UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

SBI-IFUSP
305M810T1054

EMISSÕES EXOELETRÔNICAS TERMICAMENTE ESTIMULADAS E TERMOLUMINESCÊNCIA DO MgO

José Fernando Diniz Chubaci

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
1054
e.2
INSTITUTO DE FÍSICA

Orientador: **Prof. Dr. Shigueo Watanabe**

Defesa em 10/12/87

Dissertação apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de "Mestre em Ciências".

SÃO PAULO
1987

535.356
C559e
M
ex 2

FICHA CATALOGRÁFICA
Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Chubaci, José Fernando Diniz
Emissões exoeletrônicas termicamente estimuladas e termoluminescência do MgO. São Paulo, 1987.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo. Instituto de Física. Departamento de Física Nuclear.
Área de Concentração: Física Nuclear
Orientador: Prof. Dr. Shigueo Watanabe

Unitermos: 1.TSEE; 2.TL; 3.MgO; 4.Implante iônico; 5.U.V.

USP/IF/SBI - 45/87

ao meu pai

à minha mãe

aos meus irmãos

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, dirijo agradecimentos especiais ao Professor Shigueo Watanabe , pela paciência e atenção com que me orientou durante a elaboração dos trabalhos.

Devo agradecimentos especiais ao Professor Masaharu Kawanishi, da Universidade de Osaka, por ter-me aberto as portas do seu laboratório para a realização deste trabalho e pelo carinho que me dedicou durante o período de minha visita. Lamento o seu passamento ocorrido em agosto de 1986, em Londres, por ocasião da VIII Conferência Internacional de Dosimetria do Estado Sólido.

Meus agradecimentos se estendem:

ao Ministério da Educação, Ciência e Cultura (MONBUSHO) do Japão, pela concessão da bolsa de estudo, permitindo a realização deste trabalho;

à FAPESP, pela bolsa de estudo para os últimos três meses de estágio no Japão;

ao Professor T. Yamamoto, ao T. Kakiage, ao S. Nakasaku, K. Oda e colegas do laboratório do Professor Kawanishi, pela constante ajuda na parte experimental e incentivo na realização do projeto, assim como ao Professor J. Kawamoto, pelo implante iônico;

aos Professores Emico Okuno, Ana Regina Blak, Masao Matsuoka, Marília T. da Cruz, pelo incentivo e importantes discussões durante o desenvolvimento do projeto;

a todos os colegas do Laboratório de Dosimetria do IFUSP pelos incentivos e o "alto astral" do nosso ambiente de trabalho;

à Rita e à Cláudia, da Secretaria de pós-graduação do IFUSP, pela diligência com que sempre me atenderam;

ao desenhista Carlos Roberto Marques, pela presteza e capricho na elaboração dos desenhos;

à Mara Rubia Ayako Arakaki, pela atenção na revisão e esmero na datilografia e montagem do original; assim como ao Valfrido e à Beth pela reprodução das micrografias e composição da página de rosto;

a Nancy, Ito e demais colegas pela acolhida, apoio moral e conforto dedicado por ocasião do meu estágio no Japão, o que sem dúvida favoreceu enormemente o bom andamento dos trabalhos; e

aos meus familiares, amigos e companheiros, pelo incentivo e apoio que sempre me dedicaram durante o desenvolver dos trabalhos.

RESUMO

Neste trabalho foram realizados estudos de: i) emissão exoeletrônica termicamente estimulada (TSEE) de monocristais de MgO puro e com implantação iônica, submetidos a tratamento térmico com resfriamento lento ou rápido e adsorção de água; ii) efeito da luz ultravioleta na TSEE; iii) emissão termoluminescente (TL); iv) cristalização de ligas amorfas de FeCoB.

Para os estudos da TSEE, foram adquiridos, da TATEHO Co., Ltd., Japão, dois lotes de um mesmo bloco de monocristal, nominalmente puro, de MgO. Como é sabido, quando se extraem duas secções transversais (em relação à direção de crescimento) diferentes, estas contêm as mesmas impurezas com concentrações diferentes.

Essas amostras foram submetidas a um tratamento térmico de 1000°C seguido de um resfriamento lento (annealing); elas foram então, irradiadas com raios X de 25 kV e 5 mA por 15 minutos. As curvas de TSEE das duas amostras apresentaram picos proeminentes na região de 150°C e 430°C. É interessante notar que os picos de um lote aparecem deslocados em relação ao outro, no mesmo sentido, de 30°C a 50°C. Semelhante deslocamento foi observado nas bandas de absorção ótica das duas amostras.

O resfriamento rápido após o tratamento térmico (quenching) provocou um aumento na sensibilização TSEE das amostras. A adsorção de água, mergulhando o cristal na água destilada, por outro lado, causou uma inversão na razão das alturas dos dois picos principais, indicando o efeito da presença de H_2O na superfície do cristal.

A implantação de íons H^+, He^+ e Al^+ produz, como é esperado, uma alteração na resposta TSEE, que depende da natureza do íon implantado, da energia e dose (número de íons/cm^2) do implante. A estrutura da curva de emissão torna-se mais complexa quanto mais pesado for o íon. O primeiro pico e os picos intermediários praticamente desaparecem, o que

pode ser atribuido à recombinação de centros 'armadilhados' a níveis de energia mais baixos devido à excitação térmica produzida durante o próprio implante iônico, ocorrendo também um aumento da temperatura dos picos de emissão. A resposta TSEE apresentou um aumento relativo em relação às amostras não implantadas e para o H^+ obteve-se como condição ótima de implante 10^{13} H^+/cm^2 a 200 kV.

A influência da luz ultravioleta na TSEE das amostras puras pode ser assim descrita: o primeiro pico cresceu um pouco, enquanto o último diminuiu; os picos intermediários ficaram melhor definidos.

A curva de emissão termoluminescente apresentou um pico proeminente em torno de 130°C e outro menor em 250°C. O fato de o primeiro pico TL ter aparecido em 130°C é uma indicação de que sua origem pode ser coincidente com a do primeiro pico na curva de emissão TSEE.

No estudo de ligas amorfas, obtiveram-se curvas de emissão TSEE da cristalização de uma liga de FeCoB, para a qual o início da cristalização ocorreu em torno de 280°C, com picos a 305°C e 350°C, além de um pico muito alto e pontiagudo a 480°C, que pode indicar uma provável ruptura da estrutura cristalina recém-formada devido à forma do pico de emissão e também indicada pelas imagens de microscopia eletrônica por varredura.

Estes resultados indicam que, tanto do ponto de vista de TSEE como de TL, o MgO pode ser utilizado como dosímetro de radiações.

ABSTRACT

In this work following investigations were carried out: i) thermally stimulated exoelectron emission (TSEE) of pure and ion implanted MgO single crystal, submitted to thermal annealing, quenching or water adsorption; ii) the UV light effects on TSEE; iii) thermoluminescence (TL); iv) the effect of the crystallization of amorphous alloy of FeCoB on TSEE.

Two transversal sections from the same batch for a single crystal of nominally pure MgO was purchased from TATEHO Co., Ltd., Japan. It is well known that such transversal sections have different concentrations of the same impurities.

All samples were submitted to a standard thermal treatment at 1000°C followed by annealing; then, they were exposed to X ray of 25 kV and 5 mA during 15 minutes. TSEE glow curves for both samples shows prominent glow peak around 150°C and 430°C. It is interesting to note that the glow peaks temperature for samples from different sections appear shifted 30°C to 50°C both in the same direction. A variation of the optical absorption bands was also observed.

The quenching following the standard thermal treatment increases the TSEE sensitivity to X ray of the samples. The water adsorption by dipping the crystal into distilled water, on the other hand, shows an inversion of the ratio of the two main glow peak heights.

The effect of the implantation of H^+, He^+ and Al^+ on the TSEE response depends, of course, on the nature of the ion and also on the energy and dose (ions/cm^2) of the implantation. The glow curve becomes structurally more complex as the mass of the ion increases. Peaks with temperature below 300°C practically disappear. This may be attributed to the recombination of trapped centers at lower energy levels due to the thermal excitation by the heat from the ion implantation. The glow peaks shift to higher temperature sites. The TSEE response increases compared

with that for non-implanted samples and the best result of sensitization for the H^+ implantation is observed for 10^{13} H^+/cm^2 at 200 kV.

The TSEE response from pure samples excited by UV light shows that the first glow peak increases, while the last peak reduces; other peaks became more distinct.

The thermoluminescence glow curve shows a large glow peak around 130°C and another one smaller, around 250°C. The first TL peak that appears around 130°C, may indicate that its origin could be the same as that of the first TSEE glow peak.

In the amorphous alloy study, it was recorded the TSEE glow curve of the crystallization of FeCoB, which starts at about 280°C. Glow peaks at 305°C and 350°C, and a very high and sharp pointed peak at 480°C are observed. This may indicate that the just crystallized structure probably was broken apart with increasing temperature giving rise to the last sharp peak. The scanning electron microscopy (SEM) images also indicates the same effect.

These results suggest that MgO may be used as radiation dosimeter using either TSEE or TL.

INDICE

I. Introdução 1

1. Notas Históricas 1
2. Aplicações 5
3. Descrição do fenômeno 8
4. Modelos teóricos 11
5. Motivações e objetivos do presente trabalho 17

II. Materiais e Métodos Experimentais 19

1. Materiais 19
2. Métodos experimentais 21
   a. Tratamentos térmicos 21
   b. Irradiações 23
   c. Medidas de TSEE e TL 25
   d. Implante iônico 30
   e. Medidas de absorção ótica 31
   f. Controle do processo experimental 32

III. Resultados e Discussões 34

1. Curva de emissão TSEE de monocristal de MgO puro 34
2. O efeito do tratamento térmico com resfriamento rápido na sensibilidade da resposta TSEE do MgO 40
3. O efeito da adsorção de água na resposta TSEE do MgO 43
4. O efeito do implante iônico na resposta TSEE 45
   a. A resposta TSEE ao implante de íons H^+ 45
   b. Implante He^+ e Al^+ 55
5. O efeito da luz ultravioleta (UV) na resposta TSEE 62
6. A resposta termoluminescente (TL) de MgO 64
7. A cristalização de ligas amorfas 66

- Conclusões 73
- Sugestões para Futuros Trabalhos 76
- Referências Bibliográficas 77

I. INTRODUÇÃO

I.1. Notas históricas

O fenômeno das emissões exoeletrônicas (EE) tem sido observado desde há muito tempo. Na realidade, para os pesquisadores que foram os primeiros a notarem o fenômeno, este não passava de "uma radioatividade em decaimento de materiais que foram colocados próximos a uma fonte de ^{226}Ra", como observou Curie[1] em 1899.

Russel (1897)[2] e Villard (1900)[3] observaram o enegrecimento de placas fotográficas em contacto com folhas de zinco ou bismuto, tratadas mecânicamente ou expostas a raios X.

O primeiro trabalho apresentado onde se tratava especificamente deste tipo especial de emissão eletrônica, foi apresentado em 1902 por McLennan[4] (um estudante de J.J. Thomson). Sulfatos e alguns cloretos foram excitados por descarga de um tubo de raios catódicos e os elétrons emitidos foram registrados com um eletrômetro folhado a ouro. Pela primeira vez foram estudadas curvas de emissão e detectadas correlações entre emissões exoeletrônicas termicamente estimuladas e termoluminescência.

No período seguinte poucos trabalhos foram apresentados, tratando de EE de metais submetidos a tratamentos mecânicos e bombardeio de elétrons. Até o fim da década de 40, alguns dados experimentais foram acumulados, mas ainda não existia nenhum estudo sistemático de EE.

Kramer foi o primeiro a estudar o fenômeno de uma forma mais abrangente; em 1949[5] e 1950[6] ele publicou um extenso estudo sobre o assunto. Seus estudos incentivaram outras investigações e o fenômeno passou a ser chamado de "Efeito Kramer".

Em Innsbruck, na Áustria, em 1956, foi realizado o Primeiro Simpósio Internacional sobre Exoelétrons. Foram discutidos conceitos fundamentais de EE, reconhecendo-se o efeito como dependente da estrutura dos materiais. Foi sugerido, no Simpósio, a nomenclatura "Efeito Kramer" para todos os fenômenos de exoemissões, nome esse que caiu em desuso algum tempo depois. O termo exoemissão deve sua origem à crença de que se tratava de um processo exotérmico[7]. No mesmo Simpósio foram apresentadas as primeiras medidas de EE no vácuo.

Ainda neste Simpósio, Kramer sugeriu a seguinte definição para o fenômeno[8]: "Exoelétrons são elétrons emitidos de sólidos durante transições de estados de energia mais alta para mais baixa".

No IV Simpósio Internacional em Ahrenshoop, Braunlich [9] apresentou uma formulação mais elegante, que abrange a grande maioria dos fenômenos exoeletrônicos, definindo "emissões exoeletrônicas como a relaxação não estacionária de reagentes que foram removidos de seu equilíbrio termodinâmico por uma perturbação externa".

Em 1970, Scharmann [10] no III Simpósio Internacional sobre Exoelétrons em Braunschweig (Alemanha) apresentou uma síntese de como era colocado o efeito até aquele momento: o tratamento mecânico de superfícies de sólidos ou a exposição a radiação de alta energia, como gama, X, alfa ou beta causam uma emissão de elétrons lentos (alguns eV) para fora de sua superfície. O efeito era chamado de Emissão Exoeletrônica (EEE) ou ainda pós-emissão de elétrons. Também foi conhecido por "emissão fria" em analogia com a luminescência e de "Efeito Kramer" como já foi apresentado.

O aquecimento da amostra após o decaimento pode estimular uma emissão adicional. EE termicamente estimuladas podem ser observadas isotermicamente ou não-isotermicamente (com programas de aquecimento lineares, fracionados, hiperbólicos, etc.). No caso não-isotérmico é chamado de emissões exoeletrônicas termicamente estimuladas (TSEE) (***Fig. 1***). As curvas de emissão ou espectro de emissão TSEE é a principal característica para cada material investigado. Representam a resposta TSEE em função da temperatura ou tempo, a sua forma depende da taxa de

aquecimento e são constituídas, geralmente, por vários picos de temperaturas e alturas diferentes. As temperaturas dos picos indicam as profundidades das armadilhas dos elétrons e as alturas dos picos representam as suas populações relativas.

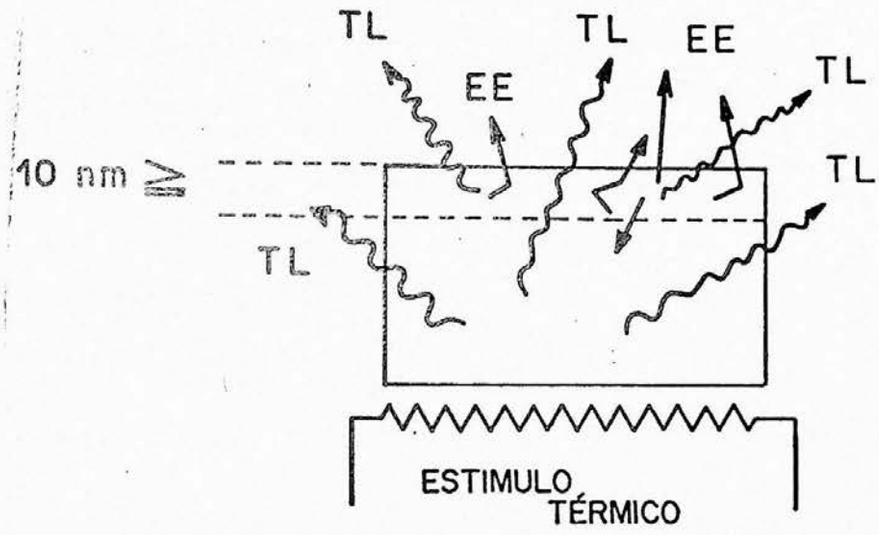

Fig. 1 - Estimulação de TL e TSEE.

Em muitas substâncias após uma excitação pode ocorrer fotoemissão estimulada por luz visível ou infra-vermelha. Este fenômeno é conhecido como efeito fotoelétrico induzido ou emissões exoeletrônicas oticamente estimuladas (OSEE) em contraste ao efeito fotoelétrico normal que somente pode ser observado com luz de comprimento de onda suficientemente curta.

O II Simpósio Internacional teve lugar em Liblice (URSS)

em 1967 e, desde então, realizaram-se conferências quase sempre de 3 em 3 anos: 1970 em Braunschweig (FRG), 1973 em Liblice novamente, 1976 em Zvikov (URSS), 1979 em Ahrenshoop, 1983 em Strasbourg (França) e em 1985 em Osaka (Japão). Planeja-se o próximo para outubro de 1988 em Varsóvia, na Polônia.

A emissão exoeletrônica pode ser causada por uma das seguintes ações:

i) radiações ionizantes;

ii) mecânica;

iii) química;

iv) adsorção em superfícies limpas;

v) campo elétrico intenso.

As diferentes possibilidades de excitação de exoelétrons abriram um grande campo de pesquisas fundamentais e potencialidade de aplicações. As emissões exoeletrônicas abrangem tantos processos diferentes que é praticamente impossível se descrever todos através de um modelo universal. As descrições teoricamente corretas e inequívocas dos mecanismos de emissão são, ainda hoje, uma raridade[11].

I.2. Aplicações

Desde os trabalhos iniciais de Kramer já se sabia que

EE é um método muito sensível para a detecção de radiações ionizantes. Durante os anos 70, os estudos realizados por Becker[12] e Gammage[13] indicavam a possibilidade de TSEE se tornar um método rotineiro em dosimetria usando-se BeO cerâmico. Eles realizaram inúmeros experimentos demonstrando a viabilidade do método com tais dosímetros para dosimetria pessoal, detecção de partículas alfa e beta, monitoramento de radônio e trítio e dosimetria ambiental. Embora a TSEE como técnica de dosimetria da radiação seja bastante útil, até o momento não conseguiu superar a dosimetria TL e dificilmente irá fazê-lo. Contudo, a EE é uma técnica importante para o estudo das propriedades superficiais de muitos sólidos.

Como a TSEE é um efeito predominantemente de superfície, enquanto que a TL é de volume, uma leitura simultânea dos dois fenômenos pode, até certo ponto, distinguir se a radiação incidente foi de natureza eletromagnética ou de partículas.

A TSEE, por outro lado, detecta somente elétrons, pois, os buracos não são liberados pelo sólido. Como os buracos podem contribuir para a indução da termoluminescência, a medida simultânea da TSEE e TL pode indicar se no processo houve liberação de elétrons ou buracos.

Infelizmente descobriu-se que a resposta destes dosímetros era extremamente afetada por influência de adsorção, especialmente pela umidade, causando um desânimo geral nos pesquisadores que passaram a duvidar

da possibilidade de resolverem estes problemas a contento. Recentemente, têm sido desenvolvidos dosímetros de filmes-finos de BeO depositados sobre um substrato de grafite que são significativamente menos afetados pela umidade[14] trazendo novo otimismo na área. Não se espera que estes dosímetros venham a substituir outros métodos já bem estabelecidos como a dosimetria termoluminescente (TLD) num futuro próximo, mas existe grande chance de serem usados em dosimetria de raios beta, com grande superioridade em relação à TLD, tendo em vista sua sensibilidade a elétrons de baixa energia e sua resposta ser quase igual, tanto a elétrons quanto a fótons.

Emissões exoeletrônicas podem vir a ser um método importante para a investigação de processos de fraturas e danos por fadiga de materiais. Para este objetivo, uma ferramenta excelente é o "microscópio exoeletrônico", que foi desenvolvido por vários autores[15 e 16]. Outras aplicações promissoras de EE em metalurgia são: a detecção de mudanças de fase de primeira e segunda ordem[17], polimento e desgaste de materiais metálicos e outros processos mecânicos[18].

Em investigações geológicas, informações sobre atividade de terremotos, a tensão de minerais presentes e suas composições e a história térmica podem ser deduzidas por emissões exoeletrônicas[19].

Em medicina usou-se TSEE para um estudo bioquímico de SiO_2 tóxico, indicando que a silicose pode ser causada por uma reação de transferência de elétrons entre partículas de sujeira de SiO_2 tóxico e membranas celulares do pulmão[20].

As aplicações de EE ainda não se tornaram de grande uso, mas têm sido dirigidos esforços para aplicações de EE em fotografia[21], determinação de danos induzidos por radiação e perfis de implantes iônicos[22], informações sobre defeitos na superfície de sólidos e estudos de catálise heterogênea em química. Várias outras aplicações estão em desenvolvimento, requerendo mais trabalho fundamental na parte experimental e teórico da física relacionada com os fenômenos de emissões exoeletrônicas.

I.3. Descrição do fenômeno

O fenômeno da exoemissão é muito complexo, pertencendo ao grupo de fenômenos de emissão, os quais ocorrem durante relaxação de perturbações p_i^* de equilíbrio termodinâmico no volume ou na superfície de um sólido, de acordo com[7]

$$\frac{\partial p_i^*}{\partial t} = -\frac{p_i^*}{\tau_{i_{relax}}}$$

O processo de emissão é correlacionado causal e

temporalmente com o processo de relaxação, sendo

i) não-estacionário;

ii) presente somente depois da geração de uma perturbação p_i^*;

iii) governado pela relaxação de p_i^*.

O processo de emissão pode ocorrer espontaneamente, mesmo durante a perturbação, ou poderá requerer estímulo externo na forma de aumento de temperatura (TSEE) ou fótons óticos (OSEE) para se reduzir o tempo de relaxação $\tau_{i_{relax}}$ a um valor que torne factível experimentalmente o monitoramento do processo de relaxação.

A natureza microscópica, física e química, tem muitas facetas e sua identificação experimental, em muitos casos, é difícil devido a superposição de dois ou mais p_i^*.

As perturbações podem ser produzidas por deformação mecânica, adsorção de partículas gasosas, irradiação com radiação eletromagnética (UV, X, gama), e com radiação corpuscular (alfa, beta, neutrons, H), etc.

Devido a esta multiplicidade de facetas da natureza da emissão exoeletrônica, não existe uma teoria microscópica geral válida para todas elas. O único aspecto teórico comum é o termodinâmico, embora não haja, ainda, nenhum tratamento detalhado.

Alguns fenômenos EE podem servir de base para métodos experimentais para caracterizar os efeitos de volume ou de superfície dos sólidos, especialmente dos isolantes. O que o fenômeno de emissão exoeletrônica fez até agora foi intensificar as técnicas analíticas modernas de superfícies tais como a espectroscopia Auger, análise de gás residual, ESCA, etc. Por outro lado, uma combinação destas técnicas com as experiências de EE parece ser o melhor caminho para obter dados necessários para desvendar mecanismos de EE.

Apesar disto, como já foi mencionado, a EE foi aplicada em dosimetria das radiações e em métodos novos para obtenção de imagem de superfície.

A relaxação das perturbações freqüentemente ocorre com a superação de uma barreira de Energia E_r. Sua dependência com a temperatura é descrita por[7]

$$\frac{1}{\tau_r} = \frac{1}{\tau_{r_o}} e^{-E_r/kT}$$

onde k é a constante de Boltzman e T a temperatura absoluta. A densidade de corrente EE é dada por

$$j_e \sim \frac{\partial p^*(t)}{\partial t}$$

I.4. Modelos teóricos

O processo de emissões exoeletrônicas é considerado como sendo muito mais complicado se comparado com termoluminescência, pois as emissões exoeletrônicas não dependem somente das características físicas e químicas do volume, mas também das características da superfície dos materiais[23].

As primeiras tentativas para interpretar o fenômeno de TSEE foram baseadas nas correlações entre TL e TSEE. A existência de grande similaridade entre as curvas de emissão TSEE e TL permite que seja possível usar os mesmos argumentos para analisar as propriedades das mesmas através de modelos de TL, como o de Randall and Wilkins[24].

A grande similaridade que existe entre TL e TSEE, em muitos casos, pode ser observada nos resultados apresentados por Holzapfel[25] (*Fig. 2*) para $BaSO_4$ e $SrSO_4$ dopados por Eu e excitados por raios X. A posição e a forma do pico já são dados significativos desta correlação, mais a concordância das energias de ativação e fatores de freqüência são fortes indicadores de origem idêntica para elétrons emitidos e recombinados. Nanto[26] (*Fig. 3*) apresentou medidas simultâneas de TL e TSEE de MgO e MgO:Cr onde se observa uma grande semelhança na forma do pico estudado e uma correlação razoável nas suas temperaturas, indicando, também, que cada

processo tem a mesma origem. Existem, porém, exemplares onde não é observada a correlação acima citada. Pode-se mencionar o caso do $BaSO_4$ "puro" que apresenta TSEE, mas TL praticamente zero.

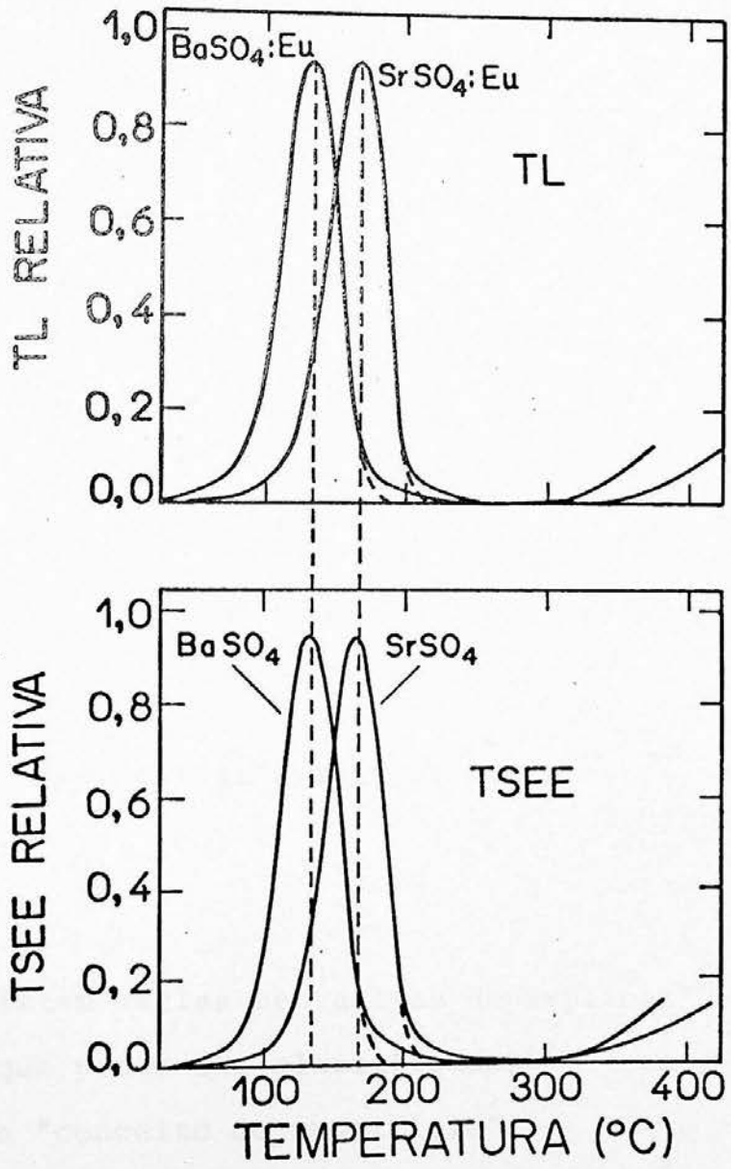

Fig. 2 - TL e TSEE de $BaSO_4$ e $SrSO_4$ [25].

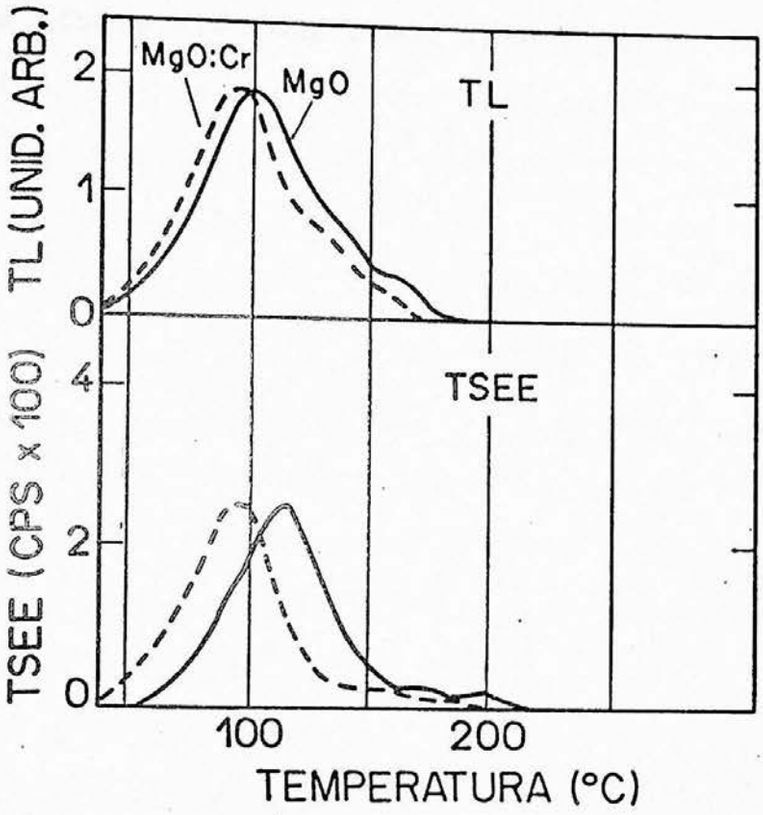

Fig. 3 - TL e TSEE de MgO e MgO:Cr[26].

Existem várias tentativas de explicar as exoemissões de sólidos que podem ser classificados[7] em "conceito de volume" e "conceito de superfície".

Os modelos baseados em fenômenos físicos que ocorrem tando na superfície como no volume fazem parte do "conceito de volume", como o processo chamado "teoria de cauda de

Maxwell", em que as reações cinéticas são descritas por uma estrutura de um modelo de bandas de energia simplificado (*Fig. 4*). Após a absorção de energia de ativação E suficiente, o sistema libera elétrons 'armadilhados' para a banda de condução onde rapidamente se termalizam, assumindo uma distribuição Maxwelliana de energia; estes elétrons termicamente liberados podem se 'rearmadilhar', se recombinar com ou sem emissão de radiação ou escapar do sólido dando origem à exoemissão. A emissão será possível se a afinidade eletrônica χ (ou função trabalho) for suficientemente baixa e existirem disponibilidade de elétrons com energia cinética maior que χ. Outro mecanismo neste conceito, que foi inicialmente proposto por Tolpygo and Sheinkman[27] é chamado "efeito tipo Auger", onde a emissão de elétrons se dá via transição de Auger. De acordo com estes autores, a energia liberada pela recombinação elétron-buraco é transferida para outro elétron 'armadilhado'. Se a condição $E_g >> \chi$, onde E_g é a largura da banda proibida for satisfeita, a emissão poderá acontecer de uma região próxima à superfície (*Fig. 5*).

Segundo Bohun[28] uma combinação do efeito tipo Auger e teoria de cauda de Maxwell não pode ser excluida, significando que a recombinação elétron-buraco conduziria ao aumento de elétrons livres na banda de condução e os exoelétrons sairiam da superfície pelo processo de cauda Maxwelliana, como no caso de TSEE acima da temperatura ambiente.

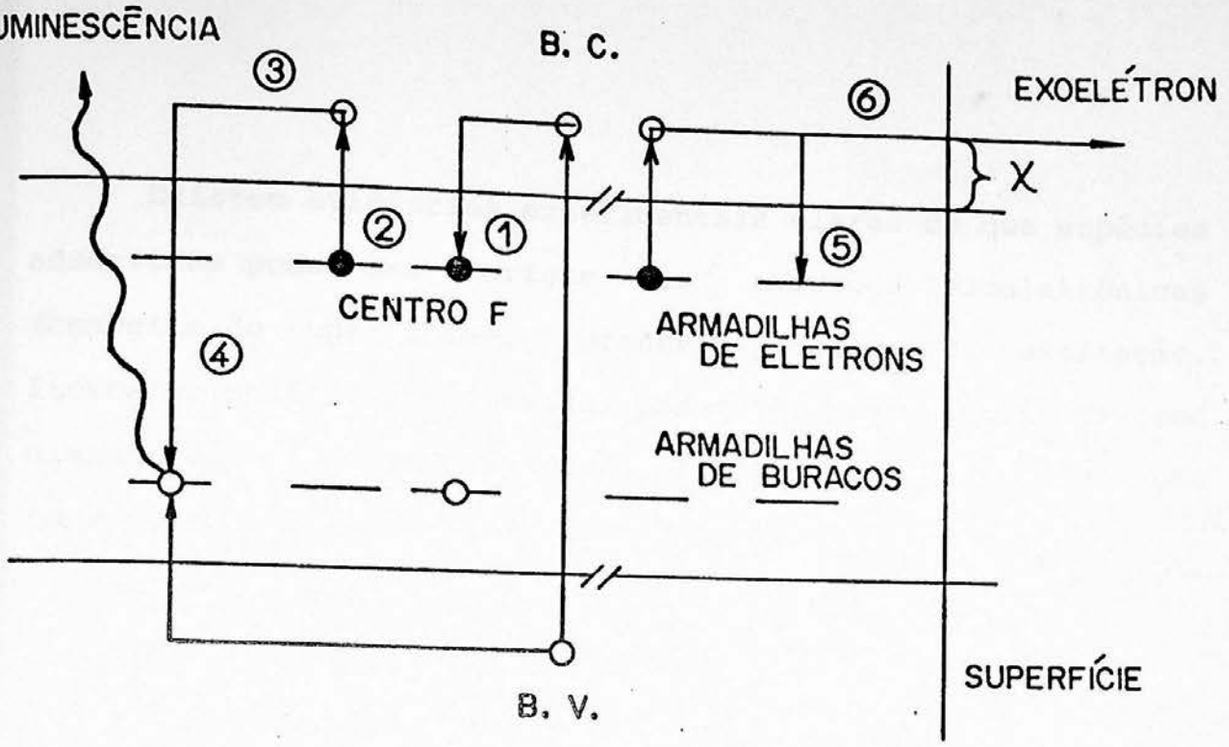

Fig. 4 - Mecanismos de emissão TL e TSEE pelo modelo de bandas.

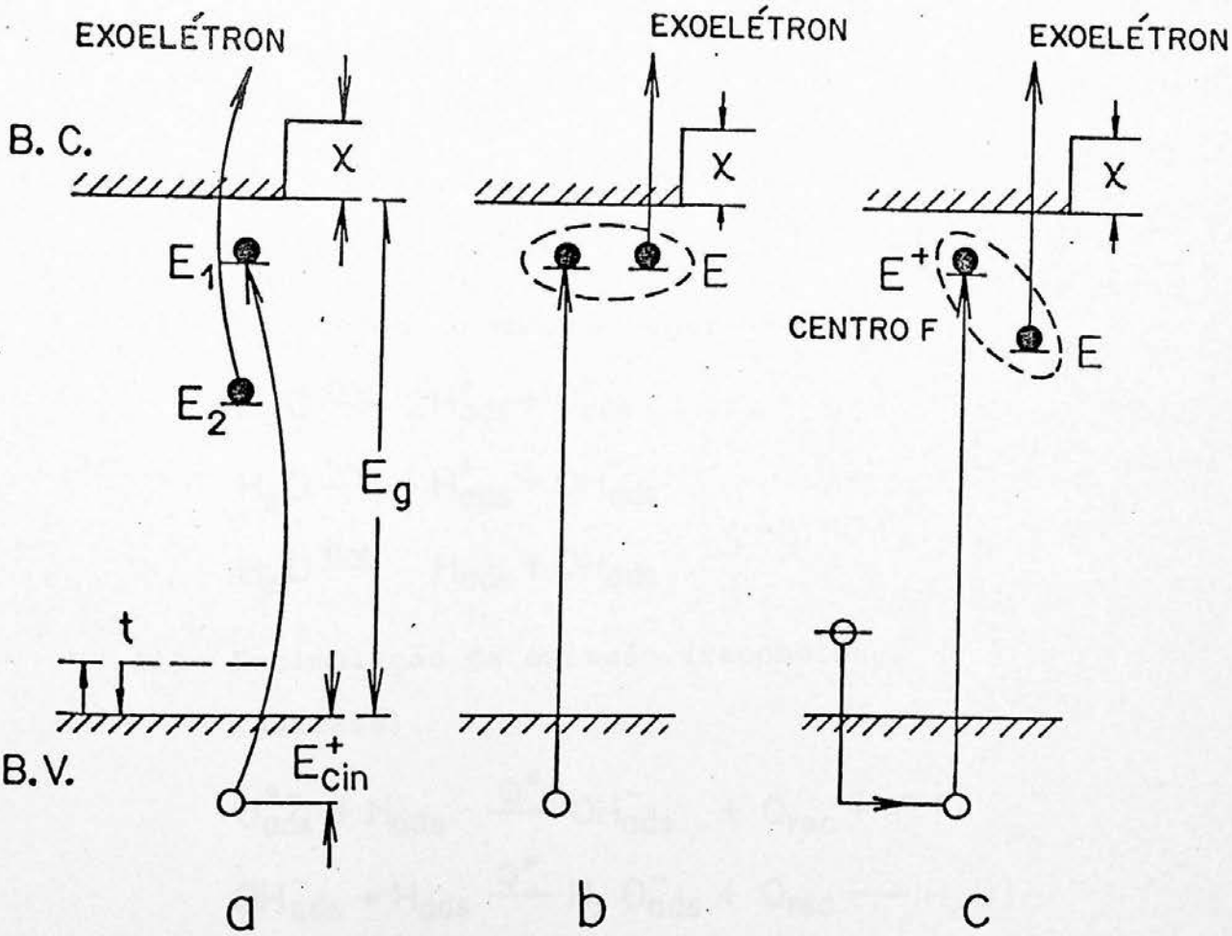

Fig. 5 - EE pelo efeito tipo Auger.

Existem evidências experimentais claras de que espécies adsorvidas podem ser a origem das emissões exoeletrônicas (conceito de superfície). Durante o processo de excitação, átomos ou moléculas adsorvidas podem ser tanto ionizados como dissociados e, subseqüentemente, ionizados. A estimulação converte o sistema de volta ao estado fundamental.

Krylova[29] desenvolveu o modelo físico-químico, onde a excitação de EE é obtida por mudanças físico-químicas induzidas por irradiação ou deformação mecânica e o processo de estimulação se dá por aquecimento com conversão de fase em compostos adsorvidos, formação de camada adsorvida móvel, recombinação termicamente estimulada de íons e radicais, emissão de elétrons, íons e "neutros". Um exemplo de mudanças físico-químicas de água adsorvida induzida por raios X, pelo conceito apresentado, seria:

i) Excitação de emissão (geração de íons e radicais).

$$H_2O \xrightarrow{h\nu} 2H^+_{ads} + O^{2-}_{ads}$$

$$H_2O \xrightarrow{h\nu} H^+_{ads} + OH^-_{ads}$$

$$H_2O \xrightarrow{h\nu} H_{ads} + OH_{ads}$$

ii) Estimulação da emissão (recombinação de íons e radicais).

$$O^{2-}_{ads} + H_{ads} \xrightarrow{Q^*} OH^-_{ads} + Q_{rec} + e^- \uparrow$$

$$OH^-_{ads} + H_{ads} \xrightarrow{Q^*} H_2O^-_{ads} + Q_{rec} \longrightarrow H_2O \uparrow$$

$$OH_{ads} + H_{ads} \xrightarrow{Q^*} H_2O_{ads} + Q_{rec} \longrightarrow H_2O \uparrow$$

onde Q* representa a quantidade de energia térmica fornecida durante o aquecimento e Q_{rec} a quantidade necessária para o processo de emissão.

I.5. Motivações e objetivos do presente trabalho

As emissões exoeletrônicas têm atraido cada vez mais a atenção de pesquisadores em uma grande gama de aplicações. A similaridade de TSEE com TL e outros fenômenos de relaxação contribui para a ampliação do horizonte de investigações que já vinham sendo realizadas em TL, estabelecendo relações com estes outros fenômenos.

O estudo de EE de óxidos tem recebido grande atenção pela possibilidade de aplicações em dosimetria das radiações, na investigação de fadiga em superfície de materiais oxidados, na catálise heterogênea e na determinação de perfis de implante. A disponibilidade de amostras de monocristais de MgO bem caracterizados[30], inúmeras pesquisas feitas sobre defeitos neste material[31] e a existência de artigos de revisão com informações abrangentes publicados recentemente[32] motivaram a escolha de MgO como material mais indicado para o presente trabalho.

O implante iônico, um processo físico em que um elemento estranho pode ser injetado em um alvo sólido, com profundidades e número de

íons desejados e, defeitos e estados eletrônicos excitados são produzidos ao longo do caminho dos íons, tem sido aplicado para o melhoramento de propriedades físicas e químicas de superfícies sólidas de metais, semicondutores e cerâmicas e, também, para a investigação de fenômenos de relaxação [30,33-36] como emissões exoeletrônicas, termoluminescência e condutividade termicamente estimulada.

Apesar de já haver alguns trabalhos sobre implante de H^+, He^+, Al^+ em MgO, o estudo das respostas TSEE para energias de 100 kV, 200 kV, até 1500 kV e diferentes doses ainda não havia sido feito. Por isso foi incluido, neste trabalho, este tipo de estudo.

Não há na literatura uma investigação sistemática da caracterização da curva de emissão TSEE, quando monocristais de MgO puro são submetidos aos tratamentos térmicos com resfriamentos rápidos ou lentos, a adsorção de água e a irradiação com raios X ou íons, motivo pelo qual estes estudos foram também incluidos no presente trabalho.

Para verificar que relação existe entre a TSEE, a TL e a absorção ótica em MgO, as mesmas amostras foram usadas para o fim acima.

Outro interesse deste trabalho estava na verificação de como a cristalização afeta a TSEE de uma amostra de uma liga de FeCoB inicialmente amorfa.

II. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

II.1. Materiais

Neste trabalho usaram-se principalmente monocristais de MgO nominalmente puro, adquiridos, já clivados, da TATEHO Co. do Japão. Alguns experimentos foram realizados com amostras de ligas amorfas fornecidas para teste pela HITACHI Metals Co. Ltd., do Japão.

Foram adquiridos dois lotes de amostras de monocristais de MgO puro, clivados do mesmo bloco através dos planos (100) com as seguintes dimensões: (10 x 10 x 0,3 mm^3) e (10 x 10 x 0,5 mm^3).

O monocristal de MgO puro, com temperatura de fusão de 2800°C, foi crescido pelo método de arco-voltaico pela TATEHO Co. do Japão. Apresenta-se na *Tabela 1* a especificação das impurezas encontradas por análise com espectrógrafo de massa fornecida pelo próprio fabricante.

Elemento	Ca	Fe	Al	Na&K	Si&S	Cr	Mn&V	Sn	Cd	Cl
Concentração (ppm)	200	110	70	50	30	20	10	10	08	07

Tabela 1

Com os monocristais de MgO do primeiro lote, com as dimensões 10 x 10 x 0,3 mm^3, foram realizados os experimentos planejados de TSEE. Com os monocristais do segundo lote, de dimensões 10 x 10 x 0,5 mm^3, foram conduzidas as mesmas medidas de TSEE para a confirmação dos resultados obtidos com os materiais do primeiro lote, e também outros experimentos relacionados com o projeto inicial.

Imediatamente após a aquisição das amostras, estas foram identificadas, inscrevendo-se em uma das faces um código alfa-numérico com caneta de diamante. A face sobre a qual foi gravado o código passou a ser denominada de face oposta da amostra. Assim, os experimentos sempre foram realizados com a mesma face frontal dirigida às fontes de radiação e ao tubo elétron multiplicador (EMT - HAMAMATSU Photonics K. K. tipo R596). Cada amostra teve sua história registrada individualmente através dos experimentos.

Para um estudo suplementar de aplicação dos métodos de TSEE na caracterização e estudos de materiais, recebeu-se para testes, amostras de ligas amorfas divididas em quatro tipos diferentes por concentração de elementos que foram identificados por quatro lotes: lote 1 (CoFeMnSiBNb), lote 2 (CoFeMnSiBNb), lote 3 (FeNiSiB) e lote 4 (FeCoB).

As amostras eram em forma de fitas com aparência metálica, medindo 38 nm de espessura e 5 mm de largura. Para as medidas, as fitas foram cortadas em pedaços de 8 mm de

comprimento cada um, procedendo-se a leitura TSEE com a face mais brilhante voltada para o EMT. Nestes experimentos, as leituras TSEE foram realizadas sem qualquer tratamento térmico ou irradiação prévia, pois o objetivo destas medidas era procurar identificar a temperatura crítica de uma possível cristalização das ligas amorfas devido ao aumento da temperatura. Durante a leitura, a amostra foi mantida protegida em relação à luz para se evitar as emissões exoeletrônicas oticamente estimuladas.

II.2. Métodos experimentais

II.2.a. Tratamentos térmicos

Para os tratamentos térmicos das amostras de monocristais utilizou-se um forno tipo tubular de temperatura regulável até 1200°C.

As amostras eram colocadas no centro do forno, dentro de um tubo de quartzo de 25 mm de diâmetro interno que o atravessava (*Foto 1*). No interior deste tubo é possível manter atmosfera de gás que se deseja em fluxo contínuo, entrando por uma extremidade do tubo e saindo pela outra.

As temperaturas dos tratamentos térmicos foram controladas com um controlador de temperaturas de termopar Chromel-Alumel, colocado no centro do forno, com o termopar

fixado na superfície externa do tubo de quartzo.

Foto 1 - Forno para tratamento térmico com temperatura e atmosfera controlável.

Para se verificar a performance do controlador de temperatura do forno, realizaram-se regularmente monitorações com outro termopar do mesmo tipo, instalado junto a uma barquinha dentro do tubo de quartzo; o funciomanento do forno mostrou-se satisfatório.

O tratamento térmico padrão aplicado neste projeto, consistiu em recozer a amostra em 1000 ^{o}C durante 30 minutos, em atmosfera de N_2. Após alguns experimentos verificou-se

que este tratamento térmico era satisfatório, por isso, no presente trabalho ele foi adotado.

Na maioria dos experimentos realizou-se resfriamento lento das amostras até a temperatura ambiente, desligando-se o forno e mantendo-se o fluxo de N_2.

Em alguns experimentos estudou-se o efeito do resfriamento rápido na resposta TSEE. As amostras eram rapidamente retiradas do forno após o tratamento térmico e imediatamente colocadas em contato com uma placa de alumínio a temperatura ambiente, propiciando o rápido resfriamento até esta temperatura. Os resultados da têmpera ou recozimento seguido de resfriamento rápido serão vistos em outra secção.

Nos experimentos de implante iônico, as amostras sempre foram previamente submetidas a recozimento seguido de resfriamento lento.

II.2.b. Irradiações

Para o estudo das curvas de emissão TSEE dos monocristais as amostras foram expostas a raios X.

Foi utilizado um aparelho com alvo de tungstênio operado a 25 kV e 5 mA. No início dos experimentos usou-se uma exposição por 20 minutos, posteriormente alterada para

uma exposição de 15 minutos, pois esta se mostrou satisfatória. Neste último caso, a dose absorvida foi 700 Gy.

As exposições a raios X sempre foram realizadas a temperatura ambiente, ao ar livre da sala; as amostras sempre foram mantidas em caixa preta e manuseadas em condições de baixa luminosidade para se evitar branqueamento por luz.

Estes procedimentos foram aplicados a todas as amostras expostas a raios X e as leituras TSEE sempre foram realizadas imediatamente após as exposições.

Foi estudada também a resposta TSEE à luz UV. Neste experimento foi utilizada uma fonte de luz UV de Hg de baixa pressão, comprimento de onda de 253,7 nm. Após o tratamento térmico com resfriamento lento, as amostras foram expostas por 15 minutos à fonte UV e imediatamente se realizaram as leituras TSEE.

Para a análise do espectro de absorção ótica, após o tratamento térmico com resfriamento lento, algumas amostras de MgO puro foram expostas à uma dose de 10 kGy de raios gama em uma fonte de 20 kCi ($7,40 \times 10^{14}$ Bq.) de ^{60}Co do Hot-Lab do ISIR - Universidade de Osaka.

II.2.c. Medidas de TSEE e TL

As medidas de TSEE e TL foram realizadas em um sistema leitor múltiplo de alto vácuo, especialmente projetado para o Laboratório de Radiações do ISIR - Universidade de Osaka.

O sistema leitor (*Fig. 6* e *Foto 2*), é composto por um sistema de aquecimento (*Fig. 7*), um sistema detector e registrador (*Fig. 7* e *Foto 3*) e um sistema de alto vácuo.

O aquecimento da amostra é realizado com uma lâmpada de halogênio de 600 W inserida em uma pequena cúpula de aço cuja parte superior é o suporte da amostra. A fonte de alimentação da lâmpada de halogênio é controlada por um controlador linear de temperatura de termopar Chromel-Alumel acoplado sobre o suporte da amostra. Devido ao excelente desempenho do sistema de aquecimento foi possível registrar as curvas de emissão até 580°C. As medidas de TSEE e TL sempre foram realizadas a uma taxa de aquecimento de 1,6°C/seg e a curva registrada em registrador X-Y. O suporte da amostra era resfriado por injeção de ar comprimido dentro da cúpula de aço por um tubo externo.

As emissões exoeletrônicas são detectadas por um tubo elétron multiplicador (EMT), que fornece uma corrente que é amplificada e enviada a um analisador multicanal (MCA) (HITACHI model 505 ou CANBERRA séries 35-plus). Os dados foram

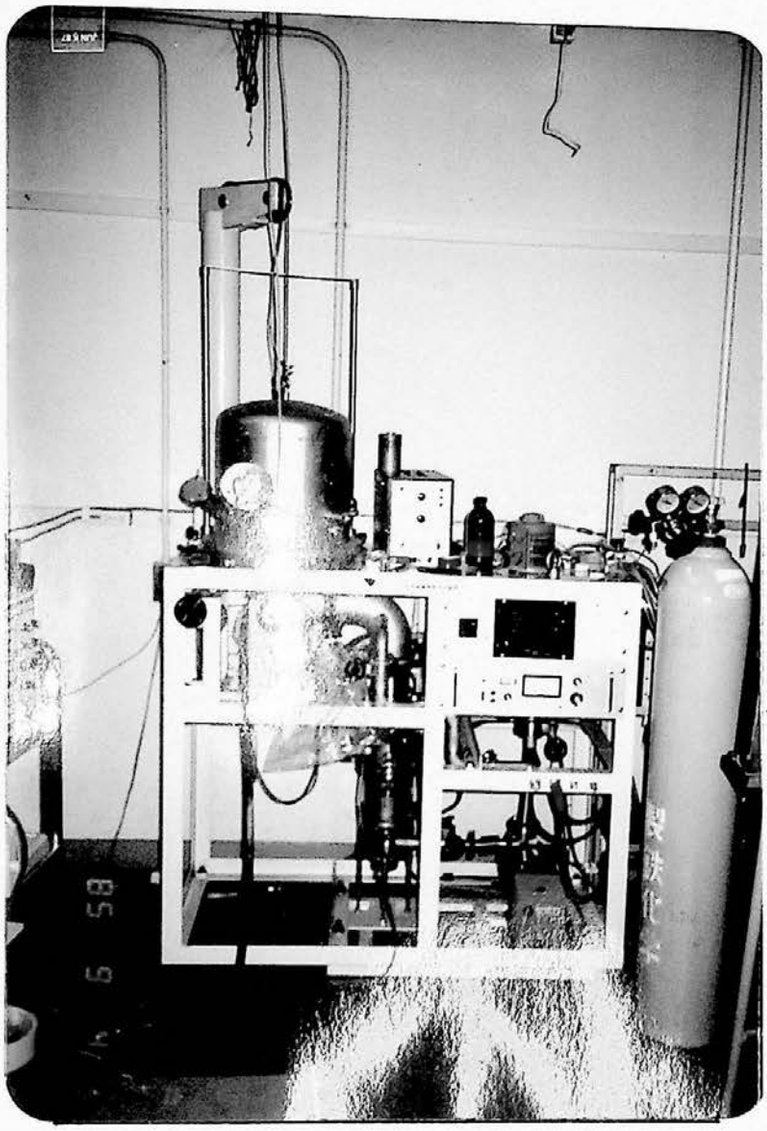

Foto 2 - Sistema leitor TSEE e TL.

armazenados no MCA a uma taxa de 1 ou 2 canais por segundo, sendo registrados em registradores X-Y, impressos em impressoras numéricas ou armazenados em discos de micro-computador. O EMT foi alimentado por uma fonte de alta tensão calibrável, cuja tensão foi variada entre 3000 e 3200 Volts. A calibração era realizada usando, no lugar das amostras, uma pequema fonte de raios beta de ^{63}Ni.

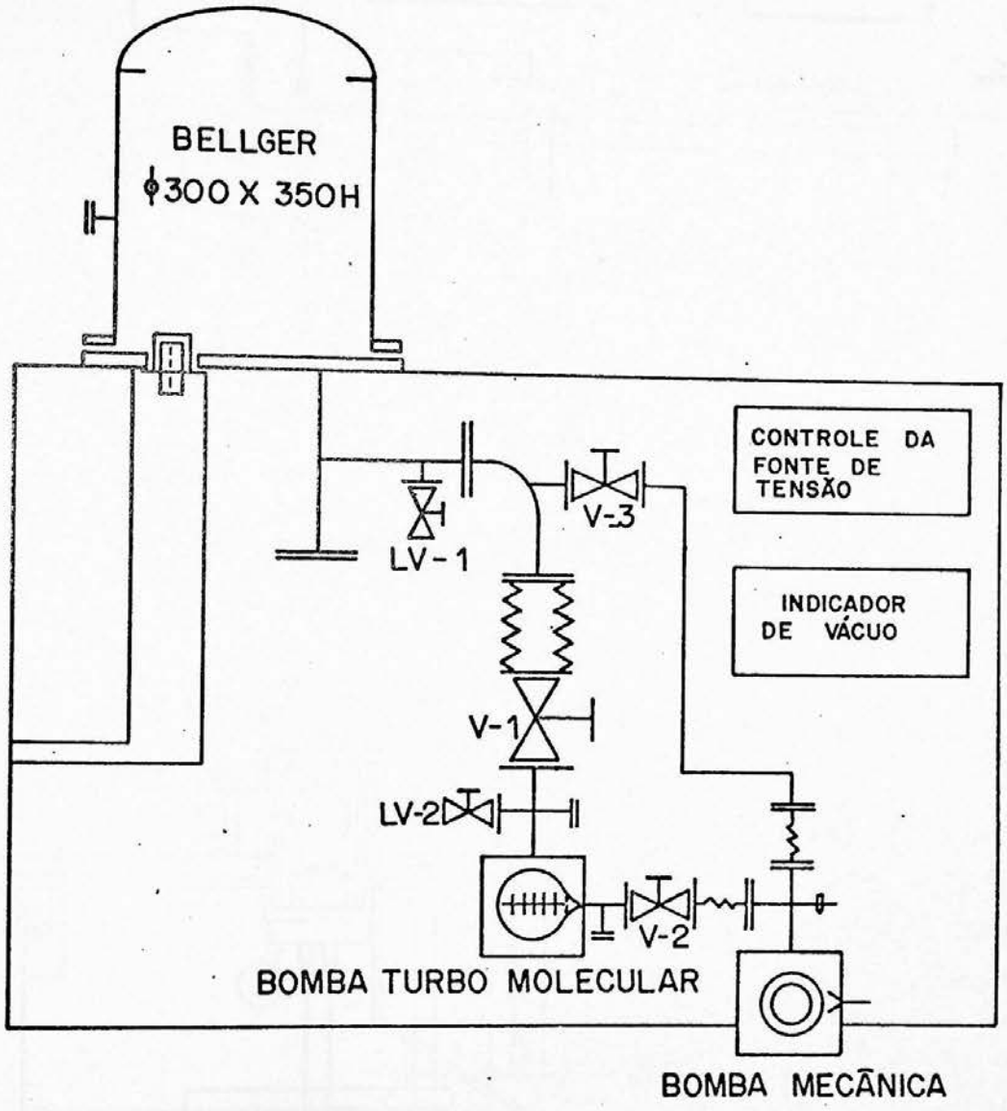

Fig. 6 - Esquema do sistema leitor TSEE e TL.

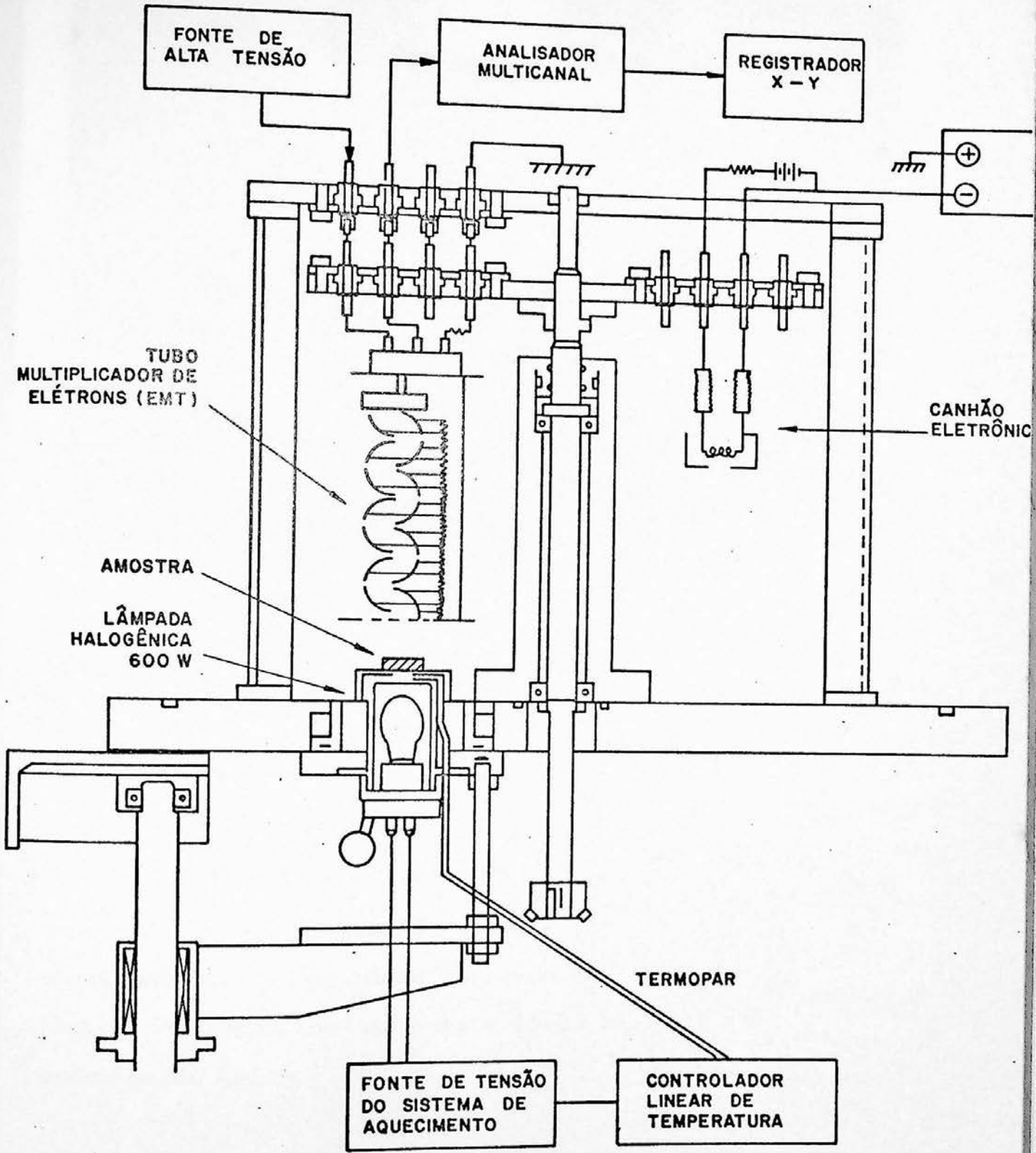

Fig. 7 - Esquema da cúpula do sistema leitor TSEE e TL.

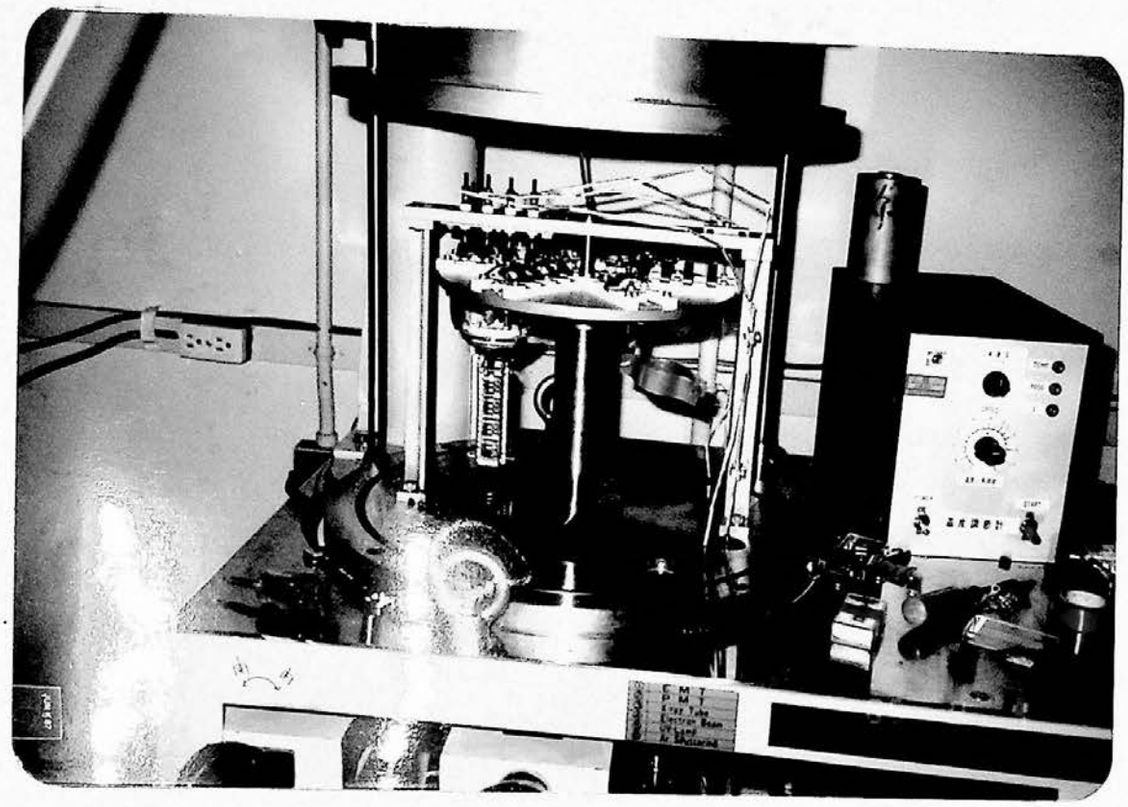

Foto 3 - Vista interna da cúpula do sistema leitor.

O suporte de amostras e o EMT ficam localizados dentro de uma grande cúpula de metal (Bellger), no interior da qual se manteve uma pressão inferior a 10^{-6} Torr durante os experimentos. O sistema de vácuo é constituido por uma bomba mecânica e uma bomba Turbo-Molecular com indicador iônico. Os experimentos sempre foram realizados sem qualquer presença de luz.

Este sistema leitor múltiplo permite a realização de experimentos correlatos como termoluminescência (TL) e emissões exoeletrônicas oticamente estimuladas (OSEE) através de pequenas adaptações. Para as medidas de termoluminescência

(TL) das amostras de monocristais de MgO puro substituiu-se o EMT por PMT - válvula fotomulplicadora HAMAMATSU Photonics K.K. tipo R292, que foi operada a 850 Volts e o sinal foi analisado pelo mesmo processo do de TSEE.

II.2.d. Implante iônico

Os implantes iônicos foram realizados em alto vácuo ($<10^{-6}$ Torr) e a temperatura do nitrogênio líquido (77 K), por um gerador do tipo Cockcroft-Walton (NISSHIN Eletric Co., Ltd., Japão) com voltagem máxima de 400 kV, no Laboratório Central de Pesquisa e Desenvolvimento da Toyota, Inc., na Província de Aichi, Japão. Para irradiações com energias de implante acima de 400 kV foi usado um gerador semelhante a este do Instituto de Pesquisas Industriais de Osaka.

Foram realizados vários estudos do efeito do implante de íons H^+ na resposta TSEE dos monocristais de MgO puro. A dose de implante variou de 10^{11} até 10^{14} H^+/cm^2 a uma energia de 200 kV. Realizaram-se também experimentos fixando-se a dose em 10^{13} H^+/cm^2 e variando-se a energia de implante de 70 a 500 kV.

Estes experimentos também foram realizados para os íons He^+ com dose de implante de 10^{12} e 10^{13} íons/cm^2 a uma energia de 200 kV e para os íons Al^+ repetiu-se o mesmo

procedimento que o usado para He^+. Para os íons He^+ foi aplicado também uma energia de 1500 kV com dose de implante variando de 10^{11} a 10^{13} He^+/cm^2.

As irradiações foram sempre realizadas em um par de amostras para cada condição diferente de implante iônico, como segurança frente à necessidade de possíveis averiguações ou repetições de medidas, caso ocorresse perda ou significativas alterações nas respostas TSEE. Antes dos implantes as amostras sempre foram submetidas ao tratamento térmico padrão com resfriamento lento. Após o implante, realizava-se a leitura TSEE para cada amostra e, a seguir, novo tratamento térmico com resfriamento lento era feito seguido de exposição a raios X e leitura TSEE.

Estudou-se a reprodutibilidade do efeito do implante na resposta TSEE, repetindo-se por várias vezes ciclos de leitura do tipo recozimento, exposição raios X e leitura TSEE ou exposição raios X e leitura TSEE.

II.2.e. Medidas da absorção ótica

As medidas de absorção ótica foram realizadas para amostras de monocristais de MgO puro do primeiro e segundo lotes em um espectrofotômetro HITACHI, que abrange os intervalos de 210 a 360, 340 a 700 e 600 a 2600 nm.

Para estes experimentos, as amostras foram submetidas ao tratamento térmico padrão com resfriamento lento, a seguir irradiadas em fonte de ^{60}Co a 10 kGy. As medidas foram todas realizadas a temperatura ambiente.

II.2.f. Controle do processo experimental

Durante todas as fases do desenvolvimento deste projeto, procurou-se dedicar grande atenção à qualidade dos experimentos.

Na aquisição das amostras sempre foi solicitado o fornecimento dos resultados das análises químicas das mesmas, além de submetê-las ao exame de espectro de absorção ótica, tentando-se determinar alguma variação significativa na concentração de impurezas em amostras de lotes diferentes.

Desde o início do projeto identificaram-se, individualmente, as amostras e sua história foi registrada durante todo o transcorrer do projeto.

Nos tratamentos térmicos, além de ter sido dedicada especial atenção à definição do tratamento mais adequado à realização dos experimentos, sempre foi controlado o funcionamento do próprio forno, realizando-se verificações e ajustes regulares para que as temperaturas determinadas

fossem realmente alcançadas.

Antes das irradiações, procurou-se realizar a calibração da fonte de raios X, verificando-se sempre a reprodutibilidade das condições de exposição. As exposições foram feitas individualmente e um novo suporte de amostra foi construido com melhores condições de reprodutibilidade Prestou-se bastante atenção ao meio ambiente em que se realizaram as exposições, controlando-se a quantidade de luz na sala e anotando-se a temperatura ambiente a cada experimento. A umidade relativa do ar apresentou variações do inverno ao verão, não sendo possível seu controle e deixou-se de lado o registro da temperatura ambiente, pois, após a realização de algumas medidas de verificação estes efeitos se mostraram insignificantes em nossos resultados.

A resposta do EMT às emissões exoeletrônicas foi controlada realizando-se verificações regulares com uma fonte de raios beta de ^{63}Ni. Na análise dos dados, para c a d a efeito estudado, usava-se a mesma montagem do sistema leitor com os MCA, ou somente se usava o HITACHI, ou somente o CANBERRA.

III. RESULTADOS E DISCUSSÕES

III.1. Curva de emissão TSEE de monocristal de MgO puro

A curva de emissão típica das amostras de monocristais de MgO puro submetidas a tratamento térmico com resfriamento lento, e expostas a raios X, apresenta dois picos largos e bem proeminentes às temperaturas de 140°C e 410°C, que serão chamados de pico I e pico II respectivamente. Na *Fig. 8* tem-se uma curva de emissão TSEE de uma amostra do lote A. Entre os picos I e II aparecem, ainda, picos bem menores em relação a eles.

Semelhante curva de emissão TSEE de monocristais de MgO puro foi observada por outros autores como Nanto[30] e Maenhout-van der Vorst[37] com registro da curva de emissão até 350°C e, por Bohum[28] e Ritz et al[38], que apresentaram inclusive o pico denominado de pico II neste trabalho, mas com baixa resolução devido à emissão de fundo que aparece em suas leituras.

Devido às excelentes condições do sistema leitor TSEE, utilizados nestes experimentos, foi possível identificarem-se claramente estes dois picos bem proeminentes. A resolução destes dois picos permitiu um estudo detalhado de seus

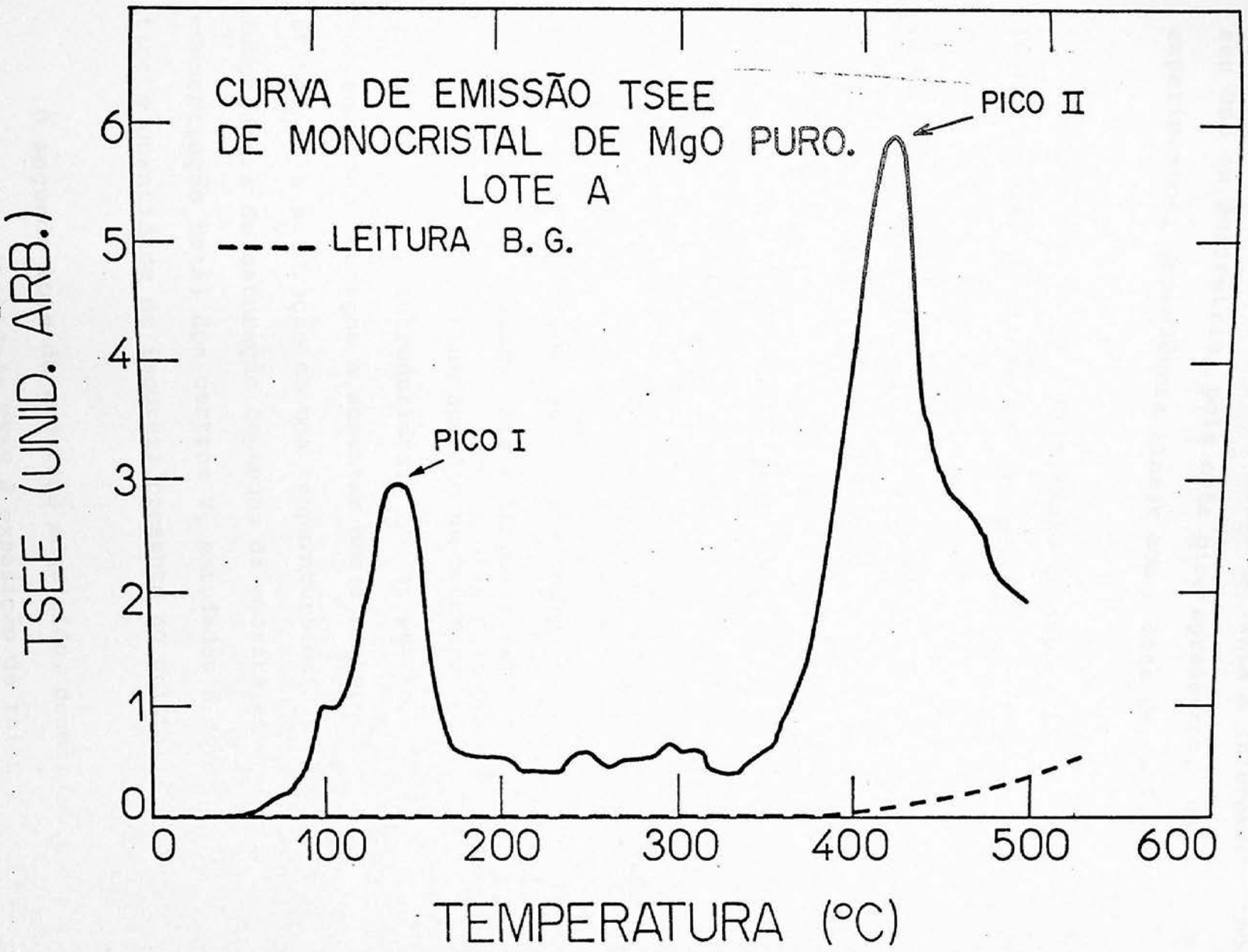
CURVA DE EMISSÃO TSEE
DE MONOCRISTAL DE MgO PURO.
LOTE A
---- LEITURA B. G.
PICO I
PICO II
TSEE (UNID. ARB.)
0
1
2
3
4
5
6
0
100
200
300
400
500
600
TEMPERATURA (°C)

Fig. 8

comportamentos, principalmente do pico II, como já havia sido proposto por Ritz et al[38], tendo em vista o interesse no seu uso em dosimetria, pois este pico apresentou, em seus experimentos, dependência linear com a dose de radiação.

A influência da concentração de impurezas na resposta TSEE de monocristais de MgO tem sido estudada por vários autores[38,39], como é de se esperar. A sensibilidade TSEE está claramente relacionada à concentração de centros que podem ser introduzidos por radiações ionizantes e dependentes de cada cristal. Chen and Sibley[39] apresentaram resultados da dependência do coeficiente de absorção da banda V_1 em função da temperatura de têmpera para três cristais diferentes (*Fig. 9*). As amostras foram submetidas a têmpera a partir de temperaturas sucessivamente mais altas e expostas a uma mesma dose em fonte de raios gama para a medida da concentração de defeitos introduzidos. Até à temperatura da têmpera de 500°C não se percebeu nenhum aumento na concentração de centros que poderiam ser introduzidos, a partir de 500°C a concentração começou a aumentar com a temperatura da têmpera, atingindo a saturação em uma temperatura mais alta. A temperatura de saturação dependeu da amostra e indica que a concentração total dos centros V_1 estudados é governada pelo tipo e quantidade de impureza presente no cristal[39].

O segundo lote de amostras adquirido, denominado lote B, apresentou sensibilidade TSEE à exposição de raios X mais alta que a encontrada para as amostras do lote A. Pela

análise do espectro de absorção ótica destas amostras (*Fig. 10*), observa-se na região de absorvância UV uma maior concentração de impurezas, que podem ser atribuidas[39,30] a Fe e Cr e uma menor absorvância na região de 330 a 380 nm nas amostras do lote B, sugerindo-se uma variação na concentração de algumas das impurezas presentes, embora não se tenha realizado nova análise da composição química das amostras. Como é sabido, quando se extraem duas secções transversais (em relação à direção de crescimento) diferentes, estas podem conter as mesmas impurezas com concentrações diferentes.

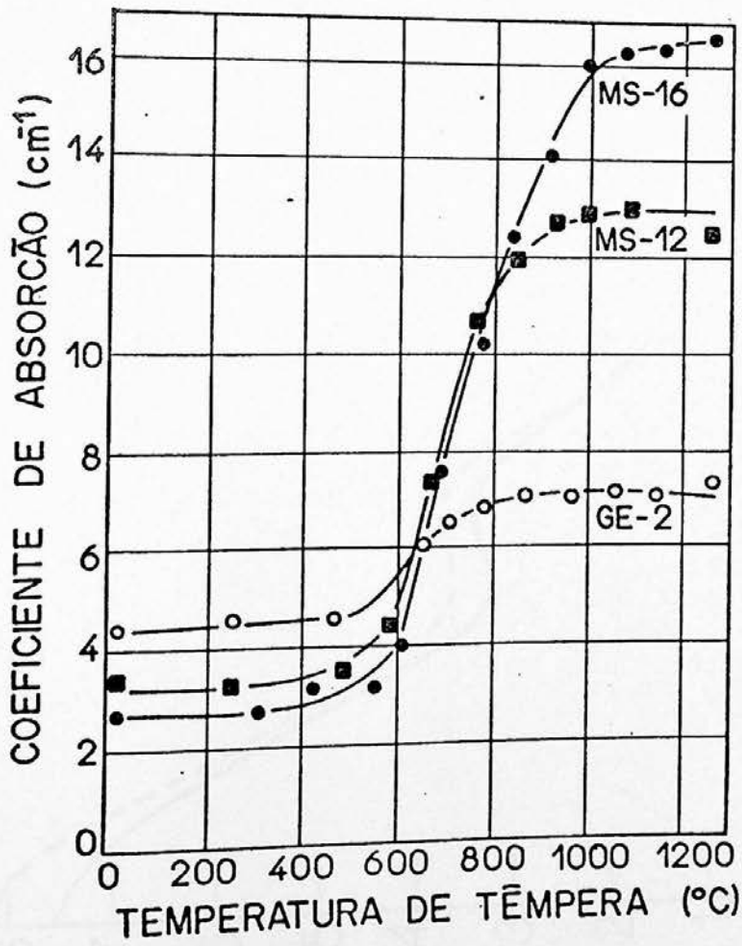

Fig. 9 - Coeficiente de absorção da banda de 2,3 eV em relação à temperatura de têmpera para três amostras diferentes de MgO[39].

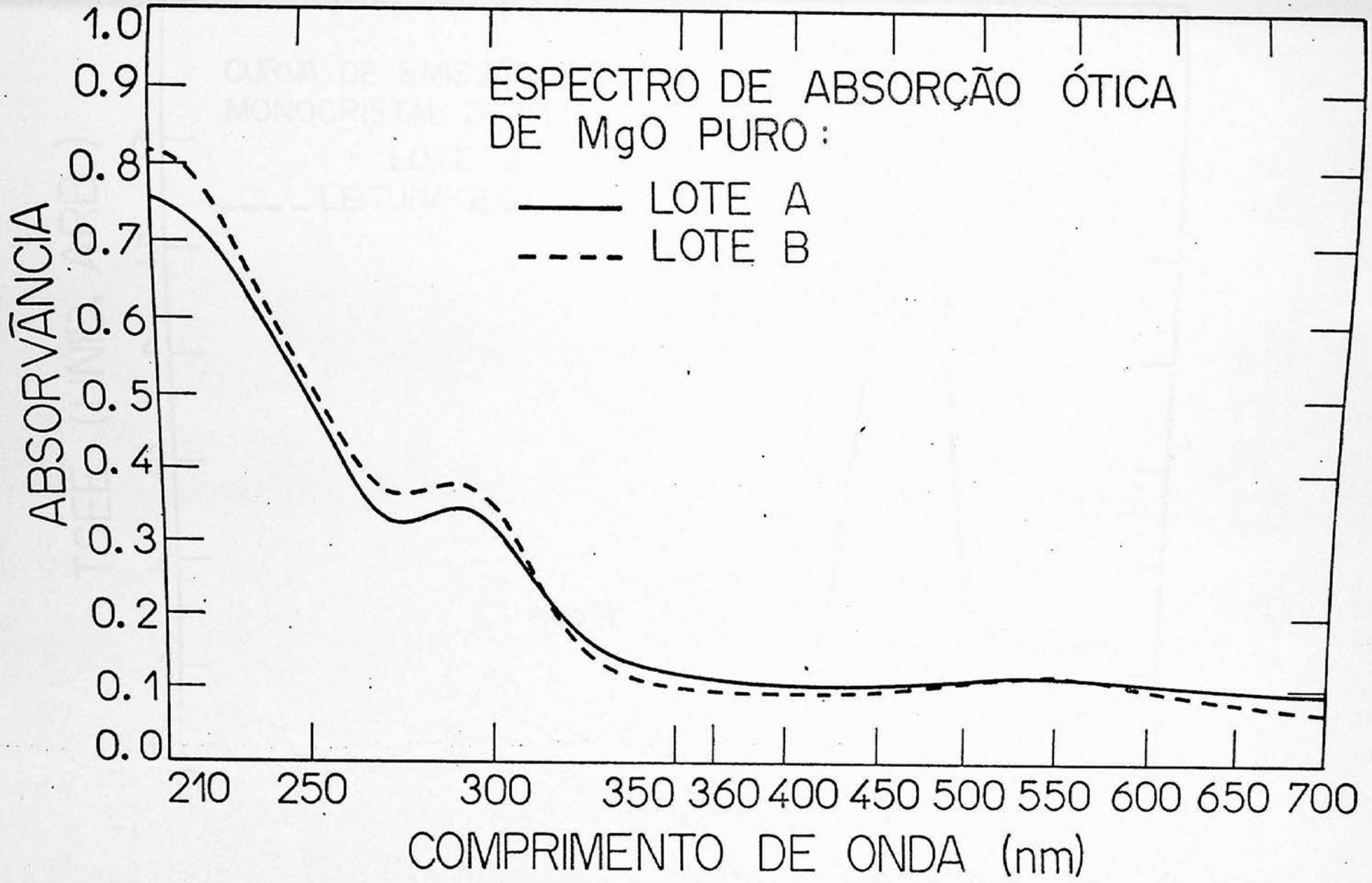
ESPECTRO DE ABSORÇÃO ÓTICA
DE MgO PURO:
LOTE A
LOTE B
ABSORVÂNCIA
1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
210 250 300 350 360 400 450 500 550 600 650 700
COMPRIMENTO DE ONDA (nm)

Fig. 10

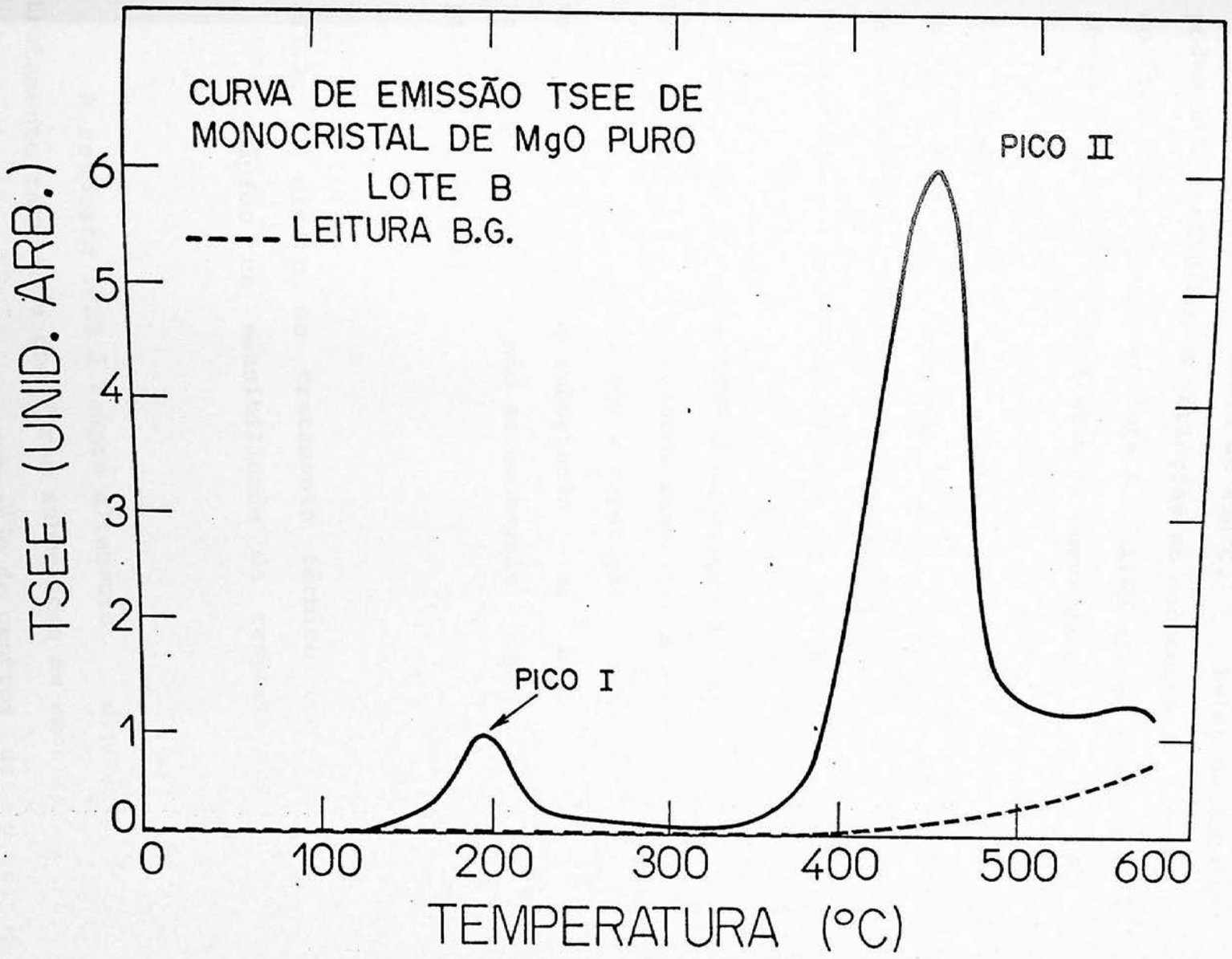
CURVA DE EMISSÃO TSEE DE
MONOCRISTAL DE MgO PURO
LOTE B
---- LEITURA B.G.
PICO I
PICO II
TSEE (UNID. ARB.)
0
1
2
3
4
5
6
0
100
200
300
400
500
600
TEMPERATURA (°C)

Fig. 11

A curva de emissão TSEE (*Fig. 11*) das amostras do lote B apresentou basicamente as mesmas características, isto é, dois picos proeminentes, porém com o pico I aparecendo em cerca de 190°C e o pico II em cerca de 430°C. Estes deslocamentos podem ser atribuidos a variações na concentração das impurezas do lote B em relação ao lote A. Além disso, os picos menores entre os dois não são vistos na curva de emissão do lote B.

Nota-se ainda, que a altura do pico I diminuiu por um fator de três, enquanto que a do pico II manteve-se praticamente o mesmo, quando comparadas com os dois picos proeminentes da curva de emissão do lote A.

A sensibilidade TSEE à exposição de raios X do lote B mostrou uma reprodutibilidade menor que a do lote A, tendendo a diminuir rapidamente com a repetição dos ciclos de experimentos e, mesmo submetendo as amostras a novos tratamentos térmicos não se conseguiu repetir os níveis das primeiras leituras.

III.2. O efeito do tratamento térmico com resfriamento rápido na sensibilidade da resposta TSEE no MgO

A resposta TSEE é sempre altamente dependente do tratamento térmico a que foram submetidas as amostras. Para monocristais de MgO, a concentração de centros de defeitos

variam enormemente com a variação da temperatura do tratamento térmico e a forma de resfriamento, como foi observado por Chen and Sibley(39).

O tratamento térmico com resfriamento rápido das amostras de MgO de 1000°C até a temperatura ambiente induziu um grande aumento na resposta TSEE, como se vê na *Fig. 12* para uma amostra do lote A, onde o pico II aumentou em sete vezes sua altura. O pico I, pelo contrário, diminuiu sua altura pela metade e apareceram dois picos bem largos em 300°C e 350°C, que contribuiram para o aumento da resposta TSEE. O resfriamento rápido causou um grande deslocamento de todos os picos para temperaturas mais altas, o pico I apareceu em 190°C e o pico II aproximadamente em 460°C. O efeito do resfriamento rápido não é permanente, podendo-se retornar ao estado inicial da amostra com um novo tratamento térmico padrão com resfriamento lento.

Esta sensibilização pode ser atribuida ao congelamento de uma maior quantidade de defeitos, tais como pares de Frenkel, que estão ligados à própria origem das emissões exoeletrônicas.

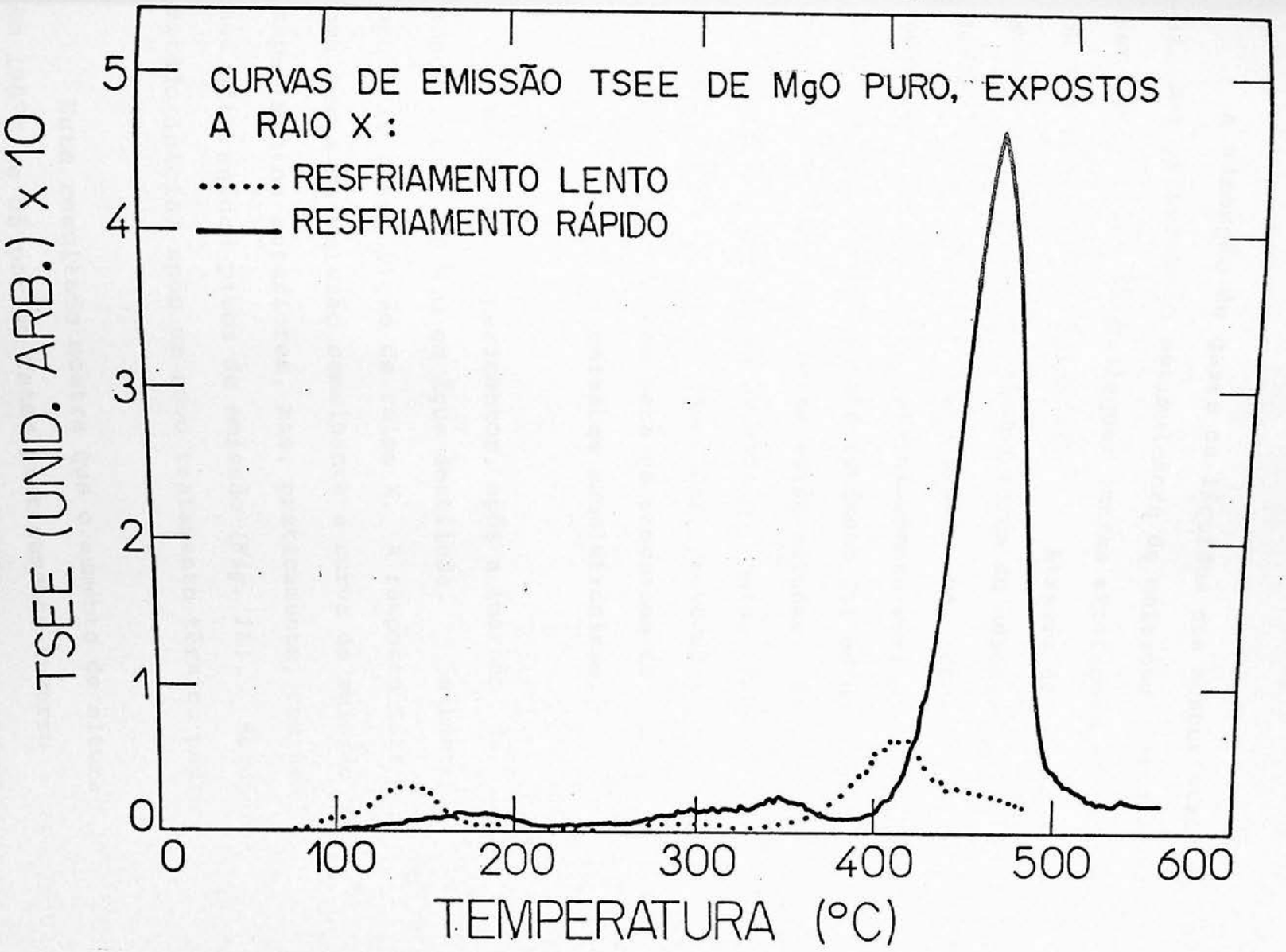
CURVAS DE EMISSÃO TSEE DE MgO PURO, EXPOSTOS A RAIO X :
..... RESFRIAMENTO LENTO
—— RESFRIAMENTO RÁPIDO
TSEE (UNID. ARB.) x 10
0
1
2
3
4
5
0
100
200
300
400
500
600
TEMPERATURA (°C)

Fig. 12

III.3. O efeito da adsorção de água na resposta TSEE do MgO

A adsorção de gases ou líquidos nos monocristais é, em si, uma perturbação estimuladora de emissões exoeletrônicas sem necessidade de quaisquer outras excitações como raios X ou irradiação eletrônica(7). Através de aquecimento de amostras submetidas a alguma forma de adsorção, ocorre a desorção de moléculas depositadas na superfície destas amostras (DST - desorção termicamente estimulada) podendo ocorrer também TSEE. Este fenômeno foi estudado por vários autores, cujas referências estão citadas em Glaefeke(7). Krylova(29) apresentou um modelo para TSEE baseado na deformação de camadas adsorvidas, provocadas pela desorção de espécies, com esquemas para os processos de excitação e estimulação para as emissões exoeletrônicas.

Em nossos experimentos, após a imersão das amostras de monocristais de MgO em água destilada, submeteram-se as amostras à exposição de raios X. A resposta TSEE apresentou uma curva de emissão semelhante a curva de emissão padrão dos experimentos anteriores, mas, praticamente, com uma inversão nas alturas dos picos de emissão (*Fig. 13*). Recupera-se o estado inicial após um novo tratamento térmico padrão.

Este resultado mostra que o aumento de altura do pico em 190°C se dá por um fator praticamente inverso ao da diminuição da altura do pico em 450°C. Isto parece indicar

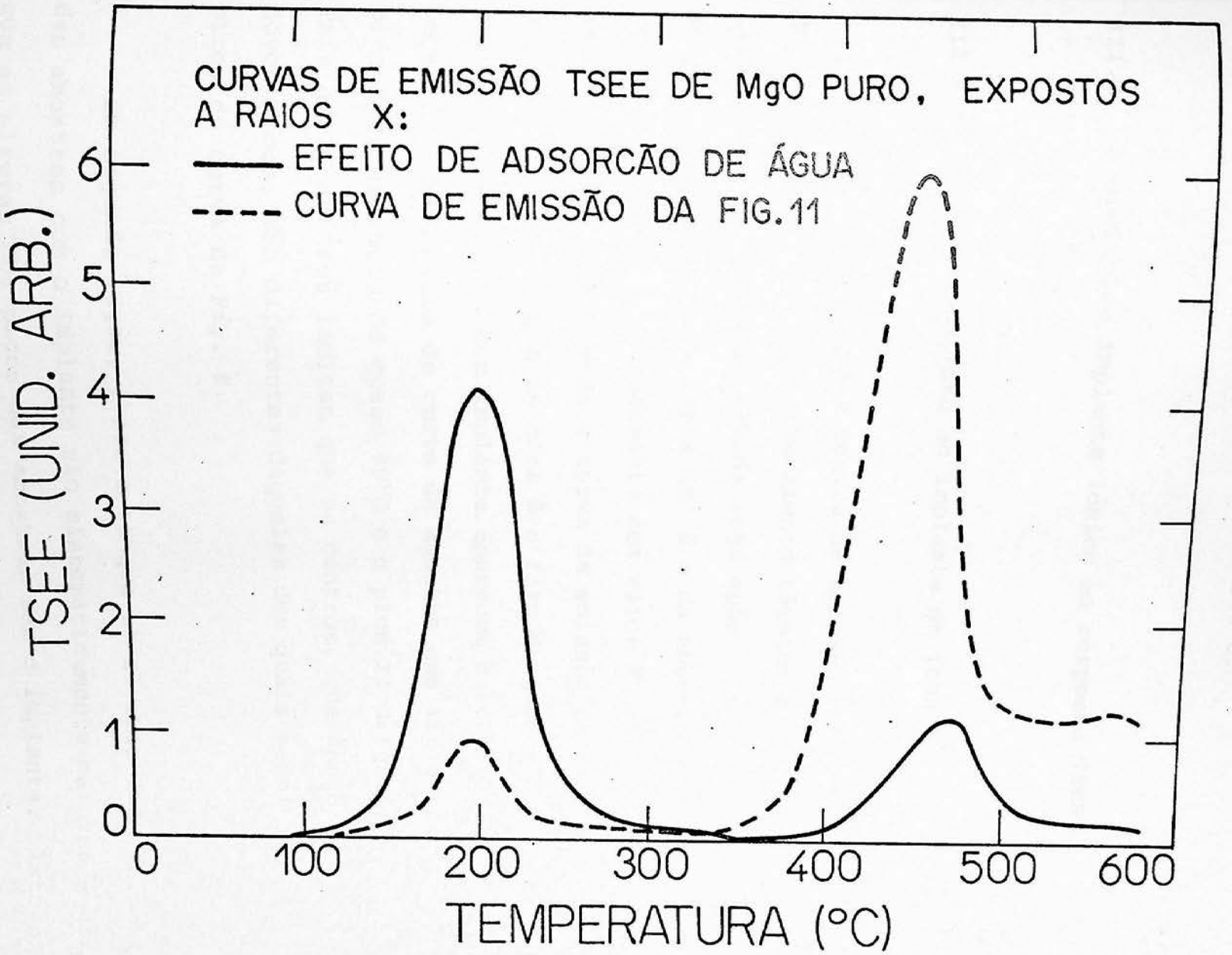
CURVAS DE EMISSÃO TSEE DE MgO PURO, EXPOSTOS A RAIOS X:
EFEITO DE ADSORCÃO DE ÁGUA
CURVA DE EMISSÃO DA FIG.11
TSEE (UNID. ARB.)
0
1
2
3
4
5
6
0
100
200
300
400
500
600
TEMPERATURA (°C)

Fig. 13

que a adsorção de água transfere centros que dão origem aos picos em 450°C para os dos picos em 150°C.

III.4. O efeito do implante iônico na resposta TSEE

III.4.a. A resposta TSEE ao implante de íons H^+

A *Fig. 14* apresenta curvas de emissão TSEE de amostras do lote A, submetidas ao tratamento térmico padrão. A curva tracejada (A) é a curva obtida logo após o implante de 10^{13} H^+/cm^2, e a curva cheia (B) é a da amostra da curva (A), porém, irradiada posteriormente com raios X. Para comparação, na *Fig. 14*, foi colocada a curva de emissão da *Fig. 8*. O primeiro resultado que se nota é o fato de que os picos, nas curvas das amostras com implante, aparecem bastante deslocados em relação aos picos da curva da amostra sem implante, o pico I se deslocou de quase 90°C e o pico II de quase 120°C. Tais deslocamentos indicam que os centros, que dão origem aos novos picos, são diferentes daqueles dos quais resultam os picos da curva da *Fig. 8*.

Em segundo lugar, observa-se que as alturas dos picos das amostras com o implante são sistematicamente maiores do que as alturas dos picos das amostras sem o implante. Isto é, o implante com os íons H^+ aumenta a resposta TSEE do material. O implante criou novos centros e induziu a emissão

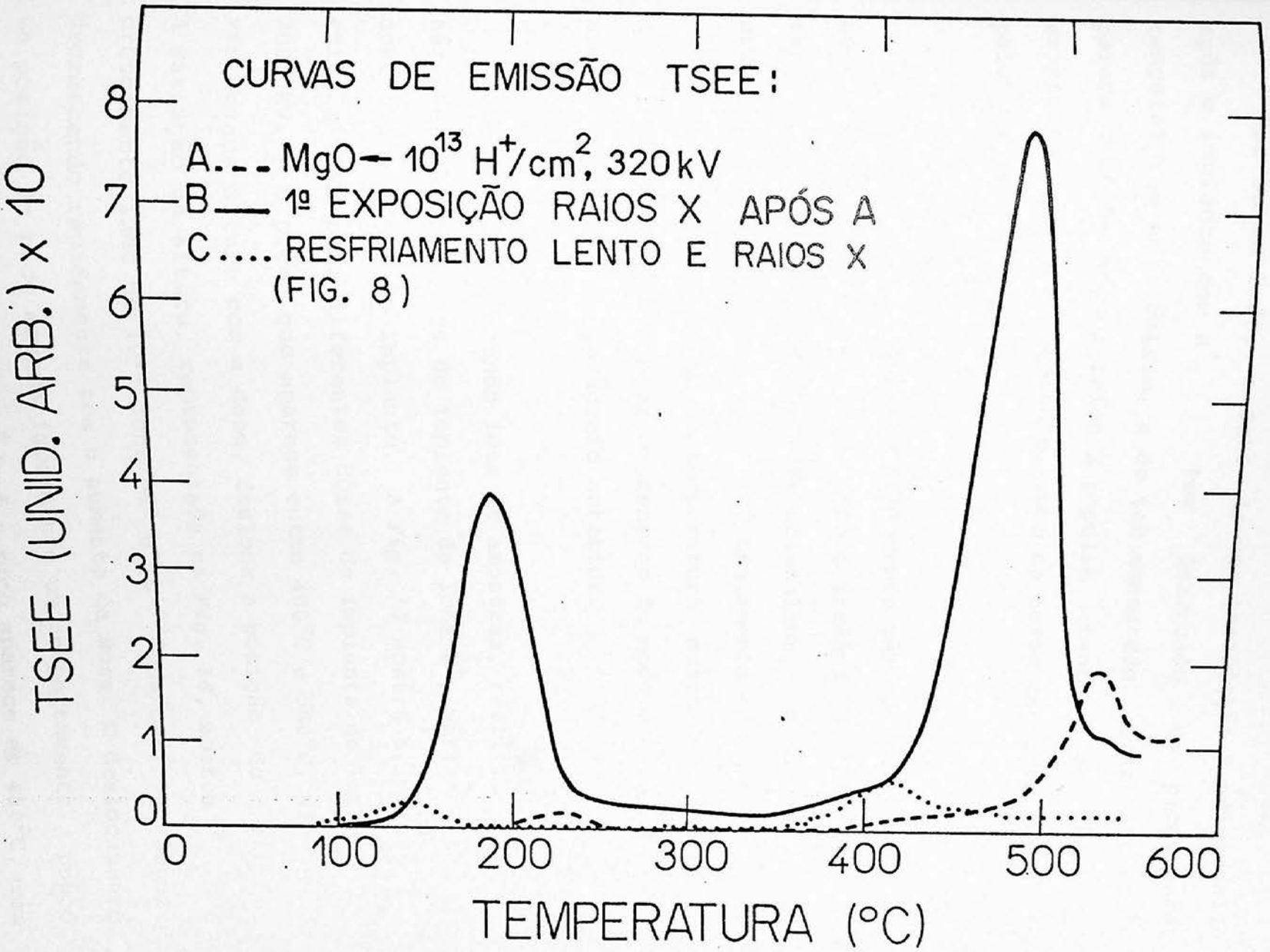
CURVAS DE EMISSÃO TSEE:
A.--- MgO← 10^{13} H^+/cm^2, 320kV
B___ 1ª EXPOSIÇÃO RAIOS X APÓS A
C.... RESFRIAMENTO LENTO E RAIOS X
(FIG. 8)
TSEE (UNID. ARB.) x 10
0
1
2
3
4
5
6
7
8
0
100
200
300
400
500
600
TEMPERATURA (°C)

Fig. 14

exoeletrônica.

Por outro lado, o fato de uma irradiação X adicional, após o implante com H^+, ter deslocado os picos para temperaturas mais baixas, e de ter aumentado suas alturas, parece indicar que os raios X populam tanto os centros existentes antes do implante, como os novos centros criados pelo implante.

Os íons H^+ implantados certamente têm criado defeitos no cristal, além destes íons, quando freados totalmente, podem ter formado centros OH^- na rede cristalina, dando origem a armadilhas de buracos. O tratamento térmico padrão subsequente, sendo feito em temperatura muito alta (cerca de 1000°C) pode rearranjar os centros de modo a causar o efeito discutido no parágrafo anterior.

Usando-se o segundo lote de amostras, realizou-se uma série de experimentos de implante de íons H^+, variando-se a dose e a energia de implante. A *Fig. 15* mostra as curvas de emissão TSEE para diferentes doses de implante de íons H^+ de 200 kV. O pico, que aparece entre 400°C e 500°C, além de variar sua altura com a dose, desloca a posição do máximo. A variação da altura, representada na *Fig. 16*, mostra seu crescimento indo de 10^{11} íons/cm^2 a 10^{13} íons/cm^2, depois decrescendo rapidamente com o aumento da dose. O deslocamento da posição do pico mostra igualmente um comportamento pouco usual: para dose de 10^{11} H^+/cm^2 o pico aparece em 450°C, para

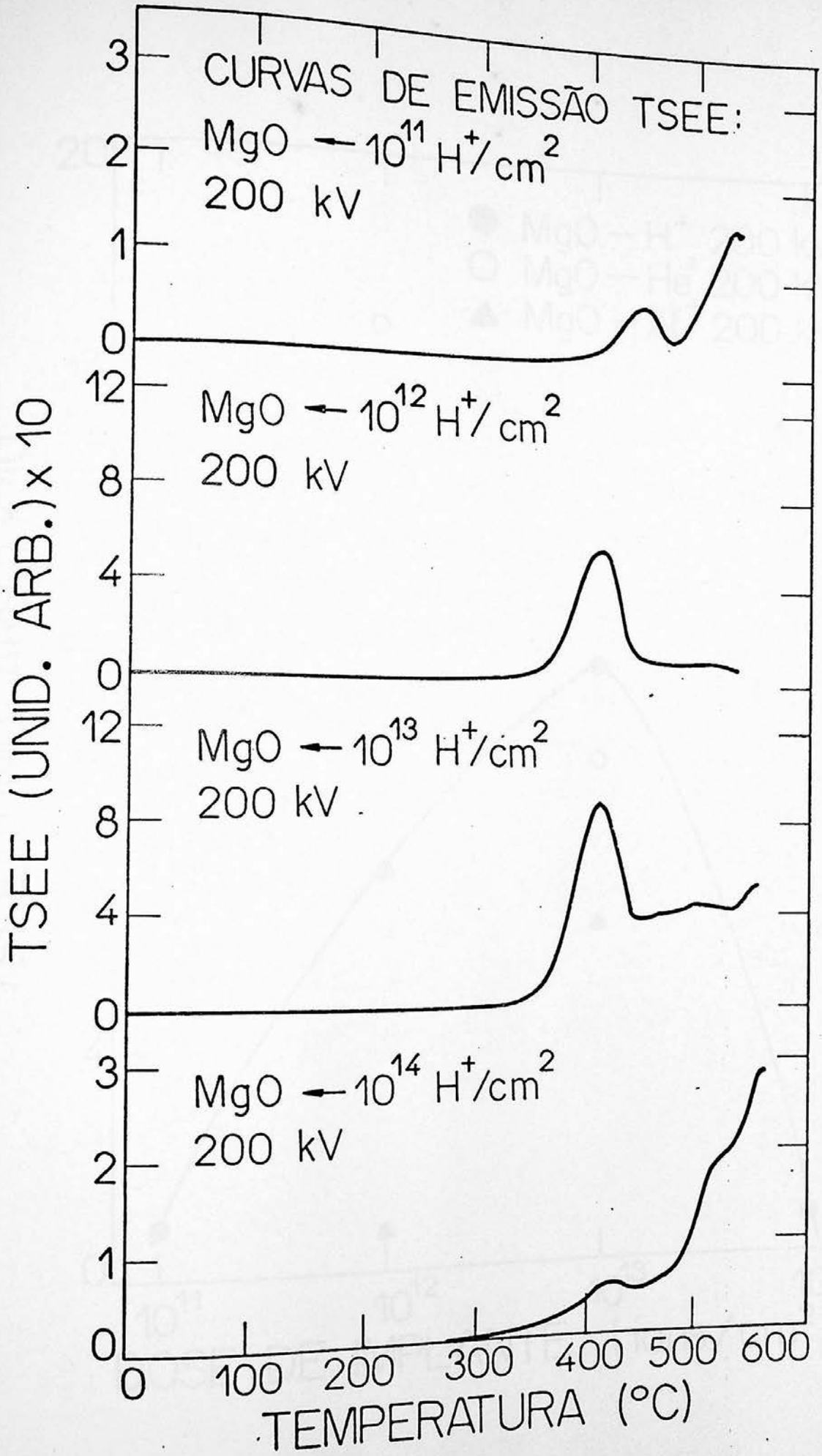
CURVAS DE EMISSÃO TSEE:
MgO ← 10^{11} H^+/cm^2
200 kV
MgO ← 10^{12} H^+/cm^2
200 kV
MgO ← 10^{13} H^+/cm^2
200 kV
MgO ← 10^{14} H^+/cm^2
200 kV
TSEE (UNID. ARB.) x 10
TEMPERATURA (°C)
0
100
200
300
400
500
600

Fig. 15

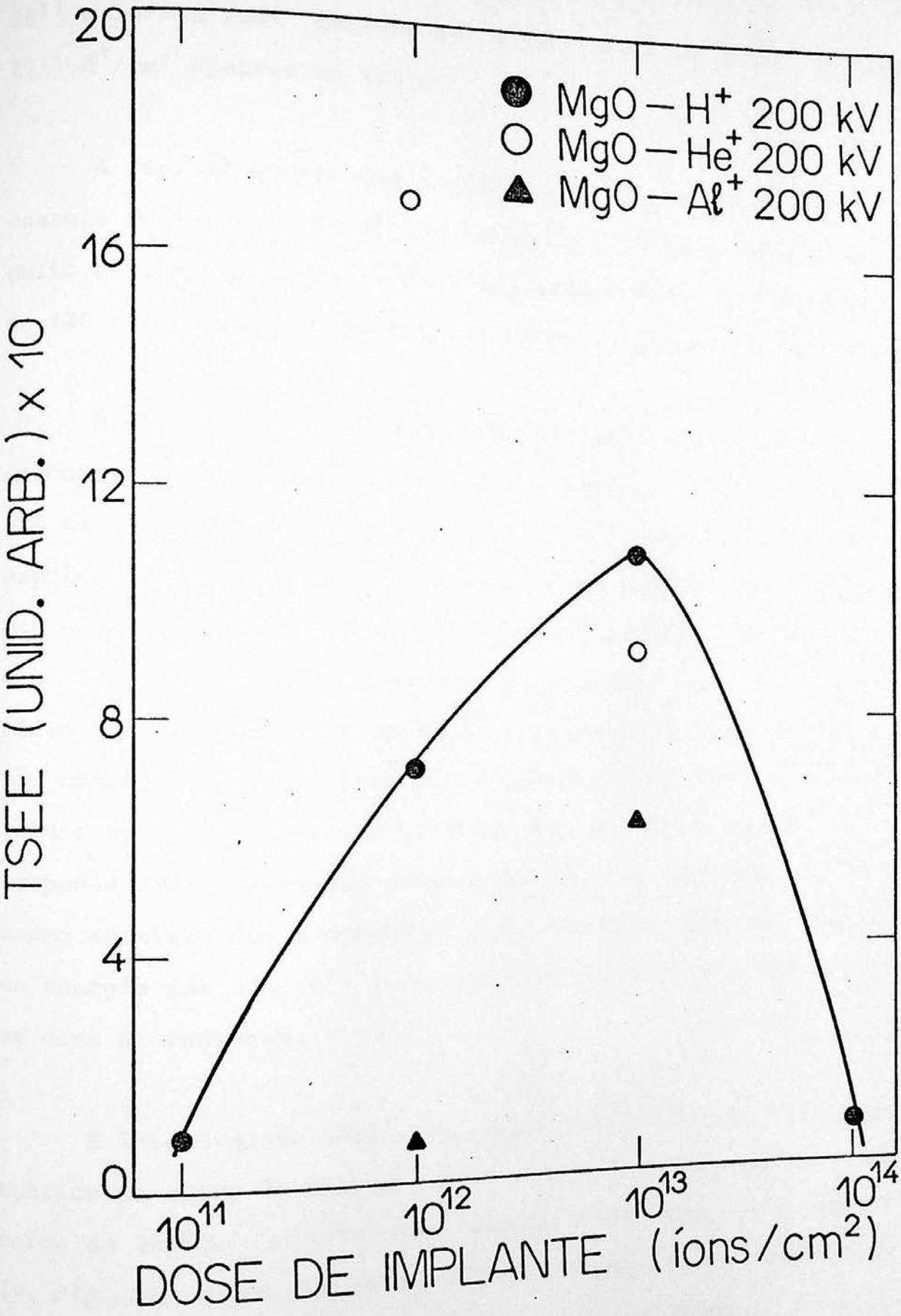
MgO — H+ 200 kV
MgO — He+ 200 kV
MgO — Aℓ+ 200 kV
TSEE (UNID. ARB.) x 10
20
16
12
8
4
0
10^11
10^12
10^13
10^14
DOSE DE IMPLANTE (íons/cm^2)

Fig. 16

10^{12} e 10^{13} H^+/cm^2 desloca-se para cerca de 415°C e para 10^{14} H^+/cm^2 aparece em 425°C.

A *Fig. 17* mostra que a resposta TSEE cresce com a energia de implante de H^+ até cerca de 250 kV, decrescendo muito rapidamente para as energias superiores a 320 kV. Acima de 420 kV, a resposta TSEE torna-se muito pequena e constante.

Huzimura et al(40) usando feixes de H^+ de 30 e 100 kV encontraram uma resposta TSEE para o pico em 200°C que cresce até cerca de 5×10^{12} íons/cm² a 5×10^{13} íons/cm², saturando depois, e uma resposta TSEE para um pico a 280°C, que cresce até cerca de 3×10^{14} íons/cm² e depois satura. A saturação é considerada devido a interação de traços, cuja distância média torna-se da ordem de 10 Å ou inferior. Este resultado não concorda com o do presente trabalho, pois, este não mostra saturação após dado valor da dose, mas uma queda violenta na resposta TSEE, parecendo indicar um dano de radiação. O mesmo acontece com a dependência da resposta TSEE em função da energia dos íons H^+: para energias superiores a 400 kV, há um dano de radiação.

É interessante notar que, para íons H^+ de 200 kV, não aparece na curva de emissão picos com temperatura abaixo de cerca de 300°C. Isto não acontece com íons de 320 kV (v. *Fig. 14*) e nem com os de 100 kV (v. *Fig. 6* da referência 40).

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
1054
e. 2
INSTITUTO DE FÍSICA

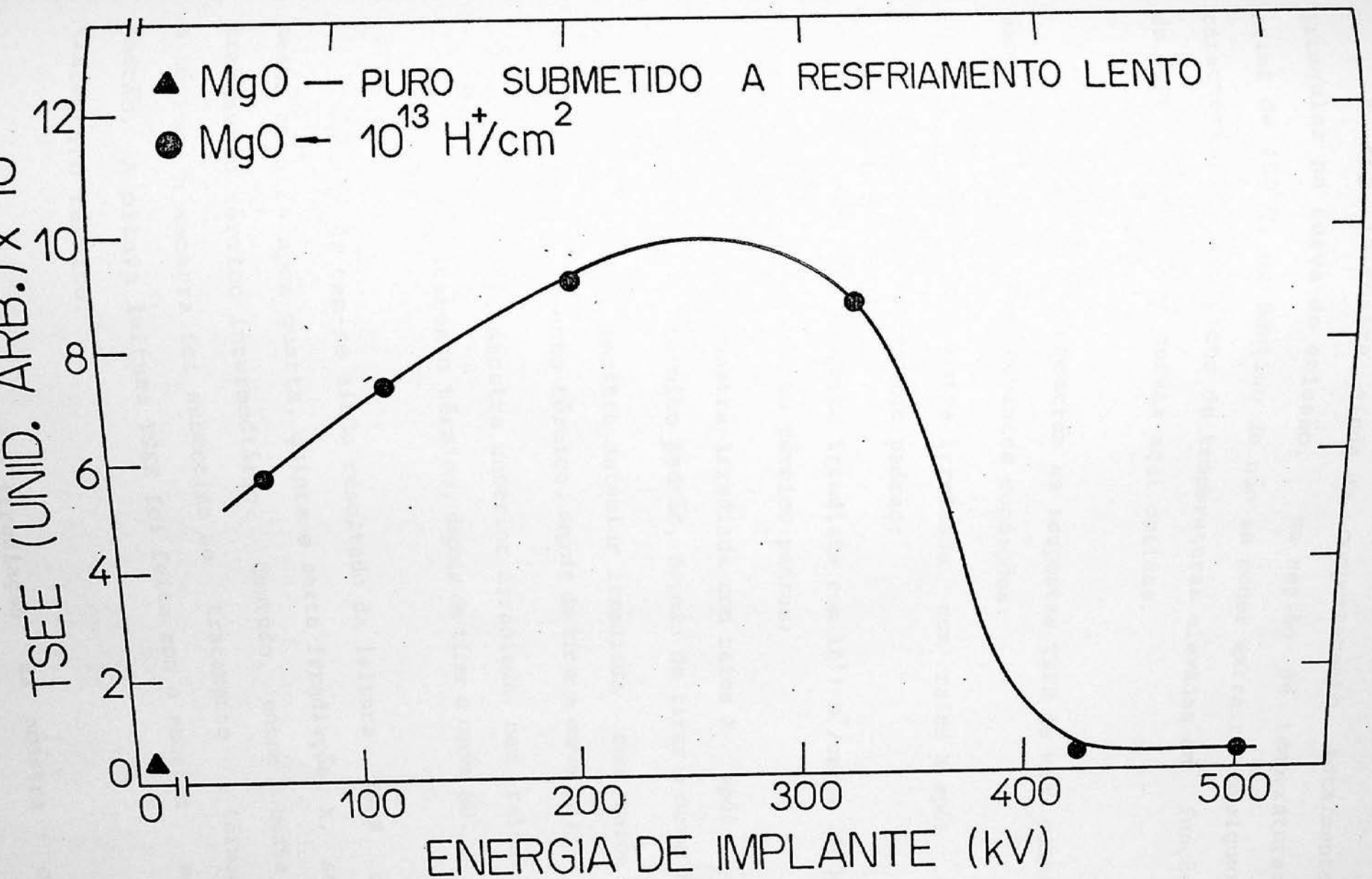
▲ MgO — PURO SUBMETIDO A RESFRIAMENTO LENTO
● MgO — 10^{13} H^+/cm^2
TSEE (UNID. ARB.) x 10
0
2
4
6
8
10
12
0
100
200
300
400
500
ENERGIA DE IMPLANTE (kV)

Fig. 17

A *Fig. 15* mostra ainda um comportamento totalmente irregular na curva de emissão, na região de temperaturas acima de 450°C, no sentido de não se poder extrair qualquer característica dos picos de temperaturas elevadas em função da dose, somente das curvas aqui obtidas.

As *Fig. 18* e *19* mostram as respostas TSEE de uma mesma amostra, obtidas nas seguintes condições:

- curva (a), amostra irradiada com raios X após o tratamento térmico padrão;
- curva (b), amostra irradiada com 10^{13} H^+/cm^2 de 200 kV, após o tratamento térmico padrão;
- curva (c), amostra irradiada com raios X após o tratamento térmico padrão, depois de tirar a curva (b);
- curva (d), amostra anterior irradiada com raios X sem tratamento térmico, depois de tirar a curva (c);
- curva (e), amostra anterior irradiada com raios X sem tratamento térmico, depois de tirar a curva (d).

Na *Fig. 18* tem-se ainda resultado da leitura TSEE da mesma amostra após quarta, quinta e sexta irradiações X, sem tratamento térmico intermediário. Contudo, entre a sexta e a sétima, a amostra foi submetida ao tratamento térmico padrão. A oitava leitura TSEE foi feita com a amostra sem tratamento térmico.

Além do fato de que a irradiação da amostra com

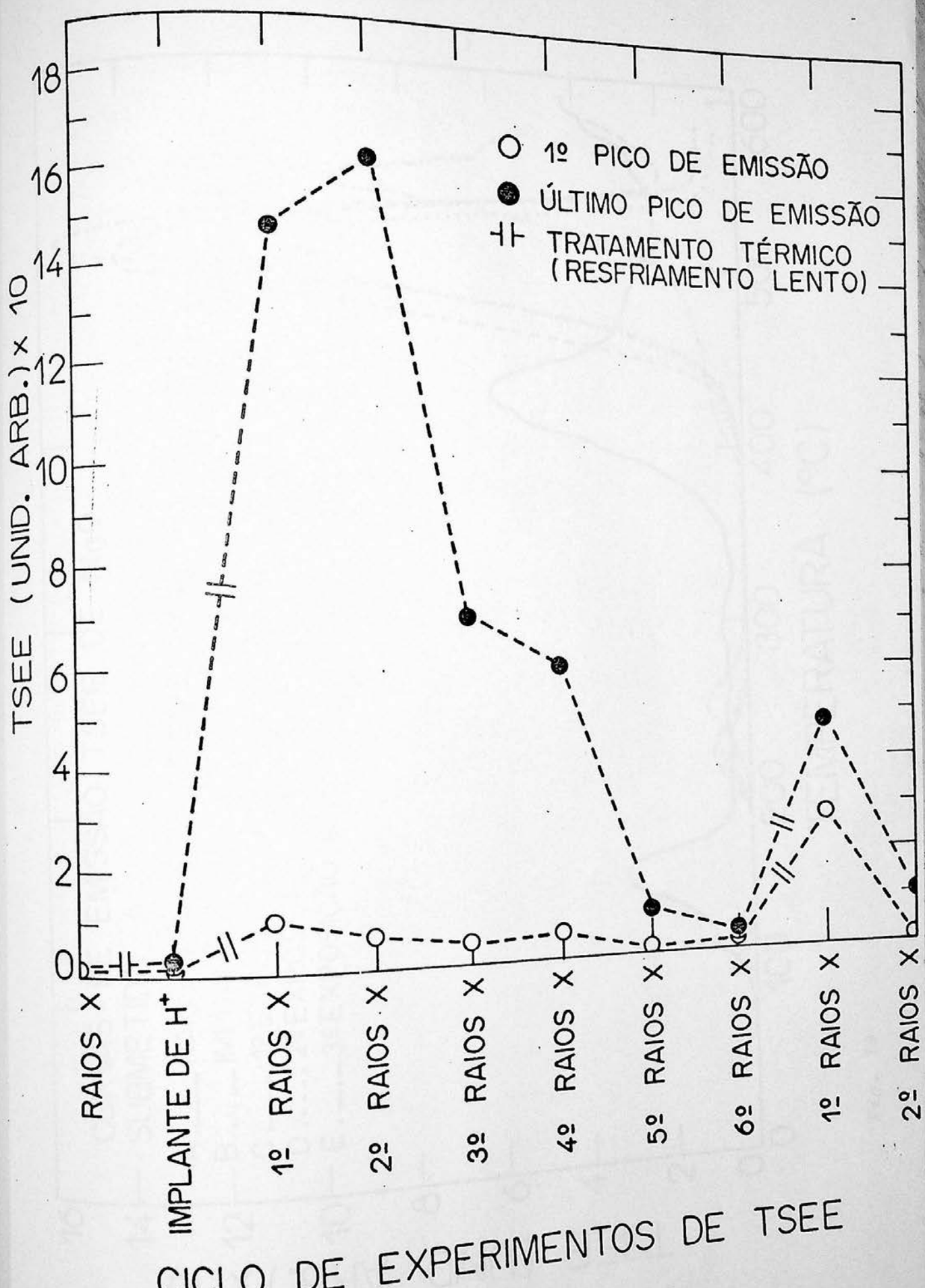
1º PICO DE EMISSÃO
ÚLTIMO PICO DE EMISSÃO
TRATAMENTO TÉRMICO (RESFRIAMENTO LENTO)
TSEE (UNID. ARB.) x 10
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
RAIOS X
IMPLANTE DE H+
1º RAIOS X
2º RAIOS X
3º RAIOS X
4º RAIOS X
5º RAIOS X
6º RAIOS X
1º RAIOS X
2º RAIOS X
CICLO DE EXPERIMENTOS DE TSEE

Fig. 18

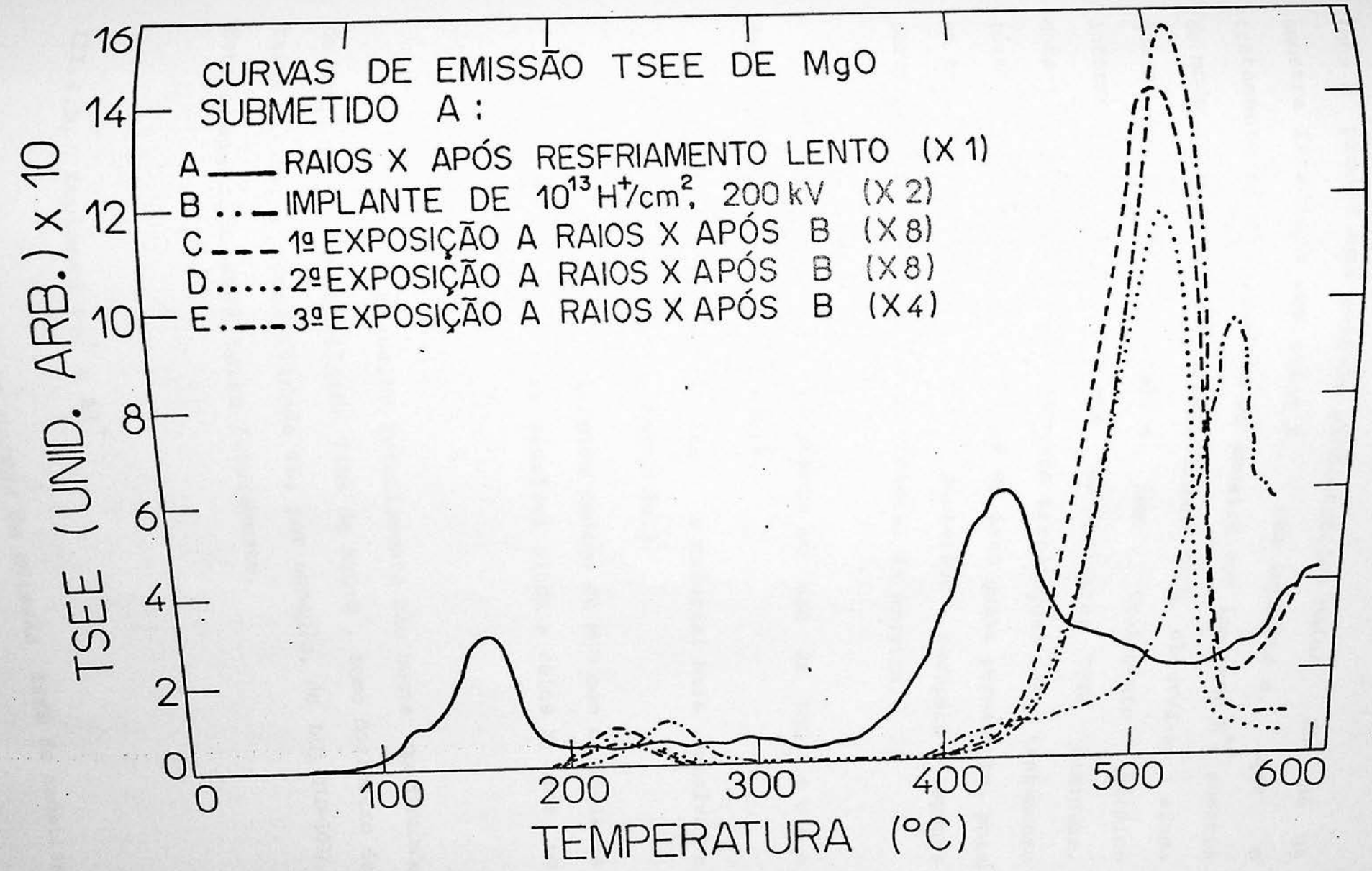
CURVAS DE EMISSÃO TSEE DE MgO
SUBMETIDO A :
A ——— RAIOS X APÓS RESFRIAMENTO LENTO (X 1)
B . . _ IMPLANTE DE 10^{13} H^+/cm^2, 200 kV (X 2)
C - - - 1ª EXPOSIÇÃO A RAIOS X APÓS B (X 8)
D ..... 2ª EXPOSIÇÃO A RAIOS X APÓS B (X 8)
E . _ . _ 3ª EXPOSIÇÃO A RAIOS X APÓS B (X 4)
TSEE (UNID. ARB.) x 10
0
2
4
6
8
10
12
14
16
0
100
200
300
400
500
600
TEMPERATURA (°C)

Fig. 19

íons H^+ produz uma emissão exoeletrônica maior do que na amostra irradiada com raios X, sem implante e, que o tratamento térmico padrão da amostra com implante H^+ aumenta de modo considerável a sensibilidade TSEE, observa-se ainda que as sucessivas irradiações sem tratamento térmico intermediário fazem com que as leituras TSEE diminuam. Nota-se ainda que as sucessivas irradiações sem tratamento térmico intermediário provocam um dano quase permanente, pois, um tratamento térmico padrão posterior recupera apenas parcialmente a sensibilidade inicial da amostra.

Este resultado é importante no uso de MgO como dosímetro da radiação, a saber:

(a) o implante H^+ torna o material mais sensível a raios X por um fator de 3,

(b) o tratamento térmico padrão de MgO com o implante H^+ torna-o mais sensível ainda a raios X, por um fator de 6.

No presente trabalho infelizmente não houve oportunidade de comparar a sensibilidade TSEE de $MgO:H^+$, como dosímetro de raios X, com a sensibilidade TL, por exemplo, do LiF (TLD-100). Esta comparação será feita futuramente.

III.4.b. Implante He^+ e Al^+

A *Fig. 20* mostra as curvas de emissão TSEE de amostras

de MgO irradiadas com He^+ de 200 kV de fluências de 10^{12} e 10^{13} íons/cm^2; a *Fig. 21* mostra as curvas de emissão TSEE de amostras de MgO irradiadas com He^+ de 1500 kV e fluências de 10^{11}, 10^{12} e 10^{13} íons/cm^2. Na *Fig. 23* tem-se curvas de emissão TSEE de MgO irradiadas com Al^+ de 200 kV com fluências de 10^{12} e 10^{13} íons/cm^2. Nestas experiências, todas as amostras receberam um tratamento térmico padrão antes das irradiações.

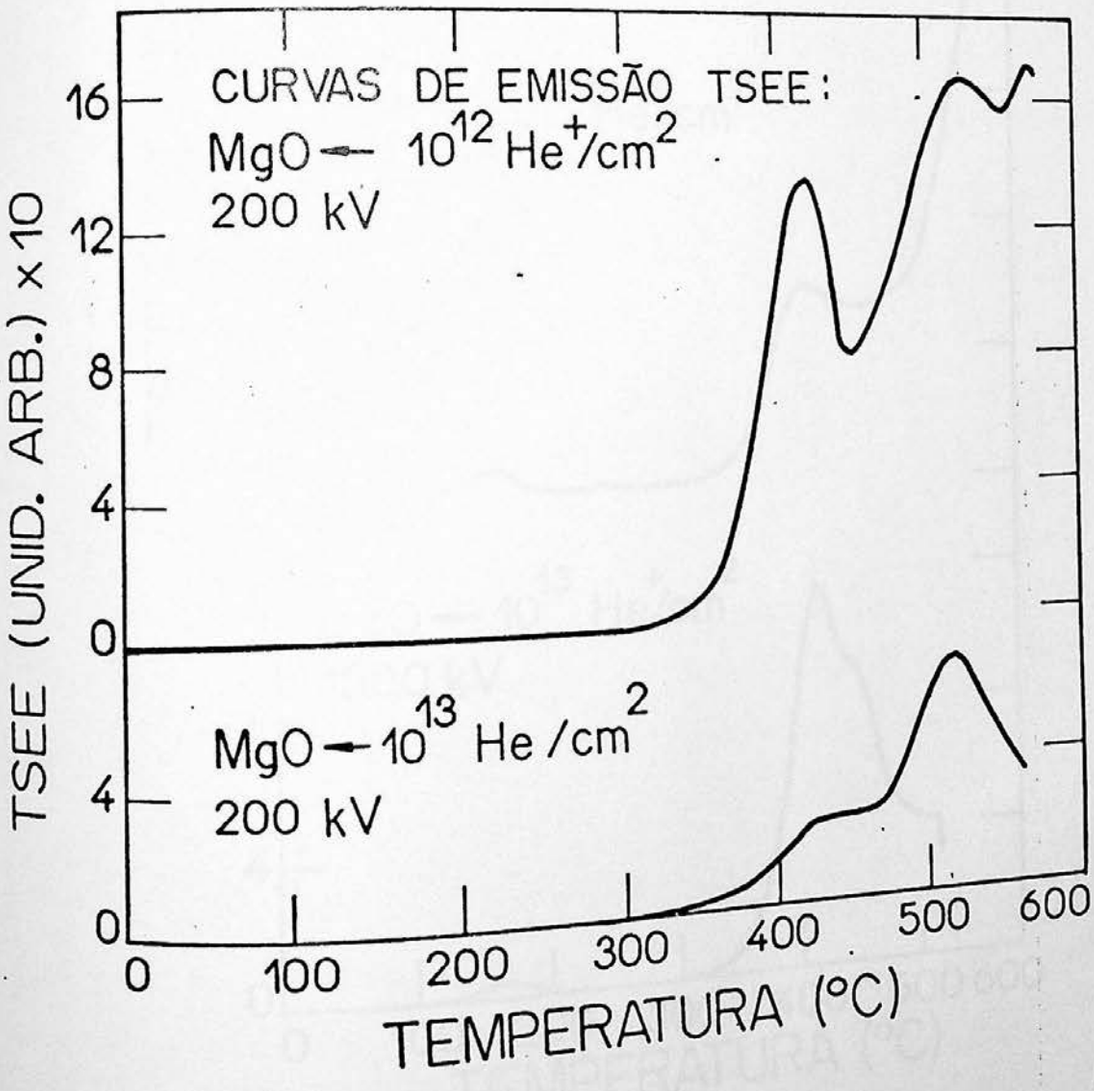

Fig. 20

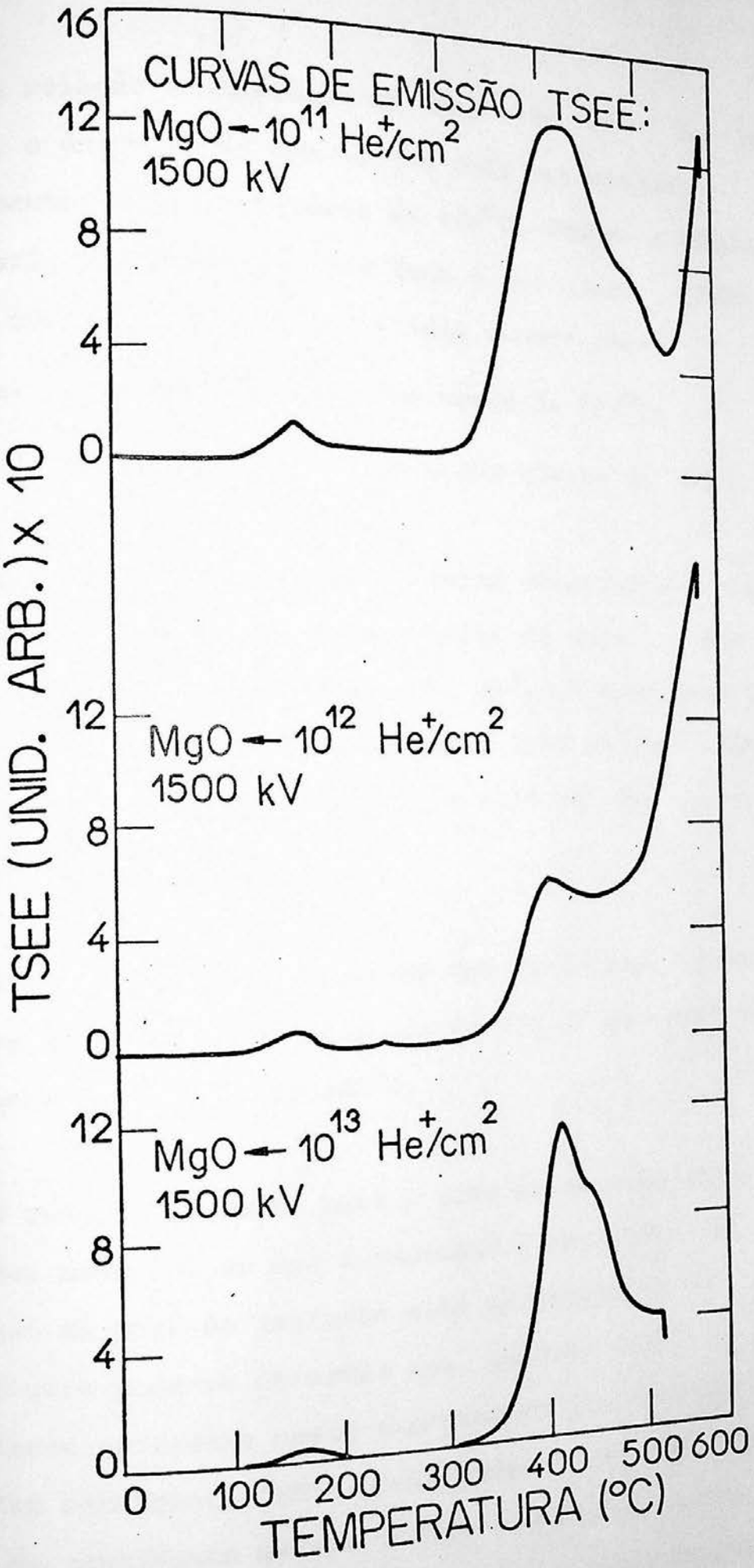
CURVAS DE EMISSÃO TSEE:
MgO ← 10^11 He+/cm^2
1500 kV
MgO ← 10^12 He+/cm^2
1500 kV
MgO ← 10^13 He+/cm^2
1500 kV
TSEE (UNID. ARB.) x 10
TEMPERATURA (°C)
0
100
200
300
400
500
600
4
8
12
16

Fig. 21

Em relação ao implante de íons de He^+ de 200 kV e 1500 kV, o único ponto comum, que pode ser notado, é o aparecimento do pico em cerca de 420°C, embora a altura do mesmo varie com a energia dos íons e sua dose. Para He^+ de 200 kV, duas outras características comuns são:

(a) a presença do pico em cerca de 520°C;

(b) ausência completa de picos abaixo de 300°C.

No caso de He^+ de 1500 kV foram observados picos em cerca de 160°C de altura independente da dose. Por outro lado, a curva de emissão para 10^{11} He^+/cm^2 apresenta um pico na vizinhança de 490°C, a curva para 10^{12} He^+/cm^2 não contém pico acima de 420°C e a curva para 10^{13} He^+/cm^2 possui pico em cerca de 430°C a 440°C.

A comparação destas curvas com as da *Fig. 15* leva-nos a crer que, íons H^+ e He^+ de cerca de 200 kV não produzem picos de temperatura abaixo de 300°C.

O rendimento TSEE para o pico de emissão entre 400°C e 450°C das amostras de MgO submetidas a implante de íons He^+ em função da dose de implante está apresentado na *Fig. 22.* Nesta figura pode-se observar que, para as doses e energias de implante aplicadas neste experimento não aparecem pontos de máximo rendimento TSEE, porém podem indicar que este ponto de rendimento máximo esteja a uma dose menor do que 10^{11} He^+/cm^2 para as duas energias de implante aplicadas. Pode-se notar também que o rendimento TSEE foi maior para os

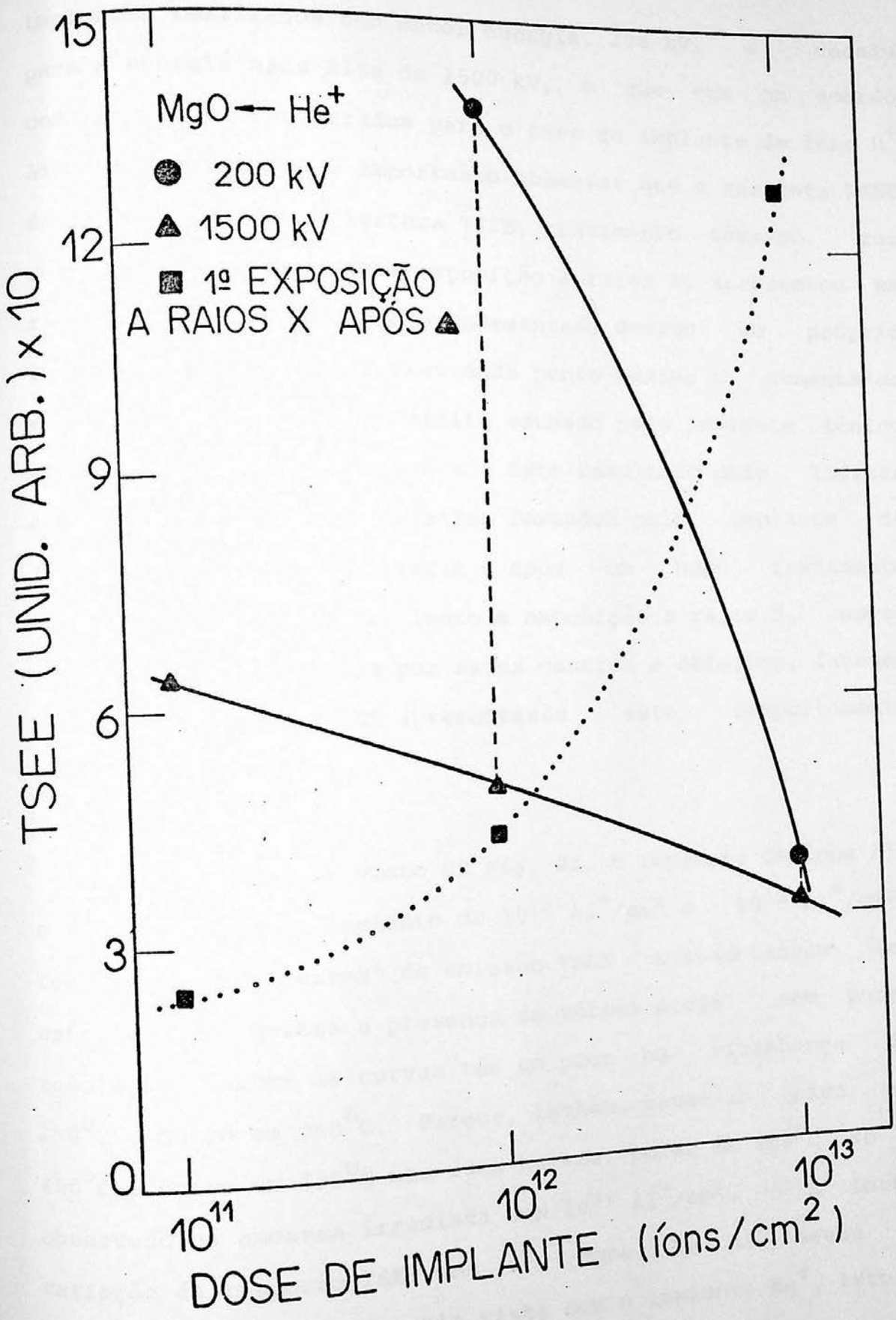
15
12
9
6
3
0
MgO ← He+
200 kV
1500 kV
1ª EXPOSIÇÃO
A RAIOS X APÓS
TSEE (UNID. ARB.) x 10
10^11
10^12
10^13
DOSE DE IMPLANTE (íons/cm^2)

Fig. 22

implantes realizados com menor energia, 200 kV, e decaiu para a energia mais alta de 1500 kV, o que vem em acordo com resultados encontrados para o caso do implante de íons H^+. Ainda nesta figura, é importante observar que a resposta TSEE das amostras, após a leitura TSEE, tratamento térmico com resfriamento lento e nova exposição a raios X, apresentou um rendimento distinto daquele apresentado devido ao próprio implante iônico, não apresentando ponto máximo e aumentando em sentido inverso ao do efeito causado pelo implante iônico em relação a dose de implante. Este resultado pode indicar que os novos centros e defeitos formados pelo implante de íons He^+ não se estabilizaram e após um novo tratamento térmico com resfriamento lento e exposição a raios X, novas posições foram ocupadas por estes centros e defeitos, fazendo com que a resposta TSEE apresentasse este comportamento distinto.

Como pode ser visto na *Fig. 23*, o implante de íons Al^+ a 200 kV e dose de implante de 10^{12} Al^+/cm^2 e 10^{13} Al^+/cm^2, fez com que as "curvas" de emissão TSEE apresentassem uma estrutura que mostra a presença de vários picos com pouca resolução. Ambas as curvas têm um pico na vizinhança de 250°C e outro em 390°C. Parece, também, haver um pico em 450°C e outro em 530°C nas duas curvas, porém em 480°C só é observado na amostra irradiada com 10^{13} Al^+/cm^2. A forte variação da resposta TSEE com a dose de Al^+ segue o comportamento oposto daquela vista com o implante He^+, isto é, enquanto que no caso de He^+ a resposta TSEE decresceu por um

fator de 16,8/6,8 indo de 10^{12} He^+/cm^2 para 10^{13} He^+/cm^2, ela aumentou por um fator superior a 1,5 no implante de Al^+.

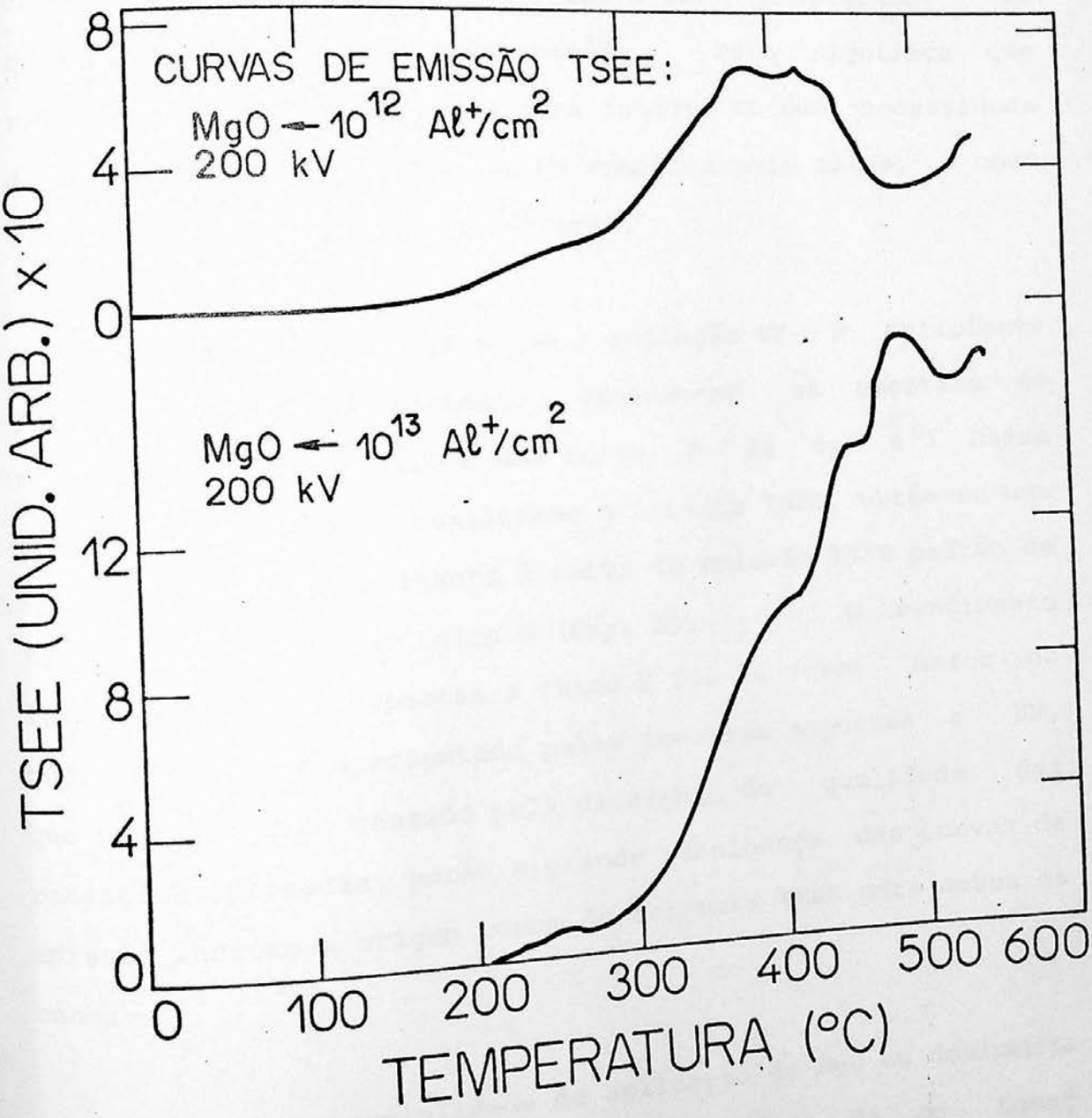

Fig. 23

III.5. O efeito da luz ultravioleta (UV) na resposta TSEE

Através de estudos das propriedades termoluminescentes (TL) do MgO se sabe, inclusive, que o MgO é potencialmente um candidato para dosimetria UV devido à sua propriedade de apresentar resposta TL diretamente[7]. Isto significa que radiações UV são suficientes para induzir TL sem necessidade de pré-exposição às radiações de energias mais altas, como acontece com muitos outros fósforos.

Na *Fig. 24* se observa que a radiação UV é suficiente para induzir TSEE diretamente. Expondo-se as amostras de monocristais de MgO puro a uma fonte UV de Hg a baixa pressão e a seguir se realizando a leitura TSEE, obtém-se uma curva de emissão semelhante à curva de emissão TSEE padrão da resposta induzida por raios X (*Fig. 8*). O rendimento TSEE das amostras expostas a raios X foi 16 vezes maior do que o rendimento apresentado pelas amostras expostas a UV, que pode ter sido causado pela diferença de qualidade das radiações aplicadas, porém a grande semelhança das curvas de emissão indicam a origem comum da resposta TSEE para ambos os casos.

Além da potencialidade da aplicação de MgO em dosimetria UV, estes resultados indicam a necessidade de se tomar cuidados especiais, em relação à presença de luz, no manuseio das amostras durante o processo experimental.

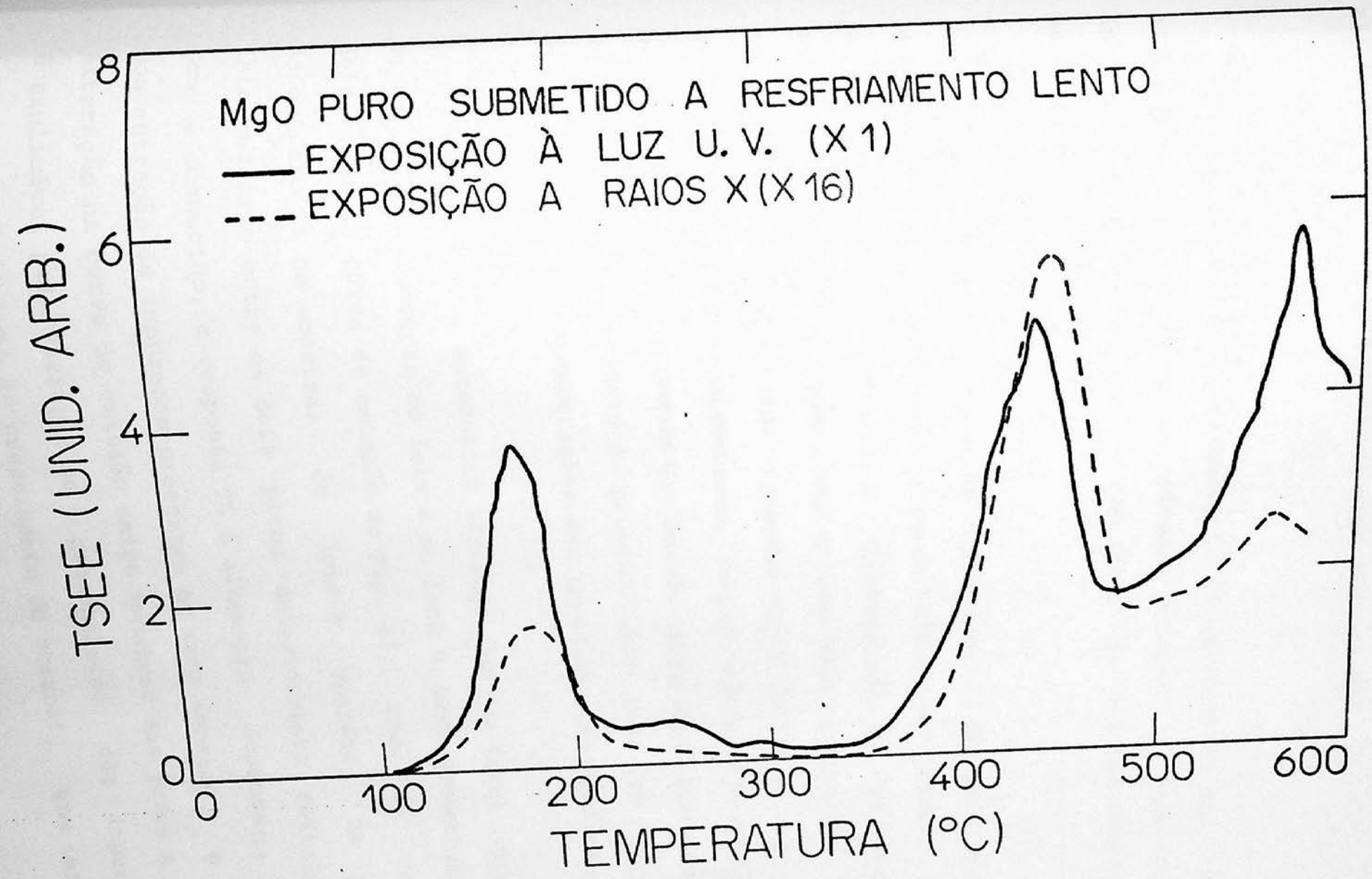
MgO PURO SUBMETIDO A RESFRIAMENTO LENTO
EXPOSIÇÃO À LUZ U.V. (X 1)
EXPOSIÇÃO A RAIOS X (X 16)
TSEE (UNID. ARB.)
0
2
4
6
8
0
100
200
300
400
500
600
TEMPERATURA (°C)

Fig. 24

III.6. A resposta termoluminescente (TL) de MgO

Os mecanismos e propriedades TL de amostras de MgO têm sido amplamente estudadas por inúmeros autores, existindo inclusive, revisão recente[32] com lista de 100 referências sobre este tema.

A resposta TL das amostras de monocristaïs de MgO puro apresentou um pico proeminente em torno de 130°C e outro menor em torno de 250°C, como mostra a *Fig. 25*. O primeiro pico TL do lote A coincide muito bem com o pico I TSEE do mesmo lote, indicando a coincidência de suas origens. O primeiro pico TL do lote B, por outro lado, aparece um tanto deslocado. Contudo, embora seja difícil afirmar, parece que os centros que lhes dão origem sejam praticamente os mesmos. O deslocamento do primeiro pico pode ser devido às diferenças nas concentrações das impuresas responsáveis.

A resposta TL apresentou alteração em sua forma quando se analisaram amostras do lote A ou lote B, sendo apresentado os dois tipos de curva de emissão na *Fig. 25*, onde na curva de emissão TL de amostras do lote B aparece um pico intermediário entre os dois picos anteriormente definidos. Como é conhecido, a resposta TL é altamente dependente da concentração de impurezas presentes em cada amostra e a alteração na curva de emissão entre amostras dos lotes A ou B é explicável pela variação na concentração das impurezas em relação à direção de crescimento do cristal, que influiu na origem dos lotes A e B das amostras.

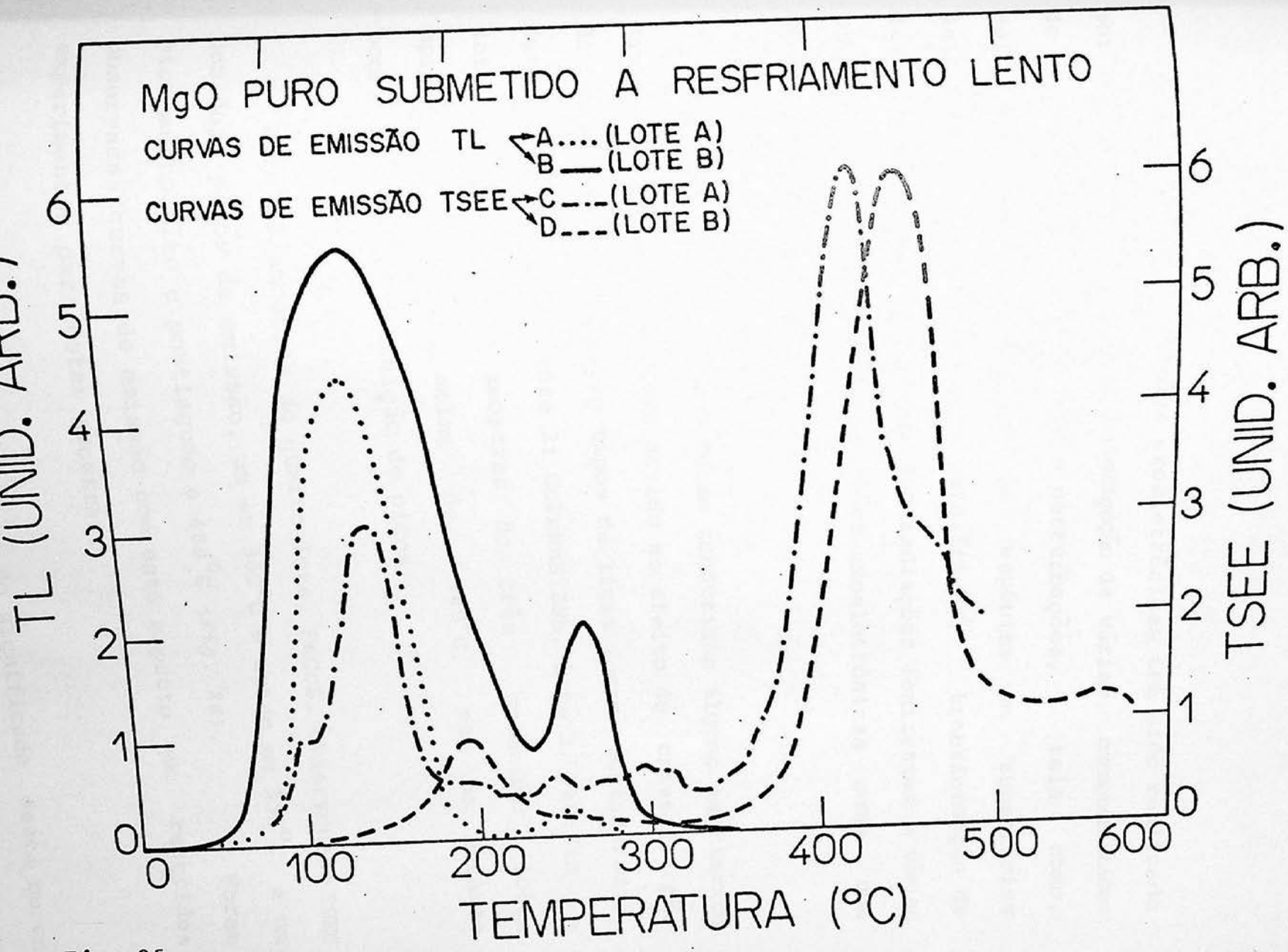
MgO PURO SUBMETIDO A RESFRIAMENTO LENTO
CURVAS DE EMISSÃO TL
A .... (LOTE A)
B ___ (LOTE B)
CURVAS DE EMISSÃO TSEE
C _.._ (LOTE A)
D _ _ _ (LOTE B)
TL (UNID. ARB.)
TSEE (UNID. ARB.)
TEMPERATURA (°C)
0
100
200
300
400
500
600
1
2
3
4
5
6

Fig. 25

III.7. A cristalização de ligas amorfas

O estudo das emissões exoeletrônicas tem sido realizado por muitos autores para a investigação de várias características de sólidos quando submetidos a perturbações, tais como, deformação mecânica, adsorção de espécies em superfícies inicialmente limpas, reações catalíticas, transformação de fase, perturbações induzidas por radiações ionizantes e várias outras, que dão origem às emissões exoeletrônicas como uma conseqüência de sua relaxação[7].

No presente trabalho foram conduzidos alguns experimentos para a caracterização TSEE devido ao efeito de cristalização de ligas amorfas. Quatro tipos de ligas foram considerados, lote 1: CoFeMnSiBNb, lote 2: CoFeMnSiBNb, lote 3: FeNiSiB e lote 4: FeCoB. As amostras dos três primeiros lotes apresentaram TSEE acima de 400°C, sem no entanto ocorrer qualquer definição de picos.

Para as amostras do quarto lote, FeCoB, observou-se TSEE com dois picos de emissão, um em 305°C e outro em 350°C e um pico muito alto e pontiagudo a 480°C (*Fig. 26*). Foram observadas curvas de emissão com este aspecto em repetidos experimentos para estas amostras.

Para um melhor entendimento do significado desta curva de emissão TSEE, foram obtidas imagens por microscopia

eletrônica por varredura (SEM) e pela difração eletrônica para as amostras FeCoB submetidas a tratamentos térmicos a 430°C (*Fig. 27-A, 27-B*) e 575°C (*Fig. 28-A, 28-B*).

Comparando as micrografias, as figuras da difração eletrônica e a curva de emissão TSEE, nota-se que entre 280°C e 400°C ocorreu um processo de cristalização desta liga, como se vê na imagem da difração eletrônica da *Fig. 27-A*. Com o aumento da temperatura deu-se uma provável ruptura da estrutura cristalina ou transformação de fase em 480°C, como se pode observar pela imagem da difração eletrônica da *Fig. 28-A* tomada a 575°C.

Este foi o primeiro estudo que conseguiu correlacionar a cristalização de ligas amorfas e a TSEE, pois até o momento nada, sobre o assunto, foi encontrado na literatura.

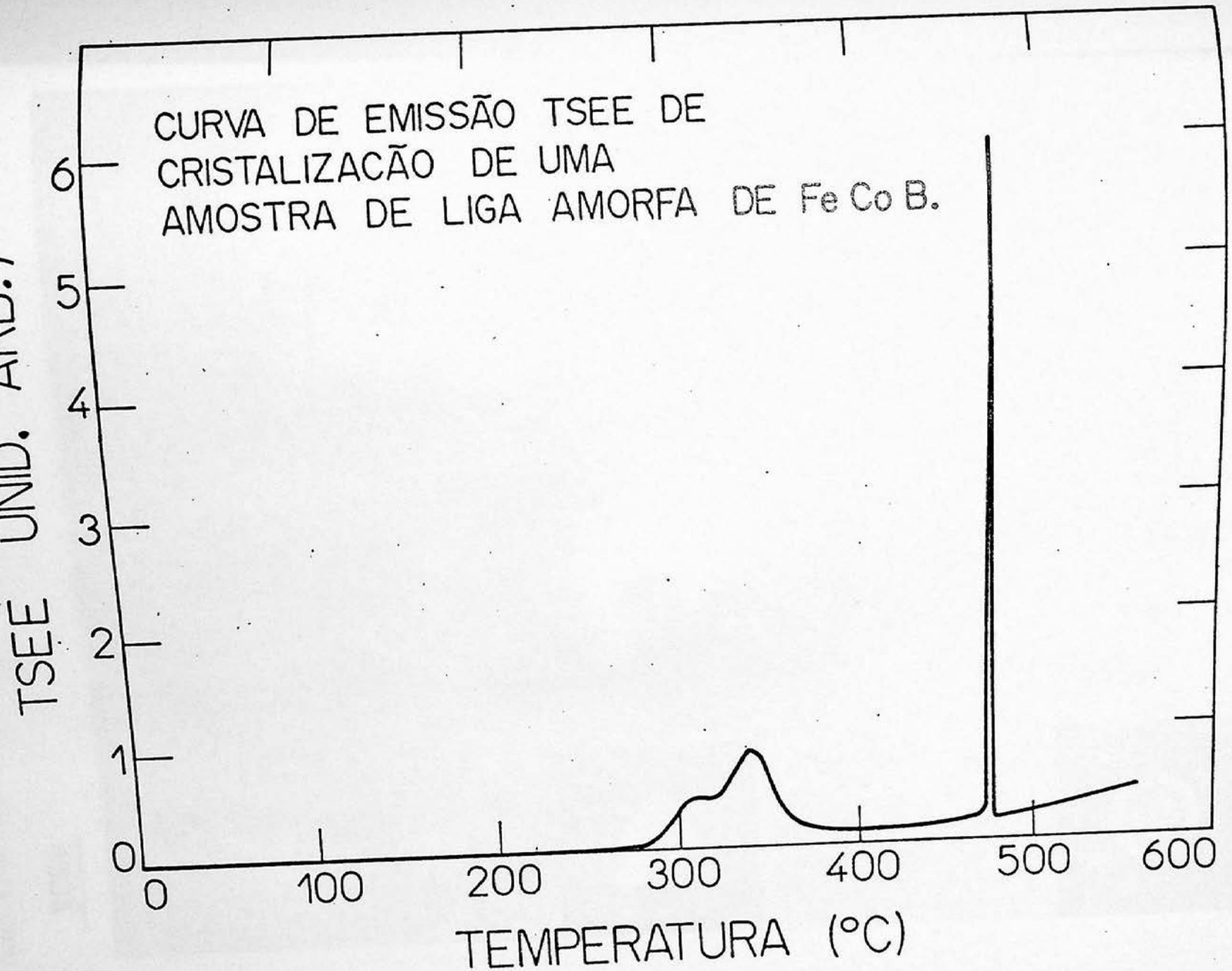
CURVA DE EMISSÃO TSEE DE
CRISTALIZACÃO DE UMA
AMOSTRA DE LIGA AMORFA DE Fe Co B.
TSEE UNID. ARB.)
0
1
2
3
4
5
6
0
100
200
300
400
500
600
TEMPERATURA (°C)

Fig. 26

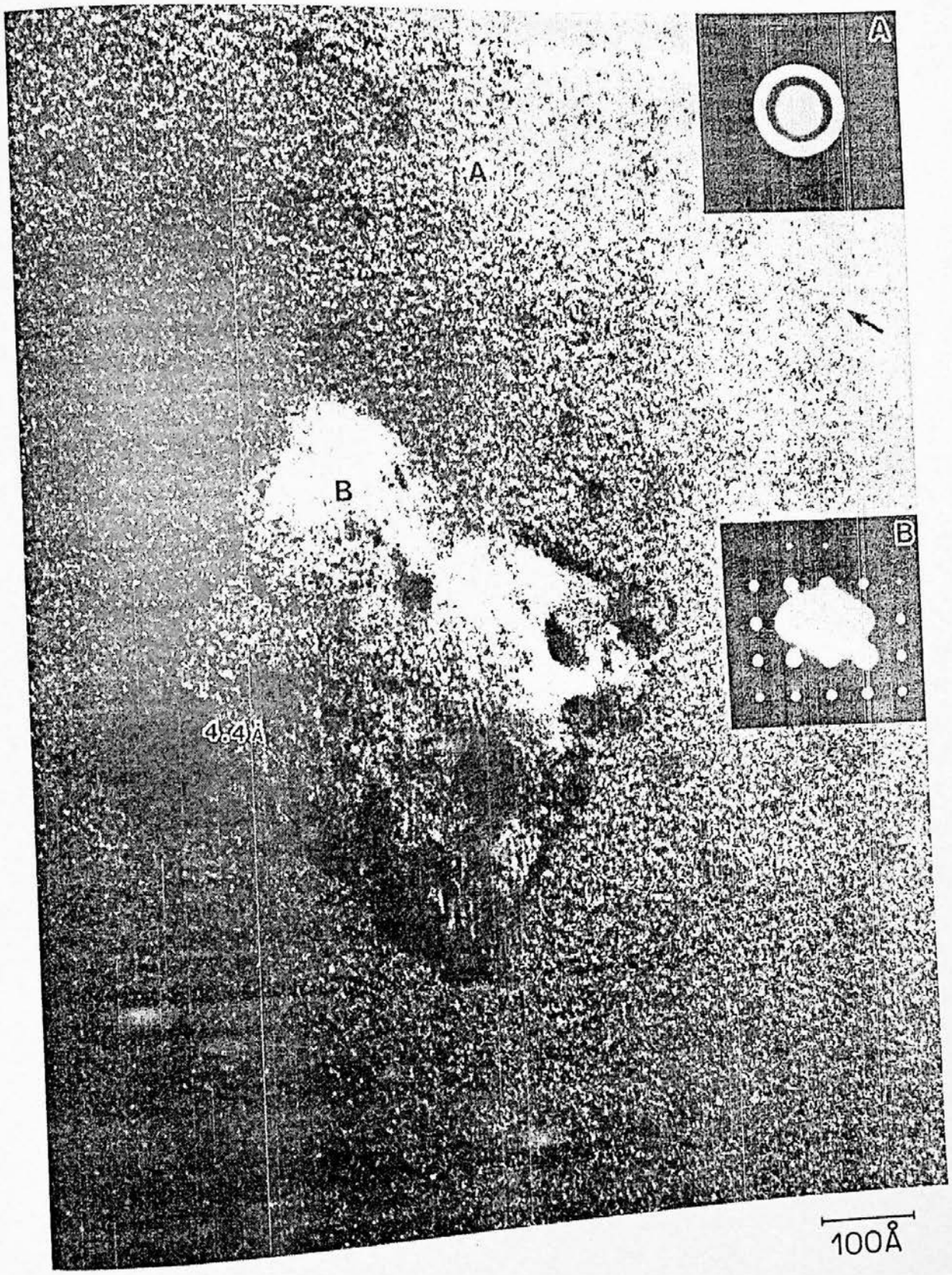

Fig. 27-A Micrografia por microscópio eletrônico por varredura (SEM) e difração eletrônica para amostra da liga amorfa FeCoB submetida a tratamento térmico de 430°C.

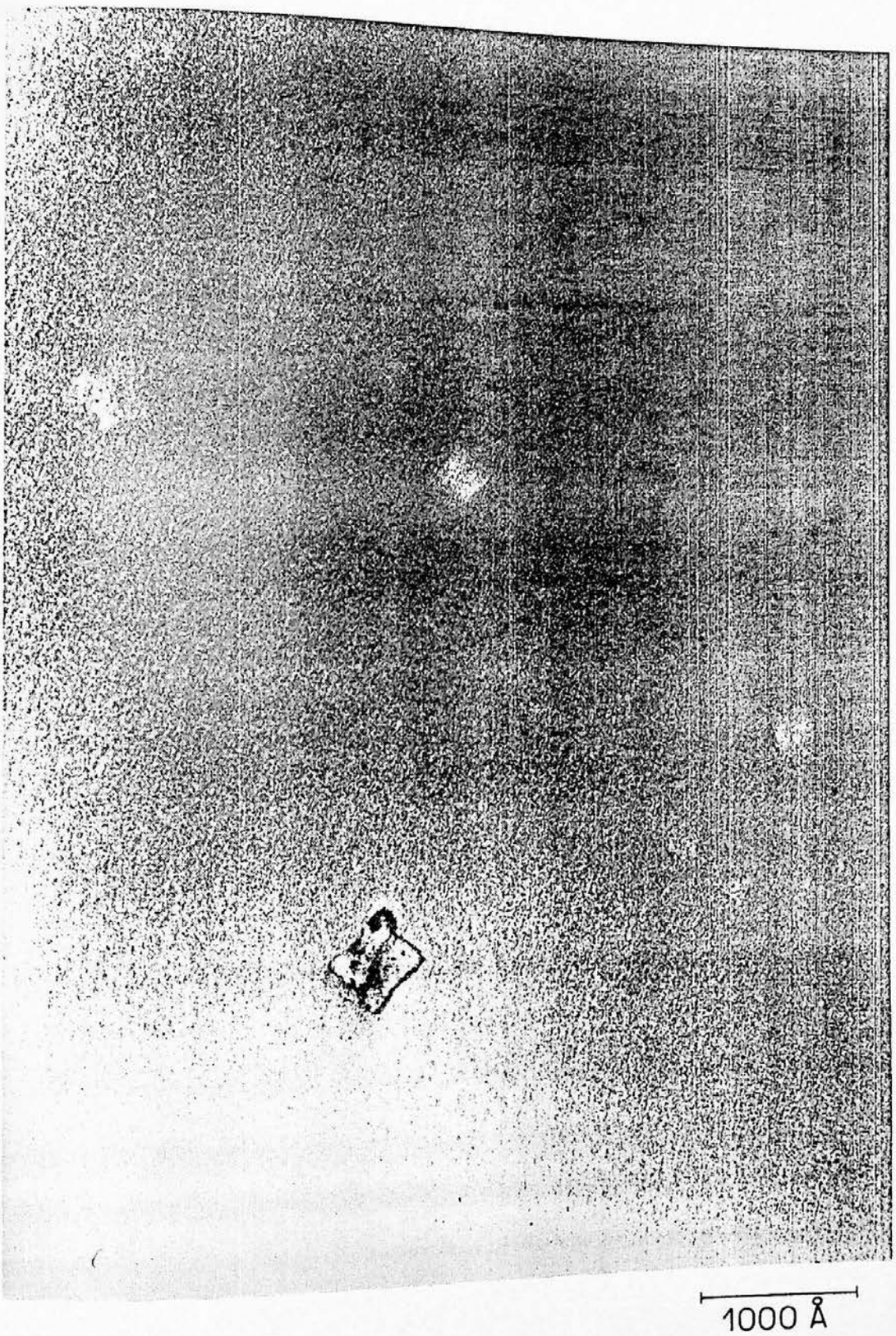

Fig. 27-B Micrografia SEM para amostra da liga amorfa FeCoB submetida a tratamento térmico de 430°C, com menor ampliação que a figura anterior.

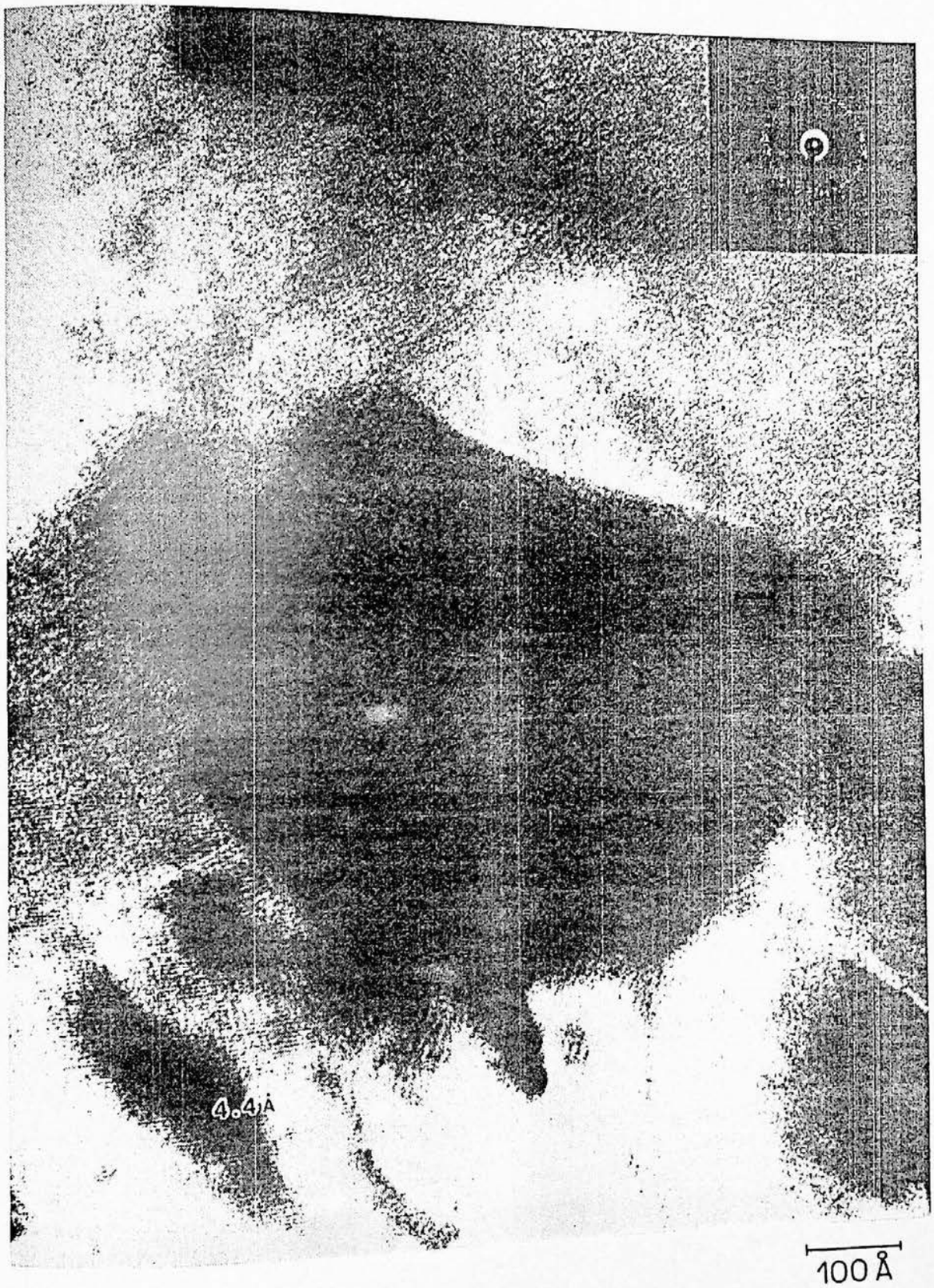

Fig. 28-A Micrografia por microscópio eletrônico por varredura (SEM) e difração eletrônica para amostra da liga amorfa FeCoB submetida a tratamento térmico de 575°C.

Fig. 28-B Micrografia SEM para amostra da liga amorfa FeCoB submetida a tratamento térmico de 575°C, com menor ampliação que a figura anterior.

CONCLUSÕES

O registro da curva de emissão TSEE até mais de 500°C, permitiu um estudo detalhado do pico II que aparece na região de 410°C a 430°C que ainda não havia sido realizado por outros pesquisadores. Devido ao fato de aparecer a temperatura mais alta, com comportamento bem regular e estável, amplia as possibilidades do uso de MgO como um dosímetro TSEE e TL, uso este que já havia sido proposto por Nanto[30] aproveitando o pico I de 150°C.

A dependência da resposta TSEE em relação ao tratamento térmico, apresentada na *Fig. 12*, e o efeito da adsorção de água, mostrada na *Fig. 13*, definem o tratamento térmico padrão a 1000°C por 30 minutos (inicialmente baseados nos resultados de Chen and Sibley[39] na *Fig. 9*), para produzir uma uniformidade nas condições iniciais das amostras nos experimentos, fundamentais para a comparação posterior dos resultados obtidos.

A adsorção de água no cristal de MgO, parece transferir centros que dão origem aos picos em 450°C para os dos picos em 150°C.

Os dados experimentais com implante iônico usando H^+, He^+ e Al^+, mostraram que:

- o implante com H^+, He^+ e Al^+ dentro das condições de trabalho sempre aumentou a resposta TSEE comparada às das amostras sem implante;

- a irradiação X adicional após o implante com H^+, desloca os picos para temperaturas mais baixas, além de aumentar suas alturas; isto indica que os raios X populam tanto os centros existentes antes do implante como os novos centros criados pelo implante;

- o implante de íons H^+ de 200 kV, provoca o crescimento do pico que aparece entre 400°C e 500°C, quando a dose aumenta de 10^{11} íons/cm^2 a 10^{13} íons/cm^2, porém decresce rapidamente com o aumento da dose além deste último valor; não foi possível elucidar a razão deste comportamento, embora aparentemente o excesso de íons introduzidos provoque interferência negativa;

- o comportamento da resposta TSEE em relação com a energia de H^+ implantado parece indicar que acima de 320 kV há um efeito de dano de radiação;

- os resultados contidos nas *Fig. 18* e *19* mostram que as leituras TSEE feitas após irradiações sucessivas, diminuem sensivelmente se não forem intercalados por tratamento térmico padrão; este fato é importante no uso de MgO como dosímetro da radiação;

- para o efeito da dose, no caso do implante He^+, nada conclusivo pode ser afirmado, uma vez que poucos dados foram obtidos nesta experiência, embora os resultados indiquem a possível tendência de seu comportamento.

Quanto ao efeito da radiação UV, encontrou-se um resultado em que a curva de emissão tem a mesma forma daquela induzida por raios X, porém a resposta UV é cerca de 16 vezes menor, indicando assim, que MgO pode ser utilizado em dosimetria UV.

TSEE pode ser utilizada em várias outras áreas de investigação, como vimos no estudo de cristalização de ligas amorfas, em que foi possível identificar claramente a temperatura crítica no processo de cristalização.

SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

1 - Estudar a origem e mecanismos de formação do pico II do MgO que aparecem nos resultados deste trabalho, através de estudos combinados de EPR e absorção ótica.

2 - Construção de um sistema leitor integrado TL e TSEE para o estudo simultâneo destes fenômenos para vários materiais.

3 - Realizar estudos de TSEE, TL, absorção ótica e EPR de amostras de MgO implantadas com H^+, He^+ e outros íons possíveis, a energias e doses ainda não usadas, a fim de efetuar um estudo comparativo para a elucidação dos mecanismos dos efeitos acima devido a presença de íons implantados.

4 - Aplicação do uso da técnica de TSEE para estudo de efeitos de superfície nos sólidos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CURIE, H. - **Comptes Rendus**, 129:714, 1899.
2. RUSSEL, J.W. - **Proc. Roy. Soc.**, 61:424, 1897.
3. VILLARD, P. - **Soc. Phys.**, Juillet, 1900
4. MCLENNAN, J.C. - **Philos. Mag.**, 3:195, 1902
5. KRAMER, J. - **Phys.**, 125:739, 1949.
6. KRAMER, J. - **Dermetallische Zustand**, (Vanderhoeck und Ruprecht, Gottingen), 1950.
7. GLAEFEKE, H. - Exoemission. In: **Thermally stimulated relaxation in solids.** Ed. P. Braunlich (Verlag V.), 1979. p. 225-273.
8. KRAMER, J. - **Acta. Phys. Austriaca**, 10:327, 1957
9. BRAUNLICH, P. and DICKINSON, J.T. - In: WILD, W. and GLAEFEKE, H. ed. - **Proc. IV Int. Symp. Exoelectron Emission an App.** Ahrenshoop, Wilhelm-Pieck, Universitat Rostock (GDR), 1979. p. 9.
10. SCHARMANN, A. - In: HOLZAPFEL. G. and KAUL, W. ed. - **Proc. III Int. Symp. Exoelectron.** Braunschweig (Germany W), PTB-Mitt. 80, 1970. p. 318.
11. SCHARMANN, A. - In: HYODO, S. ed. - **Proc. VIII Int. Symp. Exoelectron Em. and App.** Osaka (Japan), JJAP, 24 (1985), sup. 24-4:6-10.
12. BECKER, K. - **Solid State Dosimetry**, CRC Press, Cleveland, 1973.
13. GAMMAGE, R.B., CHEKA, J.S. - In: BOHUN, A., SCHARMANN, A.

ed. - Proc. V Int. Symp. Exoelectron Em. and Dos. Zvikov, 1976. p. 73.

14. KRIEGSEIS, W, SCHARMANN, A., SENGER, W., WIETERS, C.V. and WORNER, B. - **Atomkernergie Kerntechnik, 46-4**:264, 1985.

15. VEERMAN, C.C. - **Mater. Sci. Eng., 4**:329, 1969.

16. YAMAMOTO, S. - **Jpn. J. Appl. Phys. 20**:971, 1981.

17. GORECKI, T. - In: ref. 11. p. 27.

18. RAMSEY, J.A. - Exoelectron Emission. **Progress in Surface and Membranes Sciences**, Academic Press, New York, **11**:117-180, 1976.

19. LEWIS, D.R. - **Geol. Soc. America Bull., 77**:761, 1966.

20. ROBOCK, U., TEICHER, U. - In: ref. 10. p. 353.

21. KRAMER, J. - In: ref. 10. p. 343.

22. SCHMIDT, M., GLAEFEKE, H., DRENCKHAN, J., WILD, W. - **Radiat. Eff., 17**:185, 1973.

23. KAWANISHI, M. - **Mem. Inst. Sci. Ind. Res.**, Osaka Univ., **36**:51-72, 1979.

24. RANDALL, I.T. and WILKINS, M.H.F. - **Proc. Roy. Soc.**, London, **A60**:574, 1948.

25. HOLZAPFEL, G., KRYSTEK, M. - **Phys.**, Paris, **37-C-7**:238, 1976.

26. NANTO, H., KONISHI, I., NISHIKAWA, T., KIKUCHI, R. and KAWANISHI, M. - In: ref. 10. p. 76.

27. TOLPYGO, E.I., TOLPYGO, K.B. and SHEINKMANN, M.K. - **Sov. Phys. Sol. State, 7**:1442, 1965.

28. BOHUN, A. - In: ref. 10. p. 325.

29. KRYLOVA, I.V. - **Usp. Biol. Khimii, 45**:2138, 1976. (Trad.

inglês - **Russian Chem. Rev.**, 45:1101, 1976.

30. NANTO, H. - Tese de Doutoramento, Univ. Osaka (Japão), 1980.

31. HENDERSON, B. and WERTZ, J.E. - **Adv. Phys.**, 17:749-855, 1968.

32. LAS, W.C. and STOEBE, T.G. - **Rad. Prot. Dos.**, 8,1/2:45-67, 1984.

33. KAWANISHI, M. - In: ref. 9. p. 34.

34. GLAEFEKE, H. - **Rad. Prot. Dos.**, 4:243, 1983.

35. KAWANISHI, M., YAMAMOTO, T., ODA, K., KAKIAGE, T., NAKASAKU, S., KAWAMOTO, T., CHUBACI, J.F.D. - In: **Proc. IX Polish Sem. on Exoelectron Emission**, 1985.

36. CHUBACI, J.F.D., KAKIAGE, T., KAWAMOTO, J., NAKASAKU, S., YAMAMOTO, T., KAWANISHI, M. and WATANABE, S. - In: ref. 11. p. 238-241.

37. MAENHOUT-VAN DER VORST, W. - In: ref. 9. p. 36.

38. RITS, V.H., NASH, A.E., ATTIX, F.H. - In: **Proc. IV Int. Symp. EE and Dos.**, Liblice (URSS), 41, 1973. p.258.

39. CHEN, Y. and SIBLEY, W.A. - **Phys. Rev.** 154:842, 1967.

40. HUZIMURA, R., MIYAGAWA, S., ATO, Y. and KAWANISHI, M. - In: ref. 11. p. 53-59.