

DESENVOLVIMENTO DE ALGUNS FÓSFOROS DE ALTA EFICIÊNCIA QUÂNTICA E SUAS APLICAÇÕES EM TELAS REFORÇADORAS DE IMAGENS RADIOLÓGICAS

Stephenson Caticha-Ellis
Alberto G. Alvarez *
Iris Torriani
Eliseo Gallego Lluerna
Instituto de Física
Universidade Estadual de Campinas

SUMÁRIO

Introdução Geral

I. Considerações Teóricas sobre Telas Fluorescentes

1. Introdução
2. Parâmetro de interesse físico
3. Modelos físicos do meio ativo
 - 3.1. Modelo do filme contínuo
 - 3.2. Intensidades emitidas por telas compostas
4. Modelo de grãos segundo Hamaker
5. Influência do tamanho dos grãos
6. Desenvolvimento de novos fósforos
7. Comparação de três fósforos
8. Possível mecanismo de geração de emissão óptica excitada por Raios-X

II. Estudo Experimental

1. Escolha do material
2. Preparação do BaFCl:Eu²⁺
3. Resultados obtidos e controle dos mesmos
4. Conclusões
5. Agradecimentos.

INTRODUÇÃO GERAL

O Brasil, assim como o resto da América do Sul, dependem inteiramente da importação de telas fluorescentes para radiografias e radioscopia assim como para a fabricação de tubos de imagem (TV, osciloscópios). As preocupações iniciais deste trabalho consistem em:

1) Estabelecer a metodologia da preparação de fósforos com o objetivo de contribuir para eliminar mais uma fonte de perda de divisas.

2) O estudo dos diferentes fatores físicos que intervem no processo, cuja determinação teórica e experimental pode dar origem a bastante trabalho de pesquisa básica e aplicada da qual poderão participar estudantes nas etapas futuras.

3) Enfatizar o uso e tentar encontrar métodos de preparação dos modernos fósforos baseados em substratos cristalinos dopados com Terras Raras, os quais possuem eficiências de conversão de R-X em luz muito superiores à do fósforo tradicional, ou seja o CaWO_4 . Estas telas estão sendo atualmente comercializadas na Europa e nos Estados Unidos a preços muito altos mas conseguem decrescer as doses de irradiação de R-X dos pacientes em fatores da ordem de 4 a 5, com todas as consequências que isto implica desde o ponto de vista dos riscos de irradia

ção.

Reconhecemos desde o início as dificuldades inerentes à pesquisa e o longo caminho a percorrer. Entretanto, os resultados altamente promissores encontrados num curto período de pesquisas de ao redor de dois meses, tanto nos aspectos experimentais quanto nos teóricos, permite manter um razoável otimismo quanto aos resultados que poderão vir a ser obtidos no desenvolvimento sistemático desta pesquisa no futuro próximo.

I. Considerações Teóricas sobre Telas Fluorescentes

1.1. - Introdução

Analisaremos alguns modelos teóricos com o intuito de entender melhor o comportamento das telas fluorescentes excitadas com raios-X. Possíveis esquemas de uma tela são indicados na Fig. 1.

Em todos os esquemas apresentados imaginamos o raios-X incidentes desde a esquerda. A zona ativa dos modelos está geralmente formada de cristais zinicos do material fluorescente em suspensão num meio inerte, geralmente amorfo e de alta transparência. A luz fluorescente gerada sai em todas as direções, em particular para a frente (e pode ser usada para observar uma imagem sobre a tela, caso da radioscopia), ou para trás, quando então pode ser

usada para reforçar a excitação sobre um filme fotográfico (caso das telas reforçadoras em radiografia).

Sendo que o número relativamente grande de parâmetros físicos e geométricos influi na eficiência lumínica da tela, a otimização da performance da mesma é tarefa extremamente difícil de ser realizada em forma experimental. A necessidade de uma teoria capaz de fornecer modelos que possam servir para orientar a pesquisa é óbvia. Hamaker⁽¹⁾ apresentou (1947) um modelo teórico que leva em conta adequadamente a influência de muitos dos parâmetros relevantes. Contudo, não existe, ao que sabemos, verificação experimental conclusiva do seu modelo. Se esse ou outro modelo ou uma modificação do mesmo, pudesse ser verificado experimentalmente, poder-se-ia obter telas otimizadas através do cálculo, isto é, o processo de otimização poderia ser feito por um computador, para um certo tipo de material ativo, sem necessidade de longas, tediosas e dispendiosas experimentações.

Por exemplo, a determinação da granulometria e espessura ótima das telas de CaWO_4 foi feita em muitos anos de trabalhos empíricos por tentativa e erro. Os valores obtidos nesse caso, pouco ou nada servirão para a determinação empírica dessas grandezas nas telas mais modernas baseadas ou em

compostos de terras raras ou em cristais dopados com terras raras e outros dopantes.

1.2. - Parâmetros de Interesse Físico

Definimos:

n = número de partículas do fósforo por cm^3

$\ell = n^{-1/3}$ = distância média entre os centros das partículas.

μ_p, μ_c = coeficiente de absorção linear do fósforo e da cola respectivamente para os raios X de comprimento de onda: λ : $\mu_p = \mu_p(\lambda)$, $\mu_c(\lambda)$

v_p, v_c , Frações em volume do fósforo e da cola respectivamente:

$$v_p + v_c = 1$$

μ_b = coeficiente de absorção linear da base para raio-X.

a, b, c, d , = espessuras indicadas nos esquemas da fig. 1.

v_p, v_c, v_b , valor médio do índice de refração para o espectro fluorescente do fósforo, da cola e da base respectivamente

ρ_p, ρ_c, ρ_b , coeficientes de absorção óptica (valores médios) para o fósforo, a cola e a base respectivamente.

Poderíamos definir para a suspensão, o valor médio volumétrico da absorção óptica:

$$\rho = v_p \rho_p + v_c \rho_c$$

Esse valor entretanto, não reflete o valor efetivo da absorção na suspensão, o qual deverá depender da relação dos índices de refração v_p/v_c assim como da relação entre o tamanho médio das partículas e o comprimento de onda λ da luz: ℓ/λ . O valor de absorção ρ pode se expressar, de acordo com a teoria eletromagnética, em função da componente imaginária do índice de refração:

$$\rho = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot v_i \quad (1)$$

sendo $v = v_r + iv_i$.

Definimos também a intensidade dos raios incidentes I_0 , ou potência incidente por unidade de área da tela em Watt/m^2 . A intensidade à profundidade x dentro da tela (o eixo Ox de referência tem a origem sobre a superfície e está dirigido na direção dos raios-X incidentes), será, como é sabido:

$$I(x) = I_0 e^{-\mu x} \quad (2)$$

sempre que processos outros que os de absorção (espalhamento por exemplo) sejam desprezíveis.

Definimos ainda o coeficiente η de conversão intrínseca da tela como a relação da potência

da luz fluorescente gerada com relação à potência dos raios-X absorvidos. Este fator η é, em geral, bastante mal conhecido e o seu cálculo direto ainda está para ser resolvido (Vide parágrafo I.8). Como, em geral, interessa a relação da potência produzida como luz à potência incidente de raios-X, deve se considerar o fator global da absorção que liga a potência absorvida com a incidente:

$$\eta_a = 1 - e^{-\mu d} \quad (3)$$

Fator muito mal definido para um feixe policromático. Se I_L é a potência total convertida em luz, teremos

$$I_L = \eta \cdot \eta_a \cdot I_o \quad (4)$$

Numa experiência dada não se obtém I_L , porém a potência de luz emitida para atrás ou para a frente, o que implica na introdução de fatores η^- e η^+ respectivamente que ligam I_L com estes valores. Chamando F_a e F_f as intensidades para trás e para frente respectivamente teremos:

$$\begin{aligned} F_a &= \eta \cdot \eta_a \cdot \eta^- \cdot I_o \\ F_f &= \eta \cdot \eta_a \cdot \eta^+ \cdot I_o \end{aligned} \quad (5)$$

A avaliação da performance de uma tela fluorescente é feita pelos fatores globais η de eficiência:

$$\eta_g^{\pm} = \eta_i \cdot \eta_a \cdot \eta^{\pm} \quad (6)$$

1.3. - Modelos Físicos do Meio Ativo

Como já foi dito acima, o meio ativo consiste de um fósforo, que é o material fluorescente, em grãos dispersos ao acaso numa matriz colante bastante transparente à luz gerada e aos raios-X. A dispersão foi caracterizada pelo número n de grãos, ou partículas, por unidade de volume. A distância média entre os centros dos grãos $\ell = n^{-1/3}$, a distribuição de tamanhos de grão, a espessura do filme e o comprimento de onda de luz fluorescente são outros tantos fatores que intervêm no complicado problema de determinar a eficiência da conversão. O tratamento analítico é quase que impossível, porém, poderia pensar-se em obter resultados numéricos usando métodos de simulação no computador (Monte Carlo, por exemplo) (3).

Alguns resultados úteis podem se obter, introduzindo hipóteses simplificativas quanto à estrutura da suspensão. Isto é, introduzindo modelos simples, que poderão, quiçá, ser aproximados na experiência por métodos adequados de preparação, ou poderão fornecer, mesmo que em casos limites, infor-

mações de certo interesse para a compreensão geral do problema. Observa-mos entretanto que não é suficiente poder calcular η_g , é necessário poder calcular também a resolução. Observamos ainda que o problema do cálculo de η_g é independente das dimensões laterais da tela, só depende da variável x (Fig. 1), i.e., trata-se de um problema unidimensional. Entretanto o cálculo da resolução é um problema bidimensional e necessita considerar a distribuição angular da luz emitida por uma fonte de dimensões finitas. Neste trabalho nos limitamos só ao primeiro aspecto do problema.

Consideramos a seguir modelos simples para o meio ativo. O mais simples consiste em supor que o meio é contínuo em forma de filme fino (sem grãos).

Consideremos depois modelos com grãos em suspensão na cola segundo a relação da espessura a do filme e o tamanho médio do grão $n^{-1/3}$

$$a \gg n^{-1/3}$$

e

$$a \sim n^{-1/3}$$

1.3.1. - Modelo do Filme contínuo

Neste caso ideal, consideremos o meio ativo como um filme fino homogêneo e contínuo (sem grãos) onde a luz gerada será suposta viajando somente nas direções $\pm x$. Para raios X de um certo comprimento de onda λ_0 e luz λ_L , sejam μ e ρ os respectivos coeficientes globais de absorção. Assumimos também que o espalhamento de ambos, raios-X e luz, é desprezível.

A potência de raios-X absorvida numa camada muito fina de espessura dx é obviamente:

$$dI(x) = -\mu I_0 e^{-\mu x} dx = -\mu I(x) dx \quad (7)$$

O sinal (-) indica que a potência é absorvida. Podemos expressar a potência emitida na forma de luz pela mesma camada (convertida em fonte interna F_i) como:

$$dF_i = \eta\mu I(x) dx \quad (8)$$

a fração η^- de dF_i é dirigida para trás e η^+ para frente. Calcularemos a luz total emitida para frente, observando que para chegar à superfície de entrada dos raios-X, os ftons de luz gerados à profundidade x são absorvidos com coeficiente ρ :

$$\begin{aligned}
 dF_a &= \eta^- e^{-\rho x} dF_i = \eta^- \eta \mu e^{-\rho x} I(x) dx \\
 &= \eta^- \eta \mu I_0 e^{-(\mu+\rho)x} dx \quad (9)
 \end{aligned}$$

Ou seja:

$$F_a = \frac{\eta^- \eta \mu I_0}{\mu + \rho} \left[1 - e^{-(\mu+\rho)a} \right] \quad (10)$$

Analogamente a luz emitida para a frente, isto é, luz que se propaga na mesma direção que os raios - X será:

$$dF_f = \eta^+ e^{-\rho(a-x)} dF_i = \eta^+ \eta \mu I_0 e^{-\mu x} e^{-\rho(a-x)} dx,$$

a que, após integração fornece:

$$F_f = \frac{\eta^+ \eta \mu I_0}{\mu - \rho} \cdot e^{-\rho a} \left[1 - e^{-(\mu-\rho)a} \right], \quad (11)$$

que pode ainda expressar-se:

$$F_f = \frac{\eta^+ \eta \mu}{\mu - \rho} I_0 (e^{-\rho a} - e^{-\mu a}). \quad (11')$$

É interessante expressar os valores de F_a e F_f por unidade de potência de raios-X incidente, que corres

podem aos η_g^- η_g^+ definidos anteriormente:

$$\eta_g^- = f_a = \frac{F_a}{I_o} = \eta^- \eta \frac{\mu}{\mu + \rho} \left[1 - e^{-(\mu + \rho)a} \right], \quad (12)$$

$$\eta_g^+ = f_f = \frac{F_f}{I_o} = \eta \nu \frac{\mu}{\mu - \rho} \left[e^{-\rho a} - e^{-\mu a} \right] \quad (13)$$

A equação (12) é de interesse em radioscopia e a (13) no cálculo de telas reforçadoras de imagem. A variação de ambas em função de a é importante já que permitirá otimizar as espessuras nos dois casos de aplicação citados acima. As curvas respectivas estão representadas nas Figs. 2 e 3. f_a cresce monotonicamente com a tendendo assintoticamente ao valor $\eta \eta^- \mu / (\mu + \rho)$. O valor ótimo de a dependerá de considerações econômicas, pois um certo incremento Δa da espessura determina um aumento importante de f_a quando a é pequeno e um pequeno aumento quando a é alto. Por exemplo para obter f_a igual a 90% do limite máximo possível, que é $\eta \eta^- \mu / (\mu + \rho)$, deve-se ter uma espessura $d = 2,3 / (\mu + \rho)$ (cm), sendo que para aumentar a potência a 95% é necessária uma espessura de $3,0 / (\mu + \rho)$ o que pode ou não ser mais conveniente segundo os valores de μ e ρ e o custo do material.

Para o caso da luz emitida para frente, pode-se ver imediatamente que essa potência é máxima quando a espessura é:

$$a(\text{max}) = \frac{\text{Ln}(\mu/\rho)}{\mu - \rho} \quad (14)$$

Segundo os valores de μ e ρ essa espessura poderá ou não ser a econômica. Com efeito, se estes dois valores tem valores próximos, o máximo será muito largo e a potência variará lentamente em função de d o que, mais uma vez poderá dar maior importância a fatores econômicos.

Para a espessura dada pela (14) obtém-se a máxima emissão de luz para frente:

$$f_f(\text{max}) = \eta\eta^+ (\rho/\mu)^{\rho/(\mu-\rho)} \quad (15)$$

É interessante estudar como varia este máximo em função da relação χ entre os coeficientes de absorção para a luz e os raios-X:

$$\chi = \rho/\mu$$

Resulta:

$$f_f(\text{max}) = \eta\eta^+ \chi^{\chi/(1-\chi)} \quad (15')$$

Esta função possui a forma indicada aproximadamente na Fig. 4.

Um fato curioso e digno de ser levado em conta é que sendo que os valores de $\mu = \mu(\lambda)$ são muito bem conhecidos graças às pesquisas cristalográficas (4), os valores de $\rho = \rho(\lambda)$ são praticamente desconhecidos.

Entretanto, os resultados teóricos desta pesquisa permitem prever que a luz emitida para trás aumenta quando o valor de ρ é menor.

Quanto à luz emitida para a frente esses resultados indicam que, também neste caso, a emissão decresce quando ρ aumenta. Ambas conclusões concordam qualitativamente com resultados obtidos previamente por Buchanan et al. (2), mostrados nas Figs. 5 e 6, usando modelos mais complicados.

Vê-se que, em geral, o modelo do filme contínuo indica que o coeficiente de absorção para a luz emitida deve ser o menor possível, o que era de se esperar fisicamente.

1.3.2.- Intensidades emitidas por telas compostas baseadas no modelo no filme contínuo.

1.3.2.1 - Se acrescentamos só uma lâmina inerte que serve apenas de suporte mecânico. Bastará incorporar os fatores de absorção adequados. Trata-se obviamente dos casos (c) e (d) da Fig.1. É claro que (c) deverá ser usado quando interessa a emissão para

trãs, em cujo caso o suporte não modifica a intensidade F_a dada pela (5). No caso (d), para o cálculo de F_f deverá acrescentar-se o fator $e^{-b \cdot \mu_b}$ de absorção da base para os raios X. Em alguns caso será necessário levar em conta as refletividades nas superfícies da lâmina inerte.

1.3.2.2. - Tela "Sandwich"

Esta tela, ilustrada na fig. 1(b) fornecerá a intensidade que seguem:

$$f_a = \frac{F_a}{I_o} = \frac{\eta\eta\bar{\mu}}{\mu+\rho} \left\{ \left[1 - e^{-(\mu+\rho)a} \right] + e^{-\left[(\mu+\rho)a + (\mu_b + \rho_b)b \right]} \left[1 - e^{-(\mu+\rho)c} \right] \right\} \quad (16)$$

$$f_f = \frac{F_f}{I_o} = \frac{\eta\eta^+\mu}{\mu+\rho} \left\{ \left(e^{-\rho c} - e^{-\mu c} \right) e^{-\mu_b \cdot b} + \left(e^{-\rho a} - e^{-\mu a} \right) e^{-\rho_b \cdot b} \right\} \quad (17)$$

As equações (16) e (17) não incluem as refletividades superficiais que poderiam não ser desprezíveis.

1.4. - Modelo de Grãos Segundo Hamaker

A hipótese básica neste caso é que a

espessura \underline{a} do filme é muito maior que o tamanho médio dos grãos, i.e.,

$$a \gg \ell = n^{-1/3}$$

Hamaker ⁽¹⁾ tratou este caso com a aproximação unidimensional do meio contínuo modificada para levar em conta o espalhamento múltiplo de f_f em f_a e vice-versa. Sendo que já o tratamento de Hamaker é diferente do nosso, exposto no parágrafo 1.3.1 no caso do filme contínuo e que alguns dos resultados são diferentes, acreditamos que o modelo de grãos necessita de uma nova análise que nos propomos a realizar numa próxima etapa deste projeto.

As expressões obtidas por Hamaker são de uma grande complexidade e de interpretação física pouco clara, as hipóteses feitas são pelo menos muito discutíveis. Não vale a pena reproduzi-las aqui, já que efetivamente elas não contribuem para esclarecer nenhum dos aspectos físicos do problema, salvo talvez para mostrar quanto ele é complexo. Por exemplo, não é nada claro como obter os valores globais de μ e δ a partir dos respectivos valores do fósforo e da cola (supostos ainda que δ fosse conhecido), nem como fazer intervir no cálculo a distribuição de tamanho de grãos e o empacotamento dos mesmos. A propagação dos feixes de luz não pode ser considerada analiticamente da mesma forma que no caso

em que a fonte é externa como foi feito até agora (5). O fato das fontes serem internas conduz a uma fenomenologia totalmente diferente. Um problema análogo, propagação de raios-X a partir de fontes fluorescentes internas foi recentemente estudado neste laboratório (6) tendo-se concluído que os resultados usuais da teoria dinâmica dos raios-X para fontes externas não podem ser usados. É possível tentar uma generalização do método teórico usado no caso, ressalvadas as óbvias diferenças devido a mudança de 3 ordens de grandeza no comprimento de onda.

1.5. - Influência do Tamanho dos Grãos

Até o presente, o conhecimento que se tem desta dependência é totalmente empírico e, embora o efeito seja quantitativamente muito importante, não existe uma base teórica adequada, encontrando-se por vezes, resultados aparentemente caprichoso, inconexos e até contraditório. Na tabela III, tomada da ref. (2). vê-se o resultado de medidas de tamanhos médios de grãos usando a técnica de Coulter (7) e do brilho, relativo a um certo padrão, para tensões do tubo de raios-X de 30 a 100 KVP. Essas medidas requerem a monitorização das intensidades incidentes de raios-X, as que foram feitas usando técnicas não muito confiáveis (8) que consistem na me-

dida da intensidade retroespalhada pelo pó compactado em porta-amostra de cobre. A dificuldade essencial em todas essas medidas é a que decorre do policromatismo de feixe incidente e do fato de que qualquer fenômeno que acontecer com ele, seja absorção ou espalhamento, mesmo antes ou durante a medida, modifica a distribuição espectral em forma (geralmente) imprevisível. O enorme volume de esforços, tempo e dinheiro gastos em pesquisas deste tipo deveria ser mais do que suficiente para provar que as bases teóricas atuais, baseadas em coeficientes globais para todo um espectro, que muda a cada passo na experiência, são absolutamente insuficientes e não poderão fornecer quase que nenhuma orientação à pesquisa experimental.

A influência do tamanho dos grãos no brilho é um exemplo claro desta situação. Na tabela III, vê-se que, como resultado de um grande esforço experimental, conseguiu-se obter o fósforo $Gd_2O_2S : Tb$, cujos grãos inicialmente eram de 1 a $1.5\mu m$, em tamanhos de $15\mu m$ o que melhorou o brilho consideravelmente. Entretanto, o mesmo fósforo com grãos de $25\mu m$ produziu um brilho menor.

Observamos, entretanto, que usando uma teoria simples como a que desenvolvemos para um filme fino contínuo, a luz transmitida para frente possui um máximo para um certa espessura que calcula-

mos (vide eq. 14), ou em outros termos deve-se esperar que de um certo tamanho de grão em diante do brilho deve decrescer. Por outra parte é um fato conhecido de longa data, mas sem explicação até agora que cristais naturais de scheelita (CaWO_4) quase não produzem fluorescência, o que poderia ser devido entre outros fatores ao tamanho dos grãos.

Acreditamos que a pesquisa sobre a influência do tamanho de grãos deve ser feita com radiação monocromática e realização posterior de integrações numéricas mediante o computador. A tentativa de encontrar o efeito global como tem sido feito até agora só poderá conduzir a novos fracassos pelas razões apontadas acima.

Quanto ao efeito de interação entre os grãos, observamos que para as espessuras de fósforo usuais 50 - 250 μm os tamanhos de grãos de ordem de 25 a 50 μm já não verificam a hipótese do cálculo de que $a \gg \ell n^{-1/3}$.

O caminho que propomos então é o desenvolvimento de métodos estatísticos de tipo Monte Carlo para radiação monocromática e posterior integração numérica, o que corresponde a um volume grande de cálculo que, entretanto, pode evitar despesas muito maiores na área experimental.

1.6. Desenvolvimento de Novos Fósforos

Os princípios gerais obtidos dos modelos simples quanto aos fatores de absorção μ e ρ são absolutamente ineludíveis e deverão sempre ser levados em conta. Uma vez obtidos resultados concretos sobre a influência do tamanho dos grãos e outros fatores físicos citados no parágrafo 1.2., o processo de otimização poderá ser feito por computador para tentar deixar um mínimo de variáveis a serem determinadas empiricamente. Entretanto, o problema de encontrar novos fósforos está associado ao problema de ser capaz de calcular o fator de conversão intrínseco η , isto é, de como um átomo sob certas condições dentro de uma rede cristalina, pode transformar ftons de raios-X em ftons de luz de energias inferiores em três ordens de grandeza e com que eficiência. A eleição adequada da rede base e do dopante, o efeito de acoplamento dos eletrons com a rede, da distorção da mesma, de eventuais interações eletron-fonon, foton-eletron, etc. está longe de ser resolvido (vide parágr. 1.8.).

Sabe-se atualmente que as terras raras, usadas como dopantes em certas redes cristalinas podem produzir eficiências de conversão muito mais altas que as dos fósforos convencionais, tendo sido

nos últimos anos desenvolvidas várias delas, tais como $\text{La}_2\text{O}_2\text{S:Tb}$; $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Eu}$, BaFCl:Eu , fora de outras já conhecidas como CdS , ZnS:Ag , CsI:Na , NaI:Tl , $\text{WO}_4\text{Ca:Pb}$, etc. A fluorescência óptica de sólidos dopados com T.R. excitados por raios-X foi investigada primeiramente por Makovsky, Low e Yatsiv⁽⁹⁾ em 1962, e pouco depois por Derr e Gallagher⁽¹⁰⁾ que usaram excitação com raios-X, e radiações nucleares (α , β , γ e η). O efeito encontrado é tão sensível à presença de traços T.R.^(11, 12) que passou a ser usado como ferramenta analítica para a detecção de traços em concentrações de até 10^{-9} . Atualmente tem-se preparado uma grande variedade de substratos que fluorescem na região ótica quando dopados com T.R. Várias aplicações do efeito foram realizadas, quer como ferramenta analítica, denominada XEOF (X-ray excited optical fluorescence) com múltiplas aplicações, por exemplo, no estudo da pureza das terras raras^(13,17) quer como método sistemático para o desenvolvimento de fósforos com possível uso em telas fluorescentes⁽¹⁸⁾. Fassel, Dekalb e D'Silva citam compostos fluorescentes formados por 55 elementos da tabela periódica.

1.7. - Comparação de três Fósforos

Neste parágrafo fazemos a comparação de

algumas características de CaWO_4 , $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Tb}$ e do BaFCl:Eu , sendo que a preparação deste último foi o objeto das pesquisas experimentais que descrevemos mais adiante.

Na Tabela I são dados os valores do coeficiente μ/δ de absorção mássico para raios-X desses tres fósforos para comprimentos de onda entre 0,20 e 0,55 Å. Esse valor é importante porque determina a fração de raios-X absorvidos pela matéria que é a que parcialmente poderá converter-se em luz, sendo que os valores de μ/δ para cada elemento foram calculados e em muitos casos verificados experimentalmente para valores de λ de 0,30 Å em diante: a região de interesse cristalográfico. É interessante notar a ausência de cálculos e de experiências para comprimentos de onda menores, os que em princípio possuem maior interesse em radiografia.

Observamos que o produto de μ/δ pela densidade superficial δa do filme de fósforo em g/cm^2 , sendo δ a densidade do mesmo e a a sua espessura, fornece o resultado.

$$\mu/\delta \cdot \delta a = \mu a$$

e que a fração de energia absorvida para um certo λ é

$$1 - e^{-\mu a}$$

A fração da energia total de raios-X absorvidos é realmente

$$\eta_a = \int_{\lambda_{\min}}^{\infty} (1 - e^{-\mu(\lambda)a}) d\lambda \quad (18)$$

expressão que deve substituir \tilde{a} (3), dada no parágrafo 1.2., e que é a frequentemente usada.

Na Fig. 7 estão representados os valores da Tabela 1, o que permite uma comparação direta das tres telas do ponto de vista de absorção aos raios-X. Com efeito, através dessas curvas pode-se comparar diretamente telas com igual densidade superficial. Na região de $\lambda < 0,33 \text{ \AA}$, que é a de maior interesse radiológico a tela de BaFCl:Eu^{2+} é muito superior às outras desde este ponto de vista. Por exemplo, para $\lambda = 0,20$ e uma densidade superficial de $0,1 \text{ g/cm}^2$ as tres telas absorveriam como indica a tabela II.

Obviamente os valores da Tabela II são apenas parte do problema. A comparação deve incluir os fatores quânticos de conversão e ainda a comparação dependerá sempre da curva de resposta espectral do detector.

Na figura 8, mostramos os espectros de emissão do CaWO_4 , do BaFCl:Eu^{2+} , e do $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Tb}$, junto com a curva de resposta espectral de um fil-

me de raios-X comum. As curvas estão normalizadas com o máximo em 100. Observa-se que a máxima emissão do $Gd_2O_2S:Tb$ se produz no verde (5440 Å) onde a resposta do filme é praticamente nula, o que praticamente anula as possibilidades deste fósforo que em outros aspectos possui uma performance interessante. Poderia usar-se filme sensível no verde mas isto não seria econômico na área radiográfica. Sua aplicação entretanto para telas de raios catódicos ou em radioscopia deve ser seriamente considerada.

1.8: - Possível Mecanismo da Geração de Emissão Óptica Excitada por raios-X

Diferentes autores tem sugerido mecanismos^(9,11,19-27) para o processo de excitação com raios-X e emissão na região óptica. Como já foi indicado acima, o fenômeno não é ainda bem conhecido e muitos dos seus aspectos não chegam a ser entendidos claramente. Contudo, existe um certo, consenso em que o mecanismo básico envolve o conceito de excitações secundárias geradas pela absorção dos raios - X pelo átomos do suporte, seguido de uma transferência seletiva da energia dos excitadores secundários para as impurezas de T.R. Com efeito, a absorção direta de um foton de Raios-X por um átomo de T.R. só pode em princípio, produzir a ejeção de um foto-ele-

tron de uma camada interna com a subsequente emissão de radiação característica X da T.R. ou de elétrons Auger. Esse fenômeno é completamente diferente da produção de radiação na região óptica que nos interessa aqui. Entretanto, os fotoelétrons ou os elétrons Auger ejetados pelos átomos do substrato podem eventualmente interagir com elétrons orbitais de átomos do substrato.

Nesse caso, eles podem perder o excesso de energia em passos sucessivos e em quantidades variáveis da ordem de vários eV ou mais, formando assim os excitadores secundários. O processo de formação desses excitadores pode ser melhor entendido observando a Fig. 9, que contém um esquema unidimensional idealizado dos estados de energia de um semicondutor ou de um isolante cristalino. A banda de valência encontra-se completamente ocupada no início e a banda de condução completamente vazia. A absorção parcial citada acima da energia de um fotoelétron ou de um elétron Auger originado num átomo do substrato pode excitar um elétron da banda de valência na banda de condução. Forma-se assim, um par "elétron-livre" (na banda de condução) e um buraco (na banda de valência), isto é, um "exciton". Este "exciton" pode ser atrapado nos lugares cristalinos que contêm defeitos seja estrutural, seja compositivo (vide Fig. 9). Se acontecer nesses luga-

res que a recombinação eletrôn-buraco seja um processo permitido quanticamente, haverá liberação de energia. No caso da impureza ser um íon de uma T.R., com estados excitados não ocupados na subcamada 4f, a energia liberada pode excitar elétrons do estado fundamental do sistema 4f a esses estados excitados, cujo retorno ao fundamental produz espectros de linhas bem definidas (vide Fig. 8, caso do $Gd_2O_3:S:Tb$), isto é, neste caso o processo de transferência de energia é altamente seletivo. Essa característica é atribuída à alta mobilidade do par eletrôn-buraco e a relativamente curta vida média dos estados excitados 4f, assim como a repetição da excitação da mesma impureza. Este mecanismo, entretanto, não explica a larga banda de emissão no caso do $BaFCl:Eu^{2+}$. (Fig.8)

II - PARTE EXPERIMENTAL

1. Escolha do Material

Tratando-se de um projeto inicial de curta duração, com fundos muito escassos da FAPESP, sem verbas para materiais, foi fundamental a escolha de um fósforo que oferecesse boas perspectivas quanto a performance e cujas possibilidades de preparação

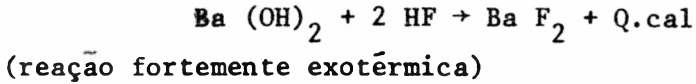
fossem acessíveis. Um estudo de bibliografia mostrou que nos ativos trabalhos desenvolvidos em diferentes laboratórios nos últimos anos tem-se encontrado materiais interessantes, que dopados com T.R. possuem uma alta eficiência quântica de conversão (vide parágrafo 1.8 acima). Alguns deles são formados na base de substratos que são compostos de T.R., tais como $Gd_2O_3S:Tb$, $La_2O_3S:Tb$ e outros oxissulfetos de T.R.. Outra linha está composta de sulfatos e fosfatos alcalino-terrosos dopados geralmente com Eu.

Considerou-se também o iodeto de césio, que forma dois fósforos interessantes, sendo um dopado com Na e outro com Tl e finalmente a variedade dos fluo-haletos alcalino-terrosos, fundamentalmente o $Ba F Cl:Eu^{2+}$ e o $F BrCl:Eu^{2+}$. Com os meios a nossa disposição, estes materiais, dentre os mais promissores conhecidos até agora (28), apresentavam boas possibilidades de serem sintetizados, cristalizados, dopados e testados.

Após várias tentativas foi decidido concentrar os esforços no $Ba F Cl:Eu^{2+}$.

2. Preparação do $Ba F Cl:Eu^{2+}$

Os materiais de partida são o $Ba Cl_2 \cdot 2H_2O$ (C. Erba) e o BaF_2 , que foi preparado a partir do $Ba(OH)_2$ pela reação:



O cloreto e o fluoreto de Ba foram desidratados por tratamento térmico a aproximadamente 150°C. Numa primeira tentativa ambos os compostos foram moídos e misturados, em proporções estequiométricas junto com quantidades variáveis de $\text{Eu Cl}_3^{(*)}$ (da ordem de 1%). O problema a ser resolvido consiste em que o cátion Eu^{3+} na mistura, se difundido na rede do Ba FCl, é sabido que produz fluorescência na região do vermelho à qual os filmes usuais de R-X são insensíveis. Entretanto o íon Eu^{2+} que produziria fluorescência na região UV e azul, muito mais efetiva em relação ao filme, é instável fora da rede do composto base. O simples aquecimento das três substâncias conduziria à produção de um fósforo que emite no vermelho o que poderia quiçá ser útil com outros fins, mas não em radiografia. A solução consiste em usar uma atmosfera pouco redutora com H_2 e temperatura de ordem dos 850° a 900°C. Algumas das amostras formadas por grãos

(*) O Eu Cl_3 foi gentilmente fornecido pela Dra. I. V.P. Yoshida do Instituto de Química da UNICAMP

de tamanhos variáveis, altamente dependentes do tratamento térmico, produzem fluorescência, de intensidade aparentemente baixa quando comparadas com amostras de CaWO_4 . O que é pior é que essa fluorescência era acompanhada de luminosidade prolongada depois da excitação com raios-x ("afterglow") o que é indesejável para os usos radiográficos e ainda mais para os radioscópicos.

O problema foi então reformulado nestes termos:

- a) Estudo das condições experimentais necessárias à formação do substrato base.
- b) Redução do Eu^{3+} e incorporação na rede na forma de Eu^{2+} .
- c) Evitar a formação de centros e "afterglow".

Depois de várias tentativas conseguimos estabelecer um processo em duas etapas (depois de se ter os componentes básicos).

1ª etapa: Reação do $\text{Ba Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e Ba F_2 em estado sólido a temperatura entre 750° e 800°C para formar o substrato Ba F Cl . Esta reação é feita sob condições de alto vácuo.

O aquecimento foi feito com diferentes tempos de duração e os resultados da reação verificados por difração de raios-X. A reação é completa após umas 6 horas de aquecimento. O diagrama de di-

fração da Fig. 10 mostra s̄o o composto Ba F Cl não ficando restos de Ba Cl₂.2H₂O ou Ba F₂.

Verificamos também o crescimento dos grãos com o tempo de aquecimento, fato de interesse para o controle da granulometria. Esse estudo porẽm deverã ser continuado.

2ª etapa: Difusão do Eu, introduzido sob a forma de Eu Cl₃, no substrato de Ba F Cl em atmosfera redutora com H₂ para reduzi-lo a Eu²⁺. A atmosfera de N₂ deve ser bastante livre de oxigênio, responsável em boa parte pela formação dos centros de "afterglow". O diagrama de difração ẽ mostrado na Fig. 11.

3. Resultados obtidos e controle dos mesmos

Apõs a realizaçã das experiẽncias descritas brevemente acima o material foi submetido a vãrias verificações:

a) Ressonância paramagnética eletrônica

Mediante esta tẽcnica verificamos o estado de ionizaçã do europio dentro da rede policristalina de Ba F Cl a temperatura ambiente. Encontrou-se, para um campo magnético H = 3220 gauss um valor g = 2,0054 que indica pela forma e intensidade do espectro que grande parte do europio se encontra sob a forma de Eu²⁺, isto ẽ, o tratamento de

redução e difusão foi bem sucedido. O diagrama de RPE é mostrado na Fig. 12, onde também se observa uma outra ressonância de baixa intensidade para campo mais baixo correspondente a um $g = 2.7596$ que foi atribuída a impurezas, provavelmente de Fe^{3+} .

b) Verificação da Fluorescência Óptica

O material preparado foi exposto aos R-X verificando a aparição da desejada luz azul-violeta bastante intensa, concordante com as expectativas e com os resultados da RPE.

A medida detalhada do espectro de emissão implica na montagem do espectrográfo junto ao equipamento de R-X, tarefa que está atualmente em curso.

4. Conclusões

No curto período de dois meses foi realizada a síntese de um dos fósforos de maior eficiência de conversão quântica de raios-X em luz conhecido na atualidade. Une-se a isto a vantagem de que a emissão se produz na região de alta sensibilidade dos filmes comuns usados em radiografia médica. Foram também feitos progressos no tratamento teórico do problema da emissão de luz.

Embora os resultados obtidos se-

jam ainda de natureza inicial, necessitando-se a realização de pesquisas em diversas áreas, tanto básicas quanto aplicadas, podemos considerar que o plano inicial, teve um sucesso muito além das nossas expectativas mais otimistas.

5. Agradecimento

A participação do Prof. A.G. Alvarez neste projeto, foi facilitada pelo auxílio 78/0990 da FAPESP para os gastos da manutenção desse professor durante a sua estadia na UNICAMP.

TABELA - 1

Valores do coeficiente de absorção m̄ssico μ/δ global para tres telas fluorescentes em funçāo do comprimento de onda dos raios X.

Tela \ λ	0.20	0.30	0.35	0.45	0.55
CaWO ₄	~ 2.1 ^(*)	6.27	9.67	19.38	33,50
Gd ₂ O ₂ S:Tb		4,95	7,63	15,46	27,03
BaFCl:Eu	~ 5,7 ^(*)	17,24	4,55	9,22	16,35

(*) Valores extrapolados.

Nota: Descontinuidades K de absorçāo

$$W_k = 0.1784 \text{ \AA}^0, \quad Gd_k = 0.2468 \text{ \AA}^0, \quad Ba_k = 0.3314 \text{ \AA}^0$$

TABELA - II

Energia de Raios-X absorvida ($\lambda = 0,20 \text{ \AA}$) por uma camada de densidade superficial $0,1 \text{ g/cm}^2$.

Fósforo	% Energia absorvida	Valor Relativo ao CaWO_4
WO_4Ca	13,9%	1,0
$\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Tb}$	52,8%	3,8
BaFCl:Eu	74,1%	5,3

TABELA - III

Particle Size (Coulter Means Value in μ)	X-Ray Brightness Relative to Standard		Notes
	30 kVP	100 kVP	
7.01	100	100	Standard GOS
8.71	91	90	GOS
9.29	86	86	↓
7.99	74	69	LOS
	78	78	
	76	75	
	61	59	
	69	72	
	64	67	
8.85	80	80	
8.57	106	108	
8.07	106	109	
9.27	93	102	
9.61	85	89	
9.63	102	107	
8.97	111	121	
9.33	111	121	
13.7	113	135	GOS
12.4	118	138	GOS 0.6% Tb
12.3	115	130	GOS 0.6% Tb
12.1	130	143	GOS 0.2% Tb
11.8	118	132	GOS 0.2% Tb
12	130	154	GOS 0.2% Tb
11.2	141	161	GOS 0.6% Tb
9.1	115	133	GOS 0.6% Tb
17.3	96	120	GOS
18.6	94	122	GOS
25.5	94	104	GOS
29.8	45	57	LOS
~ 40	85	104	LOS-Aggregates
10.04	110	116	GOS
13.29	107	127	
15.8	87	99	
23.11	67	72	
11.47	93	95	
17.47	96	103	
12.41	96	103	
17.04	73	76	
13.5	122	143	
10.3	105	113	
7.6	95	97	
10.8	99	124	GOS 0.01% Tb
12.7	107	132	GOS 0.04% Tb
12.8	123	145	GOS 0.1% Tb
15.3	123	148	GOS 0.4% Tb
10	125	150	GOS 0.2% Tb

Tomada da Ref. 2

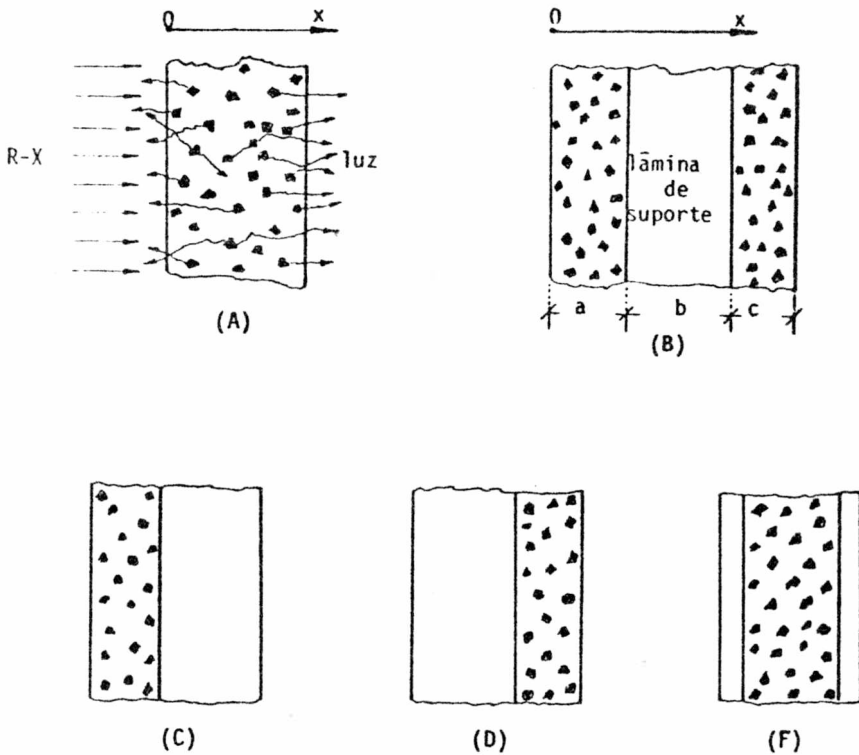


Fig.1 : (A) Tela formada por material ativo (grãos) em suspensão num meio mecanicamente autoportante transparente aos raios-X e à luz fluorescente.

(B) Esquema de uma tela formada por uma lâmina inerte de suporte transparente aos raios-X e à luz fluorescente e com camadas de ambos os lados formadas por material fluorescente (grãos) numa matriz colante também transparente aos raios-X e à luz gerada. A lâmina interposta fornece a estrutura mecânica.

(C) e (D) Telas com camada ativa de um só lado.

(F) Tela com a mesma estrutura que a (A) com camadas protetoras (plástico) muito finas de ambos os lados.

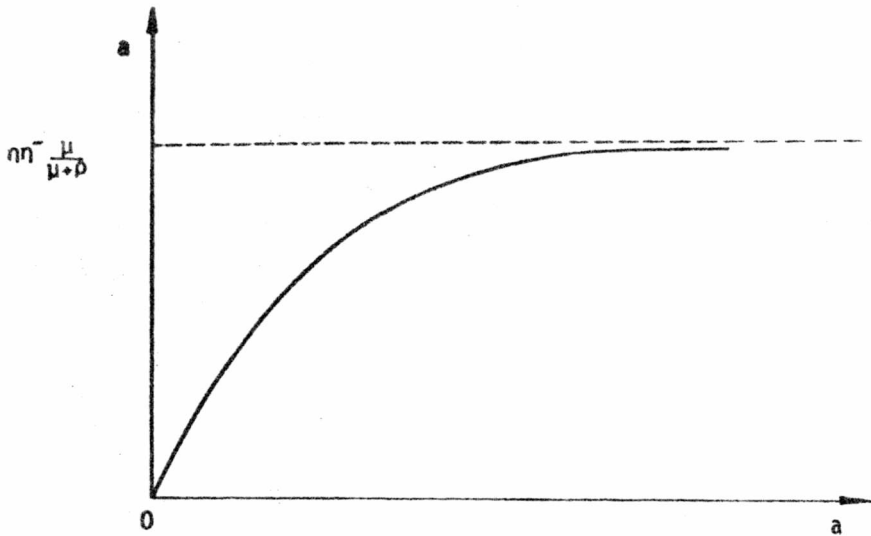


Fig. 2 Intensidade da luz emitida para atrás em função da espessura a do filme suposto contínuo.

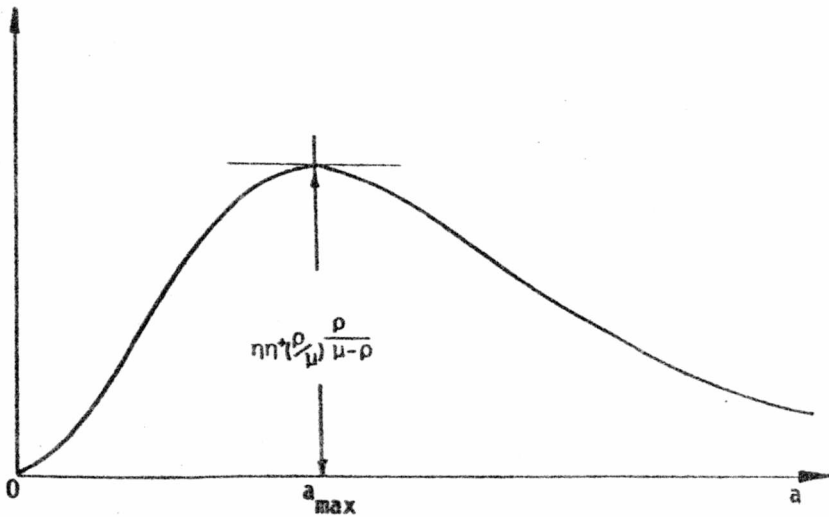


Fig. 3 Intensidade de luz emitida para frente em função da espessura do filme suposto contínuo.

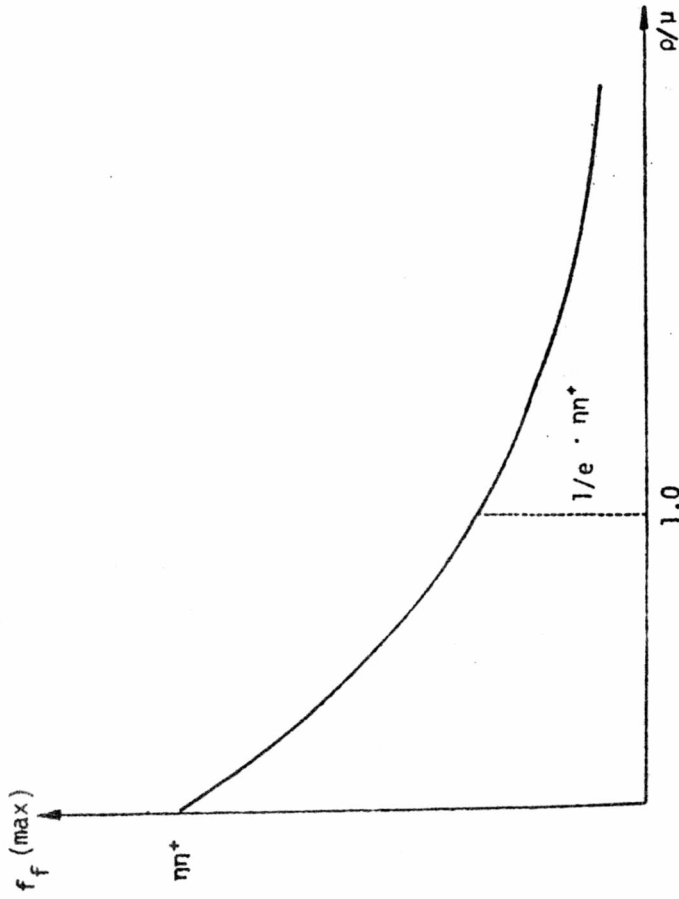


Fig.4 Variação do máximo de emissão luminosa para frente em função da relação das absorções para a luz e para os raios-X.

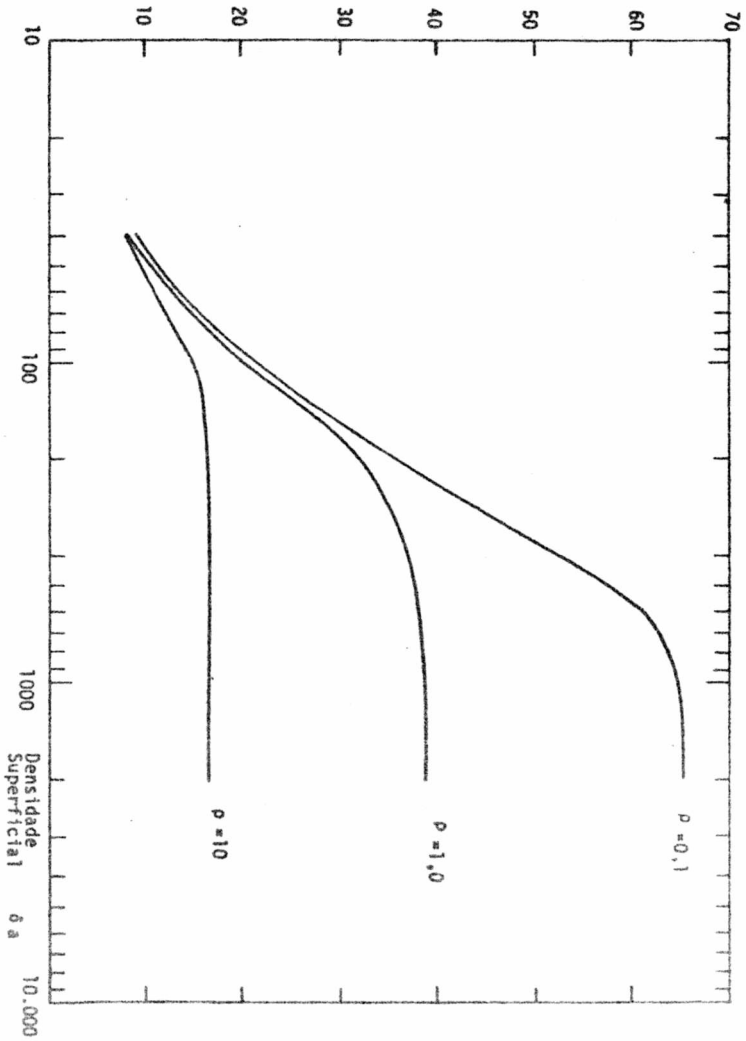


Fig. 5 - Luz emitida para atrás em função da densidade superficial da tela com a absorção p como parâmetro. (Adaptada da Ref. 2).

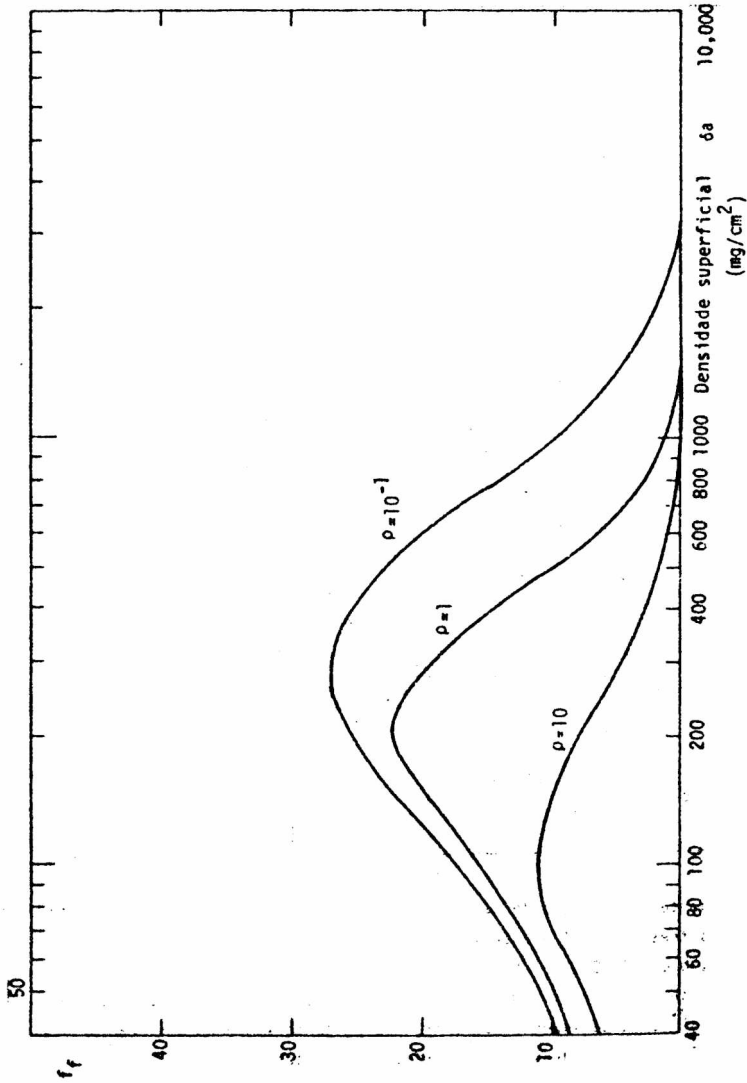


Fig. 6 - Luz emitida para frente em função da densidade superficial da tela. $u=50 \text{ cm}^{-1}$ para todas as curvas, variando p na forma indicada. Máximo de emissão em cada curva aparece como previsto teoricamente, deslocando-se a espessuras menores quando cresce a relação a/λ (Figura adaptada da Ref. 2).

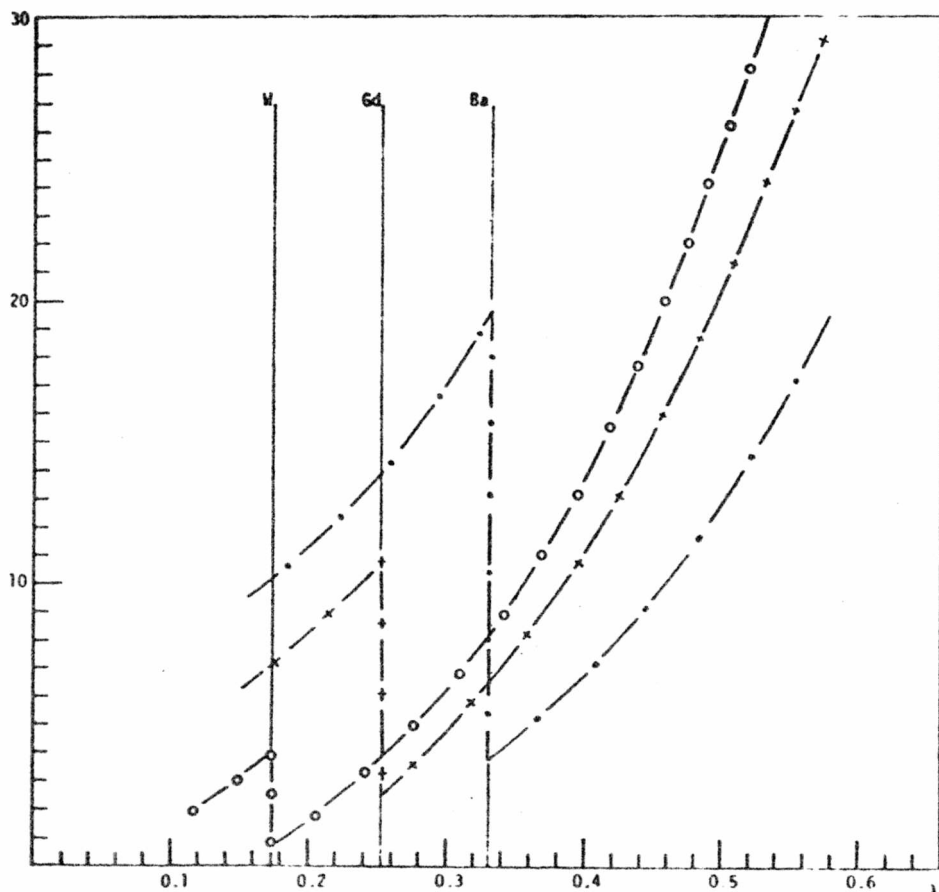


Fig. 7 : Coeficiente de absorção de massa para radiação X em função do comprimento de onda para as três telas fluorescentes:

W ($-o-o-o-$), $Gd_2O_3:S:Tb$ ($-+--+$) e $BaCl_2:Eu^{2+}$ ($-...-$)

Observa-se que na região $\lambda > 0.31 \text{ \AA}$, que é a de interesse radiológico, a tela de $BaCl_2:Eu^{2+}$ é muito superior às outras do ponto de vista da absorção de energia X para telas da mesma densidade superficial de material ativo (mg/cm^2)

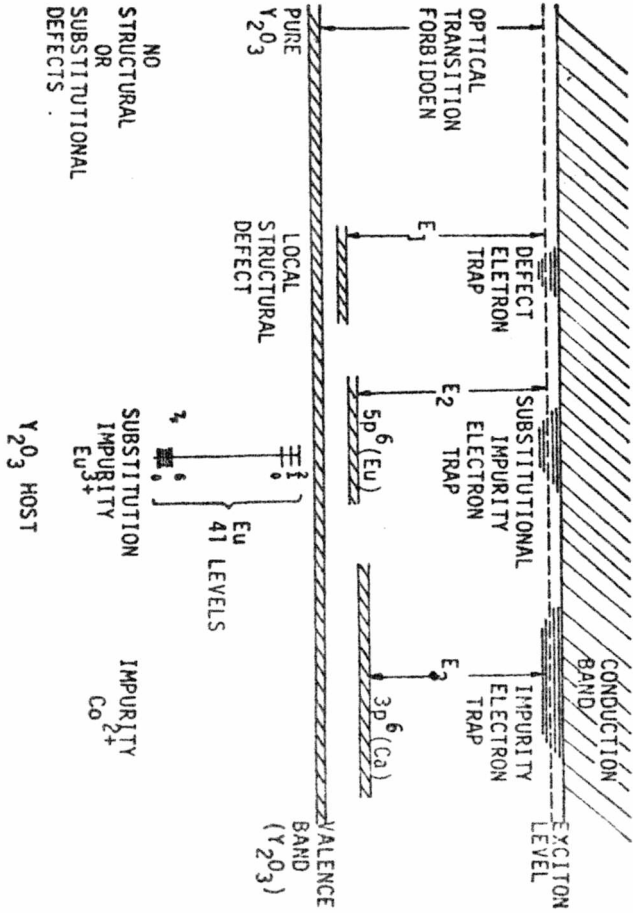


Fig. 9 - Representação unidimensional dos estados de energia de um semi-condutor ou de um isolante cristalino. (Tomada da Ref. (13)).

LAB. DE CRISTALOGRAFIA - IFGW-UNICAMP

amostra BaFCl:Eu²⁺
rad Mo (K_α)

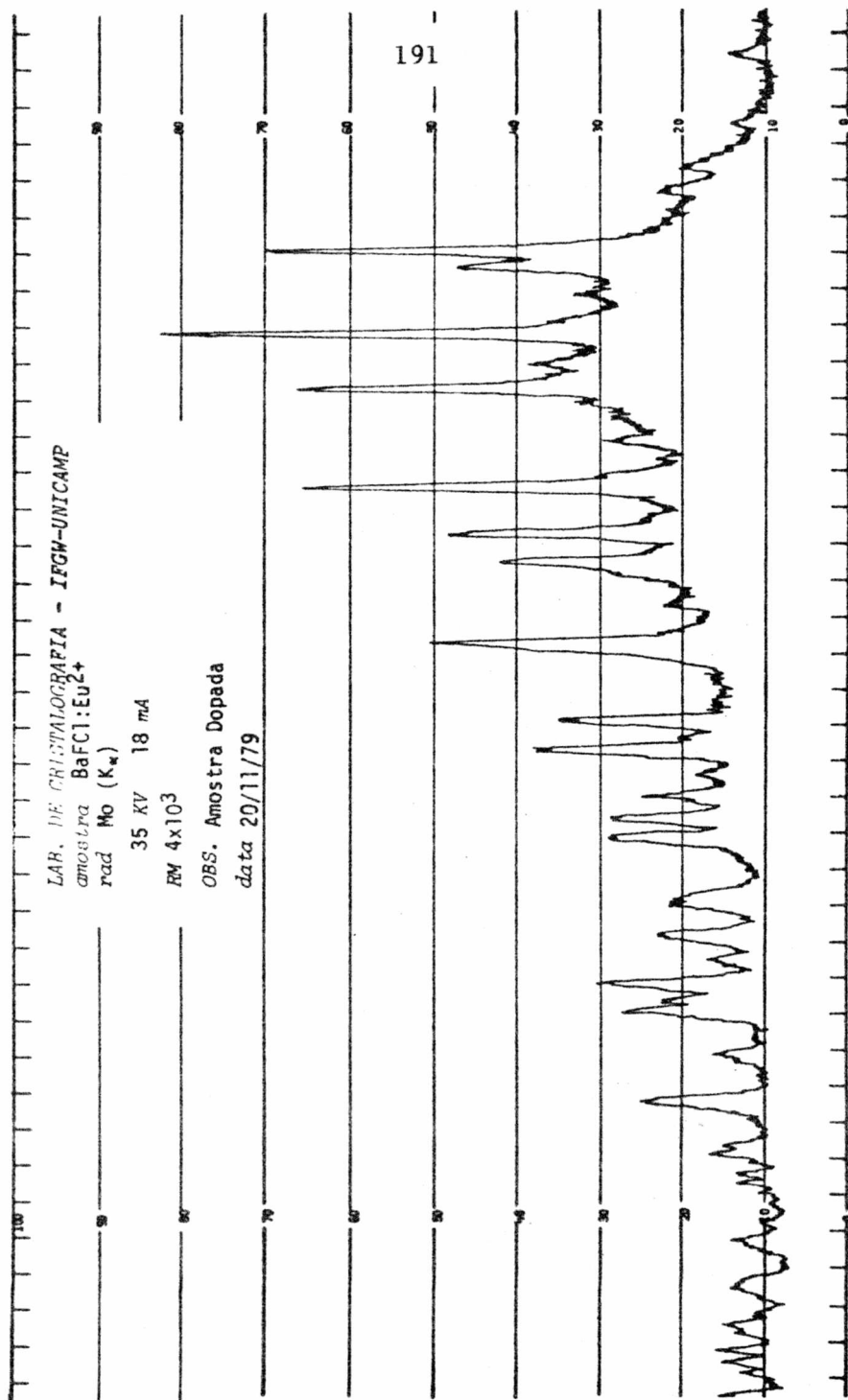
35 KV 18 mA

RM 4x10³

OBS. Amostra Dopada

data 20/11/79

191

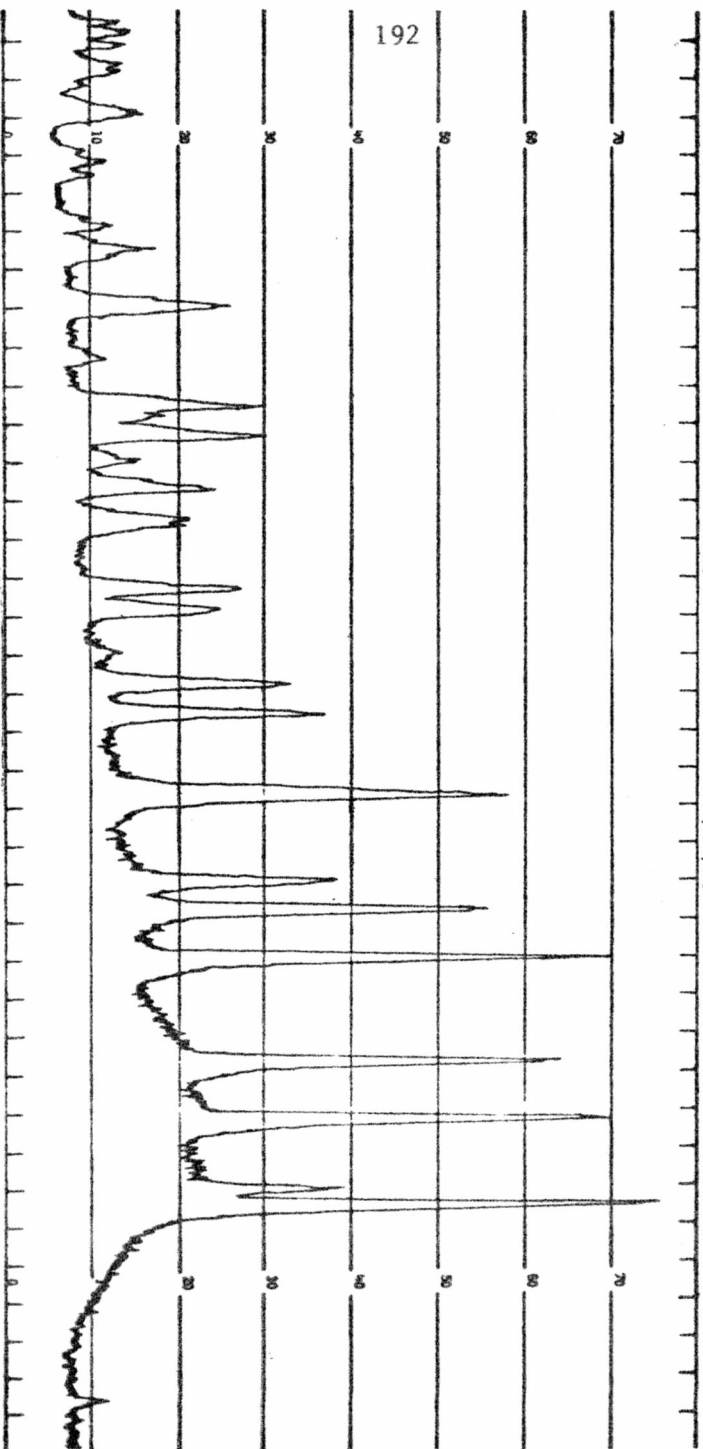


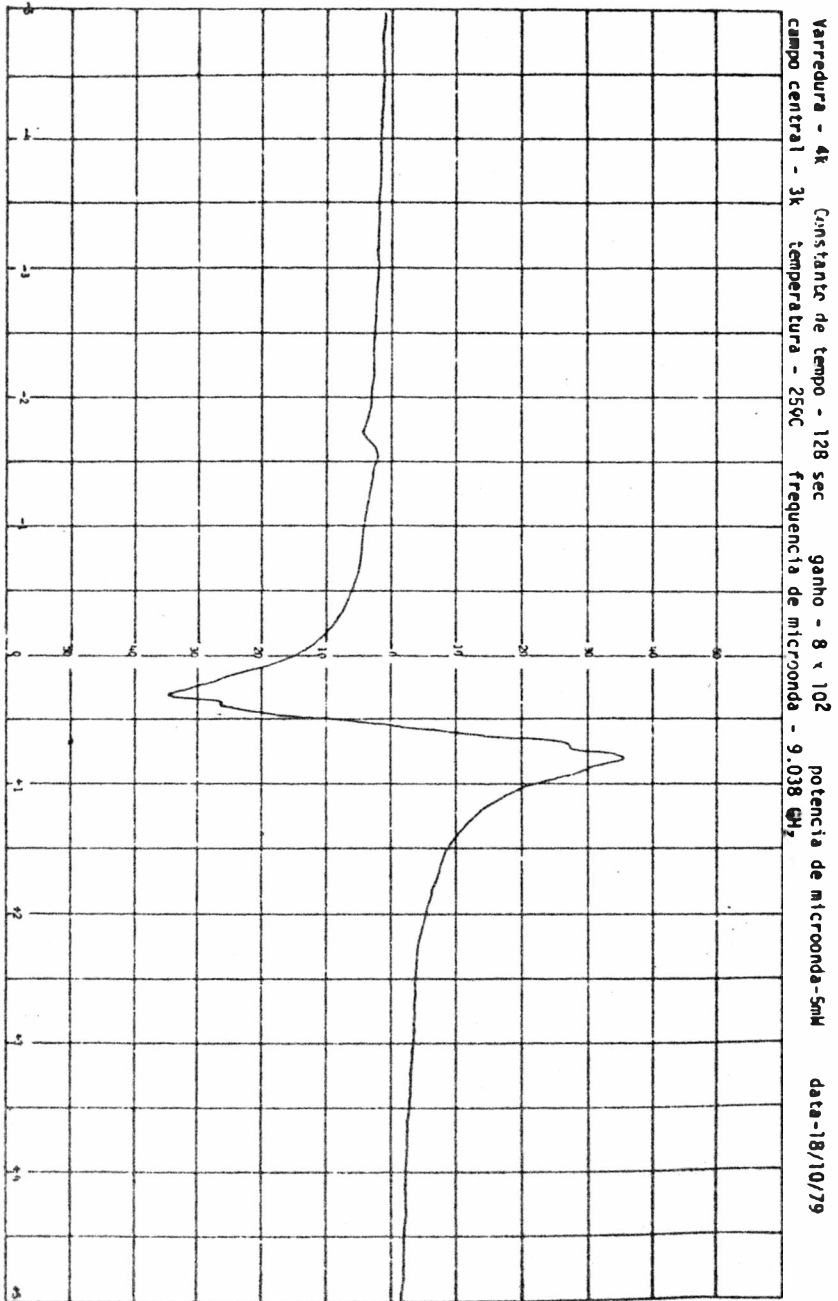
LAB. DE CRISTALOGRAFIA-IPGH - UNICAMP

amostra BaFC1 RM 4x10³

rad Mo (K_α) OBS. Amostra não dopada

37,5 KV-18 mA data 15/11/79





Referências Bibliográficas

1. Hamaker, "Radiation and Heat Conducting in Light Scattering Media" - Philips Res. Rep. 2, 1947 (Citado na Ref. (2))
2. Buchanan, R.A., et al. - "Development of X-Ray Conversion Phosphors" - U.S.A.E.C., LMSC - 0243287 1971.
3. NBS Special Publication 460, Dec. 1976.
4. International Tables for X-Ray Crystallography , vols. 3 e 4,
5. Klasens, "Light Emission from Fluorescent Screens Irradiated by X-rays" - Philips Res. Rep. 2, 1947 (citado na Ref. (2)).
6. Ariel Caticha e S. Caticha Ellis - (1979) a ser publicado.
7. ASTM Special Technical Publication nº 234.
8. K.A. Wickershein et al - "Study of Rare earth activated materials for radiation - sensing applications" - Lockheed Palo Alto Res. Lab. - Aug.1967.
9. J. Makovsky, W. Low and S. Yatsiv - Phys. Letters 2, 186 (1962).
10. V.E. Derr and J.J. Gallagher, "Quantum Eletronics Paris 1963 Conference", Columbia Univ. Press, New York, N.Y. p. 817, 1964.
11. W.Low, J. Makovsky and S. Yatsiv, ibid., p. 655.
12. L.C. Linares, J.B. Schroeder and L.A. Hurlbut,

- Spectrochim. Acta, 21, 1915 (1965).
13. V.A. Fassel, E.L. Dekalb and A.P. D'Silva - Trace Level rare earth determination by X-Ray excited optical fluorescence (XEOF) spectroscopy", in "Analysis and applications of Rare Earth Materials". Odd B. - Michelsen, Ed., Universitetsforlaget, Oslo, Norway, 1973.
 14. "W.F. Burke and D.L. Wood in QAdvance in X-Ray Analysis", vol. 11, Newkirk, Mallett and Pfeiffer Eds., Plenum Press, New York, 1968, 204-213.
 15. R.J. Jaworski, J.F. Cosgrove, D.J. Bracco and R.M. Walters, Spectrochim. Acta, 23B, 751 (1968).
 16. T.R. Saranathan, V.A. Fassel and E.L. Dekalb, Anal. Chem. 42 325 (1970).
 17. W.A. Shand, J. Mat. Sci., 3, 344 (1968).
 18. E.L. Dekalb, A.P. D'Silva and V.A. Fassel, Anal. Chem. 42, 1246 (1970).
 19. P.R. Thornton, "Scanning Electron Microscopy", Chapman & Hall, London, 1968, Ch. 10.
 20. L.G. Van Uitvert, in "Luminescence of Inorganic Solids", P. Goldberg, Ed., Acad. Press, 1966, Ch. 9.
 21. L.G. Van Uitbert, J. Electrochem. Soc., 114, 1048 (1967).
 22. F. Moatossi and S. Nudelman, in "Methods of Experimental Physics", Vol. 6, Part B, K. Lark-Horowitz and V.A. Johnson Eds. Acad. Press, New York,

- 1959.
23. G. Blasse and A. Bril, J. Electrochem. Soc., 115, 1067 (1968).
 24. G. Blasse, J. Chem. Phys. 45, 2356 (1966).
 25. L.G. Christophoron and J.G. Carter, Nature, 209, 678 (1966).
 26. H. N. Hersch and H. Forest, J. Luminescence, 1,2, 862 (1970).
 27. E.R. Ilmas and T.I. Savikhina, J. Luminescence , 1, 2, 702 (1970).
 28. J.L. Sommerdijk et.al., J.Luminescence 8, 502 (1974).