

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
Instituto de Física Gleb Wataghin

TÍTULO: EFICIENCIA QUANTICA RELATIVA DE TELAS DE  $\text{CaWO}_4$

JOSÉ CARLOS PAULETTO

Dissertação apresentada ao Instituto de Física Gleb Wataghin para obtenção do grau de Mestre em Física.

ORIENTADOR: Dra. IRIS C.L.de TORRIANI  
CO-ORIENTADOR: Dr. ELISEO G. LLUESMA

## A G R A D E C I M E N T O

Citar os nomes a quem devo agradecer pela realização deste trabalho é fazer uma lista bastante extensa , da qual provavelmente não constariam nomes por esquecimento meu.

Um nome, entretanto, deve ser referido especificamente : é o da Professora Iris L. de Torriani, minha última orientadora.

A ela e a todos que colaboraram para a consecução dos objetivos do curso de Mestrado, MEU MUITO OBRIGADO.

## R E S U M O

Este trabalho visa estudar os efeitos do tratamento térmico e compactação de microcristais de  $\text{CaWO}_4$  ( tungstato de cálcio ) sobre a sua luminescência quando submetido a condições de uso em radiografias de interesse médico. Para tanto levaram-se os microcristais ao forno às temperaturas de 600, 700, 800, 900 e 1.000°C durante 5, 10, 15 e 20 minutos. Outras amostras foram submetidas a pressões mecânicas de 1, 2, 3, 4 e 5 atm, formando-se pastilhas, as quais foram depois aquecidas a 900°C durante 5, 10, 15 e 20 minutos.

As amostras obtidas foram fixadas na forma de telas ("écrans") e expostas, juntamente com um filme radiográfico, em um gerador hospitalar de raios X. A eficiência quântica de luminescência foi medida pelo enegrecimento do filme devido às amostras em relação ao enegrecimento devido a uma tela comercial.

Foi feito um estudo do material por difração de raios X para determinar a microestrutura dos grãos cristalinos pretendendo-se relacionar os resultados das medidas de eficiência com a evolução da cristalinidade após os tratamentos acima citados.

Uma temperatura de 600°C revelou-se suficiente para produzir os efeitos luminescentes requeridos para a confecção de um "écran" razoavelmente eficiente.

## A B S T R A C T

This work describes the results of experiments designed to determine the effects of heat treatment and the application of mechanical pressure on the efficiency of luminescent  $\text{CaWO}_4$  screens. The crystallites of  $\text{CaWO}_4$  were heated to 600, 700, 800, 900 and 1000°C for 5, 10, 15 and 20 minutes. Also, samples were subjected to mechanical pressure of 1, 2, 3, 4 and 5 atm forming wafers which were heated to 900°C during 5, 10, 15 and 20 minutes.

The screens obtained with the samples of  $\text{CaWO}_4$ , together with a radiographic film, were exposed to X-ray beams. The measure of the quantum efficiency was obtained by the rate of the film blackening due to the screens and the film blackening due to a commercial screen.

X-ray diffraction was used to study the microstructure of the crystallites. Some correlations were observed between the crystallinity of the material and the aforementioned treatments.

A minimum heat treatment of 5 minutes at 600°C proved to be sufficient to turn the material apt for the application considered: production of intensifying screens for X-ray films.

# S U M Á R I O

	<u>Página</u>
INTRODUÇÃO .....	01
<u>CAPÍTULO I - O FENÔMENO DA LUMINESCÊNCIA</u>	
I.1 - LUMINESCÊNCIA NOS SÓLIDOS.....	04
I.1.1- Níveis de energia em sólidos cristalinos.	07
I.1.2- Transições energéticas.....	11
I.1.3- Diagramas generalizados de níveis de energia.....	16
I.1.4- Decaimentos exponencial e por potência de t.....	20
I.2 - EFICIÊNCIA DOS FÓSFORES.....	21
I.3 - TELA DE FÓSFOR.....	25
<u>CAPÍTULO II - O <math>\text{CaWO}_4</math> COMO SUBSTÂNCIA LUMINESCENTE</u>	
II.1 - ALGUMAS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DO $\text{CaWO}_4$ .....	28
II.2 - A LUMINESCENCIA DO $\text{CaWO}_4$ .....	30
II.3 - TELAS DE $\text{CaWO}_4$ .....	33
II.3.1- Absorção de Raios-X.....	34
II.3.2- Reflexão e Transmissão da luz.....	35
II.3.3- Espectro de Emissão.....	35
II.3.4- Emissão e Espessura.....	36
<u>CAPÍTULO III - AS TELAS DE <math>\text{CaWO}_4</math> OBTIDAS</u>	
III.1 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	38

	<u>Página</u>
III.1.1- Obtenção do $\text{CaWO}_4$ .....	38
III.1.2- Caracterização do $\text{CaWO}_4$ .....	39
III.1.2a- Método de Scherrer.....	40
III.1.3- Medidas da Eficiência Quântica do $\text{CaWO}_4$ ..	41
III.2 - RESULTADOS.....	42
III.2.1- Resultados das Experiências com Difra ção de Raios-X.....	42
III.2.1a- Caracterização do $\text{CaWO}_4$ ....	42
III.2.1b- Tamanho de grãos.....	45
III.2.2- Resultados para a Eficiência Quântica	53
III.3 - CONCLUSÕES.....	59
III.4 - SUGESTÕES PARA PROSSEGUIMENTO.....	62
BIBLIOGRAFIA.....	64

## INTRODUÇÃO

A detecção de raios X com a finalidade de formar imagens é um problema de interesse permanente na área médica que apresenta diversas peculiaridades segundo a finalidade do uso da radiação. As propriedades das mais diversas substâncias têm sido usadas desde que Roentgen utilizou-se do  $BaPt(CN)_4 \cdot 4H_2O$  na descoberta dos raios X até o uso de vidicons.

Os raios X incidentes num filme próprio impressionam-no de forma análoga ao efeito da luz num filme fotográfico. Entretanto essa sensibilização direta pode ser aumentada por um fator da ordem de 10 se forem utilizadas as chamadas telas reforçadoras ("écrans"). Neste caso constrói-se um "sanduiche" compacto constituído por 2 telas fluorescentes e o filme de dupla face no meio (fig. A.1). Os raios X causam a fluorescência da tela, a qual impressiona o filme.

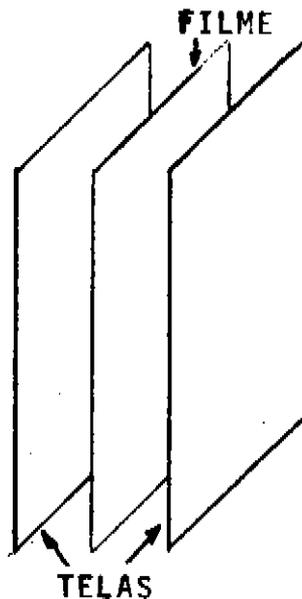


Fig. A.1 - Disposição de telas reforçadoras e filme para radiografia.

No caso radiográfico o  $\text{CaWO}_4$  (tungstato de cálcio) logo assumiu o papel de substância única na fabricação das telas e só há poucos anos novas substâncias estão sendo testadas com certo êxito na sua confecção. Entre estas substâncias estão principalmente alguns oxissulfetos de terras raras ativados com tório, como o  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Tb}$ , o  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S:Tb}$  e o  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S:Tb}$ . Porém o  $\text{CaWO}_4$  ainda hoje representa a substância mais importante pois é de uso maciço devido ao seu baixo custo relativo, além de ter seu espectro de emissão fluorescente predominantemente na região do violeta e ultravioleta (seção II.3.3) que atende melhor às características de resposta do filme.

O objetivo deste trabalho é verificar o efeito da aplicação de pressão mecânica e do tratamento térmico do  $\text{CaWO}_4$  na eficiência quântica relativa das telas ("écrans) confeccionadas com esta substância. O termo eficiência quântica relativa refere-se, aqui, ao enegrecimento do filme devido às telas obtidas em laboratório em relação ao enegrecimento devido a uma tela comercial. Este estudo é importante por permitir, pelo controle de parâmetros como temperatura e pressão mecânica, a obtenção de telas mais eficientes que reduziriam a dosagem nos pacientes submetidos às aplicações de raios X com fins radiográficos, diminuindo assim os riscos a isso inerentes. Além disso, a obtenção de telas em laboratório pode servir como uma preliminar para se conseguir a sua produção em escala industrial no Brasil, reduzindo assim a dependência externa nesse item.

Este trabalho está estruturado na seguinte forma: no capítulo I trata-se do embasamento teórico da origem da luminescência em sólidos cristalinos, abordando-se o fenômeno de tran

sições energéticas e suas representações. Analisa-se também o conceito de eficiência quântica e é apresentada sua dependência com o tipo e energia das partículas que excitam a luminescência. Finalmente é feita uma breve consideração a respeito das telas, seus usos e estrutura de confecção.

No capítulo II o estudo é restrito à luminescência do  $\text{CaWO}_4$ , apresentando-se um modelo matemático e alguns resultados experimentais obtidos por outros pesquisadores a respeito de propriedades físicas das telas de  $\text{CaWO}_4$ .

No capítulo III são apresentados os métodos e resultados experimentais assim como as conclusões e sugestões para melhoria e prosseguimento dos trabalhos.

## CAPÍTULO I

### O FENÔMENO DA LUMINESCÊNCIA

#### I.1 LUMINESCÊNCIA NOS SÓLIDOS\*

O fenômeno da luminescência apresenta variados aspectos que podem dar margem a muitas convenções. A fim de eliminar ambigüidades segue-se a terminologia empregada neste trabalho.

O primeiro termo que deve ter seu significado explicitado é o termo luminescência. Por luminescência entende-se qualquer emissão de radiação, que tenha origem em transições eletrônicas no material, além (em excesso) da radiação térmica. A luminescência é geralmente excitada por partículas carregadas ou fótons com energia entre  $\sim 2$  e  $V$  e  $\sim 10^6$  e  $V$ . A energia dos fótons emitidos é de aproximadamente  $1$  e  $V$ .

Na prática a luminescência distingue-se da radiação térmica pelas diferenças espectrais e características de temperatura (fig. I.1). Enquanto a radiação térmica apresenta um espectro de banda bastante largo e com eficiência crescendo rapidamente com a temperatura, a emissão por luminescência apresenta bandas relativamente estreitas as quais têm localização

---

\* Esta seção baseia-se principalmente no livro de H.W. Levensenz, "An Introduction to Luminescence of Solids", Dover Publications, Inc., New York, 1968.

e formas pouco sensíveis à temperatura. Além disso existe para os fósforos\*\* uma temperatura crítica acima da qual a luminescência decresce rapidamente. Esta temperatura limite está entre os 500 e os 700 K, de maneira que à temperatura ambiente não existem limitações para uso dos fósforos com eficiência quase máxima.

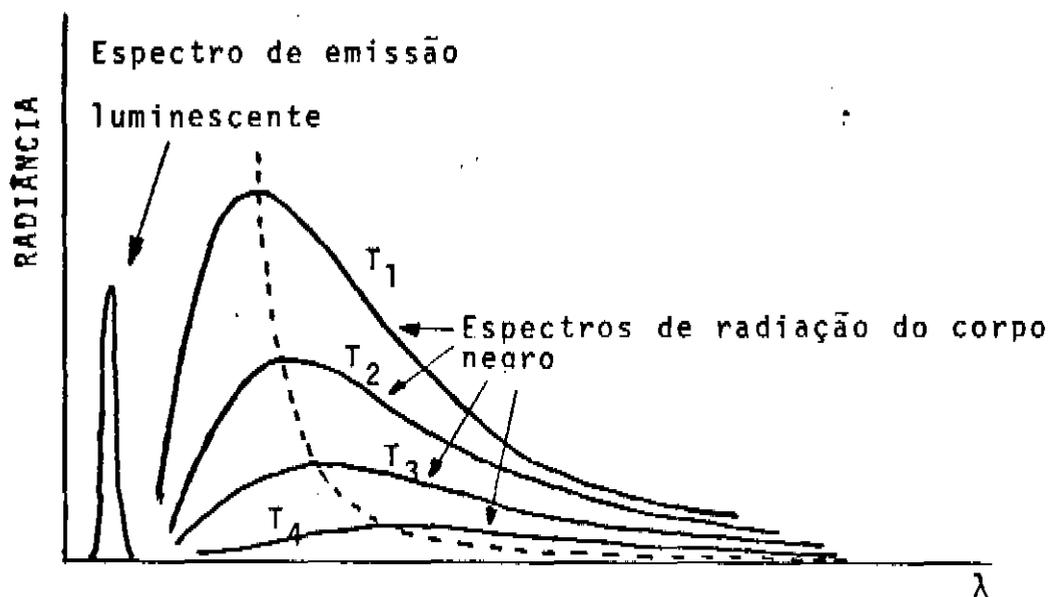


Fig. I.1 - Espectro de luminescência de um fósforo típico à temperatura ambiente junto ao espectro de radiação térmica de um corpo negro a várias temperaturas<sup>(10)</sup>. ( $T_1 > T_2 > T_3 > T_4$ )

\*\* O termo fósforo não existe em português. Foi feita uma adaptação do termo phosphor (em inglês) que significa "substância luminescente".

Geralmente a luminescência é denominada de acordo com a partícula ou processo que a provocou. Assim tem-se a fotoluminescência (causada por fótons de baixa energia como o visível e o UV), a roentgenoluminescência (causada por raios X ou  $\gamma$ ), a catodo ou eletroluminescência (causada por elétrons livres ou partículas  $\beta$ ), a ionoluminescência (causada por íons), a triboluminescência (tem lugar quando ocorre a ruptura mecânica do cristal), a quimioluminescência (originada da energia de reações bioquímicas), etc. A luminescência pode também ser classificada de acordo com o tempo de persistência após cessar a estimulação em fluorescência ( $<10^{-8}$  s) e fosforescência ( $>10^{-8}$  s), onde  $10^{-8}$  s é o tempo de vida aproximado de um estado excitado de um átomo isolado num estado não-metastável para uma emissão luminescente óptica.

O tempo de vida de um processo de luminescência está relacionado com o tempo requerido para absorver a energia excitante, com o tempo de vida do estado excitado e com o tempo de vida para a transição radiativa. No caso de estados não-metastáveis para um átomo isolado o tempo de vida para a fluorescência do estado excitado,  $\tau_f$ , está associado à largura energética da linha de emissão,  $\Delta E^*$ , de forma que  $\Delta E^* \cdot \tau_f > \hbar$ . Para um fóton de raio X emitido com energia  $10^5$  e V,  $\Delta E^*$  é da ordem de 3 e V, dando um valor para  $\tau_f$  da ordem de  $10^{-15}$  s; para um fóton óptico de 2 e V,  $\Delta E^* = 10^{-7}$  e V e  $\tau_f = 10^{-8}$  s. As emissões que ocorrem em tempos maiores que  $\tau_f$  dão origem à fosforescência.

A fosforescência decorre de um atraso anormal, de uma "proibição" parcial no retorno radiativo do estado excitado ao fundamental.

Um átomo num estado excitado metastável pode aí permanecer por um tempo indefinido, a menos que seja possível contornar as regras de seleção de 1.ª ordem (dipolo elétrico) por meio de radiações de quadripolo ou octopolo elétrico, ou ainda fazendo com que o átomo seja elevado a um nível excitado não-metastável do qual seja permitido o retorno radiativo ao estado fundamental.

Num cristal as regras de seleção podem ser quebradas pela ação de um átomo estranho ou de imperfeições que perturbem a periodicidade da estrutura fazendo com que as regras gerais como a constância do momento linear eletrônico durante a emissão ou excitação não sejam totalmente válidas, ou alterando as probabilidades relativas de radiação por dipolo, quadripolo elétricos, etc., de forma que as regras de seleção de 1.ª ordem possam ser contornadas.

Nos sólidos a luminescência tem origem na redistribuição eletrônica em camadas internas incompletas e superficiais ou em transições permitidas entre níveis de energia dos elétrons de valência (espectros de banda). Estes níveis de energia dependem tanto dos átomos individuais como de todo o conjunto de átomos no cristal. Portanto a luminescência dos fósforos mais úteis depende da composição química do sólido e é fortemente afetada pela sua estrutura cristalina e pelas condições físicas em que o fenômeno ocorre.

### 1.1.1 NÍVEIS DE ENERGIA EM SÓLIDOS CRISTALINOS

Os cristais reais não apresentam uma rede perfeita, mas

aparecem imperfeições introduzidas durante o processo de cristalização e outras próprias das descontinuidades superficiais e agitação térmica.

Alguns tipos de imperfeições que aparecem são:

1. superfícies distorcidas e rachaduras devidas a descontinuidades e tensão superficial;
2. deslocamento de átomos (íons) para pontos intersticiais ou pontos da superfície;
3. vacâncias na rede;
4. inhomogeneidade de composição entre diferentes partes do cristal;
5. impurezas em pontos da superfície, em pontos da rede regular (impureza substitucional) ou em pontos intersticiais;
6. cargas deslocadas por pares separados ânion-cátion ou por átomos ionizados anormais (maior ou menor carga) e elétrons aprisionados.

Exemplos esquemáticos dessas imperfeições são mostrados na fig. 1.2.

Por causa dos defeitos na rede cristalina as barreiras de potencial entre átomos do cristal sofrem deformações perto dos locais dessas imperfeições modificando a estrutura dos níveis energéticos.

Os cristais inorgânicos luminescentes (isolantes ou semicondutores) caracterizam-se por possuírem uma banda de ener

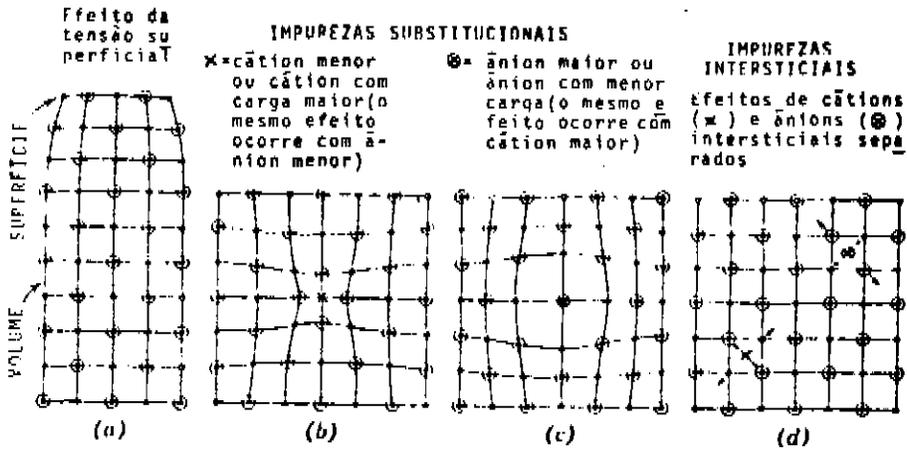


Fig. I.2 - Exemplos esquemáticos de redes cristalinas distorcidas por a) tensão superficial b) cátion menor em posição substitucional c) ânion maior em posição substitucional e d) ânion ou cátion intersticial.

gia cheia (banda de valência) separada por um intervalo grande de energia de uma banda incompleta (banda de condução). Um tipo de diagrama para níveis de energia de um sólido isolante com dois tipos de imperfeições (vacâncias na rede e impurezas substitucionais) é apresentado na fig. I.3.

Quando um elétron de uma banda normalmente cheia ( $E_H$ , por exemplo) é removido, tem-se o surgimento de um buraco. O nível  $E_E^*$  corresponde ao de um exciton que pode ser visualizado

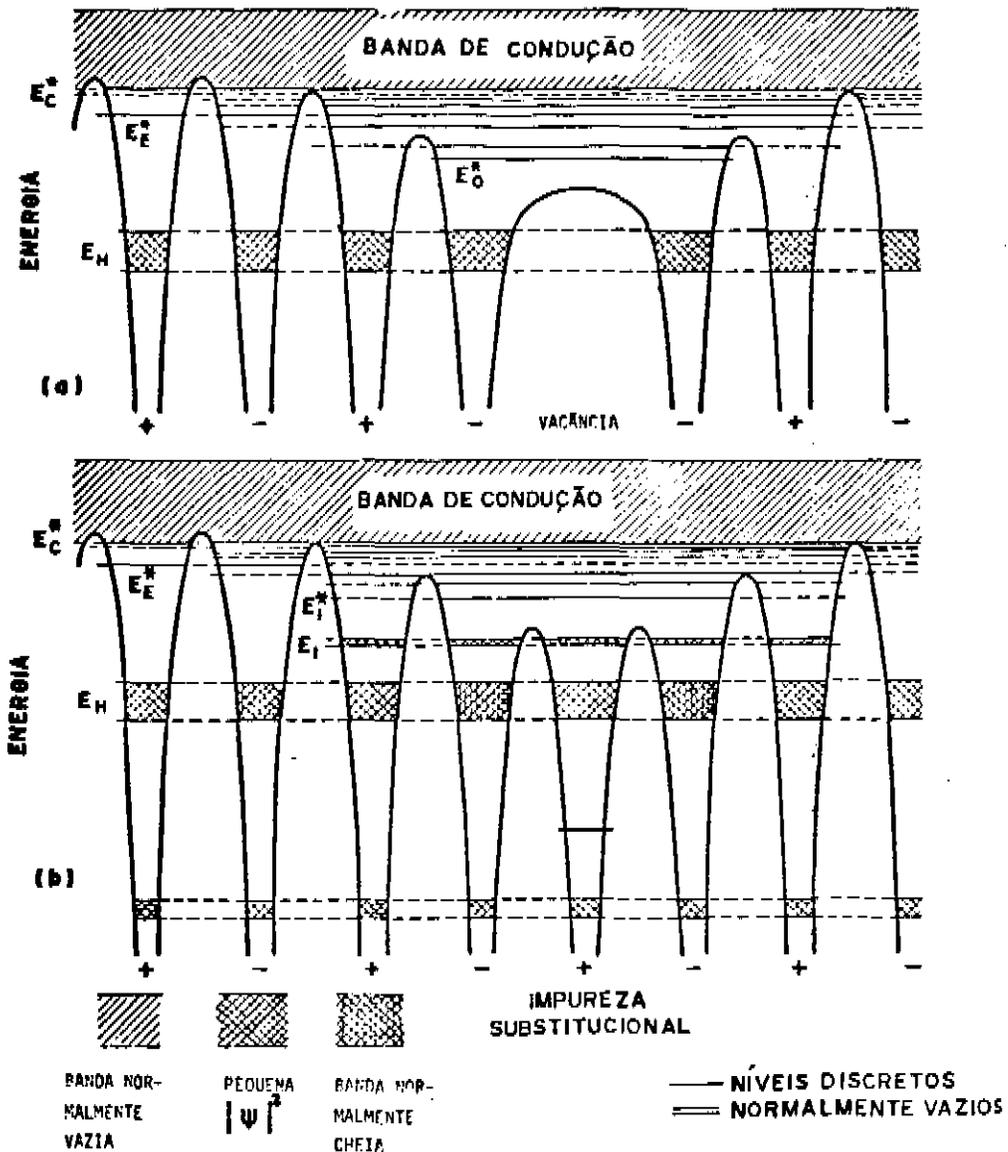


Fig. 1.3 - Exemplo de diagramas de níveis e bandas de energia próximo a imperfeições num cristal(11).

como um par elétron-buraco tal qual um átomo de positrônio, formado por um pósitron e um elétron. Este par tem uma extensão espacial muito grande (i.e., tem uma função de onda que se espalha bastante pelo cristal), cerca de 50 a 100 constantes de rede, o que faz com que o elétron esteja localizado no espaço  $\vec{k}$  perto de um mínimo da banda da condução.<sup>(8)</sup>

Se ocorrer uma impureza substitucional ou uma vacância podem aparecer níveis discretos de energia (ou bandas estreitas) desocupados nas vizinhanças da imperfeição. Devido a serem estranhas ao padrão geral do cristal, as imperfeições apresentam um fraco acoplamento com o cristal, fazendo com que as funções de onda dos elétrons nos níveis introduzidos decresçam rapidamente com a distância. Isto minimiza a interação entre imperfeições e contribui para que os níveis atômicos locais permaneçam discretos.

Como se observa na fig. I.3 as imperfeições diminuem as barreiras de potencial nas suas vizinhanças. Tais regiões perturbadas formam centros onde se concentram as funções de onda dos elétrons excitados da imperfeição. Se um centro pode capturar um elétron excitado ou um buraco diz-se que ele é uma armadilha (trap).

O estudo da luminescência faz-se, em geral, com base nas transições energéticas em que atuam esses centros.

### I.1.2 TRANSIÇÕES ENERGÉTICAS

As transições energéticas que ocorrem num cristal real compreendem dois fenômenos: as que se passam através das par-

tes mais perfeitas e as que se passam através dos centros ou imperfeições.

Um cristal perfeito apresenta bandas de energia bem definidas que surgem do estudo quântico da rede cristalina. O momento linear  $\vec{p}_m$  de uma partícula livre é dado por  $\vec{p}_m = m\vec{v} = \frac{h\vec{v}}{\lambda} = \hbar \vec{k}$ , sendo  $\vec{k}$  o vetor de onda  $\hbar$  a constante de Planck dividida por  $2\pi$ ,  $\lambda$  o comprimento de onda de de Broglie associado à partícula,  $\vec{v}$  a sua velocidade (de módulo  $v$ ) e  $m$  a massa da partícula. A energia da partícula resulta então  $E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ , que está representada no gráfico mostrado na fig. 1.4.

Quando a partícula entra no campo periódico de um cristal ideal, i.e., o caso em que o potencial a que ela está sujeita varia periodicamente no espaço com período  $\vec{a}$  (ou seja,  $(U(\vec{r}+\vec{a}) = U(\vec{r}))$ ), ela só pode com ele interagir por meio de transferências discretas de momentum ou energia. Esta quantização surge quando se considera a equação de Schrödinger para este potencial, cujas soluções são as funções de Bloch

$$\phi_{nk}(\vec{r}) = \exp(+i\vec{k} \cdot \vec{r}) u_{nk}(\vec{r})$$

sendo  $u_{nk}(\vec{r}+\vec{a}) = u_{nk}(\vec{r})$ , funções que variam parametricamente com os números quânticos  $n$  e  $k$ .

Nota-se que em termos da rede recíproca há um período para a parte exponencial,  $\exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) = \exp\left[i(\vec{k}+2\pi\vec{a}^*) \cdot \vec{r}\right]$ , isto porque  $2\pi\vec{a}^*$  tem a dimensão  $|L|^{-1}$  e pode, portanto, ser escrito em função dos vetores da base da rede recíproca. Esta periodicidade no espaço dos  $\vec{k}$  faz com que a energia seja tal que

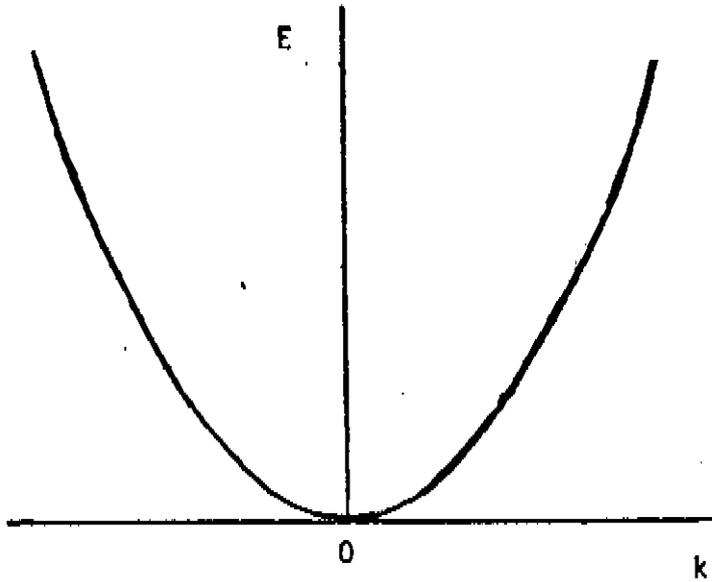


Fig. I.4 - Gráfico de Energia x Número de onda para uma partícula livre.

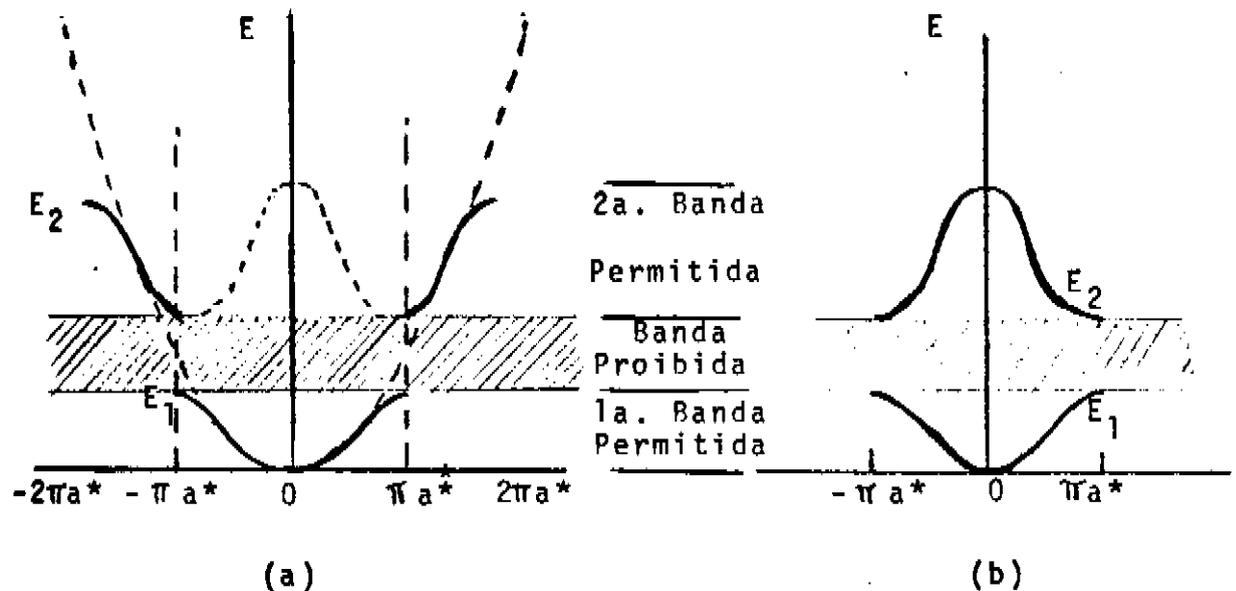


Fig. I.5 - (a) Diagrama de  $E \times k$  para uma partícula num potencial periódico. (b) Diagrama reduzido<sup>(11)</sup>.

$E_n(\vec{k}) = E_n(\vec{k} + 2\pi\vec{a}^*)$  e toda a informação sobre  $\vec{E} \times \vec{k}$  possa ser referida a uma zona reduzida constituída por uma célula unitária na rede recíproca. A representação gráfica da energia versus o vetor de onda  $\vec{k}$  para uma rede linear de constante igual a a é mostrada na fig. I.5.

Com base no tratamento da rede cristalina pode-se deduzir algumas condições para a ocorrência de transições energéticas, o que é feito a seguir.

Da conservação do momentum surge a regra de seleção para transições ópticas em sólidos, isto é, são permitidas transições para as quais  $\vec{k}$  permaneça constante. Como o momentum de um fóton óptico é negligível, a conservação do momento linear em transições eletrônicas é efetuada principalmente por trocas entre átomos e elétrons, ou melhor entre elétrons e ondas elásticas (fonons) de movimento atômico no cristal.

Para uma transição direta de um elétron de banda de valência para a banda de condução a regra de seleção pode ser escrita como  $\vec{k}_e + \vec{k}_b = 0$ , onde  $\vec{k}_b$  é o vetor de onda do buraco deixado na banda de valência e  $\vec{k}_e$  o vetor de onda associado ao elétron.

Alguns mecanismos de transição que ocorrem em sólidos são:

a) Excitação: uma partícula primária (incidente) de energia  $E$  pode dar toda ou parte de sua energia para elevar elétrons de níveis ocupados para níveis desocupados quando a separação entre os níveis entre os quais se realiza a transição

não excede a energia da partícula incidente e o momentum  $\vec{k}$  é conservado. Assim, nas partes mais perfeitas do cristal portador são permitidas transições para as quais  $\vec{k}$  permaneça constante. Entretanto nas vizinhanças das imperfeições a regra de seleção para o cristal ideal pode ser desobedecida, aparecendo novos níveis de energia na banda proibida.

b) Emissão: a emissão se processa quando um elétron faz uma transição radiativa da banda de condução (geralmente próximo do limite inferior) combinando-se com um buraco de uma banda normalmente cheia do centro ativador. Nos fósfores com centros predominantemente intersticiais a excitação é frequentemente associada a uma ionização interna do cristal e a emissão representa uma transição radiativa que ocorre durante a recombinação do elétron excitado com um átomo ou íon. Em fósfores com centros predominantemente substitucionais a excitação é geralmente associada com a elevação de um elétron para um nível energético mais alto, sem ionização interna, e a emissão representa retorno radiativo para um nível próximo ao fundamental.

Se o processo de excitação e emissão ocorre em tempos que se aproximam do tempo de vida dos átomos isolados excitados (não metastáveis) o processo é dito fluorescente, e, para tempos mais longos, fosforescente. A fosforescência envolve armazenamento temporário de energia na forma, por exemplo, de elétrons excitados capturados ou em estados metastáveis.

c) Transições não-radiativas: as transições não-radiativas ocorrem principalmente quando há possibilidade de volta ao estado fundamental ou inicial por meio de fonons, isto é,

o sistema excitado cede sua energia à rede por meio de vibrações mecânicas.

### 1.1.3 DIAGRAMAS GENERALIZADOS DE NÍVEIS DE ENERGIA

Os mecanismos de transição não possuem uma base teórica geral, o que faz com que se tente achar para cada fósforo particular um mecanismo que se ajuste à teoria dos sólidos. Nesse sentido é que se introduziu o uso dos diagramas generalizados de níveis de energia.

Os diagramas generalizados para um centro num fósforo são ajustados empiricamente, mas, mesmo assim eles fornecem uma idéia do mecanismo de transição para o fósforo.

Há dois tipos de diagrama comumente usados: o que se utiliza de coordenadas configuracionais e o que toma como referência a distância numa fila de átomos. Ambos se complementam e são exemplificados a seguir.

#### a) Diagrama de coordenadas configuracionais

Para a construção deste diagrama a base vem do princípio de Franck-Condon que estabelece que, devido à grande diferença entre as massas nuclear e eletrônica, durante o tempo em que ocorrem as transições eletrônicas os núcleos praticamente não se movem, de forma que para toda posição nuclear há um estado eletrônico estacionário que depende parametricamente das coordenadas nucleares. A função de onda nuclear, por sua vez, dependeria só do estado eletrônico mas não das posições dos elétrons. Dessa forma uma transição eletrônica ocasiona -

ria uma mudança nas posições de equilíbrio dos nucleons e o surgimento de novos estados vibracionais.

Assim é possível construir-se um diagrama da energia eletrônica para uma certa configuração nuclear. Este diagrama representa a energia potencial de um centro ativador como função da configuração interatômica média, ou seja, como função do espaçamento internuclear médio. Um exemplo típico é dado na fig. I.6.

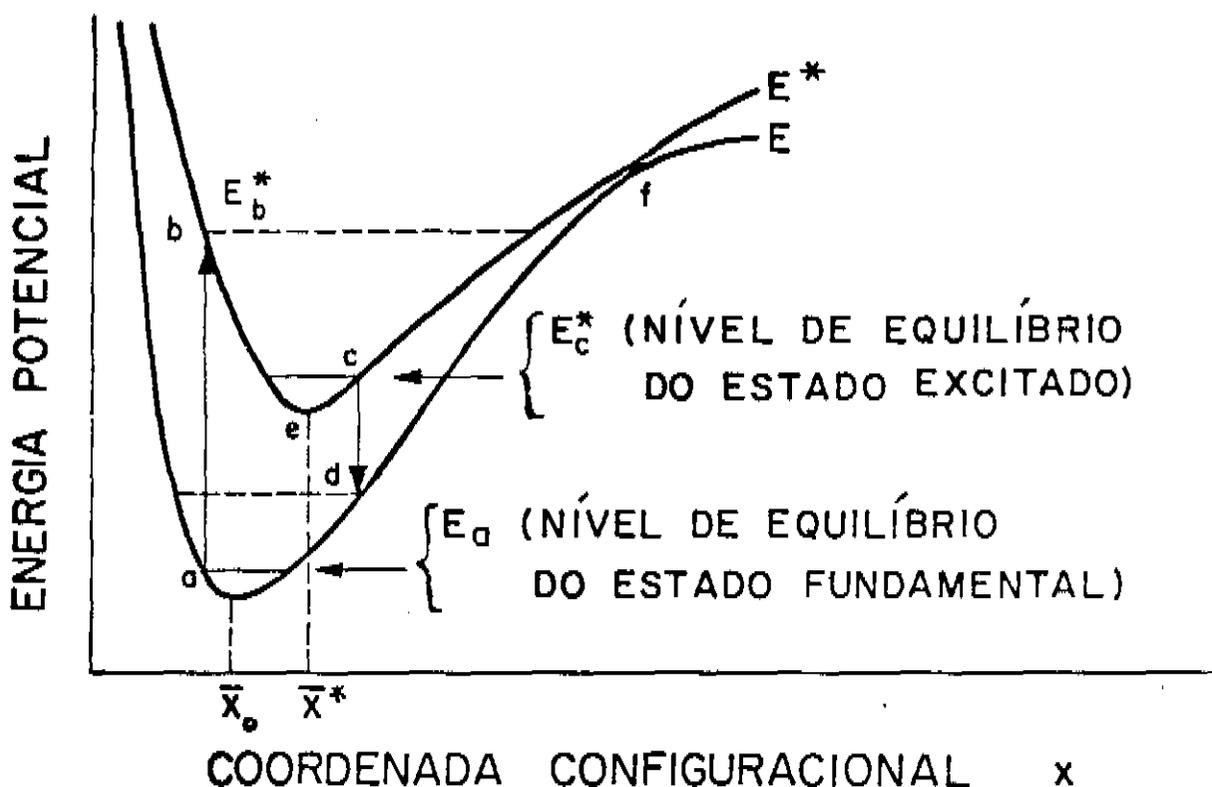


Fig. I.6 - Diagrama generalizado de níveis de energia como função da configuração interatômica média para o estado fundamental e um estado excitado<sup>(11)</sup>.

Um centro não-excitado em equilíbrio no nível vibracional fundamental  $E_a$  pode ser elevado para o nível excitado  $E_b^*$  pela absorção de energia  $E_b^* - E_a$ . Parte dessa energia pode ser liberada como calor ( $E_b^* - E_c^*$ , por exemplo) em cerca de  $10^{-12}$ s indo, o centro, para o equilíbrio no estado excitado (nível  $E_c^*$ ). Se as regras de seleção forem favoráveis há então uma emissão espontânea de um fóton com energia  $E_c^* - E_d$ . O excesso de energia vibracional sobre a posição inicial de equilíbrio pode ser liberado, então, como calor para o cristal em volta. Nessas condições o centro funciona como ativador.

Se as regras de seleção para transições radiativas  $E_c^* \rightarrow E_d$  não são favoráveis, isto é,  $E_c^*$  é um estado metastável, pode ocorrer que fornecendo-se energia ao centro de tal forma que seja elevado a um outro nível, deste se torna possível uma transição radiativa para  $E$ . Neste caso, no estado  $E_c^*$ , o centro funciona como armadilha (trap).

O centro pode também inibir a fluorescência num caso em que  $E_c^*$  esteja suficientemente próximo de  $f$ , de forma que predominam as transições não-radiativas.

d) Diagrama generalizado da energia como função da distância numa fila de átomos.

Este diagrama é feito para uma coordenada configuracional  $\bar{x}$  específica. A configuração atômica, espaçamento internuclear, barreiras de potencial e níveis de energia variam após cada transição eletrônica no centro.

O diagrama da fig. I.7 representa os níveis de ener

gia de um centro como função da distância ao longo de uma linha de átomos passando através do ponto médio do centro. As larguras dos  $E_{I_n}^*$  crescem com  $n$  e dessa forma os níveis superiores podem misturar-se entre si e com  $E_C^*$ .

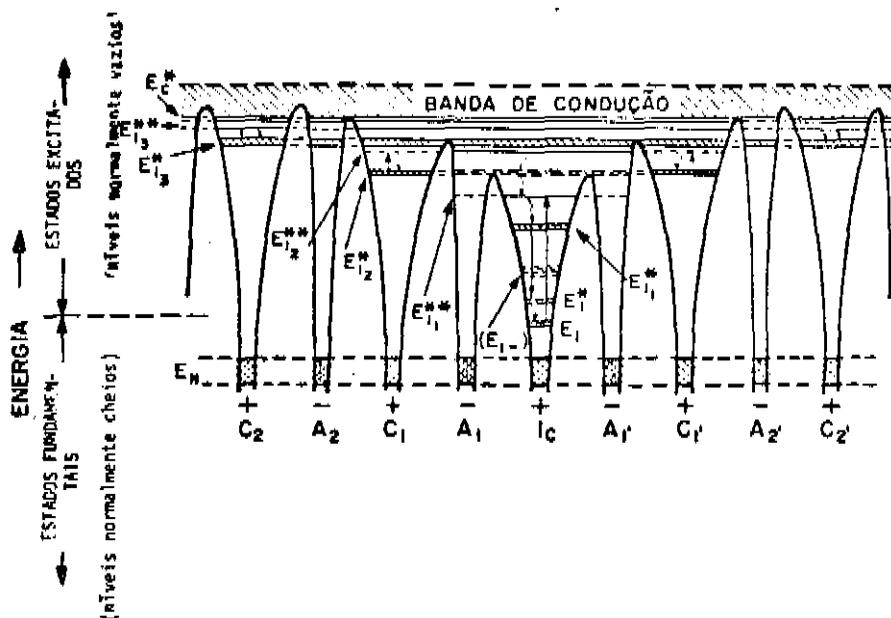


Fig. I.7 - Diagrama generalizado de níveis de energia como função da distância numa fila de átomos passando através do centro ativador.

Neste caso o átomo da impureza,  $I_C$ , introduz um nível fundamental adicional (ou grupo de níveis)  $E_I$  e uma série de estados excitados  $E_{I_n}^{**}$  (antes do reajuste internuclear) e  $E_{I_n}^*$  (após) que se estendem até a banda de condução. Quando a energia do estado excitado cresce, a função de onda do elétron naquele estado se estende além da região em torno da impureza. A transição  $E_I \rightarrow E_{I_1}^{**}$  corresponde a  $E_a \rightarrow E_b^*$  na fig.

I.6 e a emissão espontânea  $E_{I_1}^* \rightarrow E_I^*$  corresponde à  $E_c^* \rightarrow E_d$ . Aqui o processo de luminescência é bastante localizado, sendo determinado principalmente pela natureza do ativador. Para níveis mais altos de energia pode ocorrer a captura do elétron excitado, pois este tem condições de afastar-se do átomo da impureza. Algumas impurezas podem capturar um ou dois elétrons para formar novos níveis ocupados  $E_I$ .

Os diagramas de níveis de energia das figs. I.6 e I.7 servem como uma descrição generalizada da luminescência dos sólidos, não havendo ainda diagramas quantitativos precisos para os fósforos. Embora um diagrama específico possa vir representar com precisão um certo centro ativador num cristal portador, isto não significa que as propriedades luminescentes do cristal estejam determinadas, pois este é constituído de um conjunto de sistemas que apresentam desvios em relação à média.

#### I.1.4 DECAIMENTOS EXPONENCIAL E POR POTÊNCIA DE t

Voltando à fig. I.6, quando uma energia de excitação adequada ( $>2$  eV) é fornecida ao centro, seu nível pode passar de a na curva do estado fundamental,  $E$ , para b na curva do estado excitado,  $E^*$ . Aproximadamente  $10^{-12}$  s após a excitação os átomos do centro reajustam-se para uma nova posição de equilíbrio  $\bar{x}^*$  e a diferença de energia entre b e c pode ser liberada como calor. Daí, a probabilidade de transição radiativa para d é determinada pelo tipo de impureza e de cristal portador, sendo praticamente independente da temperatura. Entretanto para uma transição não-radiativa via  $c \rightarrow f \rightarrow a$ , a probabi-

lidade cresce exponencialmente com a temperatura. Assim a emissão luminosa (radiância)  $L$  pode ser descrita como função do tempo  $t$  pela expressão

$$L = L_0 \exp \left\{ \left[ -\alpha - \nu_a \exp \left( -\frac{\Delta E}{kT} \right) \right] t \right\}$$

ou para  $\Delta E \gg kT$ ,  $L \doteq L_0 e^{-\alpha t}$ , sendo  $\nu_a$  a frequência de vibração atômica ( $\approx 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ),  $\Delta E$  a energia térmica de transição ( $f \rightarrow e$ ),  $k$  a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura Kelvin. O termo  $\alpha$  contém a dependência com o material luminescente.

Quando há armadilhas ou estados metastáveis o decaimento é fortemente dependente da temperatura, pois a energia térmica pode elevar esses estados para outros níveis passíveis de radiar. Nestas condições verifica-se que a emissão luminosa é governada por lei do tipo  $L = L_0 t^{-n}$  onde  $n$  depende do tipo de fósfor, da temperatura, do tempo de decaimento, etc.

Pode ocorrer ainda que um fósfor apresente logo após a excitação um decaimento do tipo exponencial que se torna, após decorrido algum tempo, num decaimento predominantemente tipo potência de  $t$ .

## 1.2 EFICIÊNCIA DOS FÓSFORES

A eficiência absoluta  $\epsilon$  de um fósfor pode ser definida como

$$\epsilon = \iiint N_e E_e dt dE_e / \iiint N_0 E_a dt dE_a$$

onde  $N_e$  = número de fótons emitidos com energia  $E_e$ , por unidade de tempo

$N_o$  = número de partículas excitadoras de energia absorvida  $E_a$ , por unidade de tempo.

Como na prática deve-se levar em conta a sensibilidade do detector,  $\chi_d(E_e)$ , a eficiência fica:

$$\epsilon = \iiint N_e E_e \chi_d(E_e) dt d\bar{E}_e / \iiint N_o E_a dt dE_a.$$

A eficiência vai depender da forma como é feita a medida da emissão. Assim se o que se medem são os fótons que saem do fósfor, o valor da eficiência será geralmente diferente do valor que seria obtido no interior do cristal, em virtude das absorções e reflexões internas nesse cristal ou nos grãos do material policristalino que compõe o fósfor.

### EFICIÊNCIA COMO FUNÇÃO DO TIPO E ENERGIA DAS PARTÍCULAS PRIMÁRIAS

A fig. I.8 dá uma idéia da eficiência de luminescência dos fósforos quando excitados por diferentes tipos de partículas (no caso fótons e elétrons) em função da energia da partícula primária (incidente).

Este é um gráfico aproximado por curvas lisas. Na realidade há uma estrutura fina nas curvas simples representadas, aparecendo alguns picos para certas energias. O comportamento das curvas para a eficiência dado pela fig. I.8 é brevemente

analisado a seguir.

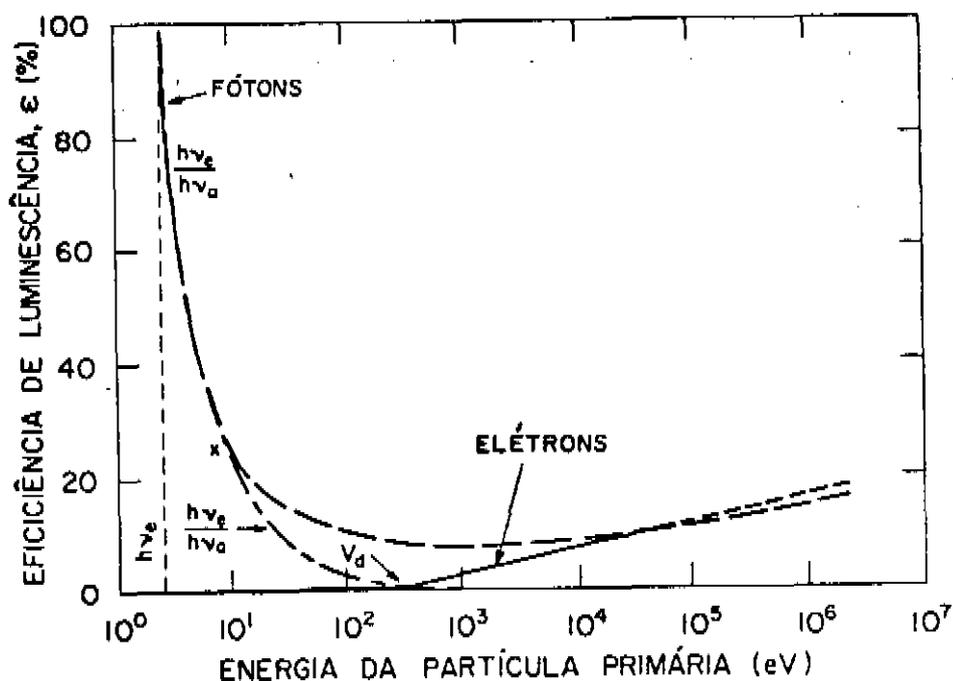


Fig. I.8 - Gráfico da variação da eficiência de luminescência para um fósforo excitado por fótons ou elétrons em função da energia da partícula incidente<sup>(11)</sup>.

a) Excitação por fótons: a eficiência para este caso varia inicialmente como  $\frac{h\nu_e}{h\nu_a}$  ( $h\nu_e$  = energia do fóton emitido ;  $h\nu_a$  = energia do fóton absorvido) até um ponto x, quando de um fóton incidente podem originar-se vários fótons emitidos devido à influência dos chamados excitadores secundários. Estes são principalmente elétrons "liberados" pelos fótons primários incidentes de alta energia ao interagirem com o cristal. Esses elétrons cedem sua energia por partes e podem produzir novos

elétrons secundários ou vários fótons.

b) Excitação por partículas carregadas: verifica-se que a eficiência é bastante pequena para  $E_a = h\nu_e$ , crescendo vaqurosamente até um ponto  $V_d$  a partir do qual cresce rapidamente. A baixa eficiência para  $E_a < V_d$  pode ser atribuída à absorção dos elétrons primários nas camadas distorcidas superficiais do cristal e à perda de energia (2-10 eV) por ejeção de elétrons (em média um elétron deve ser ejetado do cristal para cada elétron incidente a fim de manter-se o equilíbrio eletrostático). Com energia suficientemente alta ( $E_a > V_d$ ) o interior do cristal, mais regular e eficiente, é atingido pelas partículas proporcionando o crescimento da eficiência.

O crescimento da curva de eficiência com a energia para fótons de alta energia ou partículas carregadas ocorre para substâncias com elevado grau de cristalinidade. Para substâncias vítreas ou distorcidas a energia das partículas incidentes é distribuída indiscriminadamente entre os átomos do material.

Vale ressaltar que a eficiência para um material depende de outras características, como a presença de impurezas ou imperfeições no cristal, de ativadores, da temperatura de operação, das condições em que foi obtido o cristal, da densidade de partículas incidentes, etc.

De qualquer forma um dos fatores mais importantes na escolha de um fósfor através de sua eficiência prende-se ao uso que se pretende fazer dele. Assim, para observação visual direta o espectro de emissão deve aproximar-se o mais possível

do espectro de sensibilidade do olho humano; para um filme, de ve aproximar-se do espectro de resposta do filme à radiação, etc.

### I.3 TELA DE FÓSFOR

Os usos da roentgenoluminescência referem-se principalmente à transformação dos raios X ou  $\gamma$  incidentes em radiação que possa ser vista, fotografada ou detectada por instrumentos não sensíveis diretamente aos raios altamente energéticos. Em geral isto é obtido através de telas de fósfor que são feitas de acordo com a energia do fóton primário, a sensibilidade do detector, a resolução requerida, o método usado para deteção, etc.

Embora uma distribuição irregular de microcristais num fósfor torne bastante difícil a obtenção de telas uniformes, essa irregularidade apresenta vantagens em termos de aumento de intensidade de radiação emergente. Além disso, com cristais pequenos aumenta-se a resolução da tela.

Para ilustrar o aspecto de aumento da eficiência efetiva considere-se uma tela completamente transparente (fig.I.9a) constituída por um monocristal. O fluxo luminescente total,  $F_t$ , de um ponto P é emitido igualmente em todas as direções; logo a radiação  $F_d$  que atinge o detector (supondo que não haja refração e absorção) é

$$F_d = F_t \frac{\omega}{4\pi}$$

onde  $\omega$  é o ângulo sólido subtendido pelo detector.

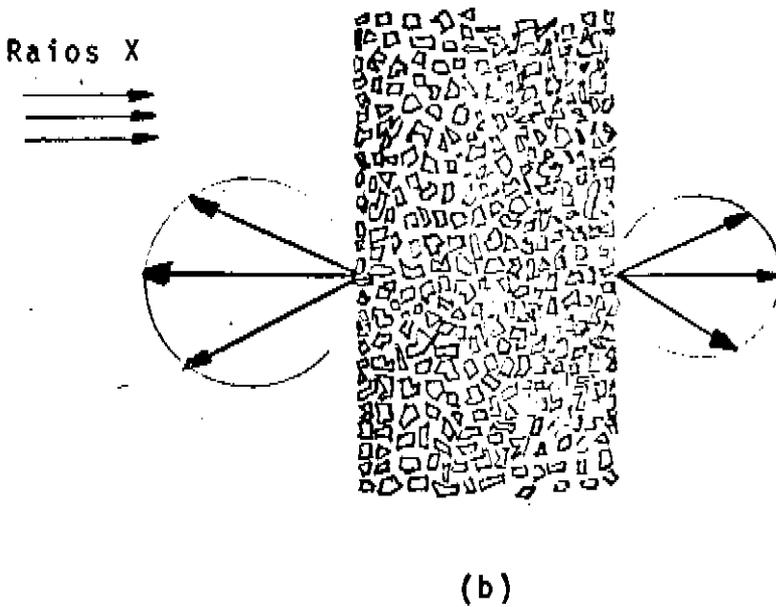
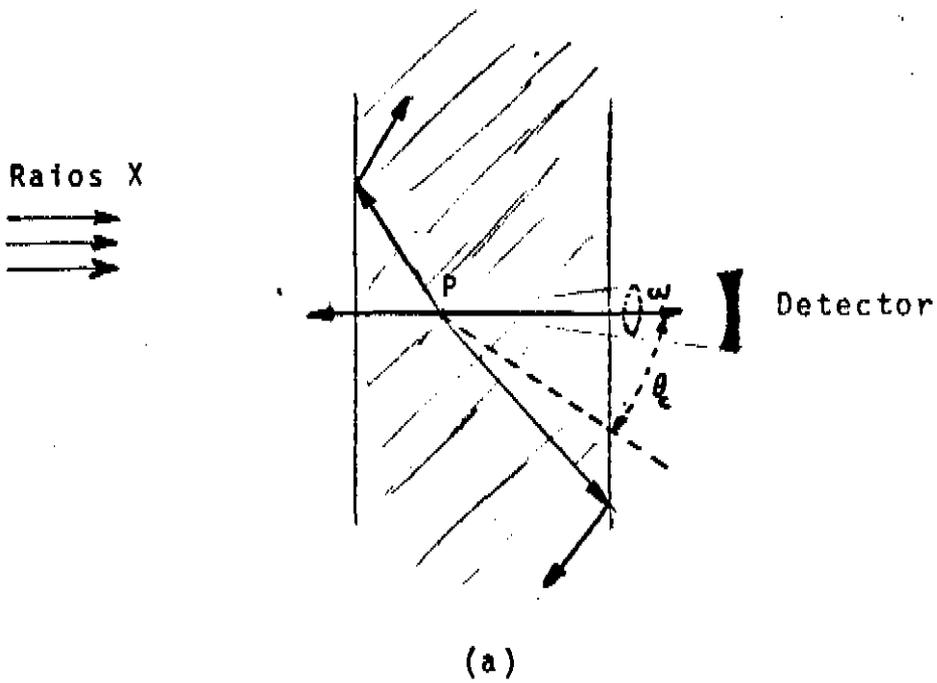


Fig. I.9 - Emissão de luz em telas:  
 (a) monocristalina  
 (b) policristalina

Ocorre que  $\omega$  é limitado pelo ângulo crítico de reflexão  $\theta_c$ , para além do qual todo raio é refletido para o interior do cristal.

Quando a tela é constituída por pequenos grãos, há reflexões internas que aumentam o fluxo emergente (fig. I.9b) fazendo com que aumente sua eficiência. A menos da absorção não há problema de aprisionamento de raios no interior da tela. As causas do aumento da eficiência neste caso podem ser resumidas em dois itens: a) eliminação do ângulo crítico para reflexão interna e b) aumento da intensidade de radiação na direção normal à superfície da tela, pois o espalhamento da luz pelos microcristais de forma aleatória faz com que a distribuição radiante obedeça à lei do cosseno. Como em geral há absorção da radiação emitida dentro do material, faz-se necessário aumentar o tamanho dos grãos cristalinos para diminuir o espalhamento e, conseqüentemente, o caminho médio dos fótons emitidos. Surge, então, um compromisso entre o tamanho dos cristais e o que se deseja obter da tela.

O comportamento do fósforo com relação à energia de fótons incidentes também é um parâmetro importante na escolha do material. Verifica-se que quando se vai de fótons primários de baixa energia para fótons de alta energia há um decréscimo nas perdas por reflexão e um acréscimo nas perdas por transmissão. Para aumentar a absorvidade do material para fótons de alta energia pode-se incorporar ao fósforo átomos de elementos pesados que aumentam a seção de choque para absorção de fótons incidentes. Isto ocorre porque os átomos com maior massa atômica têm maior densidade eletrônica e seus elétrons maior energia de ligação, aparecendo frequências de absorção maiores (absorve fótons mais energéticos).

## CAPÍTULO II

### O $\text{CaWO}_4$ COMO SUBSTÂNCIA LUMINESCENTE

O tungstato de cálcio tem sido usado como substância luminescente há muito tempo, quer como substância pura, quer como portador para outros átomos. Uma das aplicações do  $\text{CaWO}_4$ , há alguns anos atrás, foi o de cristal portador de lasers de neodímio. Dopado com  $\text{Nd}^{3+}$ , o  $\text{CaWO}_4$  apresenta níveis energéticos que absorvem no visível, possibilitando um bombeamento óptico, embora de pouca eficiência (a banda mais efetiva é a de 5800 - 6000 Å). O laser assim construído tem emissão de comprimento de onda igual a  $1,06 \mu\text{m}$ <sup>(4)</sup>. Atualmente o  $\text{CaWO}_4$  é utilizado como fósfor em detetores de cintilação e em telas reforçadoras para raios X. Por tratar-se de um material com aplicações industriais importantes, as propriedades óticas do  $\text{CaWO}_4$  tem sido bastante estudadas<sup>(17)</sup>. A natureza das transições energéticas na absorção e emissão assim como a importância das impurezas nas propriedades luminescentes do  $\text{CaWO}_4$  são problemas ainda em aberto.

#### II.1 ALGUMAS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DO $\text{CaWO}_4$ (6,14,18)

O tungstato de cálcio (Scheelite) cristaliza-se no sistema tetragonal de simetria  $C_{4h}^6 - I4_1/a$ . Quatro átomos de oxigênio são regularmente distribuídos em torno de um átomo de tungstênio. Este tetraedro,  $\text{WO}_4$ , e os íons de cálcio formam a rede cristalina. Os parâmetros da rede são  $a_0 = 5,24 \text{ \AA}$  e  $c_0 = 11,38 \text{ \AA}$

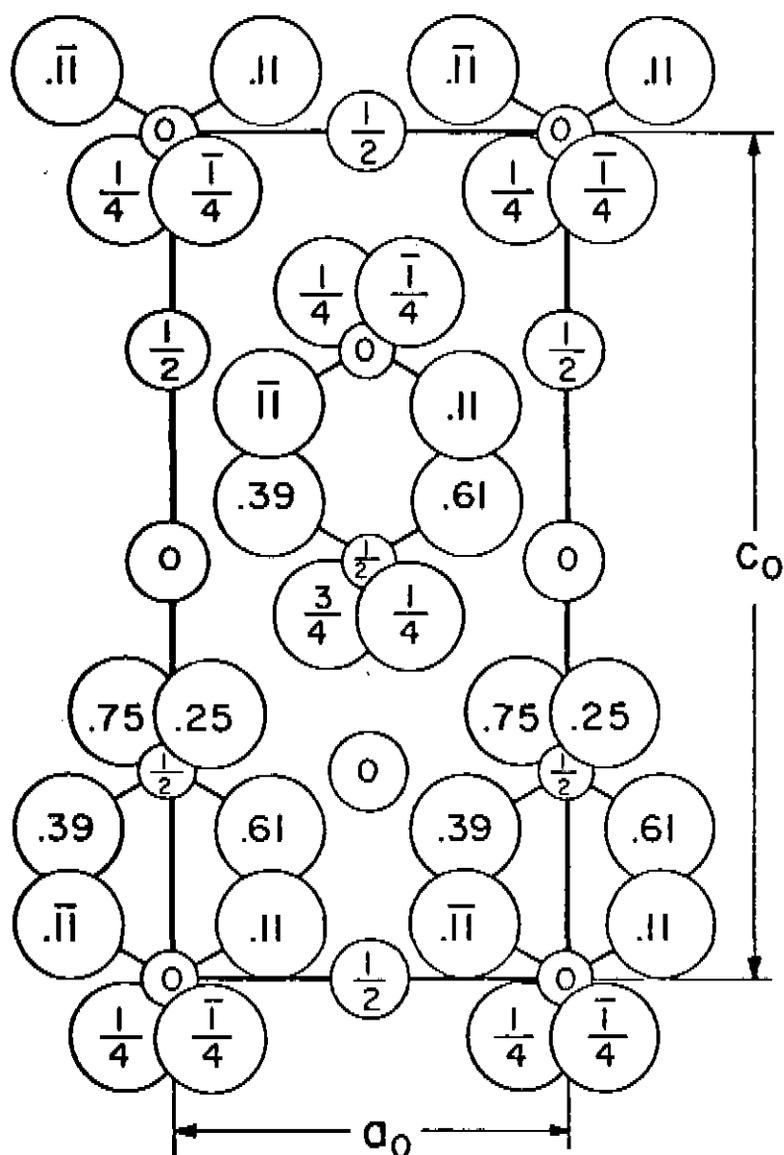


Fig. II.1 - Projeção da unidade tetragonal do  $\text{CaWO}_4$  na face  $a$  (18).

e a projeção da unidade tetragonal na face a é mostrada na fig. II.1.

A sua densidade  $\bar{\rho}$  é de  $6,06 \text{ g/cm}^3$  e apresenta um calor específico de  $0,1040 \text{ cal/g.}^\circ\text{C}$  entre  $13,00$  e  $14,35^\circ\text{C}$ . Sua condutividade elétrica varia com a temperatura, sendo alguns valores típicos  $0,7 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  ( $982^\circ\text{C}$ ),  $1,5 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  ( $1032^\circ\text{C}$ ) e  $3,6 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  ( $1083^\circ\text{C}$ )

Tem baixa solubilidade que diminui com o aumento da temperatura ( $0,0064 \text{ g/l}^{15^\circ\text{C}}$ ,  $0,0032 \text{ g/l}^{50^\circ\text{C}}$ ,  $0,0012 \text{ g/l}^{100^\circ\text{C}}$ ). Apresenta ponto de fusão em  $1400^\circ\text{C}$ , seu índice de refração sendo dado por:

$\lambda(\text{nm})$	667	656	623	589	570	533	527	475
$n_e$	1,9263	1,9281	1,9321	1,9365	1,9375	1,9442	1,9368	1,9525
$n_w$	1,9107	1,9124	1,9159	1,9200	1,9208	1,9273	1,9298	1,9344

onde  $n_e$  refere-se ao raio extraordinário e  $n_w$  ao ordinário.

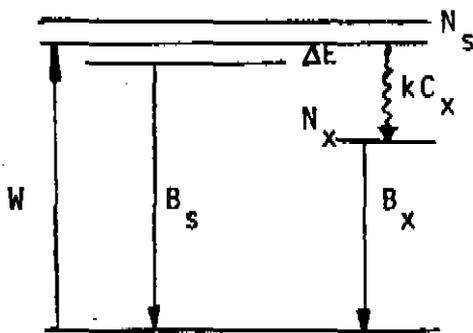
A fluorescência é excitada por elétrons e fótons com  $\lambda$  inferior a  $3500 \text{ \AA}$ , emitindo na região do violeta e ultra-violeta. Seu decaimento é do tipo exponencial ( $e^{-\alpha t}$ ) com  $\alpha = 10^5 \text{ s}^{-1}$ .

## II.2 A LUMINESCÊNCIA DO $\text{CaWO}_4$

Acredita-se que as transições radiativas nos tungstos ocorram no grupo aniônico ( $\text{WO}_4^{2-}$ ) visto que o espectro de absorção é praticamente invariante com diversos cátions. As absorções são atribuídas a transições por transferência da car

ga em que um elétron 2p do oxigênio vai para um orbital vazio 5d do tungstênio. Esta teoria presta-se bem para a região do ultra-violeta. Já para fótons mais energéticos, defeitos na rede cristalina introduzidos provavelmente pela ativação de átomos de W, isto é, átomos de W intersticiais, constituem-se nos centros ativadores.

Um modelo matemático para a luminescência do  $\text{CaWO}_4$  foi proposto por Treadaway e Powell<sup>(17)</sup> tomando-se um diagrama típico de níveis de energia como o da fig. II.2.



W = razão de excitação  
 $N_s$  = concentração de excitons  
 $N_x^c$  = " de armadilhas  
 $N_x$  = " de armadilhas ex-  
citadas  
 $B_s$  = razão de decaimento dos exci-  
tons  
 $B_x$  = razão de decaimento das armadi-  
lhas  
 $kC_x$  = razão de transferência de enet-  
gia para as armadilhas  
 $\Delta E$  = energia de ativação dos exci-  
tons

Fig. II.2 - Esquema de níveis de energia e parâmetros de transição para o  $\text{CaWO}_4$  no modelo de Treadaway-Powell<sup>(17)</sup>.

A equação diferencial para a variação temporal de  $n_s(t)$  e  $n_x(t)$  fica:

$$\dot{n}_s(t) = -(B_s + k C_x) n_s(t) \quad (1)$$

e

$$\dot{n}_x(t) = -(B_x n_x(t) + k C_x n_s(t)) \quad (2)$$

onde se supõe que a excitação possa ser aproximada por um pul

so tipo função  $\delta$  de Dirac e que o número de armadilhas excitadas diretamente é negligível.

A integração dessas equações conduz a:

$$n_s(t) = n_s(0) e^{-(B_s + kC_x)t} \quad (3)$$

e

$$n_x(t) = \frac{n_s(0) k C_x}{B_x - B_s - k C_x} \left| e^{-(B_s + kC_x)t} - e^{-B_x t} \right| \quad (4)$$

A fluorescência observada para excitação pulsada será uma combinação da fluorescência dos  $n_s$  e  $n_x$ , e a intensidade de cada tipo é dada pela população do estado excitado multiplicada pela razão de transição radiativa, isto é,

$$I(t) = n_s(0) \left| B'_s + \frac{B'_x k C_x}{B_x - B_s - k C_x} e^{-(B_s + kC_x)t} - \frac{B'_x k C_x}{B_x - B_s - k C_x} e^{-B_x t} \right| \quad (5)$$

onde as linhas como superíndices referem-se às razões de decaimento radiativo.

O valor de parâmetros como  $C_x$ ,  $B_s$ , etc., é determinado experimentalmente por ajuste a curvas obtidas experimentalmente. Esses valores não são fixos, variando com a temperatura e mesmo com a linha de excitação.

Com esse modelo consegue-se explicar a dependência com a temperatura do tempo de vida, embora a curva dada pela equação (5) apresente uma forma de decaimento que não se ajusta a curvas de decaimento real. Isto talvez se deva à natureza sim

plificada do modelo.

No caso de excitação contínua as soluções para o estado estacionário são

$$n_s = \frac{WN}{B_s + k C_x} \quad (6)$$

e

$$n_x = \frac{WN}{B_s + k C_x} \frac{k C_x}{B_x}$$

sendo  $W$  a razão de excitação dos pontos hospedeiros normais e  $N$  o número total de pontos hospedeiros normais. Negligenciou-se a excitação direta das armadilhas.

A fluorescência é então dada por:

$$I(t) = B'_s n_s + B'_x n_x = \frac{WN}{B_s + kC_x} \left( B'_s + B'_x \frac{k C_x}{B_x} \right)$$

Um modelo mais sofisticado pode ser conseguido considerando-se excitação direta das armadilhas e mecanismos de transferência não radiativos.

### II.3 TELAS DE $CaWO_4$

As características das telas de raios X dependem de fatores como a energia da radiação incidente, a espessura da tela, etc., fatores esses diretamente relacionados com a absorção dos fôtons incidentes e luminescentes, o que determina a eficiência da tela.

As telas comerciais de  $\text{CaWO}_4$  tem sido extensivamente estudadas e alguns resultados obtidos são apresentados a seguir.

### II.3.1 ABSORÇÃO DE RAIOS X<sup>(1)</sup>

O coeficiente de absorção de raios X,  $\mu$ , para uma substância é definido tal que a intensidade do feixe incidente,  $I_0$ , está relacionada à intensidade na profundidade de penetração,  $x$ , pela equação  $I = I_0 e^{-\mu x}$ . Em geral  $\mu$  depende da energia dos fótons incidentes e das características do material. A fig. II.3 representa o gráfico de  $\mu$  em função da energia dos raios X incidentes para uma tela de tungstato de cálcio. Note-se a existência de uma descontinuidade em  $\mu$  (bordo de absorção) para a energia em torno de 70 keV. Esta descontinuidade aparece para os raios X com energia suficiente para ejetar elétrons das camadas internas do material. Para raio X com energias um pouco menores que 70 keV ( $\lambda = 0,179 \text{ \AA}$ ) a absorção será então bastante menor. O estudo desta curva permite determinar qual a melhor frequência dos raios X para utilização da tela.

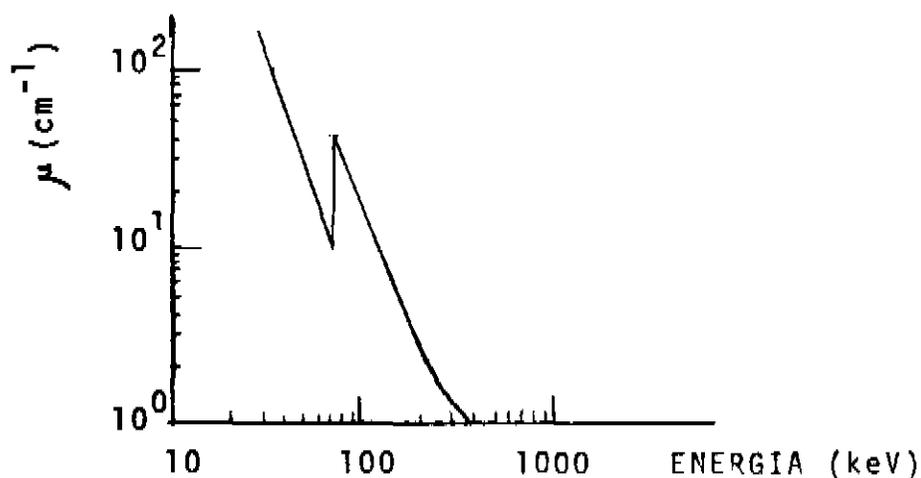


Fig. II.3 - Coeficiente de absorção para uma tela de  $\text{CaWO}_4$  em função da energia dos raios X incidentes. A porcentagem de absorção para uma tela de espessura  $100 \mu\text{m}$  é 33% para raios X de 40 keV, 13% p/raios-X de 60 keV e 27% p/raios X de 80 keV, com uma eficiência quântica em torno de 4%.<sup>(1)</sup>

### II.3.2 REFLEXÃO E TRANSMISSÃO DA LUZ<sup>(2)</sup>

A reflexão e transmissão da luz proveniente do processo de luminescência são dados importantes para a determinação da eficiência de telas. No caso do  $\text{CaWO}_4$ , os gráficos que representam a intensidade relativa de luz transmitida e refletida em função da espessura das telas são dados pela fig. II.4.

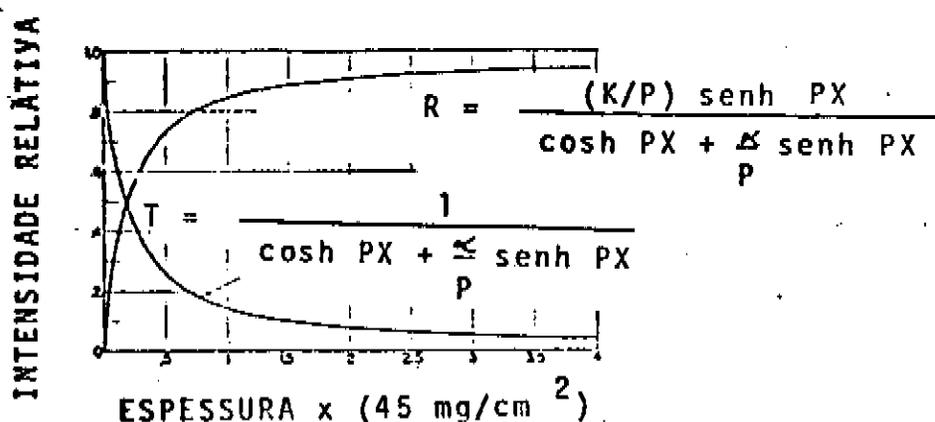


Fig. II.4 - Intensidade relativa de luz transmitida (T) e refletida (R) em função da espessura da tela de  $\text{CaWO}_4$ . Os parâmetros  $\alpha$  e  $K$  estão associados aos coeficientes de absorção e reflexão, respectivamente e  $P = \alpha^2 - K^2$ <sup>(2)</sup>.

### II.3.3 ESPECTRO DE EMISSÃO

O espectro de emissão do  $\text{CaWO}_4$  apresenta-se com predominância no violeta e ultra-violeta, região na qual o filme radiográfico apresenta uma grande sensibilidade. Para as telas de  $\text{CaWO}_4$ , esse espectro não muda significativamente com o potencial acelerador ou com a distribuição de energia no feixe de raios  $X$ <sup>(13)</sup>. A fig. II.5 mostra um espectro de emissão típico para uma tela de tungstato de cálcio irradiada com raios  $X$  de 60 kV, com o detector posicionado a  $30^\circ$  da orientação do

feixe.

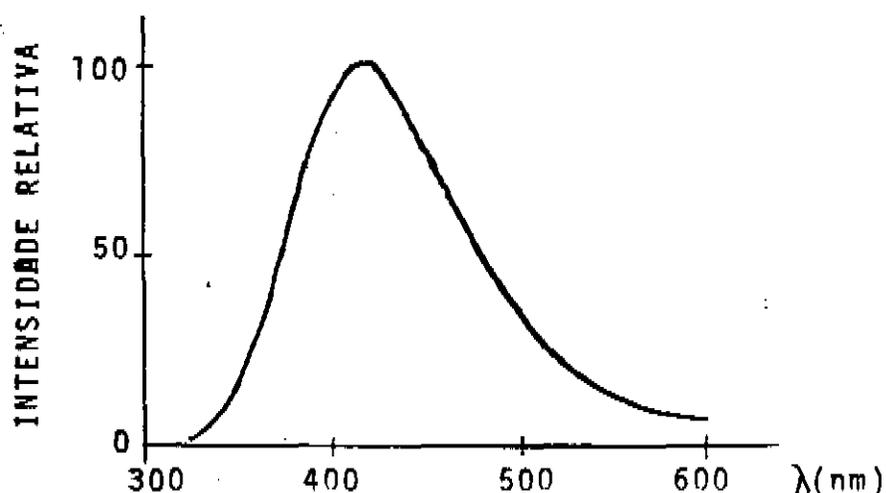


Fig. II.5 - Intensidade relativa do espectro de emissão luminescente de tela de  $\text{CaWO}_4$ .

#### II.3.4 EMISSÃO E ESPESSURA

A emissão luminosa de telas de  $\text{CaWO}_4$  apresenta um comportamento que cresce com a densidade do material<sup>(11)</sup> até atingir um máximo entre 40–50  $\text{mg}/\text{cm}^2$ , a partir do qual decresce. Isto deve-se ao compromisso existente entre a absorção de raios X, a emissão pelos centros e a transmissão pelo material.

Como se depreende dessas características e das mencionadas no capítulo I, a confecção de uma tela de raios X envolve vários parâmetros interligados, além de pelos aspectos físicos, pelos aspectos vinculados à aplicação biológica, uma vez que essas telas têm uso generalizado em medicina. Trata-se então de escolher a tela apropriada para as condições de uso. Assim as telas "hi-speed" são tipos de telas que respondem mais rapidamente ao processo de luminescência, isto é, exigem uma

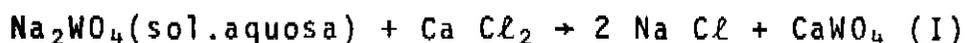
exposição ao feixe de raio X menor, enquanto as telas "par-speed" apresentam um tempo de resposta maior mas em compensação têm maior resolução.

## CAPÍTULO III

AS TELAS DE  $\text{CaWO}_4$  OBTIDASIII.1 MATERIAIS E MÉTODOSIII.1.1 OBTENÇÃO DO  $\text{CaWO}_4$ 

O  $\text{CaWO}_4$  pode ser obtido de várias formas: por aquecimento estequiométrico de uma mistura de  $\text{CaO}$  ou  $\text{CaCO}_3$  e ácido tungstico<sup>(12)</sup>; por fusão do  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  com o  $\text{CaCl}_2$  e posterior tratamento com água<sup>(14)</sup>; por reação de troca de íons do  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  com o  $\text{CaCl}_2$ , em solução aquosa<sup>(14)</sup>.

O processo escolhido neste trabalho para sua obtenção foi o último tendo em vista que, realizado à temperatura ambiente, não deve modificar os efeitos de cristalização devidos a temperaturas altas, os quais são muito importantes na luminescência da substância. A reação é a seguinte:



O  $\text{CaWO}_4$  precipita-se na forma de um pó branco, já que é praticamente insolúvel em água, enquanto que o  $\text{NaCl}$  nela se dissolve. Esse precipitado é submetido, então, a um processo de sucessivas lavagens e decantações para se eliminar o excesso de  $\text{CaCl}_2$  (também solúvel em água) e  $\text{NaCl}$ .

Utilizou-se 257,72 g de  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (P.M. 329,87, reagente analítico da Mallinckrodt-Quimis) e 114,87 g de  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (P.M. 147,03, reagente analítico da J.T.Baker).

Estudos preliminares feitos por E.G.Lluesma e A.G.Alvarez (Univ. de La Plata-comunicação particular) mostraram que efeitos da temperatura de tratamento térmico do  $\text{CaWO}_4$ , antes da confecção das telas, tornam a eficiência quântica da substância obtida comparável com a de telas comerciais quando a temperatura está próxima à faixa dos  $800 - 900^\circ\text{C}$ , não precisando o tempo de aquecimento ser superior a 1/2 hora. Em vista disso o tungstato precipitado foi tratado termicamente a temperaturas de 600, 700, 800, 900 e  $1000^\circ\text{C}$  durante 5, 10, 15 e 20 minutos para cada temperatura, em atmosfera normal. Também submeteu-se o processo de aquecimento à temperatura fixa de  $900^\circ\text{C}$ , durante os mesmos intervalos de tempo, amostras de  $\text{CaWO}_4$  previamente sujeitas à pressão mecânica de 1, 2, 3, 4 e 5 atm a fim de verificar possíveis efeitos da maior compactação dos microcristais no processo de recristalização e, conseqüentemente, na eficiência quântica. Essa pressão foi aplicada colocando-se o pó precipitado numa base de aço, sobrepondo-se a ele uma haste também de aço, na qual se aplicou então a pressão através de uma prensa hidráulica. Fez-se assim uma pastilha de  $\text{CaWO}_4$  a qual foi levada ao forno para tratamento térmico.

### III.1.2 CARACTERIZAÇÃO DO $\text{CaWO}_4$

Um conjunto de amostras foi escolhido para serem analisadas por difração de raios X a fim de verificar-se a obtenção do  $\text{CaWO}_4$  a partir da reação química (I) e de evidenciar possíveis mudanças na composição da substância durante o tratamento térmico ou devidas à aplicação de pressão mecânica.

Todas as amostras foram moídas e peneiradas (peneira com mesh 200, abertura de 0,074 mm) após o tratamento térmico e antes de terem seus difratogramas levantados. As amostras analisadas inicialmente foram: 1) sem tratamento; 2) tratada a 600°C durante 5 min; 3) tratada a 1000°C durante 20 min e 4) tratada a 900°C durante 20 min e previamente submetida a 4 atm de pressão mecânica. Os diagramas de difração de raios X foram obtidos usando-se um difratômetro Philips PW1140 equipado com monocromador de cristal plano. Usou-se radiação K $\alpha$  de Cu ( $\lambda = 1,5417 \text{ \AA}$ ).

Tendo aparecido entre os difratogramas uma diferença notável em termos de largura de linha (fig. III.2), principalmente comparando-se a amostra não tratada com as demais, investigou-se, através do alargamento da linha, o efeito das condições de obtenção da amostra no tamanho dos microcristais de CaWO<sub>4</sub> utilizando-se o método de Scherrer.

### III.1.2A MÉTODO DE SCHERRER<sup>(9)</sup>

A equação de Scherrer que permite a determinação do tamanho médio de microcristais é dada por

$$L = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta}$$

onde L é o tamanho médio,  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação (raios X) utilizada,  $\beta$  o alargamento da linha medido à meia-altura na escala  $2\theta$  em radianos,  $\theta$  o ângulo de difração no qual se encontra a linha e k uma constante aproximadamente

igual a 0,9 e relacionada com a forma do microcristal.

Essa equação só é válida na ausência de imperfeições no cristal, sendo sua aplicabilidade limitada a grãos cristalinos de até aproximadamente  $2000 \text{ \AA}$  e mais eficaz quando se usa no cálculo as reflexões de alto ângulo, as quais permitem uma separação razoável do duplete  $K\alpha_1 - K\alpha_2$ .

Para quantificar as modificações ocorridas nos tamanhos dos grãos escolheu-se a reflexão 323, correspondente a  $2\theta = 69,3^\circ$  no diagrama do  $\text{CaWO}_4$ . Este pico é apropriado, também, porque não apresenta outros picos muito próximos e permite obter uma boa separação das linhas  $K\alpha_1$  e  $K\alpha_2$  da radiação usada, exceto para a amostra não tratada. Foi tirado o perfil dessa linha com varredura lenta ( $1/8^\circ/\text{min}$ ) para todas as amostras.

### III.1.3 MEDIDAS DA EFICIÊNCIA QUÂNTICA DO $\text{CaWO}_4$

Após o tratamento térmico, as amostras foram moídas, peneiradas e fixadas na forma de telas de raios X ( "écran" ) com auxílio de gelatina (4,00 g de gelatina para cada 110 g de tungstato) e glicerina (2 gotas de uma solução aquosa a 20% em volume para cada 1,10 g de tungstato). Estas telas têm a densidade média (massa/área) de  $100 \text{ mg/cm}^2$  de  $\text{CaWO}_4$ , que é a densidade da tela comercial usada como padrão.

A seguir as telas obtidas e uma amostra de tela comercial (Du Pont - Hi-speed) foram expostas juntamente com um filme (Sakura-QHS-0D) a uma fonte de raios X utilizada em hospital (Siemens Heliophos 40-800 mAs) segundo a disposição geo

métrica apresentada na introdução deste trabalho (fig. A.1) . Esta exposição foi efetuada para três voltagens diferentes , pois a absorção de raios X depende dessa voltagem, conforme a fig. II.3.

O filme revelado foi então analisado sensitometricamente, i.e., mediu-se o enegrecimento do filme através de um densitômetro Rigaku-Denki com abertura da fenda 0,10 mm de largura por 0,50 mm de altura.

## III.2 RESULTADOS

### III.2.1 RESULTADOS DAS EXPERIÊNCIAS COM DIFRAÇÃO DE RAIOS X

#### III.2.1a CARACTERIZAÇÃO DO $\text{CaWO}_4$

O precipitado obtido na reação I foi analisado através da difração de raios X, dando o difratograma apresentado na fig. III.1(a).

A tabela 1 apresenta em suas 1a., 2a. e 3a. colunas , respectivamente, os valores do espaçamento dos planos de Bragg ( $d$ ), da intensidade relativa da difração ( $I/I_1$ ) e dos índices da reflexão correspondente ( $h k l$ )<sup>(7)</sup>. A 4a. coluna é o valor de  $d$  calculado a partir do difratograma obtido para a amostra não tratada. Da comparação da 1a. e 4a. colunas dessa tabela fica evidenciada a presença do  $\text{CaWO}_4$ .

Os difratogramas para as amostras tratadas termicamente apresentam os mesmos picos (fig. III.1(b),(c) e (d)) s̄o que mais estreitos, aparecendo a separação das linhas  $K\alpha_1$  e

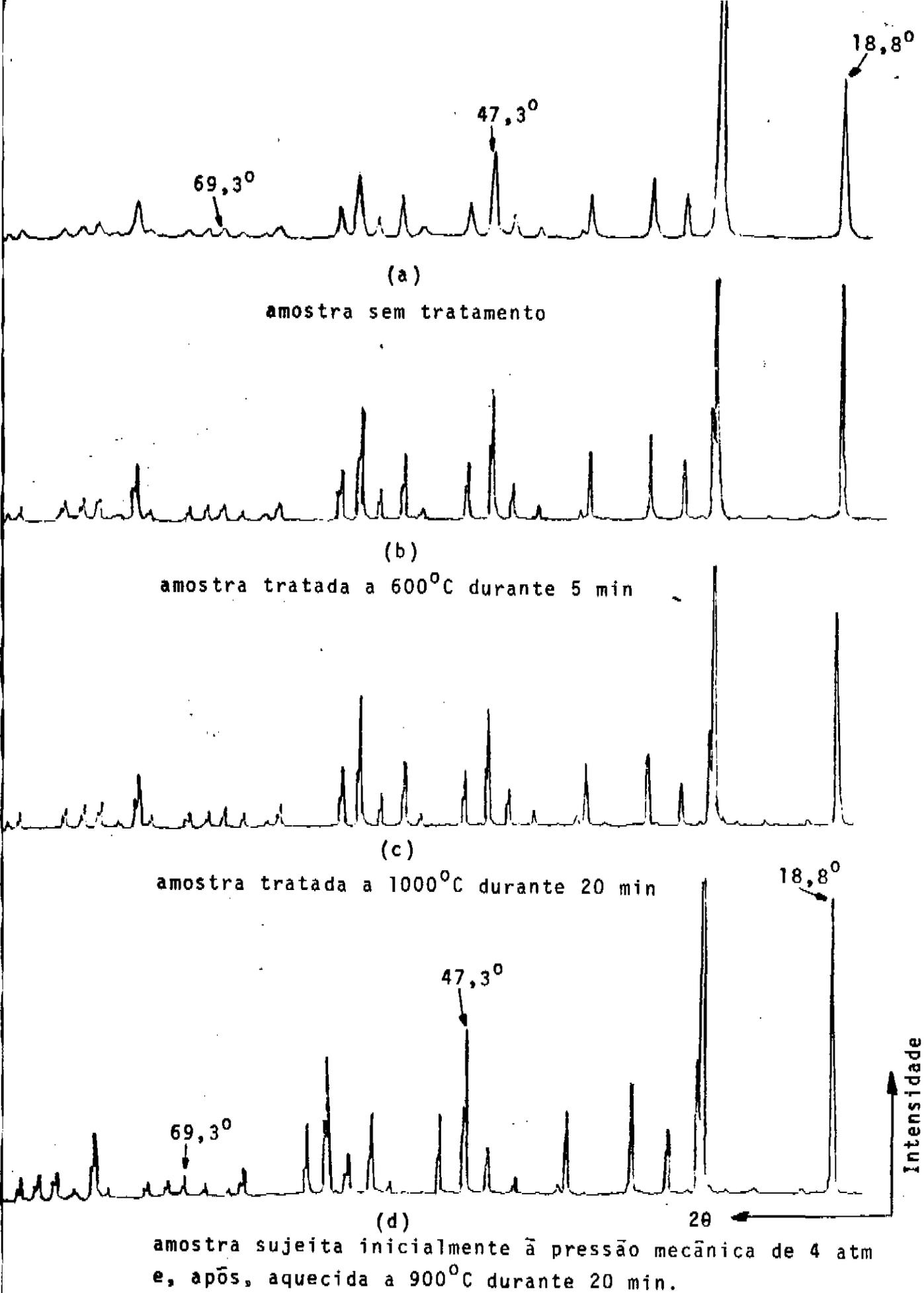


Fig. III.1 - Difrátogramas das amostras de  $\text{CaWO}_4$  obtidas

TABELA 1

$d(\text{\AA})$	$I/I_1$	h k l	$d(\text{\AA})_{\text{exp}}$
4,76	55	101	4,73
3,10	100	112	3,09
3,072	30	103	3,06*
2,844	14	004	2,83
2,622	25	200	2,61
2,296	20	211	2,29
2,256	4	114	2,25
2,0864	6	105	2,08
1,9951	14	213	1,99
1,9278	30	204	1,92
1,8538	12	220	1,85
1,7278	6	301	1,72
1,6882	16	116	1,68
1,6332	10	215	1,63
1,5921	30	312	1,59
1,5532	14	224	1,55
1,4427	6	321	1,44
1,4219	2	008	1,42
1,3859	4	305	1,38
1,3577	4	323	1,35
1,3358	4	217	1,33
1,3106	4	400	1,31
1,2638	2	411	1,26
1,2488	14	316	1,25
1,2284	2	109	1,23
1,2074	6	332	1,20
1,2054	6	413	1,20
1,1901	4	407,307	1,19
1,1728	2	420	1,17
1,1280	6	228	1,13
1,1096	2	415	1,11

TABELA 1 - Dados difratométricos para o tungstato de cálcio. As três primeiras colunas são os resultados constantes na literatura<sup>(7)</sup>, enquanto a última refere-se aos valores obtidos a partir da curva experimental.

\* Esta linha não aparece para a amostra não tratada devido ao alargamento acentuado da correspondente a  $d_{\text{exp}} = 3,09 \text{\AA}$ . Para as amostras tratadas que apresentam linhas mais estreitas está presente o pico correspondente a  $d_{\text{exp}} = 3,06 \text{\AA}$ .

$K\alpha_2$ , o que não ocorreu com a amostra não tratada.

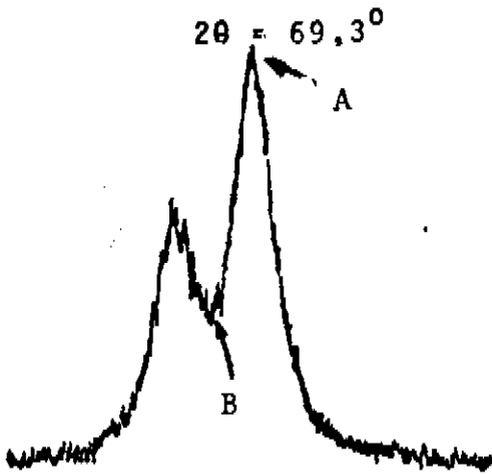
Além disso apareceu para as amostras tratadas um conjunto de picos para  $d = 4,19 \text{ \AA}$ ,  $3,59 \text{ \AA}$ ,  $3,29 \text{ \AA}$  e  $3,15 \text{ \AA}$ , de pequena intensidade, não identificados.

### III.2.1B TAMANHO DE GRÃOS

Para aplicação da equação de Scherrer fez-se a varredura lenta para  $2\theta$  entre  $68,5^\circ$  e  $70,0^\circ$ . Alguns difratogramas aparecem na fig. III.2. É possível observar neles a diferença entre a amostra não tratada e as demais. Entretanto, para as amostras tratadas termicamente, quer tenham sido submetidas à pressão mecânica ou não, o alargamento da linha não é notável a ponto de se poder calcular o tamanho dos grãos pelo método de Scherrer.

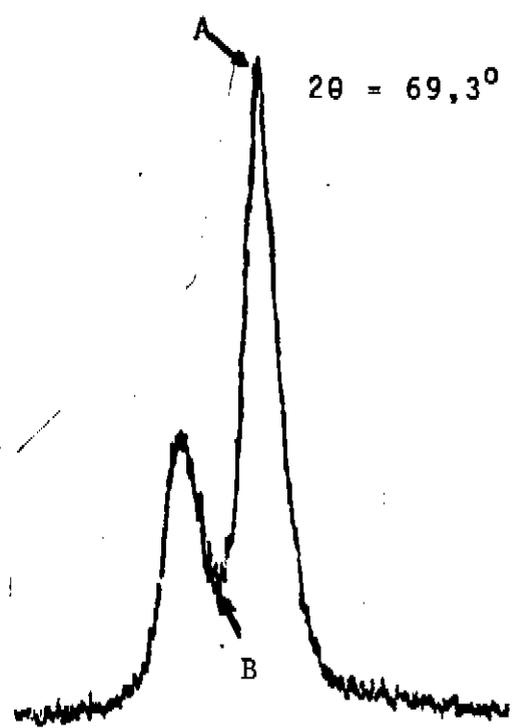
A fim de se explicitar melhor as variações na largura de linha para as diversas amostras tomou-se como parâmetro a relação entre a intensidade máxima do pico maior e a mínima entre os dois picos  $K\alpha_1$  e  $K\alpha_2$  (pontos A e B na fig. III.2), relação essa associada à resolução das linhas. Os resultados obtidos constam da fig. III.3. Com base neste gráfico tomou-se como padrão de linha a amostra tratada a  $1000^\circ\text{C}$  durante 20min, a qual apresentou uma largura (medida à meia-altura) de  $0,10^\circ$  (na escala  $2\theta$ ).

Como as linhas não apresentam uma diferença apreciável a fim de que se possam descartar os efeitos de preparação das amostras para difratograma e mesmo os efeitos devidos à



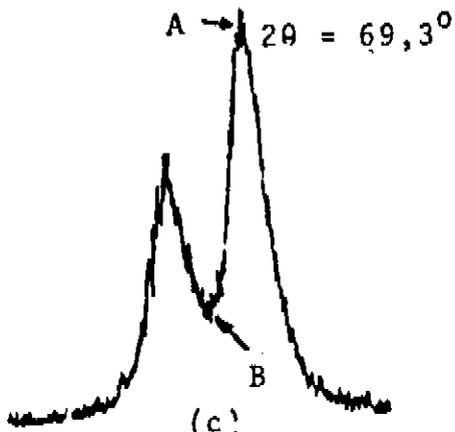
(a)

600°C, 5 min



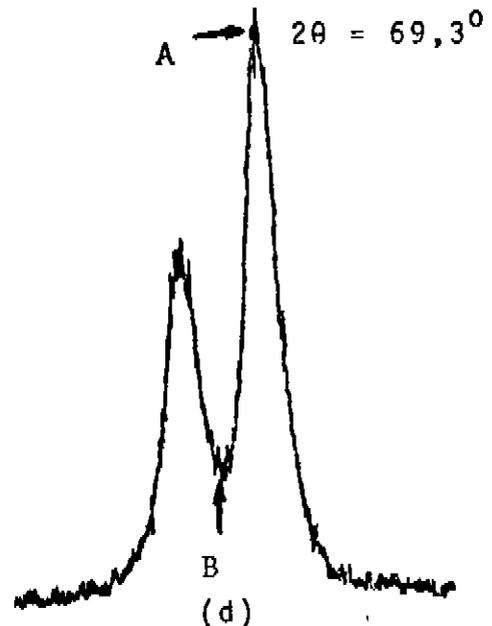
(b)

1000°C, 20 min



(c)

1 atm, 900°C, 5 min



(d)

4 atm, 900°C, 20 min

Fig. III.2 - Picos do difratograma entre  $2\theta=68,5^\circ$  e  $70,0^\circ$  tirados com varredura lenta.

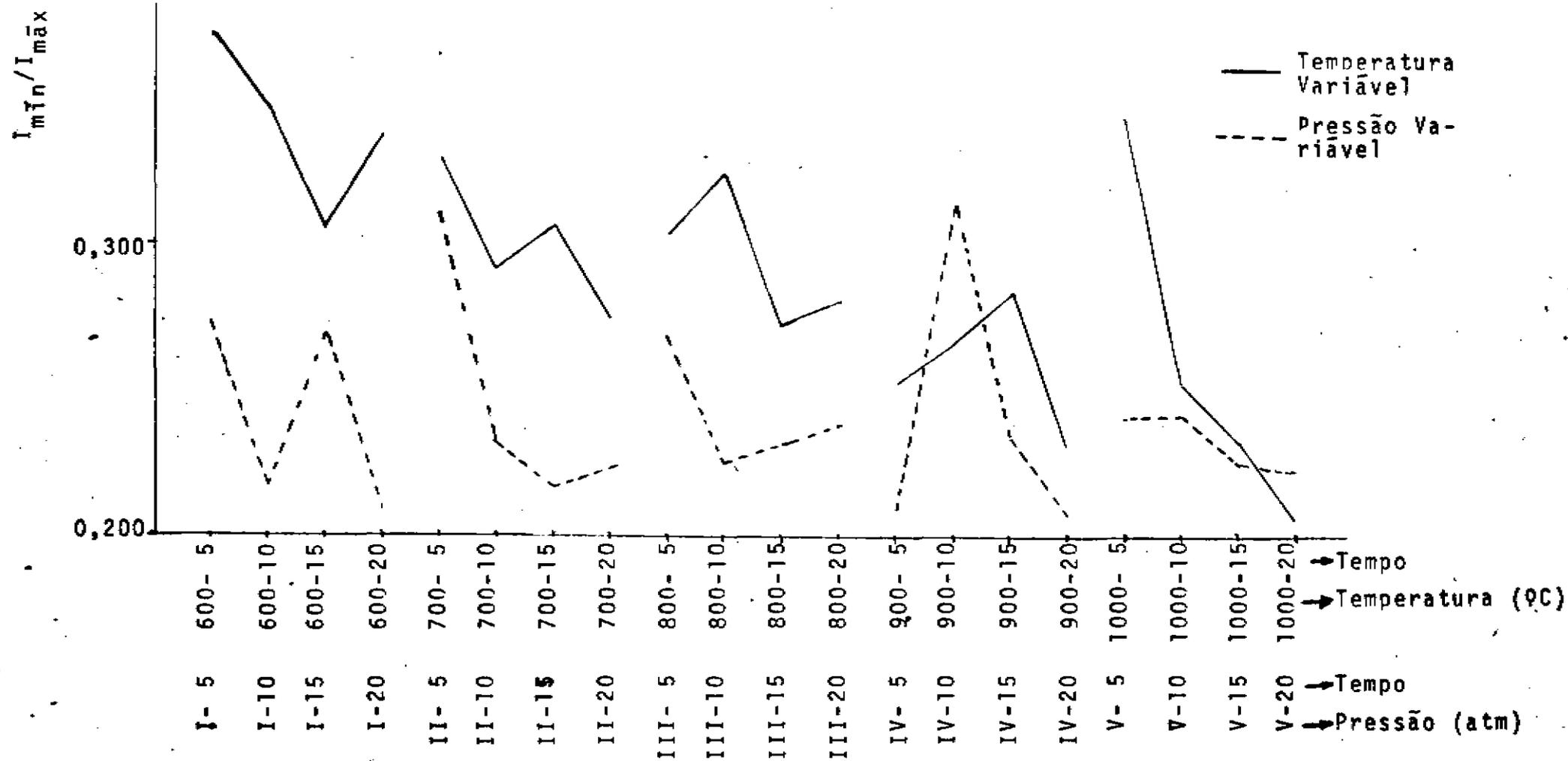


Fig. III.3 - Gráfico da razão entre a intensidade mínima e a máxima (correspondente aos pontos A e B na fig. III.2) para os picos com  $2\theta$  entre  $68,5^\circ$  e  $70,0^\circ$ .

precisão experimental, os cristais não podem ter seus tamanhos diferenciados pelo método de Scherrer. Exceção é feita para a amostra sem tratamento térmico, para a qual o alargamento da linha é tão grande que há superposição das linhas  $K\alpha_1$  e  $K\alpha_2$ . Neste caso, para se aplicar a equação de Scherrer com certa precisão torna-se necessário conhecer a largura da linha  $K\alpha_1$  individualmente. Uma das formas de se obter esta linha a partir do duplete não separado é através da chamada correção de Rachinger<sup>(9)</sup>, que consiste em supor-se que as linhas  $K\alpha_1$  e  $K\alpha_2$  são idênticas na forma, não necessariamente simétricas e que a linha  $\alpha_2$  tem metade da intensidade de  $\alpha_1$ , e é deslocada desta na direção de ângulos maiores por

$$\Delta 2\theta = 2 \operatorname{tg} \theta \left( \frac{\Delta \lambda}{\lambda} \right)$$

sendo  $\Delta \lambda = \lambda(\alpha_2) - \lambda(\alpha_1)$ ,  $\theta$  e  $\lambda$  os parâmetros correspondentes à linha  $K\alpha_1$ .

O método consiste em dividir-se o intervalo total na escala  $2\theta$  da curva experimental obtida em  $n$  intervalos menores de largura  $\frac{\Delta 2\theta}{m}$ , com  $m$  um número inteiro pequeno arbitrário que depende da separação das linhas (para pequenas separações,  $m=1$  e para grandes separações,  $m$  não precisa exceder 3). Seja  $I_i$  a intensidade da curva experimental no ponto  $i$  da série de  $n$  intervalos e  $I_i(\alpha_1)$  a contribuição de  $\alpha_1$  para  $I_i$ . Então

$$I_i(\alpha_1) = I_i - \frac{1}{2} I_{i-m}(\alpha_1)$$

Aplicando-se essa fórmula de recorrência pode-se montar uma tabela como a tabela 2, que mostra esses valores para

TABELA 2

$i$	$I_i$	$\frac{1}{2} I_{i-m}(\alpha_1)$	$I_i(\alpha_1)$
0	0	0	0
1	0	0	0
2	0	0	0
3	0	0	0
4	1	0	1
5	4	0	4
6	7	0	7
7	14	1	13
8	22	2	20
9	35	4	31
10	61	7	54
11	82	10	72
12	100	16	84
13	88	27	61
14	71	36	35
15	58	42	16
16	41	31	10
17	24	18	6
18	10	8	2
19	7	5	2
20	4	3	1
21	0	1	-
22	0	-	-

TABELA 2 - Dados para a aplicação da correção de Rachin ger para determinação da linha  $K\alpha_1$  do gráfico da fig.III.4. Usou-se  $\Delta 2\theta = 1,97 \times 10^{-1} \text{ }^\circ$  e  $m = 3$  para o intervalo compreendido entre  $68,5^\circ$  e  $70^\circ$  na escala  $2\theta$ .

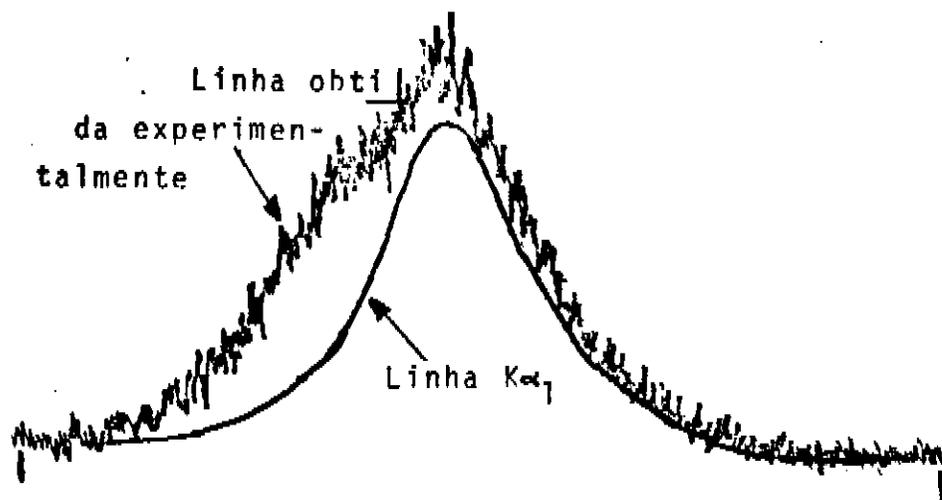


Fig. III.4 - Separação da linha  $K\alpha_1$  pelo método de Rietveld do difratograma do  $\text{CaWO}_4$  não tratado termicamente na região para  $2\theta$  entre  $68,5^\circ$  e  $70,0^\circ$ .

o caso do difratograma da amostra de  $\text{CaWO}_4$  não tratada. Tomou-se para sua confecção  $m = 3$  e o valor de  $\Delta 2\theta$  é dado por:

$$\Delta 2\theta = \frac{\lambda(K\alpha_2) - \lambda(K\alpha_1)}{(K\alpha_1)} 2 \operatorname{tg} \theta =$$

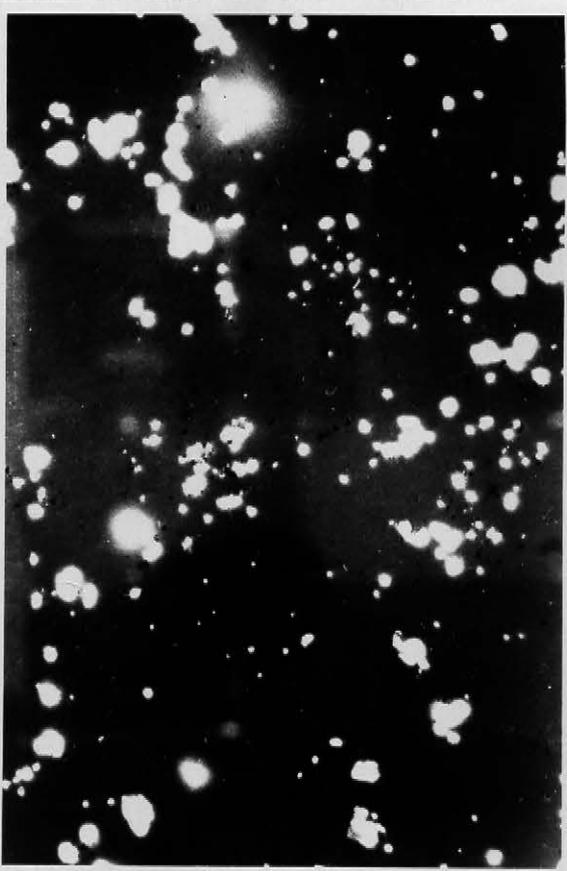
$$= \frac{1,54439 - 1,54056}{1,54056} 2 \operatorname{tg}\left(\frac{69,3}{2}\right) = 3,44 \times 10^{-3} \text{ rad} = 1,97 \times 10^{-1} \text{ }^\circ$$

Os valores de  $I(\alpha_1)$  foram levados a um gráfico de  $I \times 2\theta$ , ajustando-se graficamente a curva mostrada na fig. III.4, a qual corresponde à contribuição da linha  $K\alpha_1$  à linha difusa mostrada na mesma figura.

Medida a largura da linha  $K\alpha_1$  à meia-altura, seu valor resultou igual a  $0,25^\circ$  na escala  $2\theta$ . Como na amostra tomada como padrão ( $1000^\circ\text{C}$ , 20 min) essa largura é de  $0,10^\circ$ , o alargamento  $\beta$  é de  $0,15^\circ$ , valor esse que levado à fórmula de Scherrer ( $L = K\lambda/\beta \cos \theta$ , com  $K = 0,90$ ,  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ,  $2\theta = 69,3^\circ$  e  $\beta$  em radianos) dá para o tamanho médio dos grãos de  $\text{CaWO}_4$  não tratado termicamente o valor aproximado de  $500 \text{ \AA}$ .

O método de Scherrer não permite tirar conclusões mais precisas a respeito do tamanho de grãos das amostras tratadas termicamente, previamente submetidas ou não à pressão mecânica. Pode-se dizer apenas que esse tamanho excede os  $2000 \text{ \AA}$  (limite de validade da equação de Scherrer) mesmo para o primeiro tratamento térmico ( $600^\circ\text{C}$  durante 5 min).

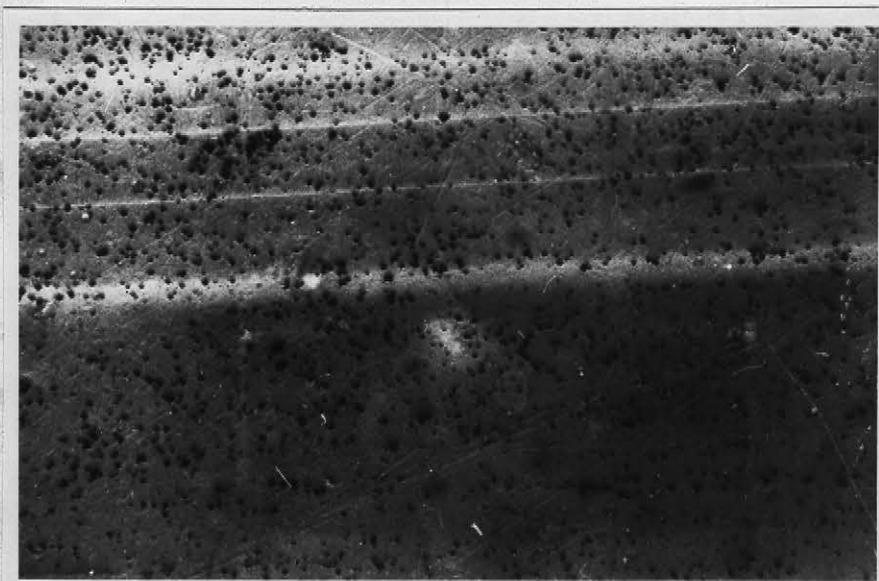
Tendo em vista este resultado foi tentada a caracterização em microscópio óptico dos tamanhos dos microcristais. Entretanto isto não foi possível devido à "aglomeração" ou for-



(a)



(b)



(c)

Fig. III.5 - Fotos do tungstato de cálcio depositado sobre uma lâmina de vidro após ter sido submetido, imerso em água, a vibrações ultrassônicas para desmanchar os "aglomerados": (a)  $\text{CaWO}_4$  sem tratamento, aumento de 530 vezes; (b)  $\text{CaWO}_4$  tratado a  $800^\circ\text{C}$  durante 10 min, aumento de 530 vezes; (c) tratado a  $900^\circ\text{C}$  durante 5 min., aumento de 210 vezes.

mação de "pedras" (policristais) minúsculas que não podiam ser distinguidas dos monocristais opticamente (fig. III.5), impossibilitando o intento.

### III.2.2 RESULTADOS PARA A EFICIÊNCIA QUÂNTICA

As telas obtidas foram expostas simultaneamente, juntamente com um único filme, à fonte de raios X a fim de reduzir possíveis variações devidas ao filme e ao processo de revelação. Um exemplo de filme revelado, exposto nas condições citadas é mostrado na fig. III.6, onde as meia-luas correspondem às diversas telas obtidas e o retângulo à tela comercial.

Os resultados para a análise do enegrecimento e eficiência relativa das telas constam das tabelas 3 e 4 e dos gráficos dados pelas Fig. III.7 e III.8.

As tabelas 3 e 4 mostram os valores das intensidades relativas mínima, máxima e média de luz transmitida através do filme exposto para cada uma das telas para as diversas voltagens de operação.

Foi tomada como eficiência relativa a razão entre as intensidades mínimas transmitidas pelas telas obtidas e a intensidade mínima transmitida pela tela comercial porque, como se depreende dessas tabelas e da fig. III.9 dada como exemplo, as telas não apresentam uniformidade na distribuição do  $\text{CaWO}_4$ . Como a luminescência não é função linear da espessura (fig. II.4) o valor médio não está associado necessariamente à densidade média do tungstato, o que levou a considerar-se, para efeito de cálculo da eficiência, o valor mínimo da intensi

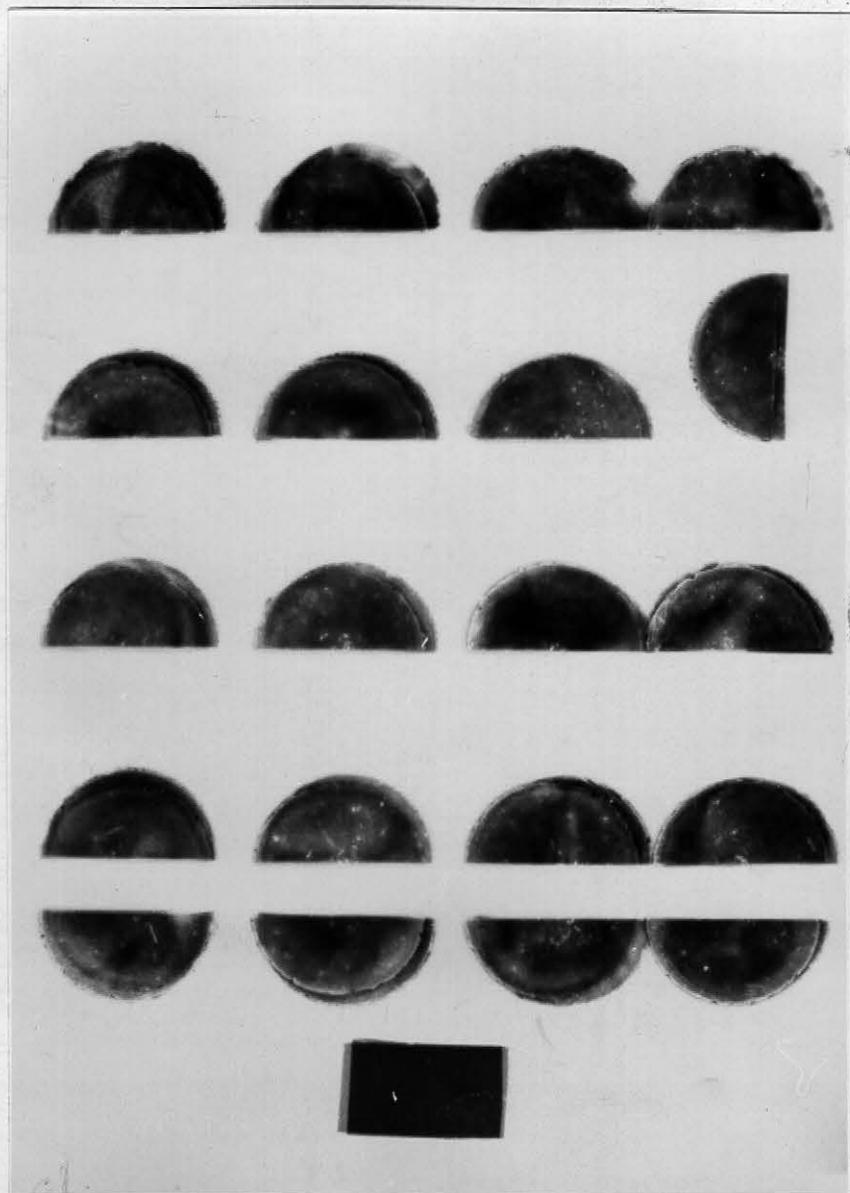


Fig. III.6 - Exemplo de filme radiográfico revelado após exposição com as telas obtidas (meia-luas) submetidas à pressão mecânica e posteriormente aquecidas a  $90^{\circ}\text{C}$ . O retângulo inferior corresponde à tela comercial.

TELA*	36 kV				40 kV				50 kV			
	MIN.	MÁX.	MEDIA	$\epsilon^{**}$	MIN.	MÁX.	MEDIA	$\epsilon^{**}$	MIN.	MÁX.	MEDIA	$\epsilon^{**}$
600-5	57,0	68,0	64,0	0,68	35,5	50,5	46,0	0,48	10,0	17,0	14,0	0,20
600-10	56,0	70,0	63,0	0,70	32,0	57,0	43,0	0,53	6,50	12,5	9,50	0,31
600-15	60,0	78,0	72,0	0,65	25,0	45,0	32,0	0,68	5,00	15,0	7,00	0,40
600-20	46,0	65,0	56,0	0,85	18,0	34,5	28,0	0,94	2,50	7,50	5,00	0,80
700-5	41,0	61,0	50,0	0,95	17,5	33,0	26,0	0,97	2,50	5,50	4,00	0,80
700-10	46,0	57,0	52,0	0,85	23,0	44,5	30,0	0,74	2,50	7,00	4,00	0,80
700-15	60,0	78,0	68,0	0,65	32,0	41,0	36,0	0,53	2,50	6,50	4,00	0,80
700-20	54,0	74,0	68,0	0,72	35,0	50,0	43,0	0,49	2,50	6,50	4,00	0,80
800-5	42,0	63,0	52,0	0,93	17,5	29,0	24,0	0,97	2,50	11,5	5,00	0,80
800-10	49,0	77,0	66,0	0,79	22,0	45,0	35,0	0,77	2,00	10,0	5,00	1,00
800-15	44,0	73,0	64,0	0,89	19,0	48,0	34,0	0,89	2,00	8,00	4,50	1,00
800-20	41,0	66,0	56,0	0,95	32,0	49,0	40,0	0,53	2,50	6,50	3,50	0,80
900-5	34,0	57,0	43,0	1,14	16,0	33,0	25,0	1,06	2,50	8,50	4,50	0,80
900-10	38,0	60,0	44,0	1,03	17,0	31,5	19,0	1,00	1,50	6,50	3,50	1,33
900-15	39,0	54,0	46,0	1,00	14,0	24,0	20,0	1,21	2,00	3,00	2,50	1,00
900-20	49,0	65,5	58,0	0,79	24,5	42,0	31,0	0,69	2,50	8,00	4,00	0,80
1000-5	43,0	74,0	57,0	0,91	22,5	68,0	39,0	0,76	3,00	7,50	4,50	0,67
1000-10	41,0	61,0	52,0	0,95	17,5	26,5	23,0	0,97	2,00	3,50	2,50	1,00
1000-15	34,5	57,5	44,0	1,13	12,0	25,5	16,0	1,42	1,50	3,00	2,00	1,33
1000-20	34,0	66,0	38,0	1,14	11,0	27,5	16,0	1,55	1,50	2,50	2,00	1,33
COMERCIAL	39,0	48,0	43,0	----	17,0	21,0	19,0	----	2,00	2,50	2,10	----

\* Identificada por dois números: o primeiro refere-se à temperatura de tratamento e o segundo ao tempo em que a amostra foi aquecida, em minutos.

\*\* Eficiência relativa, definida aqui como  $I_{com.}/I_{tela}$ , onde se tomou os valores mínimos das intensidades.

TABELA 3: Valores das intensidades relativas de luz através de um filme exposto com várias telas e diferentes energias de raios X, com uma exposição de 2,0 mAs num tempo de 0,0125 s.

TELA*	40 kV				50 kV			
	MIN.	MÁX.	MÉDIA	$\epsilon^{**}$	MIN.	MÁX.	MÉDIA	$\epsilon^{**}$
1 - 5	15,5	38,0	25,0	1,65	1,5	8,50	3,5	4,00
1 - 10	15,0	30,0	21,0	1,70	1,5	10,5	3,0	4,00
1 - 15	15,0	44,5	31,0	1,70	2,0	5,50	2,5	3,00
1 - 20	15,5	56,5	38,0	1,65	1,5	11,5	6,0	4,00
2 - 5	21,0	37,0	28,0	1,21	2,50	11,0	3,0	2,40
2 - 10	16,0	29,0	23,0	1,59	2,00	8,50	3,50	3,00
2 - 15	25,0	55,0	36,0	1,02	4,00	8,50	6,00	1,50
2 - 20	15,5	36,0	26,0	1,65	2,00	5,00	3,50	3,00
3 - 5	28,0	49,0	38,0	0,91	3,00	6,00	4,50	2,00
3 - 10	21,5	49,5	35,0	1,19	2,50	9,00	5,00	2,40
3 - 15	17,0	28,5	22,0	1,50	1,50	7,00	4,00	4,00
3 - 20	16,0	46,5	32,0	1,59	2,00	6,00	4,00	3,00
4 - 5	26,0	55,0	40,0	0,98	3,00	8,00	5,00	2,00
4 - 10	33,0	66,0	53,0	0,77	5,00	28,0	12,0	1,20
4 - 15	22,0	53,0	33,0	1,16	2,00	9,00	4,00	3,00
4 - 20	20,0	40,0	31,0	1,28	2,00	8,50	3,50	3,00
5 - 5	27,5	49,5	37,0	0,93	2,50	16,0	5,00	2,40
5 - 10	23,0	48,0	40,0	1,11	6,00	30,0	12,0	1,00
5 - 15	23,5	52,5	38,0	1,09	10,0	47,0	24,0	0,60
5 - 20	19,0	37,0	28,0	1,34	11,5	35,5	17,0	0,52
COMERCIAL	25,5	38,0	28,0	----	6,00	8,00	7,00	----

\* Identificada por dois números: o primeiro refere-se à pressão mecânica aplicada antes do aquecimento, em atm e o segundo refere-se ao tempo de aquecimento a 900°C, em minutos.

\*\* Eficiência relativa definida aqui como  $I_{\text{com.}}/I_{\text{tela}}$ , onde se tomou os valores mínimos das intensidades.

**TABELA 4:** Valores das intensidades relativas de luz através de um filme exposto com várias telas e diferentes energias de raios X com uma exposição de 2,0 mAs num tempo de 0,0125

EFICIÊNCIA QUÂNTICA RELATIVA

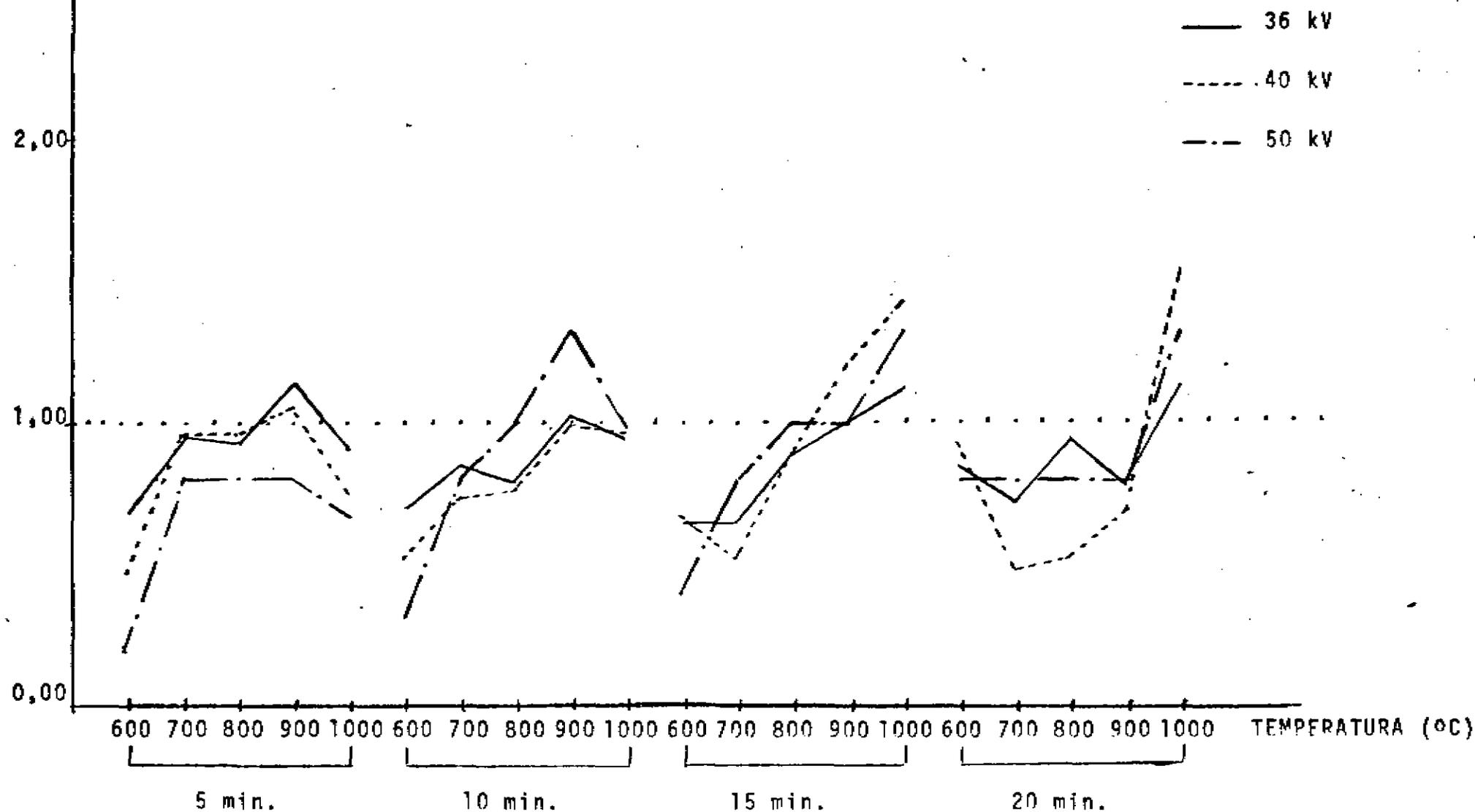


Fig. III.7 - Eficiência quântica relativa das telas de  $\text{CaWO}_4$ , em função das condições de tratamento térmico.

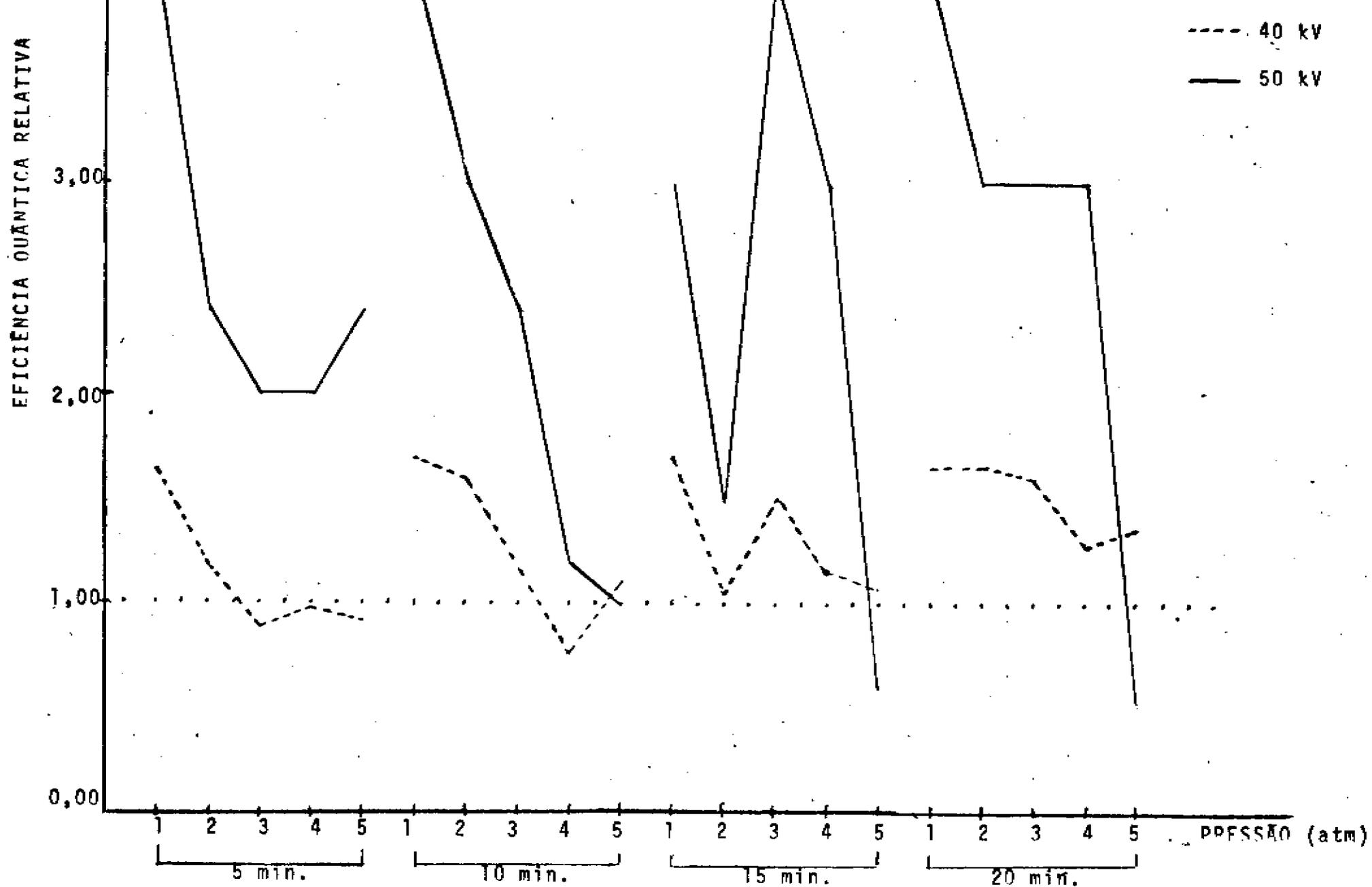


Fig. III.8 - Eficiência quântica relativa das telas de  $\text{CaWO}_4$ , tratado a  $900^\circ\text{C}$ , em função da pressão mecânica anterior ao tratamento e do tempo de tratamento térmico.

dade, que representa o melhor resultado obtido.

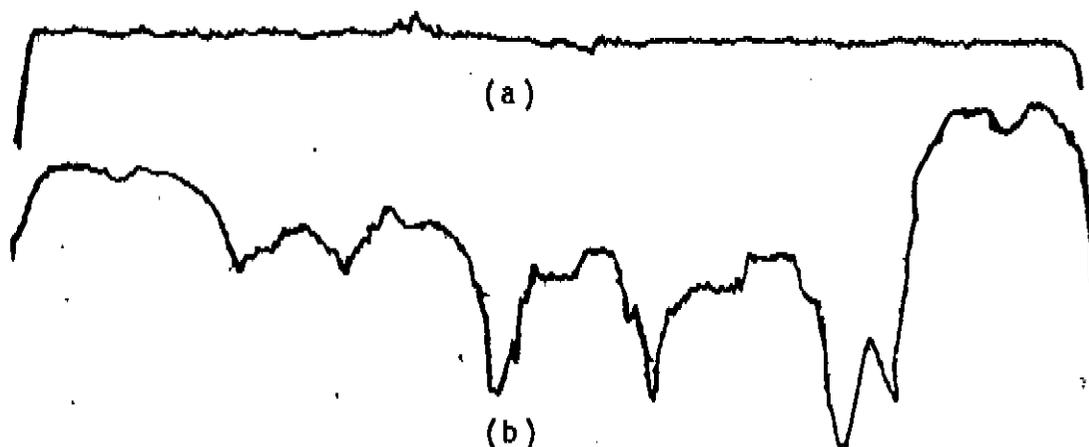


Fig. III.9 - Curva densitométrica para enegrecimento do filme devido às amostras (a) comercial e (b) submetida à pressão mecânica de 5 atm e posteriormente aquecida a  $900^{\circ}\text{C}$  durante 10 min.

A fig. III.7 mostra os valores da eficiência que constam da tabela 3 em função da temperatura de tratamento e do tempo de aquecimento. Neste gráfico a variação da temperatura está agrupada segundo o tempo de aquecimento. Já na fig. III.8 tem-se os valores da eficiência como função da pressão mecânica a que foi submetido o  $\text{CaWO}_4$  antes do aquecimento à temperatura fixa de  $900^{\circ}\text{C}$ . Também aqui a variação de pressão está agrupada segundo o tempo de aquecimento.

### III.3 CONCLUSÕES

Os resultados das experiências feitas neste trabalho mostraram que o  $\text{CaWO}_4$  é obtido da reação (I) em condições aceitáveis de pureza para ser estudado como material luminescente.

Isto foi provado pela análise por difração de raios X (fig. III. 1a) e pelos dados da tabela 1.

Foi verificado que o tratamento térmico do material precedido ou não da aplicação de pressão mecânica provoca mudanças na cristalinidade do  $\text{CaWO}_4$ . Isto depende-se da maior definição e resolução das linhas de difração para maiores tempos de tratamento térmico e para temperaturas mais altas. As condições mais favoráveis para se conseguir uma melhor cristalinidade deste material parecem ser correspondentes a um tempo de tratamento de 20 min a uma temperatura de  $1000^\circ\text{C}$ .

Após o tratamento térmico apareceram nos difratogramas quatro pequenos picos para baixos ângulos de difração que não puderam ser identificados como sendo impurezas ou como procedentes da formação de algum composto adicional a partir de produtos residuais da reação original. É interessante ressaltar que somente após o tratamento térmico é que o material se torna útil como substância luminescente. Portanto seria conveniente continuar os esforços para esclarecer a presença destes picos por métodos de análise mais detalhados e determinar se existe relação com a aparição da luminescência.

A medida do tamanho médio dos grãos cristalinos foi conclusiva somente para a amostra não tratada termicamente, único caso em que a largura de linha é bem notável. O cálculo revelou a presença de microcristais da ordem de  $500 \text{ \AA}$ . Após tratamento térmico (mesmo à temperatura mais baixa e durante o menor tempo utilizado) as linhas de difração não apresentaram largura diferente daquelas obtidas para o material usado como padrão para medir a largura instrumental da linha ( $\text{CaWO}_4$

tratado a  $1000^{\circ}\text{C}$  durante 20 min). Deduz-se, disto, que até o menor tratamento térmico ocasiona um crescimento dos microcristais para um tamanho médio acima dos  $2000 \text{ \AA}$ .

Para a confecção da tela é preciso desenvolver um "material suporte" mais efetivo que aquele utilizado (gelatina e glicerina), pois as telas confeccionadas mostraram um enegrecimento do filme com pouca uniformidade quando comparado com o enegrecimento devido à amostra comercial usada como padrão.

A eficiência relativa das telas obtidas foi medida para filmes expostos num gerador de raios X hospitalar para 36,40 e 50 kV de tensão na fonte. As medidas baseadas em traçados densitométricos não deram resultados confiáveis para os filmes expostos com 50 kV de tensão na fonte de raios X devido ao enegrecimento considerável do filme, evidentemente saturado para essa potência de raios X incidentes. Mesmo assim nota-se uma variação da eficiência das diferentes amostras com uma tendência similar para os diversos valores da tensão na fonte (gráficos III.7 e III.8).

Os gráficos mencionados permitem concluir que para intervalos de tempo de tratamento térmico menores - 5 e 10 min - a eficiência atinge um máximo para a temperatura de  $900^{\circ}\text{C}$  e daí decresce. Para tempos maiores a eficiência cresce com a temperatura e a tendência continua além dos  $900^{\circ}\text{C}$ . Uma possível explicação para o fato é o processo de aquecimento que faz com que em intervalos menores as partes mais internas da amostra não atinjam a temperatura da parte mais externa, modificando assim a distribuição de tamanho dos microcristais. Já em

intervalos de tempo maiores toda a amostra atinge a temperatura do forno, a qual favorece o processo de recristalização do  $\text{CaWO}_4$ , tornando-o mais eficiente em termos de luminescência pois com microcristais maiores é reduzida a perda de radiação emitida já que a absorção devida ao trajeto dos raios no interior da tela é minimizada por serem em menor número as reflexões nas superfícies dos microcristais.

A relação entre a eficiência e o tamanho dos microcristais tornou-se difícil de ser estabelecida uma vez que a determinação da distribuição dos tamanhos é prejudicada pelo fato de se formarem aglomerados que não podem ser distinguidos dos microcristais individuais no microscópio óptico. O método de difração de raios X não permite a medida dos grãos, permitindo somente estabelecer um limite inferior de grandeza da ordem de  $2000 \text{ \AA}$ . Verificou-se, sim, uma relação entre tratamento térmico e cristalinidade dos grãos, manifestada na resolução das linhas  $K\alpha_1$  e  $K\alpha_2$  dos difratogramas (fig. III.3).

### III.4 SUGESTÕES PARA PROSSEGUIMENTO

Uma análise mais aprofundada das telas de  $\text{CaWO}_4$  pode ser feita desenvolvendo-se um material suporte que permita uma maior homogeneização das telas, possibilitando assim um estudo mais detalhado das propriedades do sistema tela-filme como formador de imagens. Neste caso poder-se-iam utilizar os conceitos que aparecem no estudo de formação de imagens por sistemas ópticos, tais como a função difusora de ponto, de linha ou a função transferência de modulação. Além disso a obtenção de telas uniformes permite um estudo sobre o efeito da densi-

dade (ou espessura) da tela na eficiência.

Uma outra variação deste trabalho é o estudo de telas constituídas por outros materiais que estão sendo desenvolvidos com esta finalidade, como o  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S:Tb}$ , o  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Tb}$  e outros envolvendo elementos do grupo Terras Raras.

Não obstante telas de maior eficiência quântica tenham sido desenvolvidas e comercializadas, a tela de  $\text{CaWO}_4$  ainda representa o primeiro passo tecnológico a ser aperfeiçoado antes de qualquer outra tentativa para tecnologias mais sofisticadas.

## B I B L I O G R A F I A

01. BUCHMAN, R.A. et al. - Radiology, 105, 185 (1972).
02. COLTMAN, S.W. et al. - J. Appl. Phys., 18, 540 (1947).
03. FOWLER, W.B.;DEXTER, D.L. - Phys. Rev., 128(5), 2154(1962).
04. GARAVAGLIA, M. - El Lāser - OEA, Washington,D.C., 1976.
05. GOLDBERG, P. - Luminescence of Inorganic Solids - Acad. Press, N.Y., 1966.
06. HANDBOOK OF CHEMISTRY & PHYSICS - 51<sup>st</sup> ed. - The Chem. Rubber CO., Ohio, 1970.
07. JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS, 1972.
08. KITTEL, C. - Introdução à Física do Estado Sólido - 5<sup>a</sup> ed. Ed. Guanabara Dois S.A., RJ, 1978.
09. KLUG, H.P. - X-Ray Diffraction Procedures - 2 ed. - J. Wiley, N.Y., 1974.
10. LEVERENZ, H.W. - Science, 109, 183 (1949).
11. LEVERENZ, H.W. - An Introduction to Luminescence of Solids - Dover Publ., Inc., N.Y., 1968.
12. THE MERCK INDEX, 9<sup>th</sup> ed., Merck & Co., Inc., N.J., 1976.
13. MOSER, E.S.;HOLLAND, R.S. - in Medical X-Ray Photo - Optical Systems Evaluation Proceedings - U.S. Dept. of Health, Educ. and Welfare - Oct. 1975.
14. PASCAL, P. - Nouveau Traitē de Chimie Minērale-Tome XIV-Masson & Cie, Ed., Paris, 1959.
15. ROSSI, R.P. et al. - Radiology, 121, 465 (1976).
16. ROSSMANN, K. - Radiology, 93, 257 (1969).
17. TREADAWAY, M.J.; POWELL, R.C. - J. Chem. Phys., 61 (10), 4003 (1974).
18. WYCKOFF, R.W.G. - Structure of Crystals, 2<sup>nd</sup>ed., Chemical Catalog Co., New York, 1931.