

## Comparação dos Espectros de Emissão Termoluminescente e Emissão Fotoinduzida do Topázio

(Comparison among Termoluminescent Emission Specters and Photoinduced Emission of the Topaz)

Samuel César Dantas<sup>1</sup>, Marcos A. Couto dos Santos<sup>1</sup>, Divanízia do N. Souza<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe, 49100-00, São Cristóvão-SE, Brasil*

<sup>2</sup>*Departamento de Educação, Universidade Federal de Sergipe, 49100-00, São Cristóvão-SE, Brasil*

*(Recebido em 12 de agosto de 2005; aceito em 26 de agosto de 2005)*

Trabalhos anteriores mostraram que o topázio apresenta boas características termoluminescentes (TL) e que as análises de amostras de lotes distintos apresentaram curvas de emissão com diferentes números de picos de TL, além disso, os tratamentos térmicos aos quais as amostras foram submetidas produziam modificações nas emissões TL destas amostras. O espectro de emissão TL apresentou-se como uma banda larga com emissão entre 380 e 550 nm, com um dos máximos de intensidade TL em 450 nm em todas as amostras. Neste trabalho, foi estudado o espectro de emissão fotoinduzida do topázio e este foi comparado com a emissão termoluminescente deste mineral. As análises foram feitas utilizando-se amostras de diferentes lotes, tratadas termicamente, com ou sem dose adicional de radiação e amostras naturais (como recebidas), na forma de pó. As medidas dos espectros de emissão fotoinduzida foram realizadas em um espectrofluorímetro no intervalo de 200 a 800 nm, com largura da fenda de excitação de 2 mm e da fenda de emissão de 1 mm. A emissão fotoinduzida do topázio apresentou-se similar a de outros silicatos. Os resultados mostraram que emissão fotoinduzida é semelhante à emissão TL na região UV-visível, com bandas de emissão mais intensas entre 350 e 550 nm. As intensidades das emissões fotoinduzidas de cada amostra mostraram-se diferentes, as do topázio 2 apresentaram maior intensidade, semelhante ao observado na termoluminescência.

Palavras-chave: topázio, emissão termoluminescente, emissão fotoinduzida.

Topaz has shown to be useful for dosimetric application. This mineral presents a satisfactory thermoluminescence (TL) response to radiation. In previous work we analysed the natural topaz samples from Minas Gerais, Brazil, by TL, infrared and X-ray diffraction techniques with the aim of obtain an explanatory model for the process of light emission of this mineral. Thermal treatments and irradiations do not produce significant alterations in the TL emission. TL spectra present a broad band with one of the maximum of TL intensity at 420 nm in all the samples. The wavelengths of the light emitted from the topaz are similar at the silicates; so that, the luminescence centres of the topaz samples should be the same at the silicates, centers  $[AlO_4]^0$  and  $[H_3O_4]^0$ , and there is a close relationship between the  $[OH]/[F]$  concentration ratio and the intensity of the TL glow curves. Aiming to understand the physical processes involved in the light emission of the topaz we analysed the photoinduced fluorescence of the natural (as received) and thermally treated samples in the powder form. The emission spectra were performed with a fluorimeter in the range of 300 to 800 nm, with a slit width of 2 mm in the excitation and 1 mm in the housings. The photoinduced emission of the topaz has been similar to other silicates. In range of the UV-visible, there are intense emission bands between 350 and 550 nm. The intensities are different to each sample. The sample with larger photoinduced emission intensity was the topaz 2, as well as in the TL analyses. The ratio between the areas of the two main bands of the photoinduced emission spectra were altered after the samples have been thermally treated.

Keywords: topaz, thermoluminescent emission, photoinduced emission.

### 1. INTRODUÇÃO

O topázio tem se mostrado viável para aplicação na dosimetria das radiações. Desde o primeiro trabalho publicado em 1978 por Moss e McKlveen[1] tem-se observado que este cristal oferece uma resposta termoluminescente (TL) à radiação satisfatória em intensidade e reprodutibilidade. Por esse motivo, e pela possibilidade de se dispor de muitas amostras de topázio, foi iniciado no Laboratório de Preparação e Caracterização de Materiais (LPCM) do

Departamento de Física, há alguns anos, o estudo da termoluminescência de seis diferentes lotes de amostras provenientes de Minas Gerais[2-8].

Amostras de dois dos lotes estudados no LPCM, denominados em outros trabalhos de lotes 1 e 2, apresentaram boas características termoluminescentes, tais como picos termoluminescentes (TL) intensos, boas respostas à dose de radiação e possibilidade de reutilização em dosimetria após tratamentos térmicos em temperaturas entre 300 e 600° C[2-3]. Estas amostras eram incolores e não possuíam valor comercial. Estes resultados propiciaram o desenvolvimento de dois tipos de dosímetros para aplicação em dosimetria por termoluminescência e por meio da técnica de emissão exoeletrônica termicamente estimulada (TSEE)[4-6]. Os dosímetros foram produzidos com amostras de topázio 2, devido ao grande número de amostras deste lote, aproximadamente 5000 amostras com 0,8 mm de diâmetro médio cada.

As análises por termoluminescência mostraram também que amostras de lotes distintos apresentam curvas de emissão com diferentes números de picos TL. Além disso, os tratamentos térmicos aos quais as amostras de topázio são submetidas produzem modificações nas emissões TL destas amostras [2-3]. Estas diferenças estão, possivelmente, relacionadas aos centros de recombinação dos portadores de carga no topázio. Por isso, outras técnicas foram combinadas com a termoluminescência com o objetivo de auxiliar na identificação dos portadores de cargas e dos centros de recombinação para, a partir desta identificação, se obter um modelo explicativo para os processos de emissão de luz no topázio. As técnicas auxiliares foram a difratometria de raios X, espectroscopia Raman e espectroscopia infravermelha, além da técnica de TSEE [4, 7-8].

De acordo com a literatura, o topázio é um mineral formado pela ação de vapores contendo flúor, emanados durante os últimos estágios de solidificação das rochas ígneas [9]. O mineral cristaliza-se predominantemente no sistema ortorrômbico em cristais prismáticos perfeitos com composição química  $Al_2SiO_4(F,OH)_2$ . No topázio ortorrômbico, grupo espacial  $Pbnm$ , todos os sítios de hidrogênio são simetricamente equivalentes. A estrutura do topázio é formada por monocamadas de ânions de oxigênio alternadas por monocamadas de  $F_2O$  em seqüência de pacote fechado ABAC na direção Y. Um terço dos sítios octaédricos são ocupados por um íon de alumínio e um-doze-avos dos sítios tetraédricos é preenchido com íons de  $Si^{4+}$ . Os átomos de oxigênio são coordenados por um íon de  $Si^{4+}$  e dois de  $Al^{3+}$ , e o flúor por dois íons de  $Al^{3+}$  [10].

A composição química do topázio é relativamente invariante, exceto pela substituição do flúor por OH. Nas amostras naturais a razão  $OH/(F+OH)$  não excede 0,30% [10]. Os índices de refração e a densidade das amostras de topázio natural estão diretamente relacionados com a razão  $OH/(F+OH)$ ; enquanto os índices de refração aumentam com a substituição do flúor por OH, a densidade diminui [10].

Após a aplicação das técnicas de análise às amostras de topázio provenientes de Minas Gerais, pôde-se observar que os procedimentos de preparação (tratamentos térmicos, irradiações e preparação dos compósitos) das amostras de topázio não produziram alterações significativas nos espectros de emissão TL das amostras do lote 2. O espectro de emissão apresenta-se como uma banda larga com emissão entre 380 e 550 nm, com um dos máximos de intensidade TL em 420 nm em todas as amostras[4].

A comparação entre os resultados obtidos por termoluminescência e difratometria de raios X, mostrou que há uma relação entre a intensidade TL das amostras de topázio e as respectivas razões entre os fatores de ocupação dos grupos  $OH^-$  e dos íons de  $F^-$ . Foi ainda possível verificar uma relação entre as intensidades TL máximas das amostras naturais e das amostras do lote 2 tratadas termicamente com a razão  $OH/F$  de cada uma delas, para a maioria das amostras, a intensidade do sinal TL apresentou-se diretamente proporcional às razões  $OH/F$  verificadas por difratometria de raios X [8].

Assim, os resultados das correlações entre as técnicas mostraram que no topázio, os centros de armadilhamento são certamente devido a grupos  $OH^-$  ocupando posições normais na rede cristalina [8].

Alguns trabalhos têm apresentado resultados referentes a estudos espectroscópicos do topázio, principalmente, com o objetivo de elucidar os fatores que proporcionam as diferentes colorações deste mineral. Schott e colaboradores[11] observaram que a coloração laranja de determinadas amostras de topázio da região de Ouro Preto, MG, estão relacionadas a dois

centros com valores de  $g$  iguais a 1.96 e 1.91, centros  $(AlO_4)^0$ , possivelmente. Além disso, observaram que os centros eletrônicos e as bandas de absorção podem ser extintos por meio de tratamentos térmicos em temperaturas acima de 600°C. Tarane colaboradores[12] também estudaram amostras coloridas de topázio proveniente de Ouro Preto por meio de espectroscopia óptica de absorção, observando que as proximidades da região de infravermelho no intervalo de 750 a 2500 nm um espectro de absorção com linhas estreitas intensas causadas por harmônicos com frequências múltiplas da frequência fundamental e vibrações combinadas de grupos OH que não estão relacionadas com a coloração dos cristais.

Com o objetivo de continuar a se pesquisar um modelo definitivo para explicar os processos físicos envolvidos na termoluminescência do topázio, neste trabalho foram analisados os espectros eletrônicos de emissão de amostras incolores deste mineral.

Para se obter o espectro de emissão, em geral, costuma-se escolher como comprimento de onda para a excitação aquele coincidente com o máximo de absorção na banda de emissão de menor energia (maior comprimento de onda). Esta energia irá excitar à espécie a certo estado eletrônico. Posteriormente, a espécie vai dissipar parte desta energia até atingir o primeiro estado eletrônico excitado e, a seguir, a amostra poderá emitir em uma faixa de comprimentos de onda, que corresponde ao decaimento do primeiro estado eletrônico excitado[13].

O espectro de emissão se constitui em um registro das intensidades de emissão nos diversos comprimentos de onda da banda de emissão, em um comprimento de onda fixo de excitação. Este espectro vai mostrar, portanto, uma banda, que pode ou não ter estrutura vibracional, e que estará correlacionada com a desativação radiativa da molécula a partir do primeiro estado eletrônico excitado. Se este estado tiver a mesma multiplicidade de spins do estado eletrônico fundamental, a emissão será denominada fluorescência, caso contrário à emissão será denominada fosforescência [13].

O objetivo deste trabalho é estudar os espectros de emissão fotoinduzida do topázio no intervalo de 200 e 800 nm e compará-los com os resultados obtidos por meio das técnica de termoluminescência para a elucidação de um modelo que descreva fenômenos físicos envolvidos nos processos de emissão de luz do topázio.

## 2. METODOLOGIA

As medidas fotoluminescentes das amostras de topázio foram realizadas em um espectrofluorímetro ISS PC1 com lâmpada de xenônio, com monocromador de 25 cm e grade de difração dupla. As quatro diferentes amostras estudadas nesse trabalho são provenientes de diferentes localidades do estado de Minas Gerais identificadas numericamente de acordo com a ordem de aquisição (topázio 1, topázio 2, topázio 4 e topázio 6). Os topázios de 1 e 2 são incolores, o topázio 4 azul e o topázio 6 amarelo.

Foram analisadas amostras em forma de pó, com granulação controlada (tamanho dos grãos menores que 0,045 mm), naturais (como recebidas) e tratadas termicamente, com ou sem dose de radiação beta e gama.

Antes da colocação do pó no porta-amostra, o volume em pó era medido para certificação da reprodutibilidade deste.

Os espectros de emissão foram registrados na faixa de emissão do ultravioleta (300 a 550 nm) com excitação em 230 nm.

As curvas de emissão termoluminescente foram realizadas com taxa de aquecimento de 2° C/s, entre a temperatura ambiente e 380° C, conforme descrito por Souza e colaboradores[5]

## 3. RESULTADOS

A figura 1 apresenta um espectro de emissão do topázio 2 obtido com fenda de excitação de 0.5 mm e uma fenda de emissão de 0.5 mm. A medida foi realizada com amostra não irradiada. O aumento da intensidade da emissão para comprimentos de ondas inferiores a 350 nm está relacionado com a faixa de emissão da lâmpada de xenônio empregada na medida. Nesta figura podem-se observar bandas de emissão com picos em 397, 430 e 470 nm.

Com o intuito de se obter melhores espectros, um filtro em 305 nm foi empregado com a função de limitar a emissão em comprimentos menores que 305 nm. Para aumentar a intensidade das emissões, a fenda de excitação foi substituída por uma de 2,0 mm e a de emissão por outra de 1,0 mm. Outros dois parâmetros também foram alterados, o passo do gráfico para um 1,0 nm e a média das interações para 2. Após estas modificações, a intensidade do espectro aumentou consideravelmente, como pode-se observar na figura 2. Além disso, observou-se que o espectro de emissão fotoinduzida tornou-se melhor definido, com um pico máximo de emissão em 435 nm e picos menos intensos entre 350 e 550 nm.

O espectro de emissão fotoinduzida do topázio 2 mostrou-se semelhante ao espectro de emissão termoluminescente desta mesma amostra. Comparando-se a figura 2 com a figura 3, que mostra o espectro de emissão TL, pode-se observar que ambos apresentam bandas de emissão no intervalo de 350 e 550 nm, com uma emissão mais intensa em torno de 430 nm.

A comparação dos espectros de emissão fotoinduzida das diferentes amostras mostrou que estes são semelhantes, apresentando bandas de emissão no mesmo intervalo de comprimento de onda. Entretanto, as intensidades dependem das amostras, sendo mais intensas nas amostras incolores (topázios 1 e 2). O topázio 2 foi o que apresentou o espectro de emissão com bandas mais intensas, como pode-se observar na figura 4. Estes resultados são coerentes com os apresentados nas análises de termoluminescência, em que foi observado que os picos de emissão TL mais intensos eram apresentados pelo topázio 2. Na figura 5 tem-se as curvas de emissão TL dos topázios 1, 2, 4 e 6.

O tratamento térmico de uma amostra de topázio 2 a 500° C por 1 h alterou a intensidade das bandas de emissão fotoinduzida. A amostra tratada apresentou uma espectro de menor intensidade que a amostra natural, mesmo após ter sido irradiada com 5000 Gy de radiação gama de  $^{60}\text{Co}$ , como pode ser observado na figura 6. Este resultado também concorda com o obtido por análises de termoluminescência. Em um trabalho anterior, Souza e colaboradores [4] observaram que as amostras de topázio tratadas em temperaturas acima de 300° C por 1 h e irradiadas apresentavam redução na intensidade das emissões termoluminescentes.

O topázio é um fluorsilicato com composição química  $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F},\text{OH})_2$ , e os comprimentos de comprimentos de onda da luz emitida por este mineral são semelhantes aos dos silicatos [10].

Souza e colaboradores [8] observaram que os comprimentos de onda da emissão termoluminescente deste mineral são semelhantes aos dos silicatos. A comparação entre os espectros de emissão fotoinduzida do quartzo e do topázio comprovou esta observação.

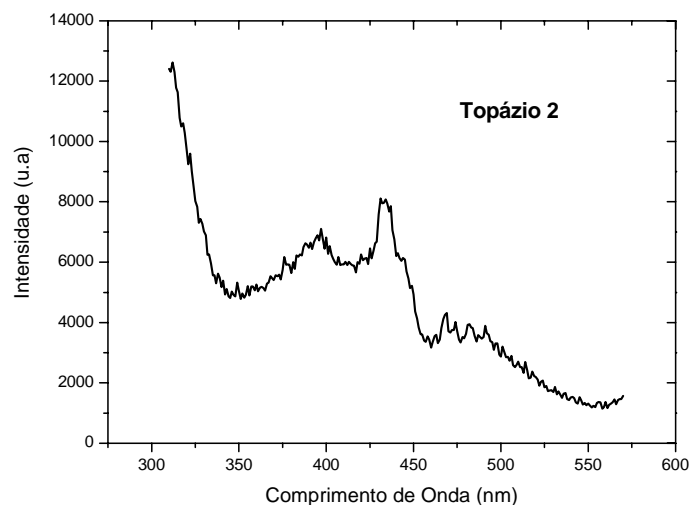


Figura 1 - Espectro de emissão do topázio 2 obtido com fenda de excitação de 0.5 mm e uma fenda de emissão de 0.5 mm.

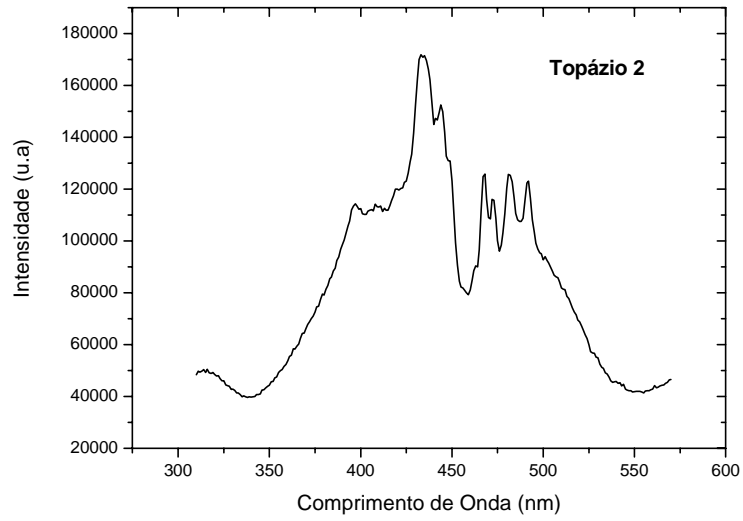


Figura 2 - Espectro de emissão do topázio 2 obtido com fenda de excitação de 2,0 mm e uma fenda de emissão de 1,0 mm

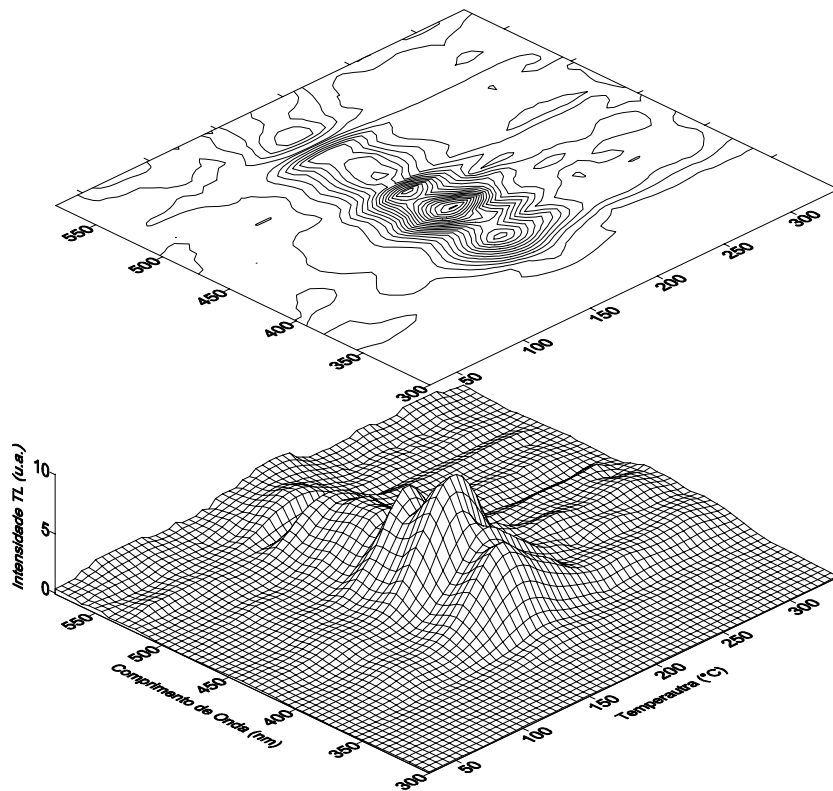


Figura 3 - Espectro de emissão termoluminescente do topázio 2 natural [5].

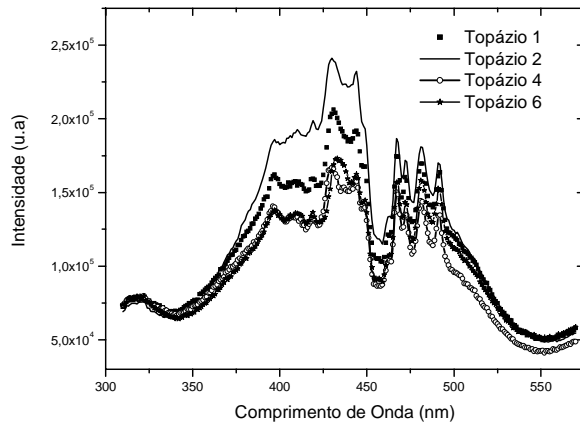


Figura 4 - Espectros de emissão de emissão fotoinduzida dos topázios 1, 2, 4 e 6.

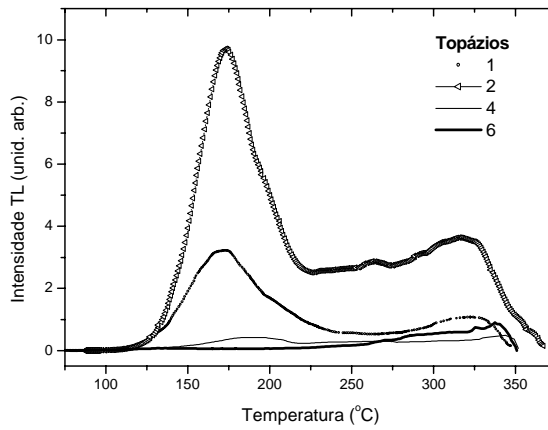


Figura 5 - Curvas de emissão TL dos topázios 1, 2, 4 e 6[3].

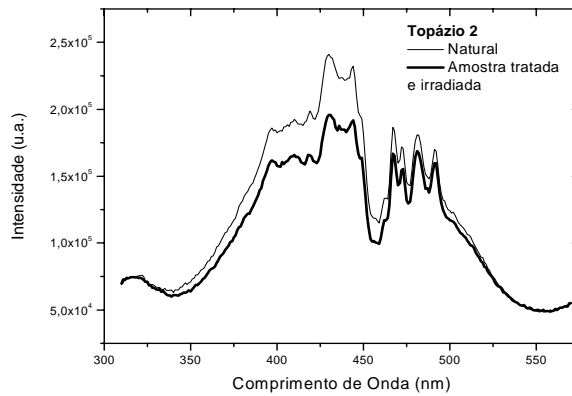


Figura 6 - Espectros de emissão de emissão fotoinduzida de uma amostra de topázio 2 natural e de uma amostra tratada termicamente a 500°C/1h com dose adicional de radiação gama.

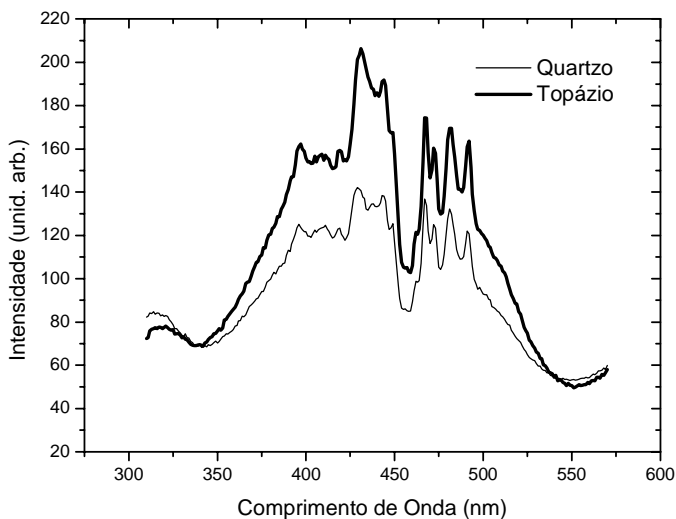


Figura 7 - Espectros de emissão fotoinduzida de amostras de topázio 2 e de quartzo rosa.

Na figura 7 são apresentados os espectros de emissão fotoinduzida de uma amostra natural de topázio 2 e de uma quartzo rosa, preparados nas mesmas condições.

Nos silicatos, os centros de luminescência são  $[\text{AlO}_4]^\ominus$  e  $[\text{H}_3\text{O}_4]^\ominus$ . Estes centros são formados pela substituição dos íons de  $\text{Si}^{4+}$  por íons de  $\text{Al}^{3+}$  ou  $3\text{H}^+$  [12].

#### 4. CONCLUSÕES

Os espectros de emissão fotoinduzida das amostras de topázio estudados neste trabalho apresentam bandas de emissão no intervalo de 350 e 550 nm, com um pico máximo de emissão em 435 nm. As intensidades destes espectros dependem das amostras, sendo mais intensas nas amostras incolores que nas coloridas, podendo também ser modificadas se as amostras são tratadas termicamente.

Os comprimentos de onda da luz emitida pelo topázio são semelhantes aos dos silicatos; de forma que, os centros de luminescência das amostras de topázio devem ser iguais aos dos silicatos, centros  $[\text{AlO}_4]^\ominus$  e  $[\text{H}_3\text{O}_4]^\ominus$ . Estes centros são formados pela substituição dos íons de  $\text{Si}^{4+}$  por íons de  $\text{Al}^{3+}$  ou  $3\text{H}^+$  [12].

Como os comprimentos de onda na emissão termoluminescente e na emissão fotoinduzida permanecem sendo os mesmos, certamente, os centros de recombinação não são alterados quando as amostras são submetidas a tratamentos térmicos.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi realizado com apoio do CNPq, CAPES e FINEP

- 
1. MOSS, A.L.; MCKLVEEN, J.W. Thermoluminescent properties of topaz. *Health Phys.*, v. 34, p.137-140, 1978.
  2. SOUZA, D.N.; LIMA, J.F.; VALERIO, M.E.G. Thermoluminescence of Brazilian topaz. *Rad. Eff. Def. Sol.*, v. 135, p. 109-113, 1995.

3. SOUZA, D.N.; LIMA, J.F.; VALERIO, M.E.G. Thermoluminescence of natural topaz crystals of differing genesis. *Mat. Sci. Forum*, v. 239-241, p. 765-768, 1997.
4. SOUZA, D.N.; VALERIO, M.E.G.; LIMA, J.F.; CALDAS, L.V.E. Dosimetric properties of natural Brazilian topaz: a thermally stimulated exoelectronic emission and thermoluminescence study. *Nucl. Instr. Meth. B*, v. 166-167, p. 209-214, 2000.
5. SOUZA, D.N.; VALERIO, M.E.G.; LIMA, J.F.; CALDAS, L.V.E. The use of pellets of Brazilian natural topaz as radiation dosimeters. *Rad. Eff. Def. Sol.*, v. 156, p. 325-330, 2001.
6. SOUZA, D.N.; MEIRA, R. A.; LIMA, J.F.; VALERIO, M.E.G.; CALDAS, L.V.E. Evaluation of doses in radiotherapy using solid-state composites on natural colourless topaz. *Appl. Radiat. Isot.* v. 58, p. 489-494, 2003.
7. SOUZA, D.N.; VALERIO, M.E.G.; LIMA, J.F.; FANTINI, C.; PIMENTA, M.A.; MOREIRA, R.L.; CALDAS, L.V.E. Influence of thermal treatment on the Raman, infrared and TL responses of natural topaz. *Nucl. Instr. Meth. B*, v. 191 p. 230-235, 2002.
8. SOUZA, D.N.; LIMA, J.F.; VALERIO, M.E.G.; SASAKI, J.M.; CALDAS, L.V.E. Radiation-induced charge trapping and recombination process in natural topaz studied by TL, EPR and XRD. *Nucl. Instr. Meth. B*, v. 218, p. 123-127, 2004.
9. WISE, A.M. Topaz: A mineralogical review. *Rocks Mineral.*, v.70, p. 16-25, 1995.
10. RIBBE, P.H.; GIBBS, G.V. The crystal structure of topaz and its relation to physical properties. *Am. Mineral.*, v.56, p. 24-30, 1971.
11. LAKOWICZ, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 2<sup>nd</sup> edition, Kluwer Academic, New York, 1999.
12. SCHOTT S, RAGER H, SCHURMANN K, TARAN M. Spectroscopic study of natural gem quality "Imperial"-Topazes from Ouro Preto, Brazil. *Eur. J. Min.* v.15, p. 701-706, 2003.
13. TARAN, M.N.; TARASHCHAN, A.N.; RAGER, H.; SCHOTT, S.; IWANUCH, W. Optical spectroscopy study of variously colored gem-quality topazes from Ouro Preto, Minas Gerais, Brazil. *Phys. Chem. Min.* v. 30 , p. 546-555 , 2003.