamada “generador de números aleatorios” (RNG) para los cuales, a lo largo de la historia, se ha invertido mucho tiempo en su desarrollo [11-13]. Sin embargo, las computadoras no son capaces de generar números “aleatorios” porque el resultado de cualquier programa es, por definición, predecible; por lo tanto no puede ser verdaderamente “aleatorio”. Considerando esto, el resultado de estos generadores debería expresarse correctamente como “números pseudoaleatorios”.

Una gran secuencia de estos números pseudoaleatorios es necesaria cuando se desea resolver un problema complejo. Los números dentro de una secuencia de números aleatorios no deben estar correlacionados, esto es, no deben depender el uno del otro. Debido a la imposibilidad de obtener tal secuencia con un programa de computadora, los mismos deberían al menos parecer independientes. En otras palabras, cualquier programa de prueba estadística debe mostrar que los números dentro de una secuencia no están correlacionados y un código de computadora que requiera números aleatorios independientes debe producir el mismo resultado con diferentes secuencias. Si este es el caso dentro de las incertidumbres de la simulación, entonces estas secuencias pueden llamarse pseudoaleatorias. Por razones de simplicidad en la notación, se llamarán “números aleatorios”. Sin embargo, debe recordarse la naturaleza de tales números.

Un generador de números aleatorios debe examinarse cuidadosamente antes de ser usado para algún propósito específico. Tal generador será considerado de utilidad para simular el transporte de radiación si muestra las siguientes dos importantes características:

- El período de la secuencia de números aleatorios debe ser suficientemente largo. De otra forma, si se utiliza la secuencia varias veces, los resultados de la simulación Monte Carlo estarán correlacionados.
- Los números aleatorios deben estar uniformemente distribuidos en múltiples dimensiones. Esto significa que vectores aleatorios creados a partir de números aleatorios deben estar uniformemente distribuidos en un espacio n-dimensional.

La mayoría de los generadores producen números aleatorios uniformemente distribuidos en algún intervalo, típicamente en $[0, 1]$. Una descripción más detallada acerca de los métodos para generar números aleatorios y su implementación puede hallarse en [14].

2.2 INTEGRACIÓN NUMÉRICA

Un ejemplo directo de la resolución de un problema utilizando números aleatorios es el siguiente: la función $y = f(x)$ debe integrarse en el intervalo $[a, b]$, esto es, debe calcularse el área A encerrada por la función en este intervalo del eje x :

$$A = \int_a^b f(x) dx. \quad (6)$$

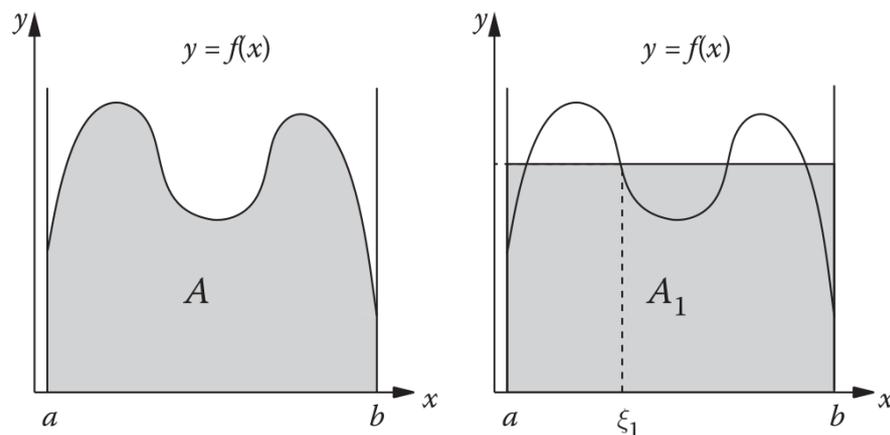


Figura 4: La figura de la izquierda muestra el área A calculada integrando la función $y = f(x)$ en el intervalo $[a, b]$. La figura de la derecha muestra una primera aproximación del área A dada por el área del rectángulo $A_1 = (b - a)f(\xi_1)$.

Si tal tarea es imposible desde el punto de vista analítico, debe implementarse un método numérico. Una de las varias alternativas disponibles es la llamada integración Monte Carlo debido a que está basada en una secuencia de números aleatorios uniformemente distribuidos. Generalmente, un número aleatorio η_i está uniformemente

distribuido en el intervalo $[0, 1]$, sin embargo puede ser llevado al intervalo $[a, b]$ mediante

$$\xi_i = (b - a)\eta_i + a, \quad (7)$$

de esta manera ξ_i está uniformemente distribuido en $[a, b]$. Una primera aproximación al área A puede ser (ver figura 4)

$$A_1 = (b - a)f(\xi_1), \quad (8)$$

esto es el área de un rectángulo dado por el valor de la función en un punto al azar y la longitud del intervalo. Esta estimación no es buena; se puede realizar una mejor haciendo:

$$A_2 = \frac{1}{2} [(b - a)f(\xi_2) + A_1] = \frac{(b - a)}{2} [f(\xi_1) + f(\xi_2)]. \quad (9)$$

Nótese que se han promediado las áreas de dos corridas proveyéndose de esta manera una mejor aproximación al área real de la integral. La generalización resulta ahora evidente; luego de N corridas (con N números aleatorios), se obtendrá:

$$A_N = \frac{(b - a)}{N} \sum_{i=1}^N f(\xi_i) = (b - a)\langle f(x) \rangle \quad (10)$$

con el valor promedio de $f(x)$ para N datos:

$$\langle f(x) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f(\xi_i). \quad (11)$$

El teorema básico de integración Monte Carlo [15] también provee información sobre la incerteza en la estimación

$$A = A_N \pm (b - a) \sqrt{\frac{\langle f^2(x) \rangle - \langle f(x) \rangle^2}{N}}. \quad (12)$$

El área estimada de esta manera converge a la integral real A en el límite de $N \rightarrow \infty$. La convergencia es lenta debido al comportamiento como $1/\sqrt{N}$, esto es la incertidumbre estadística se reduce un factor 2 si N (y el tiempo de cálculo) se incrementan en un factor 4.

No todos los problemas pueden resolverse basándose en una distribución de probabilidad uniforme, sin embargo el problema de generar números aleatorios no uniformemente distribuidos puede resolverse fácilmente recurriendo a una transformación de variables como se verá en la próxima sección.

2.3 NÚMEROS ALEATORIOS NO UNIFORMEMENTE DISTRIBUIDOS

Como se comentó anteriormente, los generadores de números aleatorios, usualmente generan números uniformemente distribuidos. Sin

embargo, las simulaciones Monte Carlo de transporte de radiación, requieren números aleatorios distribuidos de acuerdo a funciones distribución de probabilidad específicas.

Ahora se quiere generar un número aleatorio ξ en el intervalo $[a, b]$ y distribuido de manera no uniforme de acuerdo a la distribución $p(x)$. Se dispone de un generador de números aleatorios η uniformemente distribuidos en el intervalo $[0, 1]$. ¿Cómo puede obtenerse ξ a partir de $p(x)$? Esto es posible si se utiliza la función distribución acumulada $P(x)$ definida por la integral

$$P(x) = \int_a^x p(x') dx', \quad a \leq x \leq b, \quad P(a) = 0, \quad P(b) = 1. \quad (13)$$

La función $P(x)$ es monótonamente creciente en el intervalo $[a, b]$. Los valores de la función $P(x)$ están limitados al intervalo $[0, 1]$. Si la ecuación $y = P(x)$ pudiera invertirse,

$$x = P^{-1}(y), \quad (14)$$

entonces puede mostrarse que

$$\xi = P^{-1}(\eta), \quad (15)$$

está distribuido de acuerdo a la distribución de probabilidad $p(x)$ [16]. Este método de muestreo de números aleatorios no uniformemente distribuidos se llama método *directo* o de la *transformada inversa*. Depende de que se pueda calcular la inversa de $P(x)$ eficientemente.

Si esto no es imposible, el método *indirecto* o de *rechazo* debe aplicarse en su lugar. Se basa en elegir adecuadamente una función de comparación $g(x)$ con $g(x) > p(x)$ en el intervalo $[a, b]$. Una condición adicional es poder obtener un número aleatorio ξ_0 a partir de $g(x)$ fácilmente, por ejemplo mediante el método de la transformada inversa. Ahora se genera un número aleatorio η_0 en el intervalo $[0, g(\xi_0)]$. Se acepta ξ_0 si se cumple que $\eta_0 \leq p(\xi_0)$. Se rechaza ξ_0 si $p(\xi_0) \leq \eta_0 \leq g(\xi_0)$. En caso de haberlo rechazado, se comienza de nuevo con otro número aleatorio ξ_0 a partir de $g(x)$. Una demostración de que ξ_0 generado de esta manera está distribuido de acuerdo a $p(x)$ puede hallarse en [16, 17].

El método de rechazo debe utilizarse con cuidado. Esto es, la función de comparación $g(x)$ no debe diferir mucho de $p(x)$. Si esto es así, el número de rechazos será muy grande y el método será ineficiente.

2.4 TRANSPORTE DE RADIACIÓN

Como las secciones eficaces diferenciales están asociadas a distribuciones de probabilidad, los métodos descritos en la secciones anteriores pueden implementarse para representar adecuadamente el transporte de radiación. En las secciones siguientes se muestra cómo se simulan en detalle este tipo de fenómenos. Primero estudiando

el llamado esquema de simulación análoga utilizando un fotón como ejemplo. Luego, en otra sección, se presenta la técnica de historia condensada, la cual permite simular eficientemente el transporte de partículas cargadas.

2.5 TRANSPORTE ANÁLOGO DE PARTÍCULAS

Se considera un fotón de energía E que impacta contra la superficie de un medio homogéneo. Entonces, la probabilidad $p(s)$ de que este fotón interactúe con el medio en el intervalo $[s, s + ds]$ después de haber recorrido una distancia s sin interactuar está dada por la ley de atenuación:

$$p(s)ds = \mu(E)e^{-\mu(E)s} ds. \quad (16)$$

El parámetro $\mu(E)$ se llama coeficiente de atenuación lineal del medio para fotones de energía E . La longitud del camino libre medio $\langle s \rangle$ puede ser calculada a partir de esta función distribución si el medio es semi-infinito:

$$\langle s \rangle = \int_0^{\infty} p(s)s ds = \frac{1}{\mu(E)}. \quad (17)$$

Esto permite expresar la ley de atenuación en términos del número de caminos libres medio:

$$\lambda = \frac{s}{\langle s \rangle} = \mu(E)s, \quad (18)$$

esto es

$$p(\lambda)d\lambda = e^{-\lambda}d\lambda. \quad (19)$$

Esta ley de atenuación provee la función distribución de probabilidad $p(\lambda)$. La función distribución acumulada está dada por

$$P(\lambda) = \int_0^{\lambda} p(\lambda')d\lambda' = 1 - e^{-\lambda}, \quad P(0) = 0, \quad P(\infty) = 1. \quad (20)$$

Esta función es monótonamente creciente en el intervalo $[0, \infty]$. Se puede ahora generar un número aleatorio ξ_1 de forma de obtener la distancia a la primer interacción λ_1 . Luego debe elegirse el tipo de interacción. Cuatro procesos son los más comunes: *absorción fotoeléctrica*, *dispersión de Raileigh*, *dispersión Compton* y *producción de pares*. Estos procesos están representados por los coeficientes de absorción lineal correspondientes:

$$\mu(E) \equiv \mu_{\text{tot}}(E) = \mu_A(E) + \mu_R(E) + \mu_C(E) + \mu_P(E) \quad (21)$$

estos coeficientes se usan para dividir al intervalo $[0, 1]$ en cuatro partes:

- $[P_0, P_1]$: absorción fotoeléctrica
- $[P_1, P_2]$: dispersión de Raileigh
- $[P_2, P_3]$: dispersión de Compton
- $[P_3, P_4]$: producción de pares

con:

$$\begin{aligned}
 P_0 &= 0 \\
 P_1 &= P_0 + \frac{\mu_A}{\mu_{\text{tot}}} \\
 P_2 &= P_1 + \frac{\mu_R}{\mu_{\text{tot}}} \\
 P_3 &= P_2 + \frac{\mu_C}{\mu_{\text{tot}}} \\
 P_4 &= 1.
 \end{aligned}$$

El tipo de interacción se elige utilizando un segundo número aleatorio ξ_2 en el intervalo $[0, 1]$ y chequeando a qué subintervalo corresponde.

Una vez conocido el tipo de interacción, los parámetros de todas las partículas secundarias pueden ser determinados. Estos parámetros, que son la energía y los ángulos de dispersión, serán obtenidos utilizando las funciones distribución de probabilidad dadas por las correspondientes secciones eficaces diferenciales.

Luego de esto ya se conoce toda la información para repetir los pasos con todas las partículas secundarias. Incluso electrones y positrones pueden ser simulados usando este esquema. Toda la historia de la partícula es simulada, incluyendo a todas las partículas secundarias y sus partículas hijas. La simulación de transporte de una partícula se detiene si la partícula deja la geometría de interés o si su energía cae por debajo de algún mínimo de energía predefinido. Durante cada paso de la historia, las cantidades de interés son calculadas y acumuladas. El número de historias simuladas determina la precisión estadística.

2.6 TRANSPORTE DE PARTÍCULAS CARGADAS

2.6.1 Técnica de Historia Condensada

En la sección anterior se describió el proceso mediante el cual se simula el transporte de cualquier partícula en un material dado. En general, este es el método de simulación estándar para partículas neutras; las cuales tienen un gran camino libre medio lo cual hace que se simulen muy pocas interacciones.

La situación para partículas cargadas, como los electrones, es completamente diferente; las mismas tienen muchas más interacciones. Consecuentemente la simulación de la historia para un electrón (positrón) involucra un tiempo de cálculo mucho más largo que la simulación de la historia de un fotón. De aquí que el esquema de simulación análoga es poco práctico cuando se trata de partículas cargadas.

Afortunadamente, casi todas las interacciones que sufren las partículas cargadas, son elásticas o semielásticas. Esto significa que se transfiere al material cantidades de energía muy pequeñas. Más aún, la dirección de viaje de las partículas cambia generalmente pequeños

ángulos. Esto permite agrupar muchos de estos eventos elásticos o semielásticos en un sólo paso de historia condensada.

Las implementaciones actuales de la técnica de historia condensada dividen todas las interacciones de la historia de una partícula cargada en colisiones duras y colisiones suaves así como también eventos duros y suaves de producción de bremsstrahlung. Se distinguen a los dos tipos de colisiones utilizando un valor arbitrario de pérdida de energía cinética E_c . La producción suave y dura de bremsstrahlung se distinguen utilizando un parámetro κ_c . Eventos de colisión en donde la energía transferida es menor que E_c son llamados suaves. Estas colisiones suaves son simuladas implícitamente como una transferencia continua de energía de la partícula cargada al material circundante. El cambio de dirección debido a muchas interacciones de bajo ángulo es simulado como una dispersión múltiple de gran ángulo. Todas las colisiones duras se simulan explícitamente como en el caso de un fotón. El mínimo valor de la energía de partículas generadas en una colisión dura es equivalente a E_c . El significado del parámetro de producción de bremsstrahlung κ_c es similar. Por lo tanto, estos parámetros arbitrarios deben elegirse cuidadosamente pues, si se eligen muy pequeños, la simulación puede durar demasiado.

Debido a la naturaleza aproximada del transporte de historia condensada es útil limitar la máxima distancia recorrida en un paso de la simulación. Esto puede realizarse mediante la utilización de otro parámetro arbitrario s_{max} . En muchos algoritmos Monte Carlo este parámetro se determina basándose en la máxima pérdida porcentual de energía; de esta manera la máxima distancia recorrida queda vinculada automáticamente al stopping power y a la densidad del material.

Con todo esto, el final de un paso de historia condensada se determina por el largo máximo del paso o por el siguiente evento de interacción dura. Las varias componentes de la técnica de historia condensada se describen en las siguientes subsecciones utilizando al electrón como ejemplo.

2.6.2 Pérdida Continua de Energía

Durante un paso de historia condensada la partícula cargada pierde energía de forma continua debido a interacciones suaves. La pérdida de energía promedio dE por unidad de camino ds en un punto \vec{r} está dado por el stopping power lineal restringido:

$$L(\vec{r}, E, E_c, \kappa_c) \equiv - \left(\frac{dE}{ds} \right)_{res} = L_{col}(\vec{r}, E, E_c) + L_{rad}(\vec{r}, E, \kappa_c) \quad (22)$$

en donde L_{col} y L_{rad} son los stopping powers lineales restringidos para colisiones e interacciones con emisión de radiación. Los mismos pueden calcularse utilizando las secciones eficaces de colisión

$\sigma_{\text{col}}(\vec{r}, E, E')$ y de producción de bremsstrahlung $\sigma_{\text{rad}}(\vec{r}, E, \kappa')$ mediante:

$$L_{\text{col}} = N(\vec{r}) \int_0^{E_c} dE' E' \sigma_{\text{col}}(\vec{r}, E, E') \quad (23)$$

$$L_{\text{rad}} = N(\vec{r}) \int_0^{\kappa_c} d\kappa' \kappa' \sigma_{\text{rad}}(\vec{r}, \kappa, \kappa') \quad (24)$$

En donde $N(\vec{r})$ es el número de centros dispersores por unidad de volumen en la posición \vec{r} . Vale la pena notar que la integración del stopping power está restringida a energías por debajo de E_c y κ_c . Esto significa que la energía transferida a partículas secundarias cargadas será menor que E_c y que la energía transferida a fotones secundarios será menor que κ_c . Las interacciones en donde la transferencia de energía sea mayor serán simuladas explícitamente dentro de este esquema de historia condensada.

La longitud de un paso s de un electrón con energía inicial E_0 que pierde una energía ΔE debido al transporte de historia condensada puede calcularse integrando la ecuación (25):

$$s = - \int_{E_0}^{E_1} \frac{dE}{L(\vec{r}, E, E_c, \kappa_c)} \quad (25)$$

en donde $E_1 = E_0 - \Delta E$ es la energía del electrón al final de ese paso.

La ecuación (25) provee una única dependencia funcional entre el paso de historia condensada s y la energía al final de dicho paso E_1 . Por lo tanto, todos los electrones con energía E_0 que sean transportados a lo largo del mismo paso llegarán al final del paso con la misma energía E_1 . Aquí queda claro que esto es una aproximación pues, en realidad, a través de (25) sólo puede calcularse la energía promedio al final del paso. La simulación Monte Carlo análoga muestra que las energías reales al final del paso son aleatorias y están distribuidas alrededor de E_1 . Este efecto es conocido como straggling de energía. En el esquema de simulación de historia condensada definido aquí, debemos distinguir entre straggling de energía suave y duro. El straggling duro es simulado explícitamente y sus efectos correspondientes son tenidos en cuenta correctamente. El straggling suave es por lo general despreciado o simulado utilizando una función distribución de straggling adecuada.

Es cierto que el straggling suave de energías puede no ser tenido en cuenta en la simulación de historia condensada de un problema específico si elegimos el parámetro E_c y el tamaño del paso s suficientemente pequeños. En este caso el straggling de energía es dominado por interacciones duras con transferencias de energía mayores que E_c explícitamente modeladas y las fluctuaciones de energía tienen una influencia despreciable en el resultado final.

2.6.3 *Dispersión Múltiple*

En una simulación de historia condensada las partículas cargadas se mueven en línea recta durante un paso. El efecto combinado de muchas colisiones elásticas y semielásticas de bajo ángulo durante un paso es simulado utilizando alguna teoría de dispersión múltiple. Un ejemplo es la teoría desarrollada por Fermi y Eyges [18]. Esta teoría modela la probabilidad $p(\theta, \phi)d\theta d\phi$ de que un electrón sea dispersado dentro del ángulo sólido de dispersión múltiple ($[\theta, \theta + d\theta]$, $[\phi, \phi + d\phi]$) como una distribución gaussiana:

$$p(\theta, \phi)d\theta d\phi = \frac{\theta}{\pi\bar{\theta}^2(s)} \exp\left(-\frac{\theta^2}{\bar{\theta}^2(s)}\right) d\theta d\phi \quad (26)$$

donde θ es el ángulo polar de dispersión múltiple, ϕ es el ángulo azimutal de dispersión múltiple y $\bar{\theta}^2(s)$ es la deflexión angular media luego de un paso de largo s . La distribución (26) no está normalizada porque θ está limitado al intervalo $[0, \pi]$ en lugar de $[0, \infty]$. La ecuación (26) resulta en dos funciones distribución acumulada independientes:

$$P_\theta(\theta) = \exp\left(-\frac{\theta^2}{\bar{\theta}^2(s)}\right), \quad P_\phi(\phi) = \frac{\phi}{2\pi} \quad (27)$$

Se puede aplicar el método de la transformada inversa y un número aleatorio uniformemente distribuido ξ_θ para obtener:

$$\theta = \sqrt{-\bar{\theta}^2(s)\ln(1 - \xi_\theta)}. \quad (28)$$

La cantidad $\bar{\theta}^2(s)$ es calculada utilizando la función de dispersión lineal $T_S(\vec{r}, E)$ en la posición \vec{r} :

$$\bar{\theta}^2(s) = \int_0^s T_S(s', E) ds'. \quad (29)$$

La función $T_S(\vec{r}, E)$ depende de la composición atómica en la posición \vec{r} pero también de la energía E del electrón. Esto debe ser tenido en cuenta en la ecuación (29) porque el electrón pierde energía a lo largo del paso.

La gaussiana (26) es una buena aproximación para ángulos de dispersión θ pequeños. Sin embargo, los ángulos de dispersión grandes son desestimados por esta distribución. Los algoritmos de simulación Monte Carlo actuales se basan en la teoría exacta de Goudsmit y Sanderson [19, 20]. Un ejemplo de esto es el algoritmo PENELOPE [16], este algoritmo calcula ángulos de dispersión cercanos a la realidad incluso para grandes ángulos.

2.6.4 *Mecánica del Transporte*

La figura 5 compara un paso de historia condensada con la posible trayectoria real del electrón o con el paso simulado utilizando la técnica de transporte análogo. La figura muestra varios problemas que

pueden surgir de una simulación de historia condensada. Para comprender mejor, en esta sección, se desprejiciará la pérdida de energía luego de un paso de historia condensada. Esto significa que todas las interacciones durante el mismo se considerarán elásticas. Como se muestra en la figura 5, muchos códigos Monte Carlo determinan el ángulo de dispersión múltiple al final del paso, esto es, el electrón se mueve en línea recta hasta su posición final y luego cambia su dirección. Es evidente que en este caso, la distancia recorrida por el electrón es sobrestimada. También, la figura 5 muestra que la trayectoria real es curva. Por lo tanto, el rango del electrón real es menor si asumimos que ambas trayectorias tienen el mismo largo. Más aún, el rango del electrón real fluctúa alrededor de cierto valor medio. Este efecto se conoce como straggling del rango y no debe confundirse con el straggling de energías discutido anteriormente.

Muchos códigos de historia condensada emplean algoritmos para corregir el largo del camino y así tienen en cuenta el straggling del rango. Aparte de esto, un algoritmo de desplazamiento lateral es útil para tener en cuenta las fluctuaciones transversales de la posición final del electrón real relativa a la posición simulada por historia condensada. Una implementación simple de este tipo de correcciones puede verse en el algoritmo PENELOPE [16].

Este tipo de problemas podría desprejiciarse completamente si los pasos del transporte de la partícula cargada fueran suficientemente pequeños, de hecho, en el límite de pasos infinitesimales, cualquier algoritmo de historia condensada convergerá al resultado correcto. Sin embargo debe tenerse en cuenta que la simulación se vuelve extremadamente ineficiente.

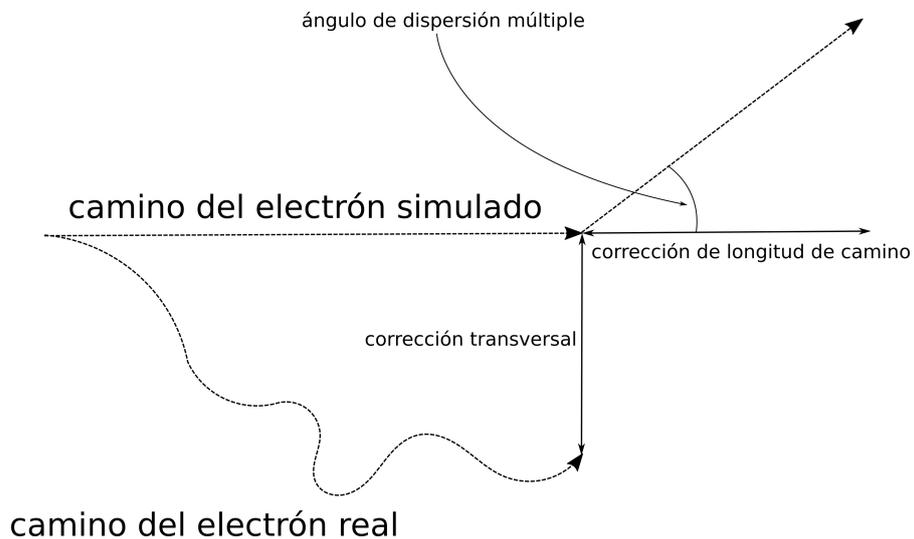


Figura 5: Ejemplo de un paso simulado utilizando la técnica de historia condensada. Como resultado del transporte, el largo del camino simulado debe ser corregido y el desplazamiento transversal debe ser considerado.

2.7 TÉCNICAS DE REDUCCIÓN DE VARIANZA

Las simulaciones Monte Carlo pueden consumir mucho tiempo de CPU para reducir las incertidumbres estadísticas al nivel deseado y muchas veces este tiempo no resulta razonable. Por lo tanto, el desarrollo de técnicas para acelerarlas es esencial. Estas técnicas son llamadas técnicas de reducción de varianza y serán explicadas en esta sección. Por razones de claridad, están escritas desde el punto de vista de interacciones fotón-electrón.

2.8 EFICIENCIA DE CÁLCULO

Dependiendo del número de historias N , la precisión de cualquier valor medio $\langle f(N) \rangle$ mediante Monte Carlo de una cantidad definida f está limitada por su incerteza estadística. Esta incerteza está dada por la varianza $\sigma(N)$ y es una medida de las fluctuaciones estadísticas del valor medio $\langle f(N) \rangle$ calculado alrededor del verdadero valor f de esa cantidad. Es evidente que $\sigma(N)$ decrece cuando el número de historias N crece y tiende a cero cuando N se aproxima a infinito. En general, $\sigma(N)$ no puede calcularse porque el valor verdadero f es desconocido. Por otro lado, un estimador de la varianza puede calcularse durante una simulación Monte Carlo mediante

$$s(N) = \sqrt{\frac{\langle f^2(N) \rangle - \langle f(N) \rangle^2}{N-1}}, \quad (30)$$

en donde $\langle f^2(N) \rangle$ es el valor medio de f^2 calculado por Monte Carlo. La mejor estimación de la varianza se obtiene si $\langle f^2(N) \rangle$ y $\langle f(N) \rangle^2$ son calculados promediando sobre todas las historias [16]. $\langle f^2(N) \rangle$ y $\langle f(N) \rangle^2$ tienden a hacerse constantes al crecer N . Por lo tanto la ecuación (30) provee un método simple de reducir la varianza simplemente incrementando el número de historias N , esto es, incrementando el tiempo de cálculo $T(N)$. Sin embargo, esto no es considerado una técnica de reducción de varianza. El propósito de una técnica de reducción de varianza es reducir el tiempo de simulación modificando el algoritmo sin distorsionar el estimador de la varianza $s(N)$. Sin distorsiones significa que para cualquier número realista de historias N , el resultado de la simulación Monte Carlo, que incluye una técnica de reducción de varianza, no debe desviarse sistemáticamente del correspondiente resultado obtenido sin hacer uso de una técnica de reducción de varianza.

La eficiencia de cálculo ϵ se define por

$$\epsilon = \frac{1}{T} \left(\frac{\langle f \rangle}{s(N)} \right)^2. \quad (31)$$

De la ecuación 30 se desprende que $[s(N)]^2$ se vuelve proporcional a $1/N$ para N grande; mientras que $T(N)$ es proporcional a N . Por lo tanto la eficiencia ϵ es prácticamente independiente de N . El cálculo

de la eficiencia puede mejorarse reduciendo la varianza $s(N)$ para un número dado N de historias, o el tiempo de cálculo para un número dado N de historias, o haciendo ambas cosas.

2.9 TÉCNICA DE SPLITTING

Se considerará a continuación la situación simplificada de un electrón impactando en un blanco y produciendo un único fotón de bremsstrahlung (ver 6). En una simulación análoga, el fotón tiene asignado un peso estadístico $w = 1$. Esto significa que un fotón real es representado por un fotón en la simulación. La técnica de splitting consiste en crear $NSPLIT$ copias de la partícula de interés, fotones de bremsstrahlung en este caso, en exactamente el mismo estado que la partícula original. Si en nuestra simulación se utiliza un factor de splitting $NSPLIT = 5$, entonces, en lugar de uno, se crean cinco fotones de bremsstrahlung independientes. Luego, cada uno de estos cinco fotones tiene asignado un peso estadístico $w = 1/NSPLIT = 0.2$, es decir, un fotón real es representado por cinco fotones con este peso para preservar el peso total.

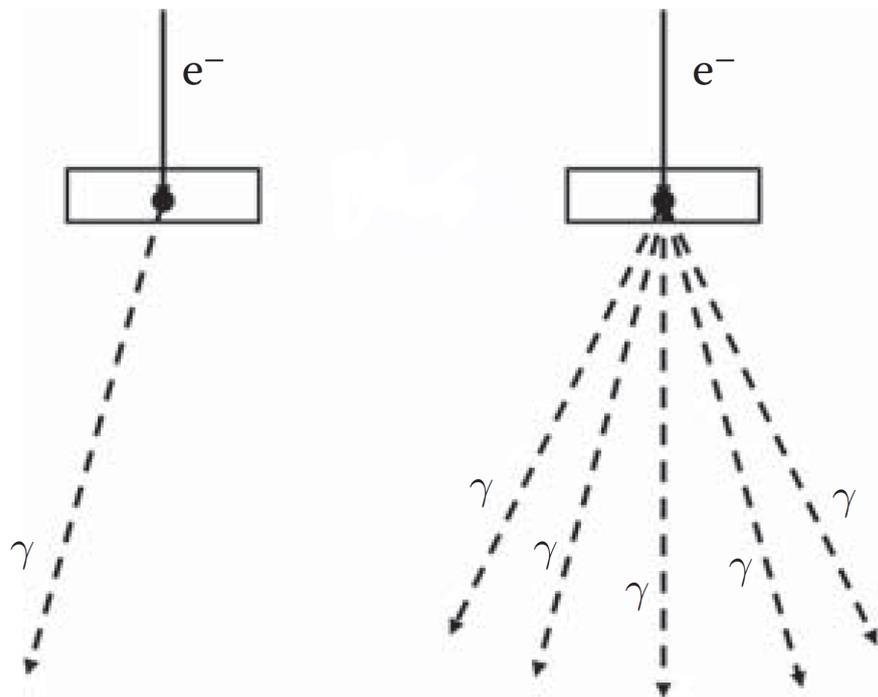


Figura 6: Representación esquemática de la simulación Monte Carlo de un electrón produciendo un fotón de bremsstrahlung. Del lado derecho, se crean cinco fotones en lugar de uno utilizando la técnica de splitting, cada uno con peso estadístico $w = 1/5$

En este ejemplo, la técnica de splitting reduce el tiempo requerido para la creación de cinco fotones pues se ahorra el tiempo de simulación de transporte de cuatro electrones. En otras palabras, durante una simulación análoga de Monte Carlo, se desperdiciaría mucho tiempo en transportar electrones. Sin embargo, para este ejemplo par-

particular, los electrones, dejando de lado la producción de bremsstrahlung, pueden no contribuir al resultado final de la simulación.

En el límite de un número de historias infinito (infinitos electrones impactando contra el blanco), los resultados de la simulación Monte Carlo análoga y la simulación utilizando splitting para los fotones son idénticos. Este hecho no es obvio y puede no ser cierto si no se es cuidadoso en la implementación. Por ejemplo en el caso que se está estudiando, si se utiliza un valor de NSPLIT demasiado grande, se crearán una gran cantidad de fotones de bremsstrahlung todos en las mismas condiciones iniciales; y por lo tanto todos comenzarán a propagarse a en la misma dirección produciendo una distribución angular de la emisión diferente de la real.

2.10 TÉCNICA DE INTERACTION FORCING

La técnica de interaction forcing consiste en multiplicar la sección eficaz σ_A de una interacción A de interés por un factor aumentando artificialmente de esta manera la estadística asociada a este evento. La implementación práctica de esta técnica consiste en reemplazar el camino libre medio λ_A del proceso real por uno más corto, $\lambda_{A,f} = \lambda_A/\mathcal{F}$ con $\mathcal{F} > 1$. Esto implica que entre cada par de interacciones de tipo A reales, se tendrán, en promedio, $\mathcal{F} - 1$ interacciones de tipo A "forzadas". Para mantener los resultados de la simulación sin distorsiones se deben realizar las siguientes correcciones:

- Se asigna un peso estadístico $w = 1$ a las partículas primarias. Se debe asignar, a las partículas secundarias producidas en una interacción de tipo A (real o forzada) de una partícula de peso estadístico w , un peso $w_s = w/\mathcal{F}$. Se asigna a las partículas secundarias, que se produjeron por otro tipo de interacción, un peso igual al de su partícula padre.
- Las interacciones de tipo A son simuladas para determinar la pérdida de energía y la posible emisión de radiación secundaria, pero las variables de estado de la partícula que interactúa se modifican sólo si la interacción es real. Como la probabilidad de tener una interacción de tipo A es $1/\mathcal{F}$, la energía y dirección de movimiento de la partícula cambia sólo si el valor de un número aleatorio ξ cae por debajo de $1/\mathcal{F}$, de otro modo, estas variables quedan fijas.
- Se asigna un peso $w_E = w/\mathcal{F}$ a la energía depositada que resulte de interacciones de tipo A de una partícula de peso w . Para interacciones no forzadas, $w_E = w$.

Sean w_{i1} y q_{i1} el peso y la contribución al cálculo de una cantidad Q de la i -ésima partícula primaria y sean w_{ij} y q_{ij} ($j > 1$) el peso y la contribución de la j -ésima partícula secundaria generada por la i -ésima primaria. El estimador Monte Carlo para Q que se obtiene luego de haber simulado N historias es

$$\langle Q \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i,j} w_{ij} q_{ij}. \quad (32)$$

Evidentemente, el estimador $\langle Q \rangle$ obtenido mediante interaction forcing y una simulación análoga son iguales (en el sentido estadístico). El estimador de la desviación estándar está dado por

$$s_Q(N) = \sqrt{\frac{1}{N} \left[\frac{1}{N} \sum_i \left(\sum_j w_{ij} q_{ij} \right)^2 - \langle Q \rangle^2 \right]} \quad (33)$$

Aquellas cantidades relacionadas a interacciones forzadas tendrán una incertidumbre estadística reducida, debido a que el número de estas interacciones ha aumentado. Sin embargo, para un tiempo de simulación dado, otras cantidades podrían mostrar incertezas mayores debido al tiempo utilizado en simular interacciones forzadas.

2.11 EL PAQUETE DE RUTINAS PENELOPE

En esta sección se describe la estructura del paquete de rutinas PENELOPE y su modo de operación. El núcleo (kernel) del sistema es la subrutina PENELOPE, escrita en FORTRAN 77, que realiza la simulación "análoga" de cascadas electrón - fotón en medios infinitos de diversa composición. Las historias de los fotones se generan utilizando el método de simulación detallada (análoga), esto es, se simulan todos los eventos de forma cronológica. La generación de historias correspondientes a electrones y positrones se realiza utilizando la técnica "mixta" descrita en la última parte de la sección 2.6. Las partículas secundarias emitidas con energía mayor a la energía de absorción -ver más adelante- son guardadas y simuladas después de haber completado cada historia primaria. Estas partículas secundarias se producen en interacciones directas (colisiones inelásticas duras, emisión dura de bremsstrahlung, dispersión de Compton, absorción fotoeléctrica, etc.) y como radiación fluorescente (rayos x característicos y electrones Auger). PENELOPE simula la radiación fluorescente que resulta de vacancias producidas en las capas K y L como resultado de absorción fotoeléctrica. La relajación de estas vacancias se sigue hasta que se llenan las capas K y L, esto es, hasta que las vacancias han migrado a la capa M u otra capa externa.

Al ser PENELOPE una subrutina, no puede operarse de manera individual. El usuario debe proveer un programa principal para su problema en particular desde el cual se llama a la subrutina PENELOPE. Normalmente, este programa es mucho más simple ya que debe controlar la evolución de las historias simuladas por PENELOPE y llevar cuenta de las cantidades relevantes. Cada distribución de este paquete de subrutinas incluye varios ejemplos de programas principales (PENCYL y PENSLAB por ejemplo).

La conexión entre el programa principal y PENELOPE se realiza mediante las siguientes variables de estado de las partículas:

- KPAR... tipo de partícula (1: electrón, 2: fotón y 3: positrón)
- E... energía actual de la partícula (eV)
- X, Y, Z... coordenadas (cm)
- U, V, W... cosenos directores
- WGHT... en simulaciones análogas es una variable que siempre es igual a la unidad, pero cuando se realiza reducción de varianza, el peso estadístico de la partícula se guarda aquí.
- IBODY... es una variable auxiliar que sirve para identificar diferentes cuerpos en estructuras materiales complejas.
- MAT... material a través del cual se mueve la partícula, esto es, aquel del cuerpo identificado con IBODY.
- ILB(5)... un arreglo auxiliar de 5 variables que describe el origen de las partículas secundarias. Es muy útil cuando se quiere estudiar las contribuciones de partículas originadas por un determinado proceso.

Como se acaba de mencionar, KPAR es una variable que aloja el tipo de partícula que se transporta; si la misma se mueve en un material M entonces es absorbida cuando su energía se vuelve menor que cierto valor $EABS(KPAR,M)$ (en eV) definida por el usuario.

El algoritmo de transporte de electrones y positrones en cada material M es controlado por los siguientes parámetros de simulación:

- $C_1(M)$... deflexión angular promedio, $C_1 \simeq 1 - \langle \cos(\theta) \rangle$, producido por múltiples dispersiones elásticas a lo largo de una longitud de camino igual al camino libre medio entre dos entre dos eventos elásticos duros consecutivos.
- $C_2(M)$... máxima pérdida fraccional de energía entre dos eventos elásticos duros.
- $WCC(M)$... límite de corte para la pérdida de energía para colisiones inelásticas duras en el material M.
- $WCR(M)$... límite de corte para la pérdida de energía para la emisión dura de bremsstrahlung en el material M.

Estos parámetros determinan la precisión y velocidad de la simulación. Para asegurar la precisión, $C_1(M)$ y $C_2(M)$, deben tomar valores pequeños (del orden de 0,01). Las energías de corte $WCC(M)$ y $WCR(M)$ influyen principalmente las distribuciones de energía simuladas.

FLUORESCENCIA SECUNDARIA CARACTERÍSTICA

En este capítulo se presentarán los resultados de haber estudiado el reforzamiento por fluorescencia secundaria característica en EPMA utilizando la alternativa de splitting [21] ofrecida por PENELOPE tal como se detalló en la sección 2.9. Este paquete de rutinas [16] ha sido escogido pues ha probado describir de manera adecuada diversas situaciones experimentales de EPMA. [22-26]

Para poder analizar la dependencia de las incertidumbres estadísticas de F con el parámetro de desdoblamiento NSPLIT involucrado en estas simulaciones, la intensidad secundaria I_S fue estudiada para diferentes composiciones en aleaciones de Fe-Ni. Esta combinación de los elementos fue elegida para poner en evidencia el efecto de reforzamiento por fluorescencia ya que tanto la línea Ni-K α como la Ni-K β pueden ionizar la capa K de Fe. Se escogieron tres energías de incidencia (10keV, 15keV y 20keV) para realizar los cálculos, para cada una de ellas el parámetro NSPLIT fue variado de 10 a 10000.

3.1 EL PROGRAMA PENSLAB

El programa PENSLAB simula el transporte de electrones y fotones dentro de una capa de material. La capa está limitada por los planos $z = 0$ y $z = t$, el espesor. La extensión lateral de la capa es infinita (mucho mayor que el rango máximo de las partículas). Las partículas primarias comienzan con una energía dada E_0 desde una fuente puntual en la posición z_0 (positiva o negativa) y puede definirse un haz paralelo de partículas que impacta de forma perpendicular a la superficie de la capa.

PENSLAB genera información detallada para muchas distribuciones de interés. Los archivos de salida contienen información detallada sobre los resultados de la simulación que incluye:

- 1 Fracciones de partículas transmitidas, absorbidas y retrodispersadas.
- 2 Distribuciones de energía para las partículas primarias retrodispersadas y transmitidas.
- 3 Distribución de dosis en profundidad. (i.e. energía depositada por unidad de profundidad)

- 4 Distribuciones angulares para las partículas primarias retrodispersadas y transmitidas.
- 5 Distribución de carga depositada en profundidad.
- 6 Distribución de la energía depositada en la capa.

Cada distribución simulada se entrega en archivos separados y pueden ser visualizados fácilmente. El código calcula y entrega las incertidumbres de todas las cantidades y distribuciones descritas anteriormente.

3.2 IMPLEMENTACIÓN DE LA TÉCNICA DE SPLITTING

Se creó un código, llamado PENFLUO, basado en el programa principal PENSLAB de la distribución 2003 de PENELOPE; dicho código tiene en cuenta los diferentes reforzamientos característicos y fue actualizado para cumplir con los requerimientos de la distribución 2008 de PENELOPE de manera de poder utilizar la técnica de reducción de varianza, conocida como splitting, ofrecida por ésta distribución. En estos últimos años se han realizado varios intentos para simular diferentes situaciones experimentales en EPMA [24, 27-29], todas ellas utilizando la subrutina de geometría PENGEO; que resulta sumamente útil para la simulación de partículas, muestras multicapas y una gran variedad de interfaces. Para realizar simulaciones en muestras planas y homogéneas, cuyos resultados se muestran en este capítulo, se evitó el uso de la subrutina PENGEO pues reduce la eficiencia de simulación realizando cálculos de distancias a superficies cuadradas relevantes en la definición de la geometría, disminuyendo el uso de tiempo de CPU para la simulación de la fluorescencia.

PENFLUO no difiere de los demás códigos Monte Carlo en lo que a la mecánica de transporte se refiere. Cuando un electrón impacta la muestra comienza una cascada, todos los electrones del haz son simulados primero mientras que las partículas de segunda generación son almacenadas en una pila de secundarios, luego comienza la simulación de partículas secundarias: los fotones de Ni son clasificados como Ni-K α ó Ni-K β de acuerdo a su origen, y luego se crean NSPLIT fotones en el mismo estado inicial llamando a la rutina VSPLIT. Cuando se producen fotones característicos de Fe (partículas de tercera generación) a partir de estos fotones de Ni, PENFLUO procede a clasificarlos de acuerdo a las diferentes fluorescencias posibles: Fe-K α por Ni-K α , Fe-K α por Ni-K β , Fe-K β por Ni-K α , y Fe-K β por Ni-K β . Para llevar a cabo dicha clasificación teniendo en cuenta el proceso que originó a estas partículas, se utilizó la quinta componente del arreglo ILB [16].

Los resultados obtenidos de esta manera serán comparados para diferentes valores de NSPLIT cuya elección se comprende entre 10 y 10000. Vale la pena destacar que se utiliza la técnica de splitting para

reducir las incertidumbres estadísticas en la intensidad secundaria I_S , ya que las mismas son mayores que en I_P ; sin embargo, ésta técnica no es apropiada para reducir los errores en las situaciones en las que la concentración de Fe es muy baja, en donde la corrección será mayor, ya que la mayor parte del tiempo de CPU se destina a la simulación de los NSPLIT fotones K de Ni. Para poder calcular completamente el factor de corrección por fluorescencia, F , deben realizarse simulaciones adicionales sin splitting (NSPLIT = 1) de manera de obtener las intensidades primarias I_P .

Todas las simulaciones de fluorescencia secundaria fueron realizadas durante 24hs de manera tal de poner en evidencia la influencia de NSPLIT en las incertidumbres estadísticas resultantes para tiempo de CPU fijo. En el caso de la simulación de rayos x primarios de Fe, un tiempo de CPU mayor fue necesario (96hs).

3.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

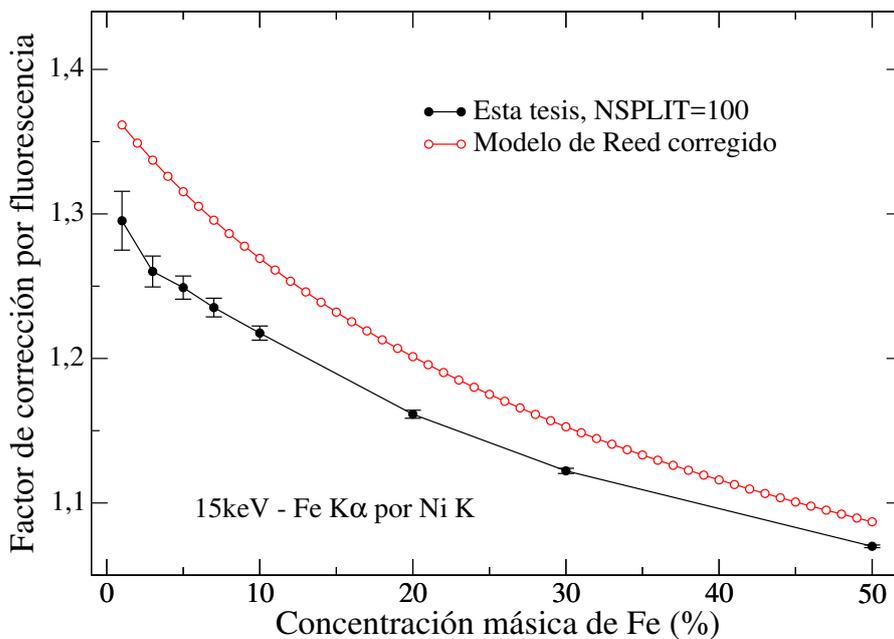


Figura 7: Comparación de las presentes simulaciones Monte Carlo para el factor de corrección por fluorescencia con el modelo de Reed modificado [30] para un haz de electrones de 15keV como función de la concentración en masa de Fe.

El factor de corrección por fluorescencia se comporta de la manera esperada como función de la concentración del elemento de interés. La intensidad primaria de Fe K se reduce proporcionalmente a la concentración (o al número de átomos de Fe) mientras que en el numerador compiten una reducción proporcional a la concentración de Fe con un aumento de los fotones de Ni disponibles capaces de ionizar el Fe. Esto se ejemplifica en la figura 7 en donde los resultados para F con NSPLIT = 100 se comparan con la predicción dada por el modelo de Reed corregido de Venosta y Castellano (2013). Como se

muestra en esta referencia, el modelo de Reed original sobrestima en un 11 % al factor de corrección por fluorescencia debido que asigna un yield de 100 % a la línea $K\alpha$. Por lo que las pequeñas diferencias porcentuales entre los valores aquí simulados para F y aquellos correspondientes al modelo de Reed corregido son de esperar debido a la gran cantidad de aproximaciones que hay tanto en el modelo corregido como en el algoritmo original. Vale la pena destacar que en el caso más sensible, el de 1 % de Fe, estas diferencias implicarían una corrección del 5 %.

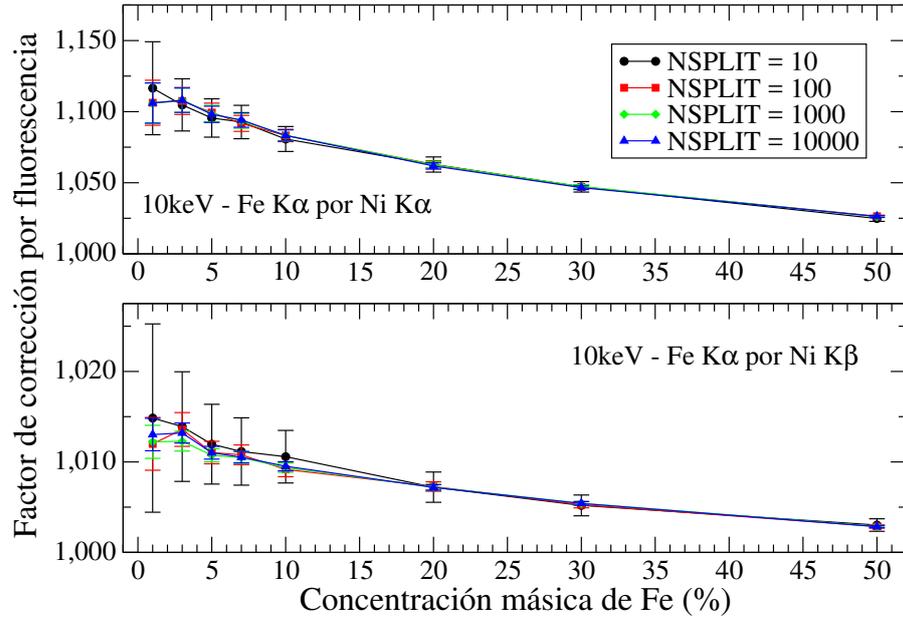


Figura 8: Factor de corrección por fluorescencia para un haz de electrones de 10keV como función de la concentración en masa de Fe: Fe-K α por Ni-K α y Fe-K α por Ni-K β

Dos de los posibles reforzamientos a 10keV se muestran en la figura 8, en la cual se muestran las curvas obtenidas con diferentes valores de NSPLIT con sus errores correspondientes. Es evidente que a mayor splitting, menores son las fluctuaciones en cada curva, un comportamiento que se observa en todas las simulaciones a lo largo de este trabajo. También puede verse que para reforzamientos con menor probabilidad las incertidumbres estadísticas se incrementan, como se explica más adelante.

Es importante notar que el factor F crece cuando la concentración de Fe decrece, pero también los errores absolutos y relativos crecen al disminuir la concentración de Fe. El cálculo de F involucra el conocimiento de las intensidades secundarias para las cuales se espera que los errores relativos disminuyan al incrementarse NSPLIT. Este comportamiento puede ser analizado utilizando la eficiencia del algoritmo Monte Carlo [16], la cual relaciona el tiempo T de CPU para el cual la simulación produce una estimación $\langle f \rangle$ para la cantidad de interés junto con un error estadístico $s(N)$:

$$\epsilon = \frac{1}{T} \left(\frac{\langle f \rangle}{s(N)} \right)^2.$$

Como fue mencionado en el capítulo 2 en el límite de un gran número de cascadas N , σ_f^2 y T son proporcionales a $1/N$ y N respectivamente y, por lo tanto, ϵ resulta independiente de N . Claramente, para un tiempo fijo de CPU suficientemente largo, un valor grande para ϵ es una medida de cuán pequeño es el error relativo $\sigma_f/\langle f \rangle$. La figura 9 muestra el comportamiento obtenido para ϵ como función de la concentración de Fe, en el caso de la intensidad secundaria Fe-K α inducida por fotones Ni-K α para electrones incidentes con energía de 15keV y diferentes valores de NSPLIT. Como era de esperarse, ϵ crece al incrementarse NSPLIT, poniendo en evidencia que los errores se han reducido. También puede verse que un aumento de NSPLIT en un orden de magnitud conlleva una ganancia de un orden de magnitud en la eficiencia, esto es así hasta NSPLIT = 1000 a partir de donde la mejora es menor.

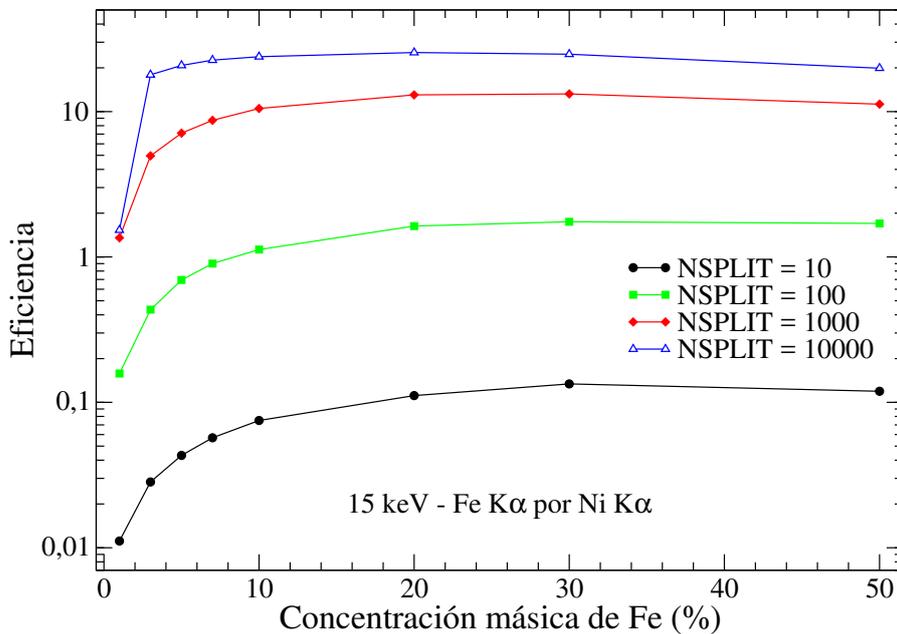


Figura 9: Eficiencia del algoritmo Monte Carlo para el cálculo de la intensidad secundaria de Fe-K α inducida por Ni-K α como función de la concentración en masa de Fe para electrones incidentes de 15keV y diferentes valores de NSPLIT.

La tendencia observada para ϵ (y por lo tanto para los errores relativos) pueden ser inferidas a partir de la dependencia de las intensidades secundarias producidas a tiempo de CPU fijo. A modo de ejemplo para una energía de haz de 20keV, la figura 10 muestra que la intensidad secundaria de Fe-K α inducida por fotones Ni-K α crece con la concentración de Fe en el rango de estudio; una tendencia similar se observa para todas las energía en todos los reforzamientos. A pesar de que la concentración de Ni disminuye y con esto el número de fotones capaces de reforzar al Fe, hay un mayor número de átomos de Fe en la muestra; como los fotones K de Ni son muy eficientes para ionizar al Fe, el resultado de esta competencia es un incremento en la intensidad secundaria. Este es el comportamiento

observado en el gráfico hasta cierta concentración de Fe en donde se observa un decrecimiento de la intensidad secundaria.

En vista de la naturaleza estadística de las incertidumbres en las intensidades secundarias, se espera que los correspondientes errores relativos decrezcan al incrementarse la estadística. De la figura 10, queda claro que, al crecer la concentración de Fe, se registran más eventos secundarios, lo cual significa una mejora en la estadística, y consecuentemente, errores relativos más pequeños; esto se ve reflejado en la figura 11 para el caso particular de la intensidad de Fe-K β reforzada por Ni-K α para electrones de 10keV.

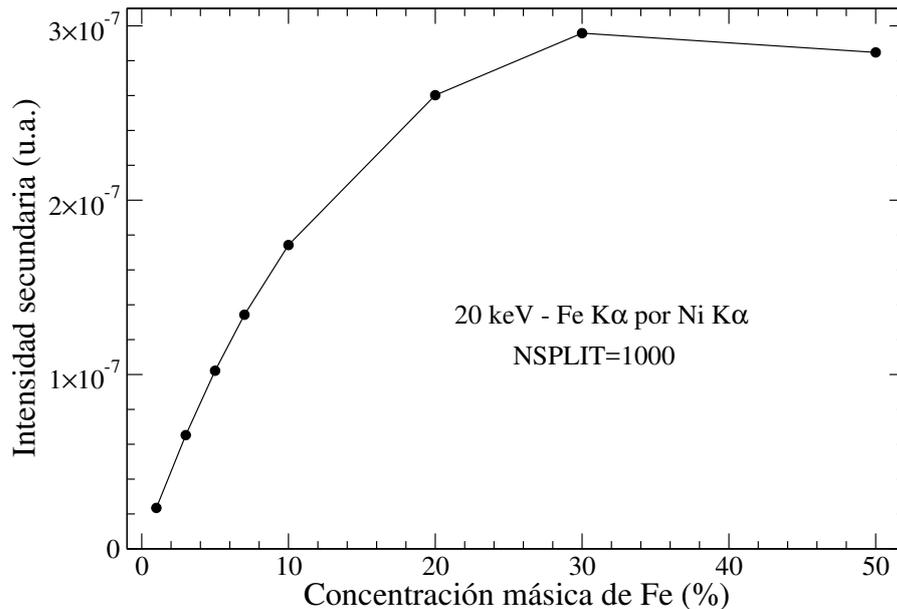


Figura 10: Intensidad secundaria de Fe K α reforzada por Ni K α como función de la concentración en masa de Fe para un haz de electrones de 20keV.

Es también muy importante notar que, para el proceso que se está estudiando, cuando crece el parámetro NSPLIT, la estadística mejora hasta cierto nivel después del cual un gran número de fotones clonados evita que se realice un sondeo razonable en el número de cascadas: la situación física de emisión de fotones característicos de forma isotrópica que se origina en la difusión del haz de electrones podría no reproducirse. Además, valores extremadamente altos de NSPLIT pueden conducir a errores de redondeo de "underflow" a medida que se aumentan los conteos con contribuciones casi nulas en virtud de los pesos estadísticos excesivamente pequeños. Queda claro entonces que elegir valores de NSPLIT extremadamente altos puede distorsionar las distribuciones sin una reducción notable en la incertidumbre.

Debe enfatizarse que el reforzamiento por fluorescencia se calcula finalmente mediante la ecuación:

$$F = 1 + \frac{I_S}{I_P}$$

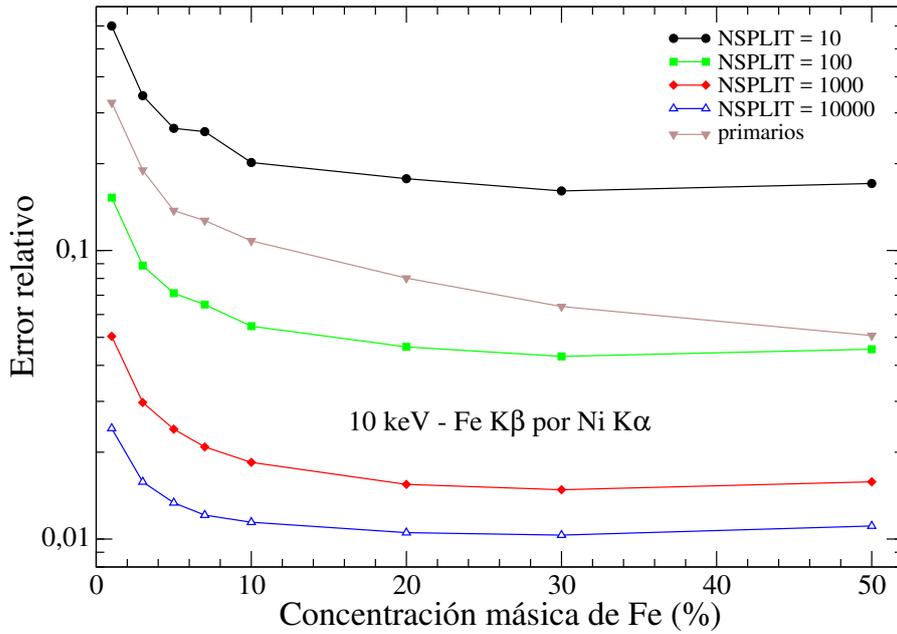


Figura 11: Errores relativos para la intensidad de Fe-K β inducida por Ni-K α a 10keV como función de la concentración en masa de Fe para diferentes valores de NSPLIT. También se muestran las incertidumbres para la intensidad primaria de Fe-K β .

Evidentemente, al incrementar NSPLIT, las incertidumbres σ_S en I_S se reducen y los errores en F dados por:

$$\sigma_F = (F - 1) \sqrt{\left(\frac{\sigma_S}{I_S}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_P}{I_P}\right)^2}$$

son gobernados por los errores en I_P , σ_P . En el reforzamiento particular que se muestra en la Figura 5, queda claro que esta será la situación si se elige NSPLIT > 100. De forma que resulta conveniente elegir un valor suficientemente alto de NSPLIT y realizar una simulación separada y con NSPLIT = 1 para obtener las intensidades primarias con una estadística razonable. Como se mencionó anteriormente, el cálculo presente de las intensidades de rayos x primarias se utilizó un tiempo de CPU de 96hs.

3.4 CONCLUSIONES

Se desarrolló un código Monte Carlo para la simulación de fluorescencia secundaria por rayos x característicos en EPMA, mediante la modificación del programa PENSLAB provisto en la distribución 2003 de PENELOPE, y finalmente actualizada para que cumpla con los requerimientos de la versión 2008 de PENELOPE. Este programa permite el cálculo del reforzamiento por fluorescencia debido a rayos x característicos utilizando la técnica de reducción de varianza conocida como splitting. Los fotones de tercera generación son clasificados utilizando la quinta componente del arreglo ILB, de acuerdo al proceso que da lugar a este efecto [16].

El reforzamiento por fluorescencia ha sido simulado utilizando varios valores de NSPLIT para aleaciones de Fe-Ni de diversas composiciones. Las eficiencias de las intensidades secundarias simuladas muestran una mejora importante al incrementar el parámetro NSPLIT; a pesar de que en la mayoría de los casos usar $NSPLIT = 100$ es suficiente, algunos reforzamientos menos probables podrían requerir un mayor splitting de forma de incrementar la eficiencia asociada a la simulación de intensidades secundarias.

FLUORESCENCIA POR EL CONTINUO

La fluorescencia por el continuo se origina al producirse ionizaciones por fotones de bremsstrahlung que fueron producidos por las interacciones del haz primario de electrones. Experimentalmente, es imposible determinar esta intensidad de forma separada, ya que el detector no puede distinguir entre intensidades primarias y secundarias. Por esta razón se han propuesto varios modelos para tener en cuenta la fluorescencia secundaria con diferentes niveles de aproximación [9, 31]. Actualmente, todas las rutinas de cuantificación están basadas en estos modelos, algunas de las cuales fueron desarrolladas bajo la suposición de que la corrección por fluorescencia debida a bremsstrahlung es despreciable frente a la fluorescencia característica; sin embargo no se han dado argumentos suficientes que soporten esta suposición. Las simulaciones Monte Carlo constituyen una herramienta muy importante para estimar el reforzamiento por fluorescencia, y un gran número de situaciones ya han sido atacadas de esta manera [23, 32-35].

Despreciar el reforzamiento por bremsstrahlung, en general, no es un problema en EPMA cuando se utilizan estándares de composición similar a la muestra ya que la comparación entre las intensidades características usualmente cancela este reforzamiento. Sin embargo, cuando no se dispone de estándares similares, o cuando se realiza una cuantificación sin estándares, la estimación de este reforzamiento puede volverse relevante. Además, el reforzamiento por fluorescencia del continuo podría ser relevante cuando se analizan regiones cercanas a interfaces, como en el caso de films delgados [36] y partículas o microfases [37], situaciones que están fuera del alcance de este trabajo.

Desafortunadamente, la producción de bremsstrahlung y la ionización por fotones, son dos procesos muy poco probables; por esta razón, se vuelve necesaria la utilización de técnicas de reducción de varianza, las cuales permiten lograr buena estadística en un tiempo de CPU razonable. Hay varias técnicas de reducción de varianza que el paquete de rutinas PENELOPE [16] permite implementar, siendo el interaction forcing la más adecuada cuando se trata de producción de bremsstrahlung. Como se mencionó en el capítulo 2, ésta técnica en particular se basa en la multiplicación de una sección eficaz muy pequeña por cierto factor IFORCE, aumentando artificialmente su probabilidad y produciendo así gran estadística para el proceso en

cuestión. Todas las distribuciones de interés son luego debidamente normalizadas de manera de no distorsionar los resultados [38].

En este capítulo se presentarán y discutirán los resultados obtenidos al estudiar el reforzamiento por fluorescencia del bremsstrahlung y compararlo con el reforzamiento característico, utilizando la técnica de interaction forcing ofrecida por PENELOPE.

Como la intensidad primaria I_P directamente generada por el haz primario de electrones es reforzada por la intensidad secundaria I_S correspondiente a ionizaciones producidas por otros fotones presentes en la muestra, la intensidad total I_T puede ser escrita como:

$$I_T = I_P + I_S = F \cdot I_P$$

en donde el factor de corrección por fluorescencia se calcula como:

$$F = 1 + \frac{I_S}{I_P}.$$

Si los errores asociados a I_P e I_S son σ_P y σ_S respectivamente la estimación del error para F está dado por:

$$\sigma_F = (F - 1) \sqrt{\left(\frac{\sigma_S}{I_S}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_P}{I_P}\right)^2}$$

Para poder analizar la dependencia de las incertezas estadísticas de F con el parámetro IFORCE, las intensidades secundarias I_S fueron estudiadas para composiciones diferentes de una aleación binaria de Fe-Ni. Tres energías de incidencia típicas (10, 15 y 20keV) fueron elegidas a la hora de realizar las simulaciones. Además, para validar el método, los resultados fueron comparados con aquellos originalmente obtenidos utilizando la técnica de Splitting.

4.1 IMPLEMENTACIÓN DE LA TÉCNICA DE INTERACTION FORCING

El programa PENSLAB de la distribución 2003 de PENELOPE fue modificado para clasificar todos los tipos de reforzamiento [35]; este nuevo código fue actualizado para satisfacer los requerimientos de la distribución 2008 de PENELOPE y aprovechar las técnicas de reducción ofrecidas por esta distribución. Para este estudio, la posibilidad de utilizar la técnica de interaction forcing fue incluida de forma de poder tener en cuenta la fluorescencia secundaria debida a fotones de bremsstrahlung. Cada vez que se produce un rayo x característico inducido por una ionización por fotones, el programa lo clasifica de acuerdo a su origen, utilizando el arreglo ILB(5) [16].

Para verificar que las distribuciones de interés no se distorsionan al incrementar IFORCE, se realizó un relevo para diferentes valores de este factor de forzamiento analizando un tipo de interacción a la vez: por un lado la producción de bremsstrahlung y, por el otro la

ionización por electrones. Estas dos posibilidades fueron luego combinadas, con diferentes valores de IFORCE, para obtener buena estadística tanto para fotones primarios como secundarios. Empezando con $\text{IFORCE} = 50$ para ambos procesos, el factor de forzamiento fue incrementado de a poco de manera de verificar que no aparecieron distorsiones en los diferentes tipos de forzamiento. Los valores finales elegidos fueron: $\text{IFORCE} = 1000$ para ionizaciones por electrones e $\text{IFORCE} = 10000$ para producción de bremsstrahlung. Vale la pena mencionar que también es posible favorecer las ionizaciones por fotones: sin embargo, su directa implementación favorecería a todas las posibles ionizaciones en un cuerpo, particularmente ionizaciones en Ni por bremsstrahlung. Se evitó esta alternativa pues las concentraciones de Ni son de 50% o más y todas las simulaciones fueron planeadas para tiempo de CPU fijo.

Los valores adoptados para los parámetros de simulación fueron elegidos para aprovechar el tiempo de CPU, es decir, se simularon electrones con energías por encima del borde Fe-K y los fotones hasta que tuvieran energías levemente por debajo de la línea característica Fe-K α ; esto se logró poniendo $\text{EABS}(1) = 7.11\text{keV}$ para electrones y $\text{EABS}(2) = 6.399\text{keV}$ para fotones. La elección de la deflexión angular promedio producida por dispersión múltiple a lo largo de una longitud de camino igual al camino libre medio entre dos eventos elásticos duros consecutivos fue $C1 = 0.05$; la fracción promedio de pérdida de energía máxima entre eventos elásticos duros consecutivos fue $C2 = 0.05$; la energía de corte para la pérdida de energía para colisiones inelásticas se eligió $E_c = 100\text{eV}$ y el valor elegido para la energía de corte para la pérdida de energía por emisión dura de bremsstrahlung fue $\kappa_c = 100\text{eV}$ [16].

Todas las simulaciones para las distribuciones de fluorescencia secundaria se corrieron en un procesador Intel Quad Core CPU Q8400 2.66GHz durante 24hs de manera de poner en evidencia la influencia de IFORCE en las incertidumbres estadísticas resultantes para tiempo de CPU fijo.

4.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como se muestra en la figura 12, las distribuciones angulares de fotones característicos secundarios de Fe-K α (relativo a la dirección del haz de electrones) muestran el comportamiento esperado. Estas distribuciones son equivalentes a aquellas obtenidas utilizando la técnica de reducción de varianza de splitting [21], que han demostrado proveer valores adecuados para los factores de corrección por fluorescencia secundaria [35]. Puede verse que las incertidumbres son menores en el caso de interaction forcing. Vale la pena enfatizar que esta técnica permite obtener simultáneamente intensidades primarias con errores pequeños, mientras que utilizando la técnica de splitting son necesarias dos simulaciones para obtener incertidumbres razonables, ya que las intensidades primarias deben simularse sin splitting.

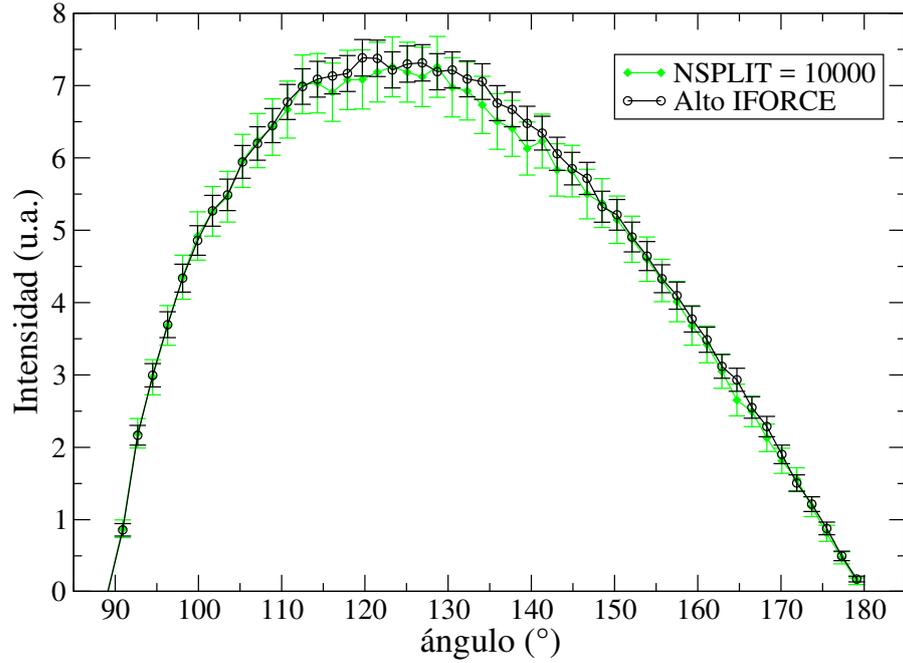


Figura 12: Distribución angular (relativa al haz incidente) de los fotones secundarios característicos de Fe-K α inducidos por bremsstrahlung en una aleación Fe1 %-Ni para un haz de electrones incidente de 10keV. Círculos: alto interaction forcing; diamantes: fuerte splitting.

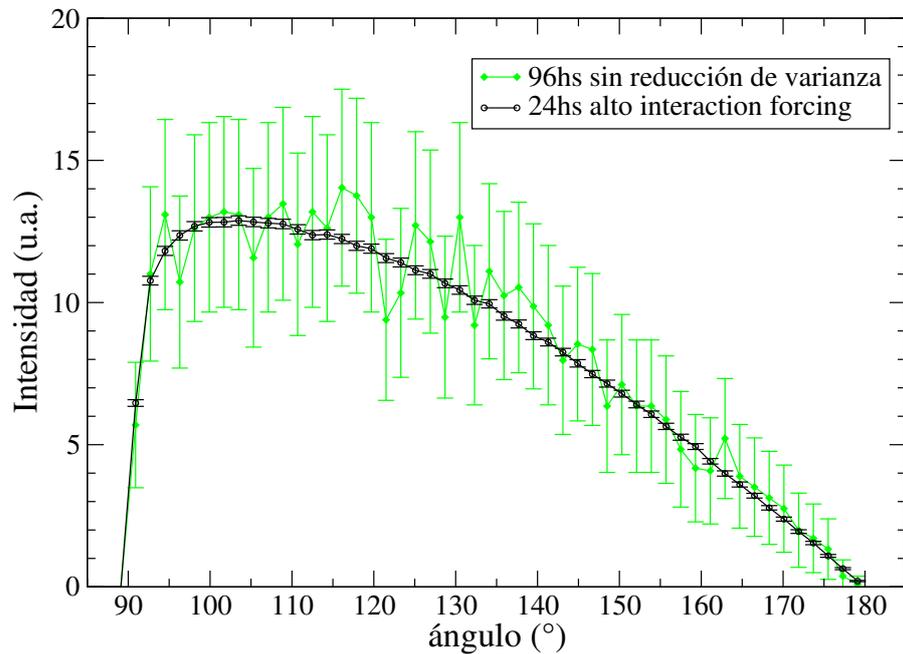


Figura 13: Distribución angular (relativa al haz incidente) de fotones característicos primarios de Fe-K α en una aleación Fe3 %-Ni para un haz incidente de 15 keV. Círculos huecos: corrida de 24 hs con interaction forcing alto (IFORCE=1000 para ionización por electrones e IFORCE=10000 para producción de bremsstrahlung); diamantes: corrida de 96 hs sin reducción de varianza.

Sin embargo, las intensidades primarias obtenidas siguiendo la estrategia sugerida en [35] tienen incertidumbres mucho más grandes que

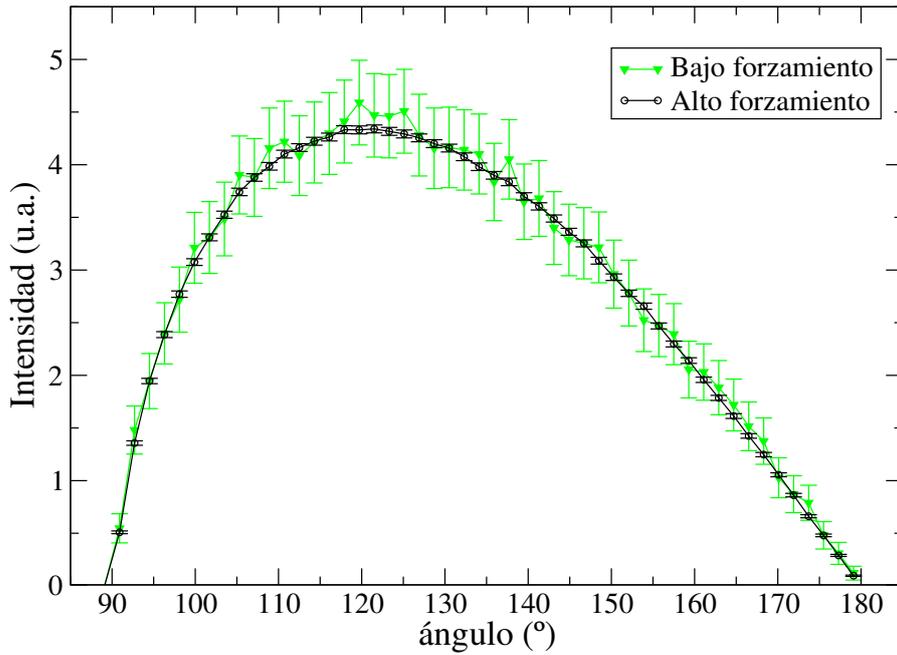


Figura 14: Distribución angular (relativa al haz incidente) de fotones característicos secundarios de Fe-K α inducidos por bremsstrahlung en una aleación Fe₁₀%-Ni para un haz de electrones incidente de 20 keV. Círculos huecos: alto interaction forcing (IFORCE=1000 para ionizaciones por electrones y IFORCE=10000 para producción de bremsstrahlung); triángulos: bajo interaction forcing (IFORCE=50 para ambas secciones eficaces).

aquellas obtenidas con interaction forcing, como se muestra en la figura 13, a pesar de que se dedicó más tiempo de simulación (96hs vs. 24hs).

La figura 14 muestra una comparación entre las distribuciones angulares para fotones de Fe-K α reforzados por bremsstrahlung para bajo y alto forzamiento. Puede observarse que al incrementar el valor de IFORCE no aparecen distorsiones mientras que las barras de error se reducen. Resultados similares se obtienen para todas las energías y composiciones.

Debe enfatizarse que el reforzamiento por fluorescencia se obtiene calculando el factor F dado por la ecuación:

$$F = 1 + \frac{I_S}{I_P}$$

De los resultados mostrados anteriormente las incertidumbres en I_S e I_P decrecen al incrementar IFORCE por lo que σ_F decrece también.

Como se mencionó anteriormente, algunos de los algoritmos de cuantificación desprecian el reforzamiento por fluorescencia del continuo, asumiendo que es pequeño comparado con otras situaciones de reforzamiento, sin importar la energía del haz incidente ni la composición. La figura 15 muestra una comparación de los factores de corrección por fluorescencia a 10keV para las situaciones de reforzamiento FeK α por NiK α y Fe-K α por bremsstrahlung; resultados similares se obtienen a 15keV y 20keV. Vale la pena mencionar que las si-

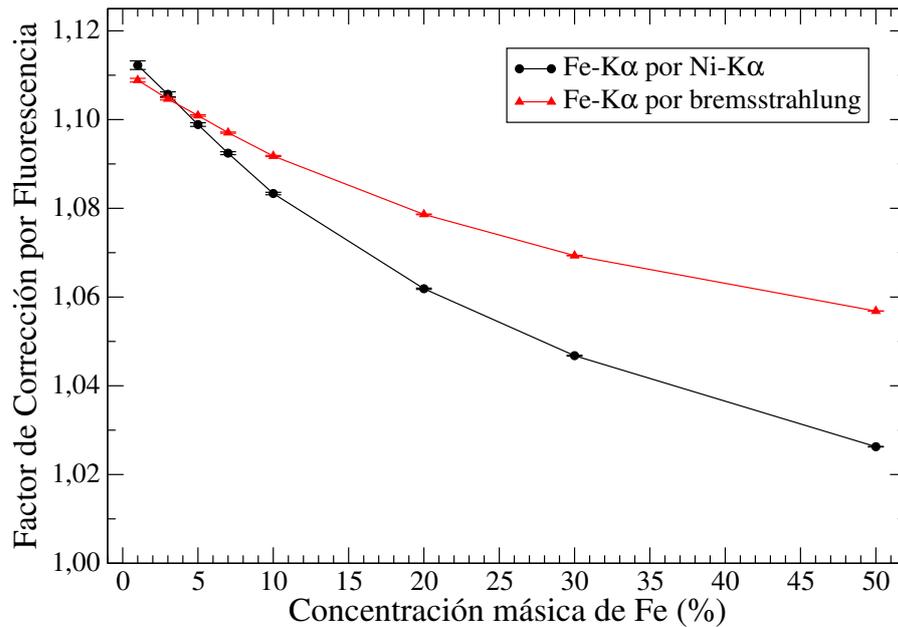


Figura 15: Comparación de los factores de corrección por fluorescencia característica y por el continuo a 10 keV en una aleación binaria de Fe-Ni.

tuaciones en donde los fotones Ni-K β refuerzan las señales de Fe-K α y Fe-K β muestran una contribución es despreciable tanto en F como en su desviación estándar; por ejemplo el factor F correspondiente al reforzamiento K α K β para 1%Fe va de 1,3% a 10keV hasta 3,5% a 20keV, con errores relativos debajo de 10^{-5} . La comparación realizada en esta figura evidencia claramente que estas contribuciones al reforzamiento son comparables, y no pueden darse argumentos para despreciar el factor de fluorescencia por bremsstrahlung. Este reforzamiento puede por lo tanto ser dejado de lado sólo en aquellos casos en los que la muestra incógnita es comparada con estándares de composición similar; sin embargo, cuando el análisis se realiza usando un estándar de diferente composición o en el caso de una cuantificación sin estándares la corrección por fluorescencia del continuo claramente puede ser relevante.

En la tabla 1 se muestra el comportamiento del reforzamiento por fluorescencia del bremsstrahlung para varias composiciones y energías de incidencia. Es evidente que el reforzamiento por bremsstrahlung se vuelve relevante para muestras de alto número atómico medio a bajas energías: en estas muestras la emisión del continuo es favorecida, aumentando la probabilidad de ionizar el elemento de interés.

También se utilizó interaction forcing para el caso de fluorescencia característica. La figura 16 muestra una comparación entre los valores de F obtenidos utilizando las técnicas de interaction forcing y splitting evidenciando las mejoras logradas en las presentes simulaciones. La comparación en todas las situaciones de reforzamiento es similar, esto es, las incertidumbres son más pequeñas en el caso de forzamiento de interacciones; además, debe enfatizarse que las presentes simulaciones permiten el cálculo de las distribuciones de

Tabla 1: Reforzamiento por fluorescencia por bremsstrahlung para FeK α como función de la composición y de la energía.

C	10 keV	15 keV	20 keV
1	1.1089 \pm 0.0004	1.0688 \pm 0.0002	1.0593 \pm 0.0002
3	1.1047 \pm 0.0002	1.0673 \pm 0.0001	1.05779 \pm 0.00009
5	1.1009 \pm 0.0002	1.06505 \pm 0.00008	1.05628 \pm 0.00007
7	1.0971 \pm 0.0002	1.06320 \pm 0.00007	1.05495 \pm 0.00006
10	1.0918 \pm 0.0001	1.06077 \pm 0.00006	1.05310 \pm 0.00004
20	1.07863 \pm 0.00007	1.05453 \pm 0.00004	1.04848 \pm 0.00003
30	1.06934 \pm 0.00006	1.05016 \pm 0.00003	1.04533 \pm 0.00002
50	1.05685 \pm 0.00004	1.04456 \pm 0.00002	1.04130 \pm 0.00002

intensidades primarias y secundarias y por lo tanto del factor de corrección por fluorescencia con muy buena estadística en una única simulación.

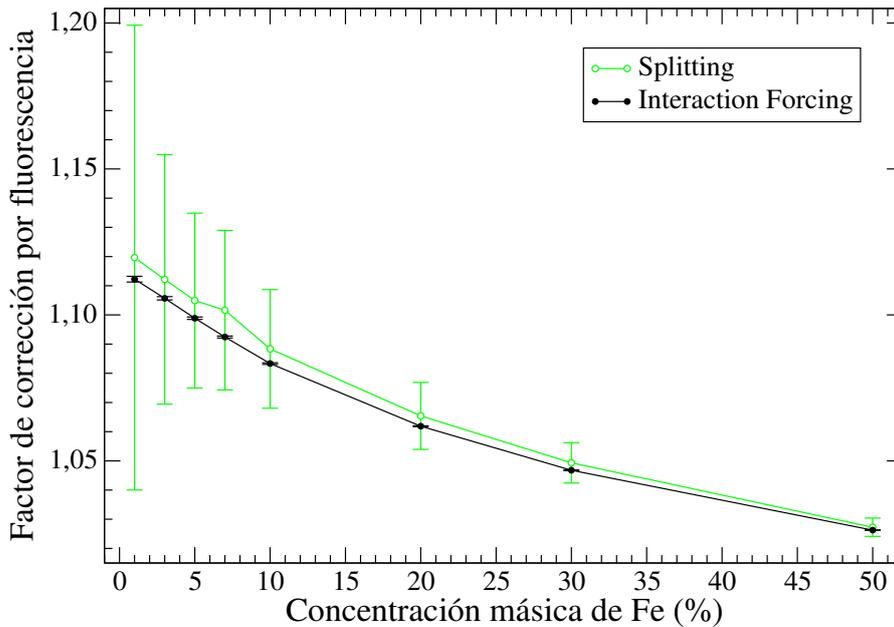


Figura 16: Factores de corrección por fluorescencia a 10 keV en una aleación binaria de Fe-Ni.

Los resultados obtenidos hasta ahora alientan el uso de tiempos de CPU más cortos para estas simulaciones, por ejemplo una simulación de 6hs proveería resultados similares con el doble de incertidumbre en las intensidades primarias y secundarias. En el caso más desfavorable el error relativo en F sería de 0,5%.

4.3 CONCLUSIONES

Se implementó un programa de simulación Monte Carlo para estudiar el reforzamiento por fluorescencia del continuo en EPMA. Se eligió la técnica de reducción de varianza de interaction forcing ofrecida por el paquete de rutinas PENELOPE. Los resultados obtenidos para las intensidades primarias y secundarias siguen la misma tendencia que aquellas previamente obtenidas utilizando la técnica de splitting; sin embargo, los factores de corrección F muestran errores más pequeños.

La comparación entre los posibles reforzamientos evidencian que no pueden darse argumentos para despreciar el factor de corrección por fluorescencia por bremsstrahlung. Este reforzamiento puede dejarse de lado únicamente cuando la muestra incógnita es comparada con un estándar de composición similar, pero cuando el análisis se realiza utilizando un estándar de composición diferente o en el caso de una cuantificación sin estándares, claramente debe tenerse en cuenta, como en los programas XPP, PAP [9] y XPHI [39]. Particularmente, el reforzamiento por bremsstrahlung puede volverse relevante para muestras de número atómico alto a bajas energías de incidencia, ya que estas condiciones favorecen la abundancia de fotones del continuo capaces de inducir las ionizaciones de interés, en comparación con los fotones primarios característicos.

Se aplicó también la técnica de interaction forcing al caso de reforzamiento característico. La comparación con los valores de F obtenidos mediante la técnica de splitting evidencia las mejoras logradas en las presentes simulaciones. Debe enfatizarse que esta forma de atacar el problema permite el cálculo las distribuciones de intensidades tanto primarias como secundarias y por lo tanto del factor de fluorescencia con muy buena estadística en una única simulación, lo que permite lograr mejores resultados con tiempos de CPU más cortos.

EL VOLUMEN DE INTERACCIÓN

En los capítulos anteriores vimos que la contribución de la radiación secundaria puede ser importante en la señal utilizada para llevar adelante la caracterización de un material. Los fotones primarios y secundarios no se generan en la misma región de la muestra por lo cual la señal de fotones secundarios puede degradar la resolución espacial en el microanálisis con sonda de electrones. El adecuado conocimiento del volumen que origina las diferentes señales de interés es determinante para estimar el mínimo tamaño de una región que se desee analizar.

En muchos casos es útil localizar granos o microfases mediante la señal de electrones retrodispersados los cuales brindan un contraste de número atómico medio generando señales más intensas para números atómicos medios más altos. El volumen de interacción abarcado por esta señal puede diferir del correspondiente a los fotones característicos pues los electrones retrodispersados pueden ser detectados aun cuando su energía se haya reducido por debajo de las energías de ionización de interés.

El propósito de este capítulo es relevar el tamaño del volumen de interacción para las diferentes señales en diversas muestras y energías de incidencia. Para ello se realizaron simulaciones Monte Carlo con el paquete de rutinas PENELOPE, distinguiendo la última coordenada de la partícula de interés antes de que esta abandone la muestra. Se compararon entonces los diferentes volúmenes de interacción considerando situaciones donde sólo interviene el reforzamiento por bremsstrahlung y también en casos donde ocurre reforzamiento característico.

5.1 EL PROGRAMA RETROCYL Y EL RELEVAMIENTO DEL VOLUMEN DE INTERACCIÓN

El programa principal PENCYL, ofrecido por el paquete de rutinas PENELOPE, simula cascadas de fotones y electrones en estructuras cilíndricas multicapa. El sistema material consiste en una o varias capas de espesores dados. Cada capa contiene cierto número de anillos homogéneos concéntricos de una dada composición y radios (y del mismo espesor que la capa). Se puede especificar la posición del centro de cada anillo mediante sus coordenadas. Cuando los centros de

todas las capas se encuentran sobre el mismo eje, el sistema tiene simetría de rotaciones alrededor de ese eje.

Las partículas primarias son emitidas desde una fuente puntual o extensa (cilíndrica) con energía fija o bien con un espectro específico. Puede configurarse un haz paralelo de partículas con incidencia perpendicular a las capas cilíndricas que forman la muestra.

PENCYL entrega información detallada del transporte y deposición de energía, que incluyen distribuciones en energía y angulares de las partículas emergentes, distribución de dosis con la profundidad, distribución de carga con la profundidad, distribuciones de energía en cuerpos seleccionados. PENCYL puede ser utilizado para estudiar el transporte de radiación en una gran variedad de sistemas prácticos por ejemplo: cámaras de ionización, detectores de estado sólido y estructuras multicapa [16].

Debido a que este estudio se realizó en la última etapa de la tesis se trabajó con la distribución 2011 del paquete de rutinas PENELOPE [40]. Se modificó entonces el programa principal PENCYL de esta distribución para poder estimar el tamaño del volumen de interacción en EPMA separando la contribución de las diferentes componentes a las señales detectadas: electrones retrodispersados, fotones primarios y fotones secundarios. Esto se logró implementando por un lado un sistema de clasificación de fotones de acuerdo al proceso que los originó y por otro una grilla en coordenadas polares (bins radiales únicamente) que permite guardar la última posición que tuvo la partícula emergente antes de abandonar el material. Este nuevo código se llamó RETROCYL. Dicho programa aprovecha la posibilidad de usar la técnica de reducción de varianza de interaction forcing utilizada en el capítulo 4, ofrecida también en la distribución 2011 de PENELOPE. El hecho de que la emisión de radiación característica, en particular la de fotones secundarios, sea un proceso de muy baja probabilidad hace que la utilización de estas técnicas sea imprescindible para contar con incertidumbres estadísticas razonables en los resultados. El programa RETROCYL entrega entonces como resultado, en archivos específicos de salida, distribuciones radiales de intensidades de electrones retrodispersados, fotones primarios y secundarios; para estos últimos ya no se distinguen los diferentes casos de reforzamiento como se hizo en los capítulos anteriores.

Para cuantificar el volumen abarcado por cada señal se estableció como criterio determinar el radio de la región que contuviera el 95 % de todas las partículas emitidas para conformar una determinada señal. Con este propósito se desarrolló un script en python que calcula, a partir de las distribuciones entregadas por RETROCYL, la suma acumulada de partículas para un radio dado con la correspondiente propagación de errores; como en general el 95 % de cada señal no se corresponde con un número entero de bins radiales se realizó una interpolación lineal en el intervalo que contiene al 95 % de las partículas. Además el error de la suma acumulada de intensidades se propagó mediante este esquema al radio interpolado resultante.

Todas las simulaciones para las distribuciones radiales se corrieron en un procesador Intel Quad Core CPU Q8400 2.66GHz durante 6hs

de manera de alcanzar incertidumbres estadísticas razonables, en general menores al 1% en las sumas acumuladas. Para algunos casos donde la probabilidad de emisión secundaria era muy pequeña se simuló hasta 96hs para cumplir con este criterio.

5.2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

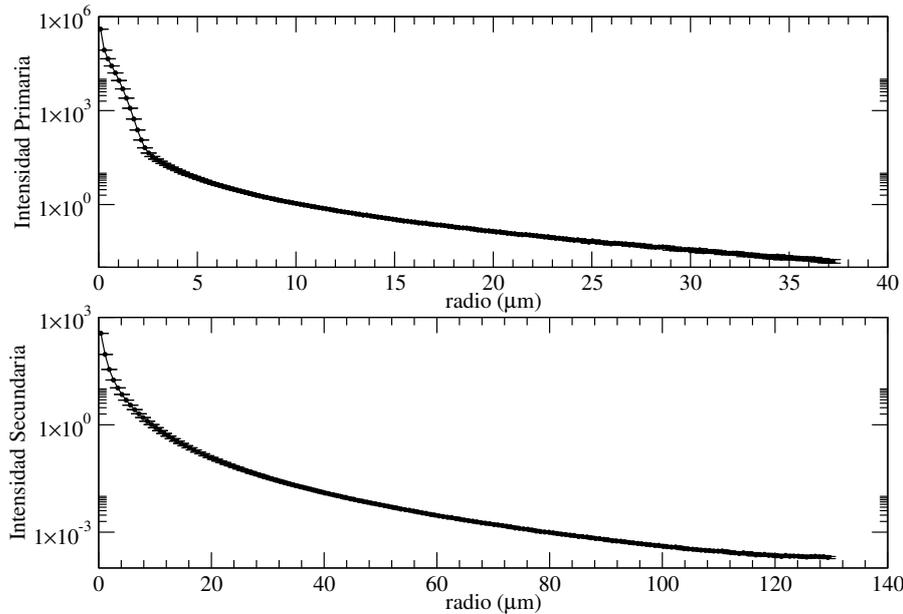


Figura 17: Distribución radial de fotones primarios (arriba) y secundarios (abajo) en Ti a 20keV.

En la figura 17 se muestra un ejemplo de una distribución radial que entrega RETROCYL. Claramente la región abarcada por las ionizaciones secundarias es mayor que aquella correspondiente a las ionizaciones primarias, como ocurre en todos los casos estudiados. Con estas distribuciones se obtienen las sumas acumuladas ejemplificadas en la figura 18 siguiendo el procedimiento detallado al final de la sección anterior.

En la figura 19 puede verse la comparación del tamaño del volumen de interacción para las diferentes componentes de la señal detectada en una microsonda de electrones en una muestra de Al puro. La curva para electrones retrodispersados y fotones primarios muestran el comportamiento esperado estando la primera por encima de la segunda para todo el rango de energías estudiado [1].

Por otro lado, para bajas energías el volumen de interacción de fotones secundarios es claramente mayor que el volumen de interacción para las dos señales restantes. Esto es así porque los fotones secundarios son generados únicamente por ionizaciones producidas por bremsstrahlung, el cual es generado por los electrones del haz, principalmente en la dirección de movimiento de los mismos; al tener los electrones primarios baja energía, estos se dispersan con facilidad y los fotones de bremsstrahlung son emitidos en todas las direcciones,

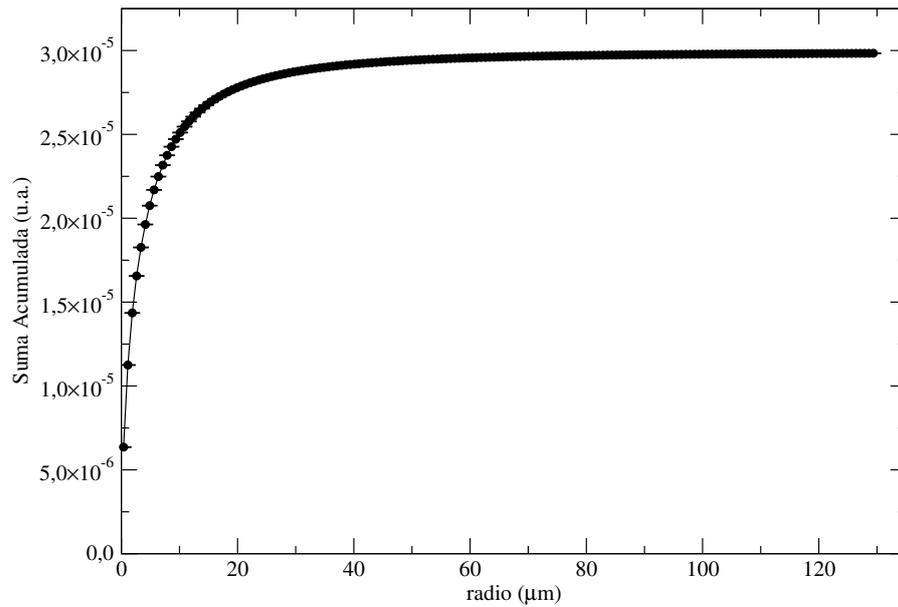


Figura 18: Intensidad acumulada para el caso de fotones secundarios en Ti a 20keV.

siendo capaces de producir ionizaciones en el Al desde apartamientos laterales lejos del punto de impacto del haz de electrones primarios.

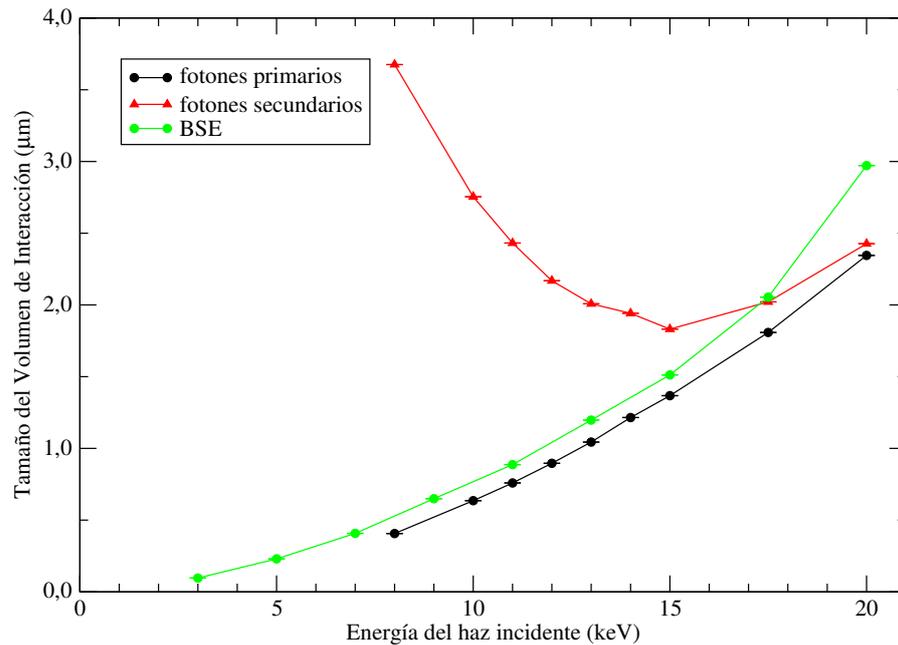


Figura 19: Tamaño del volumen de interacción en aluminio para electrones retrodispersados (BSE), fotones primarios y secundarios a diferentes energías de incidencia.

Los resultados de las simulaciones muestran que el volumen de interacción para fotones secundarios se reduce en tamaño al incrementar la energía, hasta llegar a un mínimo alrededor de los 15keV. Esto se debe a que los electrones más energéticos sufren menos interacciones elásticas penetrando más en la muestra y emitiendo bremsstrahlung preferentemente hacia el interior de la misma; de esta manera

contribuyen a que se generen ionizaciones en una región cercana a la dirección de incidencia. Una vez que los electrones han perdido parte de su energía se dispersan más y el bremsstrahlung se emite de forma más isotrópica; sin embargo las ionizaciones generadas en esta etapa se encontrarán a gran profundidad por lo que la gran mayoría los fotones secundarios correspondientes sufrirán más atenuación al escapar de la muestra.

Luego, al seguir incrementando la energía del haz incidente, el tamaño del volumen de interacción para fotones secundarios comienza a crecer. La razón por la cual esto sucede es que, para los electrones retrodispersados, también ha aumentado de tamaño el volumen de interacción y son estos los que al abandonar la muestra desde lugares lejanos al punto de impacto emiten bremsstrahlung capaz de ionizar la muestra. Vale la pena recordar que gran parte de los electrones retrodispersados tienen una energía parecida a la de los electrones incidentes.

Por otro lado, se observa que para energías grandes los volúmenes de interacción para las diferentes señales se confunden; este hecho es relevante pues indica que para estas energías la fluorescencia secundaria no degrada la resolución espacial de la técnica.

Para analizar un caso en el cual se torne importante el efecto de absorción se simuló una muestra de alúmina, en la cual los átomos de Al están más dispersos que en el Al puro y que además presenta el oxígeno como elemento absorbente. Si bien los resultados para los volúmenes de interacción son similares al caso anterior vale la pena destacar que el efecto de absorción predomina sobre la dilución de los átomos de Al en la muestra: esto hace que el ensanchamiento lateral ocurra a profundidades mayores que en el Al puro y por lo tanto se relevan volúmenes de interacción menores, como puede verse en la figura 20.

Un comportamiento diferente se observa si se consideran muestras de número atómico medio mayor. En la figura 21 se muestra el tamaño del volumen de interacción en función de la energía para las diferentes contribuciones a las señales detectadas en una microsonda en una muestra de Cu puro. Las curvas para electrones retrodispersados y para fotones primarios muestran también el comportamiento esperado [1]. En este caso, al ser el número atómico mayor que el de Al y alúmina, los electrones primarios sufren muchas colisiones elásticas para todas las energías de incidencia dispersándose en todas las direcciones. Además, como el bremsstrahlung se emite principalmente en la dirección de movimiento de los electrones, se puede considerar que las direcciones de viaje de los fotones del continuo están distribuidas de forma isotrópica. Si se tiene en cuenta que los fotones tienen un camino libre medio aproximadamente 10 veces más grande que el de los electrones (de similar energía) entonces las ionizaciones causadas por el bremsstrahlung quedan distribuidas en distancias características 10 veces más grandes que las correspondientes a los electrones retrodispersados; esto se ve claramente en la figura 21.

Para un número atómico intermedio como es el Ti el comportamiento observado es muy similar al anterior. Para el caso de una muestra

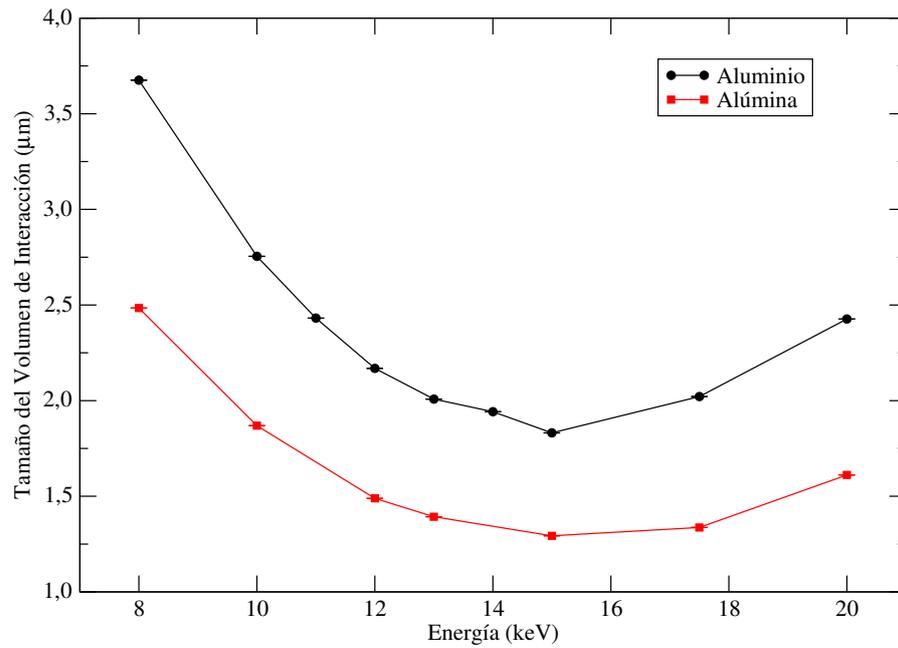


Figura 20: Comparación de las curvas de tamaño del volumen de interacción para fotones secundarios en muestras de aluminio (círculos negros) y alúmina (cuadrados rojos) en función de la energía del haz de electrones incidentes.

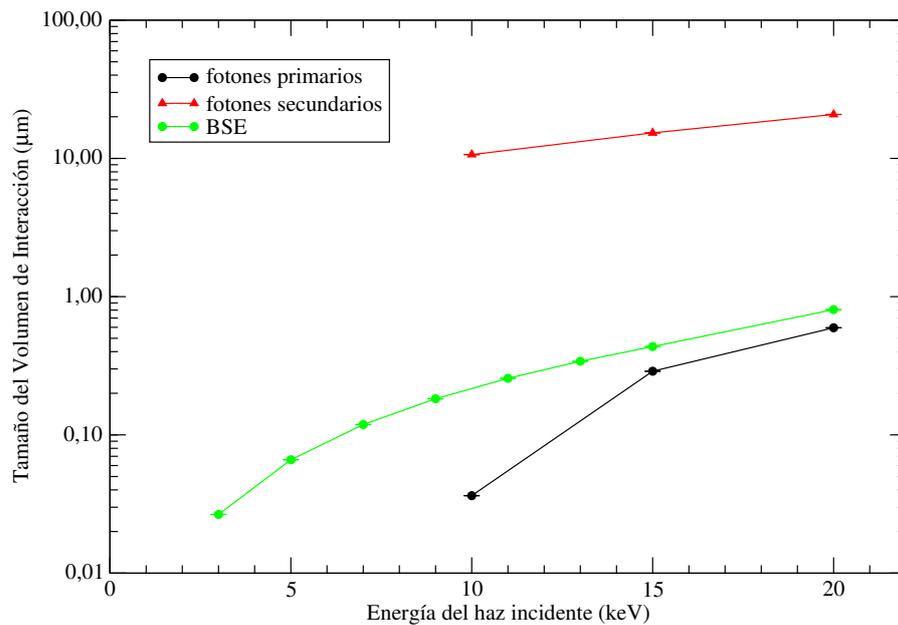


Figura 21: Tamaño del volumen de interacción en cobre para electrones retrodispersados (BSE), fotones primarios y secundarios a diferentes energías de incidencia.

de Fe-Ni como las estudiadas en capítulos anteriores, al reforzamiento por bremsstrahlung se agrega la fluorescencia característica. Los comportamientos observados son similares pero vale la pena destacar que en el caso de la aleación de Fe-Ni el volumen de interacción de fotones secundarios es, en promedio, $18\mu\text{m}$ más grande que en Cu y $14\mu\text{m}$ más grande que en Ti tal como puede verse en la figura 22

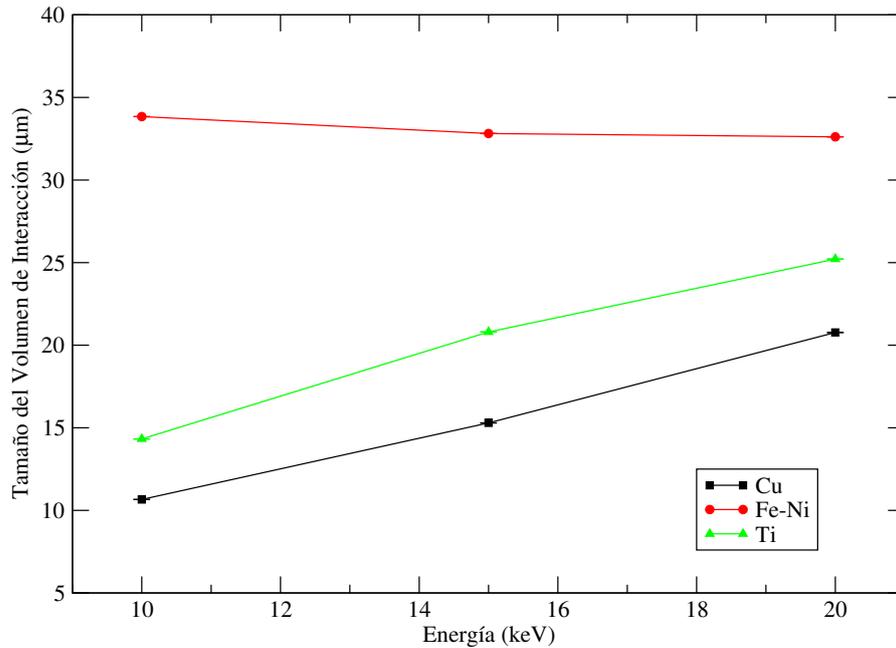


Figura 22: Comparación del volumen de interacción para fotones secundarios para Cu (cuadros negros), aleación de Fe-Ni (círculos rojos) y Ti (triángulos verdes) a diferentes energías de incidencia de los electrones.

Una situación más compleja puede darse en una muestra donde intervienen efectos de absorción y reforzamiento igualmente importantes. Este es el caso de las muestras geológicas comunes, que en este estudio se han simulado mediante una muestra de composición química dada por: $\text{Al}_2\text{O}_3(5\%)\text{SiO}_2$. Al igual que en los casos anteriores se estudiaron los volúmenes de interacción de las diferentes señales representados en la figura 23.

En este caso los fotones característicos de Si pueden, al igual que el continuo, ionizar al Al. La cantidad de fotones del continuo será similar al caso de la alúmina pues el número atómico de esta situación es similar; como se mostró anteriormente el tamaño del volumen de interacción para fotones secundarios en la muestra de alúmina muestra un mínimo alrededor de los 15keV; para la muestra geológica, exhibida en la figura 23, ha desaparecido. Para explicar esto se debe considerar el reforzamiento característico: los fotones primarios de Si se generan en un volumen de interacción similar al de los retrodispersados y son capaces de viajar en todas las direcciones; en particular de forma lateral, lo que permite ionizar eficientemente al Al lejos del punto de impacto, esta contribución de fotones secundarios será mucho más importante que la originada por bremsstrahlung, que no solo es menor sino que sufre una atenuación más importante al generarse a profundidades mayores como se explicó más arriba.

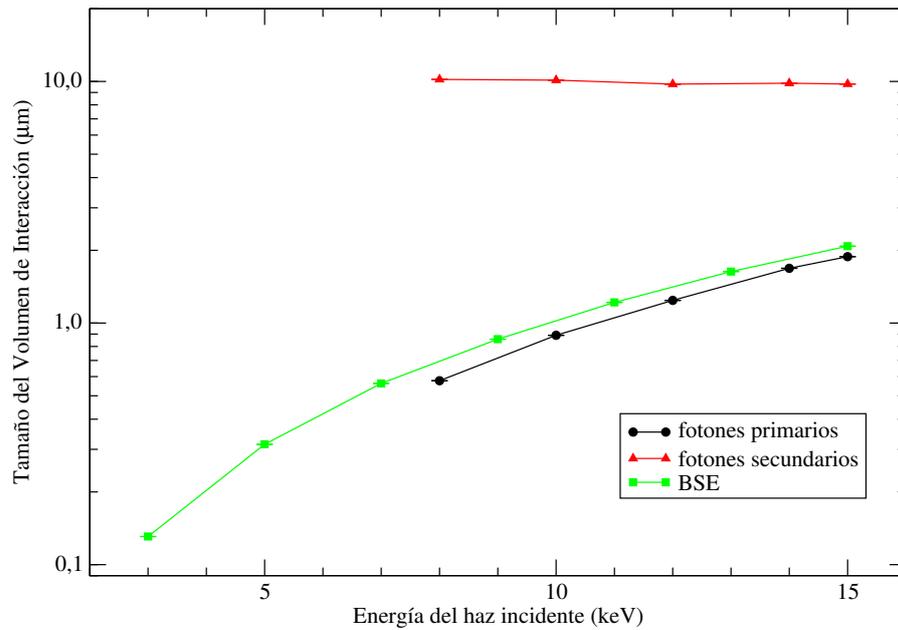


Figura 23: Tamaño del volumen de interacción en $\text{Al}_2\text{O}_3(5\%)\text{SiO}_2$ para electrones retrodispersados (BSE), fotones primarios y secundarios a diferentes energías de incidencia.

5.3 CONCLUSIONES

Se modificó el programa principal PENCYL de la distribución 2011 del paquete de rutinas PENELOPE de manera de relevar el ensanchamiento lateral del volumen de interacción para diversos materiales a diferentes energías. Si bien los volúmenes de interacción que han sido cuantificados a lo largo de esta tesis reflejan sólo una estimación del tamaño de las regiones que puede explorarse con esta técnica. Se observó que a partir números atómicos medianos ($Z = 20$) el comportamiento es el esperado: el volumen de interacción de los fotones primarios es levente menor que el de electrones retrodispersados y bastante inferior al abarcado por fotones secundarios.

En el caso particular de aluminio y alúmina la señal de fotones secundarios exhibe una tendencia decreciente hasta cierta energía (15keV) a partir de la cual crece hasta confundirse con los volúmenes de interacción restantes, situación en la cual la resolución espacial de la técnica no se ve afectada por la fluorescencia secundaria.

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Se desarrolló software, utilizando como base el paquete de rutinas PENELOPE, para estudiar el reforzamiento por fluorescencia secundaria debida tanto a fotones característicos como del continuo implementando técnicas de reducción de varianza. Con este software se ha simulado el reforzamiento característico y por el continuo para aleaciones de Fe-Ni de diversas composiciones. La comparación entre los posibles reforzamientos evidencian que no pueden darse argumentos para despreciar el factor de corrección por fluorescencia por bremsstrahlung. Este reforzamiento puede dejarse de lado únicamente cuando la muestra incógnita es comparada con un estándar de composición similar, pero cuando el análisis se realiza utilizando un estándar de composición diferente o en el caso de una cuantificación sin estándares, claramente debe tenerse en cuenta.

El estudio realizado aquí sobre la fluorescencia característica puede extenderse a diferentes combinaciones de números atómicos sin alterar el código desarrollado. Por otro lado, realizando algunas modificaciones, pueden estudiarse sistemas en los que se considere la fluorescencia característica por otras líneas; por ejemplo las líneas L, que son las líneas habitualmente estudiadas en materiales de número atómico grande (Zr, Mo y Ag).

Una vez entendido el fenómeno de la fluorescencia secundaria se utilizó el paquete de rutinas PENELOPE 2011, aprovechando la técnica de interaction forcing, para relevar el tamaño del volumen de interacción de las diferentes señales involucradas en la cuantificación mediante sonda de electrones. Este estudio se llevó a cabo teniendo en cuenta el reforzamiento por fluorescencia para muestras que cubren un gran rango de números atómicos a diferentes energías de incidencia de los electrones primarios. Los volúmenes de interacción de fotones primarios y de electrones retrodispersados muestran el comportamiento esperado. En el caso particular de fotones secundarios en materiales de número atómico bajo, los volúmenes de interacción muestran un comportamiento decreciente hasta cierta energía para luego crecer y confundirse con los volúmenes de interacción de las señales restantes. Esta tendencia implica que, contrariamente a lo que habitualmente se espera, energías del haz inferiores a los 15keV deterioran la sensibilidad espacial de esta técnica analítica en estos casos.

Por otro lado, un posible paso a seguir para continuar con el estudio del volumen de interacción es realizar modificaciones al progra-

ma RETROCYL para relevar, además de la extensión lateral del volumen de interacción, su profundidad. Esto permitiría tener más herramientas para estudiar una mayor variedad de muestras, por ejemplo, aquellas que constan de múltiples capas.

APÉNDICES



DESARROLLO DEL PROGRAMA PENFLUO: FLUORESCENCIA CARACTERÍSTICA

Como se mencionó en el capítulo 3, para estudiar el fenómeno de fluorescencia secundaria se modificó el programa principal PENS-LAB del paquete de rutinas PENELOPE. A continuación, se presenta una lista de la modificaciones realizadas.

- Bloque en el cual se llama a la rutina de Splitting:

```
!
! -----
! ----- Track simulation begins here
!
!
CALL CLEANS      ! Cleans secondary stack.
!
102 CONTINUE
!
!           SPLITTING
!
IF((KPAR.EQ.2).AND.(ILB(1).EQ.2)) THEN
  IF((ILB(5).EQ.2).OR.(ILB(5).EQ.3).OR.(ILB(5).EQ.4))
    THEN
    IF (ISPL.EQ.0) THEN
      CALL VSPLIT(ISPLIT)
      ISPL=ISPLIT-1
    ELSE
      ISPL=ISPL-1
    ENDIF
  ENDIF
ENDIF

CALL START      ! Starts simulation in current medium.
!
103 CONTINUE
CALL JUMP(DSMAX,DS) ! Determines segment length.
```

- Bloque donde se acumulan fotones primarios y secundarios en sus correspondientes contadores:

```
! ***** Other counters.
```

```

!
  IF(IEXIT.LT.3) THEN
!   *** Angular distribution of emerging particles.
  K=1.0D0+ANGLE*RA2DE/BSA
  IF(N.NE.LPDA(KPAR,K)) THEN
    PDA(KPAR,K)=PDA(KPAR,K)+PDAP(KPAR,K)
    PDA2(KPAR,K)=PDA2(KPAR,K)+PDAP(KPAR,K)**2
    PDAP(KPAR,K)=WGHT
    LPDA(KPAR,K)=N
  ELSE
    PDAP(KPAR,K)=PDAP(KPAR,K)+WGHT
  ENDIF
!
!   ***COMIENZO A ACUMULAR FOTONES PRIMARIOS Y
  SECUNDARIOS***
!
!   Acumulo fotonos primarios Ka y Kb de Fe
!
  IF ((KPAR.EQ.2) .AND. (ILB(1).EQ.2)) THEN
    IF (IZA.EQ.IZ(1,1)) THEN
      IF ((IS1.EQ.1) .AND. (IS2 .LT. 5)) THEN
        IF(N.NE.LPDAF(1,K)) THEN
          ALPHA(1,K)=ALPHA(1,K)+ALPHAP(1,K)
          ALPHA2(1,K)=ALPHA2(1,K)+ALPHAP(1,K)**2
          ALPHAP(1,K)=WGHT
          LPDAF(1,K)=N
        ELSE
          ALPHAP(1,K)=ALPHAP(1,K)+WGHT
        ENDIF
      ELSE
        IF ((IS1.EQ.1).AND.(IS2 .LT. 15)) THEN
          IF(N.NE.LPDBF(1,K)) THEN
            BETA(1,K)=BETA(1,K)+BETAP(1,K)
            BETA2(1,K)=BETA2(1,K)+BETAP(1,K)**2
            BETAP(1,K)=WGHT
            LPDBF(1,K)=N
          ELSE
            BETAP(1,K)=BETAP(1,K)+WGHT
          ENDIF
        ENDIF
      ENDIF
    ENDIF
  ENDIF
!
!   Acumulo fotonos secundarios Ka y Kb de Fe
!
  IF ((KPAR.EQ.2).AND.(ILB(1).EQ.3)) THEN
    IF (ILB(2).EQ.2) THEN
      IF (IZA.EQ.IZ(1,1)) THEN
        IF ((IS1.EQ.1).AND.(IS2.LT.5)) THEN

```

```

I5=ILB(5)
  IF (N.NE.LPDAF(I5,K)) THEN
    ALPHA(I5,K)=ALPHA(I5,K)+ALPHAP(I5,K)
    ALPHA2(I5,K)=ALPHA2(I5,K)+ALPHAP(I5,K)**2
    ALPHAP(I5,K)=WGHT
    LPDAF(I5,K)=N
  ELSE
    ALPHAP(I5,K)=ALPHAP(I5,K)+WGHT
  ENDIF
ELSE
  IF ((IS1.EQ.1).AND.(IS2.LT.15)) THEN
    I5=ILB(5)
    IF (N.NE.LPDBF(I5,K)) THEN
      BETA(I5,K)=BETA(I5,K)+BETAP(I5,K)
      BETA2(I5,K)=BETA2(I5,K)+BETAP(I5,K)**2
      BETAP(I5,K)=WGHT
      LPDBF(I5,K)=N
    ELSE
      BETAP(I5,K)=BETAP(I5,K)+WGHT
    ENDIF
  ENDIF
ENDIF
ENDIF
ENDIF
ENDIF
ENDIF
ENDIF

```

- Bloque de asignación de ILB(5) para clasificar los fotones:

```

!
! ***** Any secondary left?
!
CALL SECPAR(LEFT)
IF (LEFT.GT.0) THEN
! **** Correct the dose counters to avoid double-
! counting.
KZ=1.0D0+Z/BSZ
IF (N.NE.LDOSZ(KZ)) THEN
  DOSZ(KZ)=DOSZ(KZ)+DOSZP(KZ)
  DOSZ2(KZ)=DOSZ2(KZ)+DOSZP(KZ)**2
  DOSZP(KZ)=-E*WGHT
  LDOSZ(KZ)=N
ELSE
  DOSZP(KZ)=DOSZP(KZ)-E*WGHT
ENDIF
IF (N.NE.LCHRZ(KZ)) THEN
  CHRZ(KZ)=CHRZ(KZ)+CHRZP(KZ)
  CHRZ2(KZ)=CHRZ2(KZ)+CHRZP(KZ)**2
  CHRZP(KZ)=(2-KPAR)*WGHT
  LCHRZ(KZ)=N
ELSE
  CHRZP(KZ)=CHRZP(KZ)+(2-KPAR)*WGHT

```

```
ENDIF
```

```
! Asigno ILB(5)
```

```
IF (KPAR.EQ.2) THEN
```

```
IF (ILB(1).EQ.2) THEN
```

```
IF (ILB(3).EQ.4) THEN
```

```
ILB(5) = 4
```

```
ELSE
```

```
IZA = ILB(4)/1E6
```

```
IS1=(ILB(4)-IZA*1E6)/1E4
```

```
IS2 = (ILB(4)-IZA*1E6-IS1*1E4)/100
```

```
IF ((IZA.EQ.IZ(1,2)).AND.(IS1.EQ.1)) THEN
```

```
IF (IS2.LT.5) THEN
```

```
ILB(5) = 2
```

```
ELSE
```

```
IF (IS2.LT.15) ILB(5) = 3
```

```
ENDIF
```

```
ELSE
```

```
IF (IZA.EQ.IZ(1,1)) THEN
```

```
ILB(5)=0
```

```
ENDIF
```

```
ENDIF
```

```
ENDIF
```

```
ELSE
```

```
IF (ILB(1).EQ.3) THEN
```

```
IZA = ILB(4)/1E6
```

```
IS1=(ILB(4)-IZA*1E6)/1E4
```

```
IS2 = (ILB(4)-IZA*1E6-IS1*1E4)/100
```

```
ENDIF
```

```
ENDIF
```

```
ENDIF
```

```
GO TO 102
```

```
ENDIF
```

```
!
```

```
! ----- The simulation of the shower ends here.
```

B

DESARROLLO DEL PROGRAMA PENFLUO: FLUORESCENCIA POR EL CONTINUO

Como se detalló en el capítulo 4, se desarrolló un programa para estudiar la fluorescencia secundaria por el continuo. En este capítulo se muestran las modificaciones realizadas al programa principal PENSLAB para lograr el objetivo mencionado.

- En el bloque de código a continuación se muestra el la llamada a las funciones de interaction forcing al comienzo de la simulación:

```
CALL START          ! Starts simulation in
                    current medium.
C
103 CONTINUE
    IF (LFORCE(KPAR) .AND. ((WGHT .GE. WLOW(KPAR)) .AND.
1  (WGHT .LE. WHIG(KPAR)))) THEN
        CALL JUMPF(DSMAX,DS) ! Interaction forcing.
        LINTF=.TRUE.
    ELSE
        CALL JUMP(DSMAX,DS) ! Analogue simulation.
        LINTF=.FALSE.
    ENDIF

C **** New position.
    X=X+U*DS
    Y=Y+V*DS
    Z=Z+W*DS
C
    TL=TL+DS ! Accumulated path length.
```

- Luego se simula el siguiente evento verificando antes si se debe o no usar interaction forcing,

```
c ---- Simulate next event.
    IF(LINTF) THEN
        CALL KNOCKF(DE,ICOL) ! Interaction forcing is
                            active.
        IF(ILB(1).EQ.1)
1    DAVI(ICOL)=DAVI(ICOL)+WGHT*RFORCE(KPAR,ICOL)
    ELSE
        CALL KNOCK(DE,ICOL) ! Analogue simulation.
```

```
IF(ILB(1).EQ.1) DAVI(ICOL)=DAVI(ICOL)+WGHT  
ENDIF
```

Al terminar de simular, las cantidades de interés se guardan utilizando los mismos contadores que se mostraron en el apéndice [A](#).



DESARROLLO DEL PROGRAMA RETROCYL

Tal como se mencionó en el capítulo 5, se modificó el programa principal PENCYL del paquete de rutinas PENELOPE, con el fin de estudiar el problema de la resolución espacial en microanálisis. A continuación se presenta una lista de las modificaciones realizadas a tal fin.

```
CALL START          ! Starts simulation in current medium.

!
! ---- Free path length to the next interaction event.
!
103 CONTINUE
! Define la ubicacion antes de desplazarse
xa=x
ya=y
za=z

MATAN=MAT
KLAYA=KLAY
KCYLA=KCYL
IBANT=IBODY
!
IF(LFORCE(IBODY,KPAR).AND.((WGHT.GE.WLOW(IBODY,KPAR)).AND.(
    WGHT.LE.WHIG(IBODY,KPAR)))) THEN
CALL JUMPF(DSMAX(IBODY),DS) ! Interaction forcing.
LINTF=.TRUE.
ELSE
CALL JUMP(DSMAX(IBODY),DS) ! Analogue simulation.
LINTF=.FALSE.
ENDIF
CALL STEPC(DS,DSEF,NCROSS) ! Determines step end
    position.
IF(ILB(1).EQ.1) TL=TL+DSEF ! Accumulated track length.

! ---- Check whether the particle is outside the enclosure
.

IF(MAT.EQ.0) THEN
IF(Z.GE.ZG(NLAY+1)) THEN
IF(W.LT.0) STOP 'Upbound with negative W?'
```

```

IEXIT=1 ! Labels emerging upbound particles.
GO TO 104
ELSE IF(Z.LE.ZG(1)) THEN
IF(W.GT.0) STOP 'Downbound with positive W?'
IEXIT=2 ! Labels emerging downbound particles.

IF(IZA.EQ.IZ(1,1).AND.IBANT.EQ.1) THEN
JR=1.0D0+(sqrt(xa**2+ya**2))*RBSR(KLAYA)*((ilb(1) - 2) + (3
- ilb(1))*4.0D0) ! Radial bin number.
JR = min(JR, 200)
Retr(ILB(1)-1, JR)=Retr(ILB(1)-1, JR)+WGHT
Retr2(ILB(1)-1, JR)=Retr2(ILB(1)-1, JR)+WGHT**2
ENDIF
!
GO TO 104
ENDIF

```

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Goldstein J., Newbury D., Joy D., Lyman C., Echlin P., Lifshin E., Sawyer L. y Michael J. *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*. Kluwer Academic. Plenum Publishers: New York, 2003.
- [2] L. Reimer. *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis: Ludwig Reimer*. Springer, 1998.
- [3] Scott V., Love G. y Reed S. *Quantitative Electron-Probe Microanalysis*. 2nd edn. 1995.
- [4] S.J.B. Reed. «Characteristic fluorescence corrections in electron-probe microanalysis». *British Journal of Applied Physics* 16.7 (1965), pág. 913.
- [5] D. Ugarte, G. Castellano, J. Trincaveli, M. Del Giorgio y J.A. Riveros. «Evaluation of the main atomic number, absorption and fluorescence correction models in quantitative microanalysis». *X-Ray Spectrometry* 16.6 (1987), págs. 249-254.
- [6] K. Kanaya y S. Okayama. «Penetration and energy-loss theory of electrons in solid targets». *Journal of Physics D: Applied Physics* 5.1 (1972), pág. 43.
- [7] R. Gauvin. «A universal equation for the emission range of X rays from bulk specimens». *Microscopy and Microanalysis* 13.05 (2007), págs. 354-357.
- [8] CA Anderson y MF Hasler. «Extension of electron microprobe techniques to biochemistry by the use of long wavelength X-rays». *Proceedings of the Fourth International Conference on X-ray Optics and Microanalysis*. 1966, págs. 310-327.
- [9] J.L. Pouchou y F. Pichoir. «Quantitative analysis of homogeneous or stratified microvolumes applying the model "PAP"». *Electron probe quantitation*. Springer, 1991, págs. 31-75.
- [10] GF Bastin, JM Dijkstra y HJM Heijligers. «PROZA96: An improved matrix correction program for electron probe microanalysis, based on a double Gaussian $\Phi(\rho z)$ approach». *X-ray Spectrometry* 27.1 (1998), págs. 3-10.
- [11] P. L'Ecuyer. «Random numbers for simulation». *Communications of the ACM* 33.10 (1990), págs. 85-97.
- [12] P. Bratley, B.L. Fox y L.E. Schrage. *A guide to simulation*. Springer Science & Business Media, 2011.
- [13] G. Marsaglia. «Random Number Generation». *Encyclopedia of Computer Science*. Chichester, UK: John Wiley y Sons Ltd., págs. 1499-1503. ISBN: 0-470-86412-5. URL: <http://dl.acm.org/citation.cfm?id=1074100.1074752>.

- [14] M.H. Kalos y P.A. Whitlock. *Monte Carlo methods*. John Wiley & Sons, 2008.
- [15] William H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling y B.P. Flannery. *Numerical Recipes in C-2'nd Edition*. 1992.
- [16] F. Salvat, J.M. Fernández-Varea y J. Sempau. «PENELOPE-2008: A Code System for Monte Carlo Simulation of Electron and Photon Transport» ().
- [17] A. Haghghat. *Monte Carlo Methods for Particle Transport*. CRC Press, 2016.
- [18] L. Eyges. «Multiple Scattering with Energy Loss». *Phys. Rev.* 74 (10 1948), págs. 1534-1535. DOI: [10.1103/PhysRev.74.1534](https://doi.org/10.1103/PhysRev.74.1534). URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.74.1534>.
- [19] S. Goudsmit y J.L. Saunderson. «Multiple Scattering of Electrons». *Phys. Rev.* 57 (1 ene. de 1940), págs. 24-29. DOI: [10.1103/PhysRev.57.24](https://doi.org/10.1103/PhysRev.57.24). URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.57.24>.
- [20] S. Goudsmit y J.L. Saunderson. «Multiple Scattering of Electrons. II». *Phys. Rev.* 58 (1 jul. de 1940), págs. 36-42. DOI: [10.1103/PhysRev.58.36](https://doi.org/10.1103/PhysRev.58.36). URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.58.36>.
- [21] H. Kahn y T.E. Harris. «Estimation of particle transmission by random sampling». *National Bureau of Standards applied mathematics series* 12 (1951), págs. 27-30.
- [22] E. Acosta, X. Llovet, E. Coleoni, J. A. Riveros y F. Salvat. «Monte Carlo simulation of x-ray emission by kilovolt electron bombardment». *Journal of Applied Physics* 83.11 (1998), págs. 6038-6049. DOI: [http://dx.doi.org/10.1063/1.367473](https://doi.org/10.1063/1.367473). URL: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/83/11/10.1063/1.367473>.
- [23] X. Llovet, L. Sorbier, C.S. Campos, E. Acosta y F. Salvat. «Monte Carlo simulation of x-ray spectra generated by kilo-electron-volt electrons». *Journal of applied physics* 93.7 (2003), págs. 3844-3851.
- [24] F. Salvat, J.A. Escuder, D. Bote y X. Llovet. «Simulation of EPMA spectra using PENELOPE». *Microscopy and Microanalysis* 13.S02 (2007), págs. 1388-1389.
- [25] J.A. Escuder, X. Llovet y F. Salvat. «Numerical Calculation of Secondary Fluorescence Effects Near Phase Boundaries in EPMA». *Microscopy and Microanalysis* 14 (Supplement S2 ago. de 2008), págs. 126-127.
- [26] J.A. Escuder, F. Salvat, X. Llovet y J.J. Donovan. «Numerical correction for secondary fluorescence across phase boundaries in EPMA». *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 7.1 (2010), pág. 012008. URL: <http://stacks.iop.org/1757-899X/7/i=1/a=012008>.

- [27] X. Llovet, J.M. Fernández-Varea, J. Sempau y F. Salvat. «Monte Carlo simulation of X-ray emission using the general-purpose code PENELOPE». *Surface and Interface Analysis* 37.11 (2005), págs. 1054-1058. ISSN: 1096-9918. DOI: [10.1002/sia.2096](https://doi.org/10.1002/sia.2096). URL: <http://dx.doi.org/10.1002/sia.2096>.
- [28] X. Llovet, P.T. Pinard y F. Salvat. «Application of Monte Carlo Calculations to Improve Quantitative Electron Probe Microanalysis». *Microscopy and Microanalysis* 20.S3 (2014), págs. 708-709.
- [29] D. Bote, X. Llovet y F. Salvat. «Monte Carlo simulation of characteristic x-ray emission from thick samples bombarded by kiloelectronvolt electrons». *Journal of Physics D: Applied Physics* 41.10 (2008), pág. 105304. URL: <http://stacks.iop.org/0022-3727/41/i=10/a=105304>.
- [30] L. Venosta y G. Castellano. «Separate K-line contributions to fluorescence enhancement in electron probe microanalysis». *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 81 (2013), págs. 59-63.
- [31] S. Reed. «Fluorescence effects in quantitative microprobe analysis». *Microbeam Analysis* (1990), págs. 109-114.
- [32] G.L. Fisher. «An investigation of electron probe microanalysis corrections in nickel - cobalt alloys». *Journal of Physics D: Applied Physics* 4.9 (1971), pág. 1439. URL: <http://stacks.iop.org/0022-3727/4/i=9/a=325>.
- [33] J.H. Fournelle, S. Kim y J.H. Perepezko. «Monte Carlo simulation of Nb K α secondary fluorescence in EPMA: comparison of PENELOPE simulations with experimental results». *Surface and Interface Analysis* 37.11 (2005), págs. 1012-1016. ISSN: 1096-9918. DOI: [10.1002/sia.2114](https://doi.org/10.1002/sia.2114). URL: <http://dx.doi.org/10.1002/sia.2114>.
- [34] G. Tylko. «Cells on biomaterials—some aspects of elemental analysis by means of electron probes». *Journal of microscopy* 261.2 (2016), págs. 185-195.
- [35] Petaccia M., Segui S. y Castellano G. «Monte Carlo Simulation of Characteristic Secondary Fluorescence in Electron Probe Microanalysis of Homogeneous Samples Using the Splitting Technique». *Microscopy and Microanalysis* 21 (2015), págs. 753-758. DOI: [10.1017/S1431927615000495](https://doi.org/10.1017/S1431927615000495).
- [36] J.L. Pouchou y F. Pichoir. «Electron probe X-ray microanalysis applied to thin surface films and stratified specimens». *Scanning Microscopy International(USA)* (1992), págs. 167-190.
- [37] Llovet X. y Galan G. «Correction of secondary X-ray fluorescence near grain boundaries in electron microprobe analysis: Application to thermobarometry of spinel lherzolites». *American Mineralogist* 88.1 (2003), págs. 121-130.
- [38] A.F. Bielajew y D.W. Rogers. «Variance-reduction techniques». *Monte Carlo Transport of Electrons and Photons*. Springer, 1988, págs. 407-419.

- [39] C. Merlet. «An accurate computer correction program for quantitative electron probe microanalysis». *Microchimica Acta* 114.1 (1994), págs. 363-376.
- [40] F. Salvat, J.M. Fernández-Varea y J. Sempau. *PENELOPE 2011: A code system for Monte Carlo simulation of electron and photon transport* & OECD. 2011.