

Fotoniset aluminosilikaattisodaliitit, joissa on mukana optisesti inaktiivisia kaksiarvoisia kationeja

Pro gradu -tutkielma

Pinja Santamäki

Älykkäiden materiaalien tutkimusryhmä

Kemian laitos

Turun yliopisto

Toukokuu 2024

Turun yliopiston laatu järjestelmän mukaisesti tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck -järjestelmällä.

Pro gradu –tutkielma

Pääaine: Kemia

Tekijä: Pinja Santamäki

Otsikko: Fotoniset aluminosilikaattisodaliitit, joissa on mukana optisesti inaktiivisia kaksiarvoisia kationeja

Ohjaajat: Mika Lastusaari, Sami Vuori ja Hannah Byron

Sivumäärä: 50 s. 15 liites.

Päiväys: toukokuu 2024

Fotoniset aluminosilikaattisodaliitit ovat sodaliittirakenteen omaavia mineraaleja, joilla on optisia ominaisuuksia, kuten luminesenssia, kestoluminesenssia ja reversiibeliä fotokromismia eli tenebresenssiä. Eräs tällainen sodaliittimateriaali on nimeltään hackmaniitti $[\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6(\text{Cl,S})_2]$, joka on sodaliitin rikkiä sisältävä alalaji. Hackmaniitti on luonnosta löytyvä mineraali, jota on mahdollista myös syntetisoida. Laboratorio-oloissa valmistettuna sen optisia ominaisuuksia, kuten luminesenssin ja tenebresenssin väriä, voidaan muokata muun muassa seostamalla rakenteeseen optisesti aktiivisia ioneita tai korvaamalla rakenteessa olevia ioneita toisilla ioneilla.

Tässä työssä valmistettiin hackmaniittia kiinteän olomuodon synteessillä, jossa osa rakenteen Na^+ -ioneista korvattiin ensin optisesti inaktiivisilla Zn^{2+} -ioneilla. Kun tässä onnistuttiin, optimoitu Zn^{2+} -määrä korvattiin Mg^{2+} -ioneilla. Sinkki hackmaniittirakenteessa muutti kaikkia materiaalin optisia ominaisuuksia. Zn-hackmaniitin sinivihreä emissio erosi perushackmaniitin sinivalkoisesta ja oranssista ja sen vihreä nopeasti sammuva kestoluminesenssi poikkesi perushackmaniitin valkoisesta pitkäkestoisesta kestoluminesenssista. Myös tenebresenssin väri oli harmaa ja se virittyi 302 nm:n aallonpituudella, kun perushackmaniitin violetti värinmuutos virittyi 254 nm:n aallonpituudella. Sinkin korvaaminen magnesiumilla muutti fotoluminesenssin emission värin kellertävämmäksi, ja yleisesti materiaalin optiset ominaisuudet heikkenivät.

Avainsanat: Hackmaniitti, sodaliitti, tenebresenssi, luminesenssi, kestoluminesenssi

Sisällysluettelo

1.	Johdanto.....	1
1.1.	Aluminosilikaattisodaliitit.....	1
1.2.	Sodaliittien luminesenssiominaisuudet	2
1.3.	Hackmaniitin tenebresenssi	3
1.4.	Sodaliittirakenteessa korvattavien ionien valinta	5
1.5.	Sodaliittimateriaalien synteettinen valmistus.....	7
1.6.	Työn tarkoitus.....	8
2.	Kokeellinen osa	8
2.1.	Parametrien valinta	9
2.1.1.	Aikasarja	9
2.1.2.	Lämpötilasarja	10
2.2.	Lähtöaineiden valinta.....	10
2.3.	ZnCl ₂ -sarja.....	10
2.4.	Sinkin ja rikin suhteen optimointi	11
2.5.	Sinkin korvaaminen magnesiumilla	11
2.6.	Karakterisointimenetelmät	12
2.6.1.	Röntgenfluoresenssi, XRF.....	12
2.6.2.	Jauheröntgendiffraktio, PXRD	12
2.6.3.	Pyyhkäisyelektronimikroskopia yhdistettynä energiaerotteiseen röntgenspektroskopiaan, SEM-EDX.....	13
2.6.4.	Luminesenssi ja jälkiloiste	14
2.6.5.	Termoluminesenssi.....	14
2.6.6.	Reflektanssi	14
3.	Tulokset	15
3.1.	Aika- ja lämpötilasarja.....	15
3.2.	Eri lähtöaineiden vaikutus	17
3.3.	ZnCl ₂ -sarja	19
3.4.	Rikin määrän muuttaminen	22
3.4.1.	Rikkisarjat ZnCl ₂ :n määrän ollessa 40 , 50 ja 60 %.....	23
3.4.2.	Rikin määrän muuttaminen: laajennettu sarja 60 %:n ZnCl ₂ :n määrällä	31
3.4.3.	Rikin määrän muuttaminen: 70 % ZnCl ₂ :a	36
3.5.	Sinkin korvaaminen magnesiumilla	39
4.	Johtopäätökset	43
	Viitteet	51

Käytetyt lyhenteet

UV = Ultraviolet radiation = Ultraviolettisaäteily

UV-C = Ultraviolet C = Ultravioletti C

UV-B = Ultraviolet B = Ultravioletti B

NIR = Near-infrared = Lähi-infrapunasäteily

XRF = X-ray fluorescence = Röntgenfluoresenssi

PXRD = Powder X-ray diffraction = Jauheröntgendiffraktio

TGA = Thermogravimetric analysis = Termogravimetrinen analyysi

SEM-EDX = Scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy =
Pyyhkäiselektronimikroskopia, jossa on mukana energiaerotteinen
röntgendetektor

REE = Rare earth element = Harvinainen maametalli

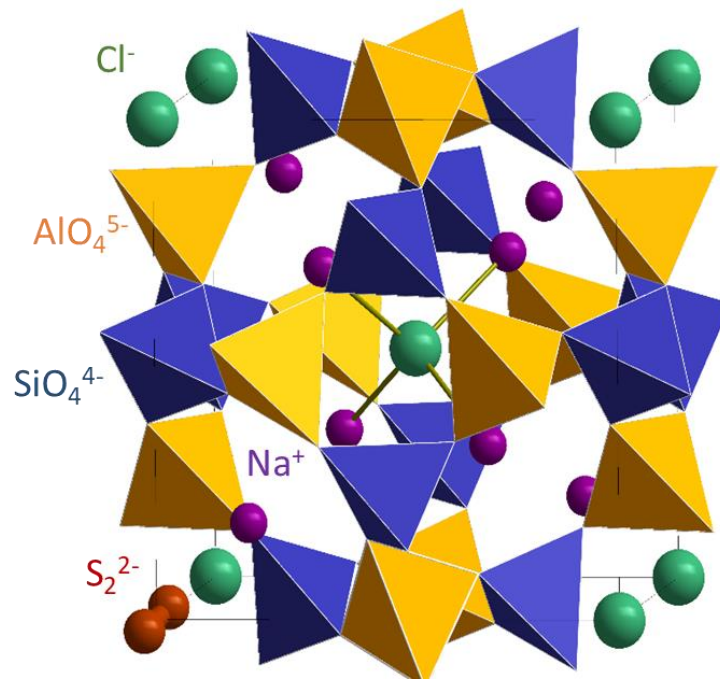
1. Johdanto

1.1. Aluminosilikaattisodaliitit

Aluminosilikaattisodaliitit ovat sodaliittiryhmään kuuluvia mineraaleja, joilla on yleinen kemiallinen kaava $M_8T_{12}O_{24}X_2$.¹ Tyypillisesti metalli-ionina M rakenteessa on natriumia, mutta myös muita yksi- tai kaksiarvoisia kationeita tavataan, kuten esimerkiksi kalsiumia, kaliumia tai litiumia.² Tetraedrisesti happiatomien kanssa koordinoitunut alkuaine T on yleensä piitä ja alumiinia, ja anioni X puolestaan voi olla esimerkiksi rikkiä joko sulfidi- tai sulfaattimuodossa tai klooria.¹ Tähän ryhmään kuuluvat esimerkiksi sodaliitti $[Na_8(AlSiO_4)_6Cl_2]$, noseaani $[Na_8(AlSiO_4)_6SO_4]$, latsuriitti $[(Na,Ca)_8(AlSiO_4)_6(SO_4,S,Cl)]$ sekä häyine $[(Na,Ca)_{4-8}(AlSiO_4)_6(SO_4,S)_{1-2}]$.²

Sodaliittiryhmän materiaalit muodostuvat samalla periaatteella, kuin sodaliitti $Na_8(AlSiO_4)_6Cl_2$, jonka rakenne on esitetty kuvassa 1. Kyseinen rakenne muodostuu AlO_4 - ja SiO_4 - tetraedreista¹, jotka puolestaan muodostavat häkkimäisen rakenteen. Runkorakenteeseen jäävät kolot, ns. β - tai sodaliittihäkit², sisältävät puolestaan neljä Na^+ -ionia tetraedrisesti koordinoituneena Cl^- -ionin ympärille.¹ Muiden aluminosilikaattisodaliittien rakenteessa on eri ioneita, mutta ne rakentuvat samalla periaatteella, kuin tässä esitetty sodaliitti.

Fotokrominen sodaliitti $(Na_8(AlSiO_4)_6(Cl,S)_2)$, toiselta nimeltään hackmaniitti, on sodaliitin muoto, jossa pieni osa kloorista on korvautunut rikillä, ja rakenteessa on myös kloorivakansseja.³ International Mineralogy Associationin mukaan hackmaniittia ei enää ole listattu omaksi mineraalilajiksi.⁴ Hackmaniitin viralliseksi nimeksi suositellaankin fotokromista sodaliittia, sillä se nähdään sodaliitin alalajina, mutta koska siitä on aiemmin käytetty laajasti tieteellisessä kirjallisuudessa hackmaniitti-nimitystä, tullaan tässäkin työssä käyttämään tätä nimeä materiaalista. Hackmaniitti on erityisen mielenkiintoinen materiaali, koska sillä tiedetään olevan monenlaisia optisia ominaisuuksia, kuten oranssia ja sinivalkoista fotoluminesenssia⁵, kestoluminesenssia, johon ei tarvita REE-metalleja, sekä UV- ja röntgenviriteistä palautuvaa fotokromismia.^{6,7} Tämän lisäksi hackmaniittia voidaan syntetisoida usealla eri synteesimenetelmällä, ja materiaalin optisia ominaisuuksia voidaan muokata esimerkiksi seostamalla rakenteeseen pieniä määriä joitakin ioneita, kuten titaania⁸, tai korvaamalla rakenteen ioneita joillakin toisilla tai muuttamalla alkuaineiden stoikiometrisia määriä rakenteessa⁹.



Kuva 1. Kolmiulotteinen sodaliittirakenne, jossa näkyy sodaliittihäkissä olevat Na^+ - ja Cl^- -ionit sekä AlO_4^{5-} - ja SiO_4^{4-} -tetraedrit. Kuva lähteestä [9].

1.2. Sodaliittien luminesenssiominaisuudet

Luonnosta löytyvien sodaliittien luminesenssista on vain vähän julkaistuja tutkimuksia¹, mutta kuitenkin osalla sekä luonnosta löytyneillä että synteettisesti valmistetuilla sodaliittimateriaaleilla tiedetään olevan luminesenssiominaisuuksia. Sodaliittien luminesenssilla voi olla monia eri mekanismeja, ja luminesenssikeskuksia.² Nämä luminesenssikeskukset ovat usein esimerkiksi jotakin epäpuhtausioneita, vakansseja tai muita vikoja rakenteessa², ja muutokset sodaliitin rakenteen sisäisissä ja ulkoisissa virheissä vaikuttavat herkästi sen luminesenssiominaisuuksiin.¹ Joillakin sodaliiteilla tiedetään olevan sekä foto- että katodoluminesenssia.²

Eri sodaliiteilla voidaan tavata emissiota niin UV- kuin NIR-alueella sekä lähes jokaista väriä näkyvän valon alueella.¹ Yleisimmistä luminesenssikeskuksina sodaliittirakenteessa toimivista ioneista on tehty jonkin verran tutkimusta. UV-sinisen valon alueella oleva emissio voi johtua niin Ce^{3+} -ionista kuin pistemäisistä virheistä rakenteessa.^{1,10} Toinen mahdollinen syy tälle UV-sinisen valon alueella olevalle emissiolle voi olla rakenteessa olevat s^2 -tyypin luminesenssikeskukset. Nämä ovat elohopean kaltaisia ioneita, kuten Sn^{2+} - tai Pb^{2+} -ionit, joiden tiedetään toimivan luminesenssikeskuksina.¹⁰ Selvästi sinisen valon alueella ilmenevän emission on puolestaan tutkittu aiheutuvan Ti^{3+} -ionista¹¹, Eu^{2+} -ionista, tai sodaliitin aluminosilikaattirakenteessa olevista virheistä, kuten O_2^- -virheistä rakenteen häkissä.¹ Mn^{2+} -ionin tiedetään saavan sodaliitissa vihertävää^{1,11-13} ja keltaista emissiota¹. Oranssi emissio tämän hetken tiedon mukaan tulee S_2^- -keskuksista^{1,2,5,10}, ja

punainen emissio puolestaan voi johtua samojen S_2^- -keskusten lisäksi Cr^{3+} -ioneista¹ tai Fe^{3+} -ioneista^{1,12,13}.

Ainakin hackmaniitilla on havaittu kestoluminesenssia niin osassa luonnosta löytyneistä kuin synteettisistä näytteistä.⁵ Kestoluminesenssilla tarkoitetaan emissiota, jota ilmenee vielä sen jälkeen, kun virityslähde on poistettu emittoivan materiaalin ympäristöstä. Syy miksi tässä työssä puhutaan nimenomaan kestoluminesenssista eikä fosforesenssista on se, että hackmaniitilla tämä emissio johtuu varauksenkuljettajien hitaasta vapautumisesta loukuista, eikä kielletystä siirtymästä.^{5,6,11} Kestoluminesenssin mekanismi hackmaniitilla on seuraavanlainen: Jokin viritysaallonpituus virittää materiaalissa elektronin perustilalta johtavuusvyölle. Sieltä elektroni putoaa elektroniloukkuun. Loukusta takaisin johtavuusvyölle pääsemiseen elektroni tarvitsee energiaa, jonka se saa lämpöenergiasta. Lämpöenergia siis vapauttaa elektroneja hitaasti loukuista takaisin johtavuusvyölle ja elektronin palautuminen johtavuusvyöltä perustilalle emittoi fotonin, joka nähdään vasta virityslähteen poistumisen jälkeen.^{5,6,11} Kestoluminesenssin sammumiselle ei ole asetettu tiettyä minimaaika, mutta yleensä puhutaan minuuteista tai tunneista, kunnes materiaalin emission intensiteetti alittaa $0,32 \text{ mcd/m}^2$ -raja-arvon, jonka jälkeen kestoluminesenssin katsotaan sammuneen.¹⁴

Hackmaniitin kestoluminesenssin lähteeksi on esitetty olevan materiaalissa pieninä määrinä olevat Ti^{3+} -ionit yhdessä rakenteessa lähellä olevien happivakanssien kanssa. Kun materiaalia viritetään, Ti^{3+} -ionilta siirtyy elektroni tällaiselle happivakanssille ja ne muodostavat yhdessä kompleksin $[Ti^{4+} - V_o]$. Kun elektroni palautuu hitaasti vakanssilta titaanille, havaitaan tämä kestoluminesenssina.^{8,11} Nämä Ti^{3+} -ionit todennäköisesti sijaitsevat hackmaniittirakenteessa Al^{3+} -ionien tilalla.⁸

1.3. Hackmaniitin tenebresenssi

Tenebresenssi, toiselta nimeltään palautuva fotokromismi, on ominaisuus, joka nimensä mukaan tarkoittaa materiaalin kykyä vaihtaa väriä valon vaikutuksesta.^{6,9,11,15-17} Fotokromismia havaitaan sekä orgaanisilla että epäorgaanisilla materiaaleilla.^{9,11,15} Orgaaniset materiaalit ovat hyvin monipuolisia fotokromisia materiaaleja¹⁵, sillä niillä on mahdollista saada monia eri värejä aikaan ja niitä on helppo muokata.⁹ Suurimmat haasteet orgaanisilla fotokromisilla materiaaleilla on se, etteivät ne kestä ympäristön muutoksia, kuten korkeita lämpötiloja^{9,15}, kosteutta^{9,15} tai pH:n muutoksia⁹, kovinkaan hyvin. Epäorgaanisia fotokromisia materiaaleja on myös monia erilaisia, kuten hopeasuolat tai wolframoksidit.⁹ Nämä kestävät ympäristön muutoksia orgaanisia materiaaleja paremmin, mutta toistaiseksi epäorgaanisiin materiaaleihin saatavien värien määrä on ollut rajatumpaa.^{9,15}

Viimeaikaisten hackmaniitteihin liittyvien tutkimusten perusteella on mahdollista sanoa, että hackmaniitit tekevät poikkeuksen epäorgaanisten fotokromisten materiaalien rajallisessa värinmuutoskaalassa. Tavallisesti hackmaniitin värinmuutos on valkoisesta syvän pinkkiin tai violettiin.^{7,11,15,16,18} Muokkaamalla hackmaniitin rakennetta, stoikiometriaa sekä rakenteessa olevia alkuaineita⁹, on mahdollista saada hackmaniitin värinmuutos sinertäväksi^{9,16} ja viimeisimpänä Byron et al.¹⁵ onnistuivat saamaan hackmaniitin värin muuttumaan valkoisesta keltaiseen. On myös tutkittu, että sekoittamalla näitä eri värisiä hackmaniitteja, on mahdollista saada vielä useampaa eri väriä aikaan, kuten vihreää, oranssia ja ruskeaa.⁹ Monipuolisten värinmuutosmahdollisuuksien lisäksi hackmaniittimateriaalit eivät tarvitse harvinaisia, kalliita, tai myrkyllisiä alkuaineita, joita tyypillisesti tarvittaisiin muissa epäorgaanisissa fotokromisissa materiaaleissa.^{7,9,15,19}

Kuten aiemmin on mainittu, hackmaniitti on sodaliitin alalaji, joka on rakenteeltaan hyvin samankaltainen sodaliitin kanssa, mutta toisin kuin sodaliitilla, sillä havaitaan tenebresenssiä, eli palautuvaa fotokromismia.¹⁸ Merkittävin rakenteellinen ero sodaliitin ja hackmaniitin välillä on se, että hackmaniitin rakenteessa on pieni määrä kloori-ioneista korvautunut rikki-ioneilla.⁶ Koska rikin negatiivinen varaus on -2, kun kloorin on -1, tämä varausero rakenteessa tasapainottuu siten, että rakenteesta puuttuu pieni osa kloori-ioneista. Nämä kloorivakanssit yhdessä kaksiarvoisten rikki-ionien kanssa ovat tämän hetken tiedon mukaan merkittävässä osassa hackmaniitin värinmuutosta.^{3,15,16} Tenebresenssin ilmenemiseksi rakenteessa on oltava siis rikkiä, mutta vain pieni määrä riittää, ja liian suuri rikkipitoisuus sammuttaa tenebresenssin materiaalissa.¹⁸

Värinmuutoksen mekanismi hackmaniitissa on kuvailtu useissa lähteissä seuraavanlaisesti: Kirjoita tekstiä napsauttamalla tai napauttamalla tätä. Sopivaenerginen säteily ionisoi elektronin rakenteessa olevalta anionilta sodaliittihäkissä, joka tyypillisesti on rikki-ioni jossakin muodossa. Tämä elektroni siirtyy lähellä olevan toisen sodaliittihäkin anionivakanssiin ja jää sinne loukkuun. Hackmaniitissa tämä vakanssi yleensä on kloorivakanssi V_{Cl} . Tämä aktivoi tilapäisen F-keskuksen, joka alkaa absorboimaan tietyn suuruista valon aallonpituutta, ja tämä valon absorboiminen havaitaan värinmuutoksena. Kun loukussa oleva elektroni saa tarpeeksi energiaa esimerkiksi lämmöstä tai valosta, se karkaa loukusta ja palautuu takaisin anionille. Tämä elektronin palautuminen havaitaan värin palautumisena. Hackmaniitilla tavallisesti värjäytyminen tapahtuu UVC-säteilylle altistettuna.^{2,3,5-7,11,15-18,20} Rikki-ionin lisäksi on tehty tutkimusta siitä, että hackmaniitilla on mahdollista saada aikaan tenebresenssiä myös raudan hapettumis-pelkistymisreaktiolla.²¹ Rauta olisi rakenteessa Fe^{2+} -ionina, ja se hapettuisi Fe^{3+} -muotoon UV-säteilyn tai elektronisuihkun avulla, ja materiaalin väri muuttuu valkoisesta magentan väriseksi.²¹

Hackmaniitin tenebresenssiominaisuuksiin voidaan vaikuttaa korvaamalla rakenteen alkuaineita joillakin toisilla. Rikki-ionit on mahdollista korvata esimerkiksi seleenillä.⁹ Synteettisellä sodaliitilla natriumista ainakin osa on mahdollista korvata muun muassa litiumilla⁸, kalsiumilla¹⁵ tai kaliumilla⁵, ja kloori on puolestaan mahdollista vaihtaa ainakin bromiin tai jodiin¹⁶ rakenteessa. Näillä mainituilla muutoksilla rakenteeseen on mahdollista vaikuttaa ainakin tenebresenssin väriin ja aktivaatiokynnykseen. Williams et al.¹⁶ onnistuivat laajentamaan hackmaniitin yksikkökoppia korvaamalla alumiinia galliumilla ja piitä germaniumilla, ja tämä vaikutti tenebresenssin väriin muuttamalla F-keskuksen absorboimaan pidempää aallonpituutta. Byron et al.¹⁵ onnistuivat korvaamaan hackmaniitissa osan Na^+ -ioneista Ca^{2+} -ioneilla siten, että yksi kalsium korvasi kaksi natriumionia häkin sisältä, ja tämä sai F-keskuksen absorboimaan enemmän sinistä aallonpituutta, ja värinmuutos materiaalissa näkyy keltaisena. Onkin siis todettu, että yksikkökopin koon muuttaminen muuttaa sitä, mitä valon aallonpituutta F-keskus absorboi, ja tätä kautta sitä, mitä väriä havaitaan.^{15,16}

On myös havaittu, että hackmaniitin tenebresenssi on mahdollista saada aikaiseksi myös muilla aallonpituuksilla ja säteilytyypeillä, kuin UVC:lla. Ainakin röntgensäteiden, elektronisuihkun, ja gammasäteilyn tiedetään saavan aikaan värinmuutoksen hackmaniiteissa.⁷ Erityisesti röntgenviriteinen tenebresenssi on mielenkiintoinen tutkimuskohde, sillä sitä olisi mahdollista hyödyntää esimerkiksi röntgensäteilyn havaitsemiseen.¹⁹ Vuori et al.¹⁹ selvittivät tutkimuksessaan, että hackmaniitin röntgenviritteisen tenebresenssin mekanismi on todennäköisesti samankaltainen UV-viritteisen tenebresenssin mekanismin kanssa. Heidän tulosten mukaan röntgensäteet värjäävät hackmaniittia heikommin kuin UV-säteily, mutta tätä on mahdollista parantaa lisäämällä rakenteeseen raskaampia alkuaineita röntgensäteiden absorboitumisen parantamiseksi.

Hackmaniitin tenebresenssi on osoittautunut hyvin monipuoliseksi ja muokattavaksi ominaisuudeksi materiaalissa. Kyseisessä ominaisuudessa ja sen ymmärtämisessä on vielä paljon tutkittavaa. On monia alkuaineita, joiden mahdollista vaikutusta niin tenebresenssiin kuin luminesenssiin ei olla vielä tutkittu hackmaniitissa. Lisäksi F-keskusten absorption tutkiminen on tähän asti keskittynyt näkyvän valon alueelle. Sen lisäksi on kuitenkin hyvä muistaa, että ainakin teoriassa absorptiota on mahdollista tapahtua näkyvän valon ulkopuolellakin. Siksi hackmaniitissa ja sen optisissa ominaisuuksissa vielä riittää tutkittavaa.

1.4. Sodaliittirakenteessa korvattavien ionien valinta

Kuten aiemmin on jo mainittu, sodaliittimateriaalia ja sen ominaisuuksia voidaan muokata muun muassa joko seostamalla pieniä määriä haluttuja ioneita rakenteeseen, tai korvaamalla rakenteen ioneita joillakin toisilla, kuten kohdassa 1.3. on avattu. Norrbo et al.¹⁷ seostivat Er^{3+} - ja Yb^{3+} -ioneita

hackmaniittirakenteeseen, ja tätä kautta onnistuivat saamaan materiaaliin upkonversioluminesenssia. Williams et al.¹⁶ korvasivat hackmaniittirakenteen ioneita kohdassa 1.3. mainittujen galliumin ja germaniumin lisäksi bromilla ja jodilla, ja siten muokkasivat hackmaniitin tenebresenssin väriä, ja todistivat materiaalin yksikkökopin, ja sitä kautta rakenteessa olevan vakanssin koon, vaikuttavan F-keskuksen absorboiman valon aallonpituuteen, ja siten tenebresenssin väriin. Mikuła et al.²² syntetisoivat sodaliittia, jossa natriumia korvattiin joko hopea-, kadmium- tai lyijyioneilla. Hackmaniittimateriaaliin on myös onnistuneesti saatu seostettua Ti^{3+} -ioneita⁸, ja rakenteen natriumia on myös korvattu ainakin litiumilla⁸ ja kalsiumilla¹⁵.

Nämä kaikki esimerkit kertovat sodaliittimateriaalin suhteellisen helposta muokattavuudesta. Kirjallisuudesta vaikuttaisi nousevan erityisesti kaksi eri tapaa vaikuttaa sodaliittimateriaalien optisiin ominaisuuksiin. Toinen on lisätä optisesti aktiivisia alkuaineita rakenteeseen, kuten titaania⁸ tai erbiumia ja ytterbiumia¹⁷, jolloin ionit vaikuttavat optisten ominaisuuksien mekanismiin absorboimalla tai emittoimalla suoraan joko UV-, Vis- tai NIR-alueen valoa. Toinen tapa on korvata enemmän rakenteessa olevia ioneita joillakin toisilla, jolloin koon tai varauksen poikkeavuuden vuoksi materiaalin yksikkökopin koko muuttuu, ja se vaikuttaa optisiin ominaisuuksiin.^{15,16} Tällöin materiaaliin lisätty ioni ei välttämättä itsessään ole optisesti aktiivinen, mutta se vaikuttaa silti materiaalin ominaisuuksiin. Lähtökohtaisesti siirtymämetallien ja lantanidien voidaan ajatella olevan optisesti aktiivisia, sillä siirtymämetallien vajaan d-orbitaalien ja lantanidien 4f-orbitaalien vuoksi nämä alkuaineet ionimuodossaan voivat esimerkiksi toimia luminesenssikeskuksina.

Sodaliittihäkissä on tyypillisesti kationeina Na^+ -ioneita. Byron et al.¹⁵ onnistuivat osan näistä korvaamaan Ca^{2+} -ioneilla, ja tämä muokkasi F-keskusten tetraedrisestä geometriasta, jonka keskellä on vakanssi, tasakolmion muotoisen, jonka yläpuolelle vakanssi sijoittui. Tämä värikeskuksen geometrian muutos johtui siitä, että vaikka kalsiumioni on suunnilleen samankokoinen natriumionin kanssa, niillä on eri varaus. Varauksen tasapainottamiseksi yksi kalsiumioni korvasi kaksi natriumionia sodaliittihäkissä.¹⁵ Korvattavan ja korvaavan ionin välinen varausero voi siis vaikuttaa materiaalin rakenteeseen myös tavoin, jota ei ehkä ensimmäisenä ajattelisi.

Natriumin osittainen korvaaminen hackmaniittirakenteessa kalsiumin kaltaisella optisesti inaktiivisella ionilla on siis mielenkiintoinen tutkimuksen kohde. Tässä työssä ensimmäiseksi optisesti inaktiiviseksi kaksiarvoiseksi kationiksi valikoitui sinkki. Koska sinkin d-orbitaalit ovat täynnä myös Zn^{2+} -muodossa, ei kyseistä alkuainetta tässä työssä lasketa siirtymämetalliksi. Sinkki on alkuaineena hyvin erilainen natriumiin verrattuna. Ionimuodossa sen varaus on $2+$, kun natriumilla se on $1+$. Lisäksi sinkin ionisäde ($0,74 \text{ \AA}$)^{23a} on merkittävästi natriumin ionisädettä ($0,97 \text{ \AA}$)^{23a} pienempi. Nämä molemmat erot voivat aiheuttaa haasteita siinä, kuinka hyvin sinkki onnistuu

korvaamaan natriumia rakenteessa. Heiden et al.²⁴ onnistuivat korvaamaan osan natriumista sinkillä sulfosodaliittimateriaalissa. Lisäksi Khouchaf et al.²⁵ ovat korvanneet zeoliitti LTA- ja sodaliittirakenteesta natriumia sinkillä, sekä pyrkineet selvittämään mihin sinkki rakenteessa päätyy. Heidän tulosten mukaan kalsinoidun sinkkisodaliitin sinkin lähellä on runkorakenteeseen kuuluva Al^{3+} -ioni sekä happea, ja kolmantena ionina lähistöllä olisi toinen sinkki. Kyseisen artikkelin tulosten pohjalta voidaan myös sanoa, että sinkin pääseminen sodaliittirakenteeseen on mahdollista. Mikäli sinkin saaminen hackmaniittirakenteeseen onnistuu tässä työssä, myös magnesiumia yritetään saada rakenteeseen. Mg^{2+} -ionin säde on vielä sinkkiäkin pienempi (0,66 Å)^{23a}, joten sen pysyminen rakenteessa voi olla vieläkin haastavampaa.

1.5. Sodaliittimateriaalien synteettinen valmistus

Sodaliitteja voidaan valmistaa synteettisesti muun muassa kiinteän olomuodon synteesisillä^{6,7,15}, hydrotermisellä synteesisillä^{7,22} sekä mikroaaltosynteesisillä^{3,7}. Tässä työssä aluminosilikaattisodaliittien synteesimenetelmäksi valikoitui kiinteän olomuodon synteesi. Kyseisessä menetelmässä yleisesti käytetään kiinteässä olomuodossa olevia lähtöaineita, jotka sekoitettuna lämmitetään valittuun korkeaan lämpötilaan halutuksi ajaksi. Synteisiin voidaan vaikuttaa lämmitysajan ja synteesilämpötilan lisäksi uuniin synteessin ajaksi lisättävällä kaasukehällä.

Norrbo et al.⁶ valmistivat hackmaniittia kiinteän olomuodon synteesisillä zeoliitti A:sta, NaCl:sta ja Na_2SO_4 :sta siten, että synteesilämpötila oli 850 °C ja lämmitys aika oli 48 h ensimmäisen lämmityksen ajan, ja tämä lämmitys tapahtui ilmakehässä. Tämän jälkeen uudelleen jauhettu seos lämmitettiin jälleen 850 °C:seen, tällä kertaa 2 h:n ajaksi. Toinen lämmitys tapahtui pelkistävässä kaasukehässä. Byron et al.¹⁵ puolestaan valmistivat hackmaniittia niin ikään kiinteän olomuodon synteesisillä muuten samoilla synteesiparametreilla, mutta ensimmäisen lämmityksen lämmitys aika oli 5 h. Lähtöaineina käytettiin joko zeoliitti 3A:ta tai zeoliitti 4A:ta, sekä NaCl:ia, $CaCl_2$:ia ja Na_2SO_4 :ia stoikiometriset määrät. Heiden et al.²⁴ onnistuivat syntetisoimaan sinkkiä sisältävää sodaliittimateriaalia ($Na_6Zn_2(AlSiO_4)_4(SO_4)_2$) zeoliitti A:sta ja $ZnSO_4$:sta käyttämällä synteesilämpötilana 700 °C ja lämmitys aikana 8 h. Kyseisessä tutkimuksessa sinkkisodaliittimateriaalia myös lämmitettiin 700 °C:seen 8 h:n ajaksi pelkistävässä 7 % H_2 /93 % Ar -kaasuseoksessa tarkoituksena pelkistää sinkkisodaliittimateriaalin sulfaatti-ionit sulfidi-muotoon, mutta pelkistymisen sijaan materiaali hajosi sodaliitiksi ja ZnS:ksi.

Yllä mainitut tutkimukset ovat esimerkkejä siitä, että sodaliittimateriaaleja on mahdollista valmistaa monilla eri synteesiparametreilla kiinteän olomuodon synteesisissä. Tärkeimmät synteisiin vaikuttavat

tekijät ovat lähtöaineiden ja synteesisparametrien valinta. Sodaliitirakenteen valmistuksessa on mahdollista käyttää eri piin ja alumiinin lähteitä, kuten Al_2O_3 :ia ja SiO_2 :ia²⁰, mutta tyypillisesti voidaan käyttää zeoliitti A:ta $[\text{Na}_6(\text{AlSiO}_4)_6]$, sillä kyseisellä materiaalilla on jo itsessään melko lähellä sodaliittia oleva rakenne.²⁴ Sen lisäksi runkorakenteen koloihin tarvittavat ionit saadaan suoloista, esimerkiksi NaCl ja Na_2SO_4 ovat tyypillisiä ionien lähteitä. Nämä ionit ohjaavat sodaliitirakenteen muodostumista synteessin aikana.²⁴

1.6. Työn tarkoitus

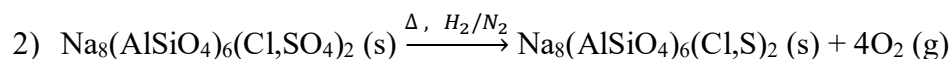
Tämän työn tarkoituksena on tutkia, onko sodaliitirakenteeseen mahdollista saada korvattua optisesti inaktiivisia kaksiarvoisia kationeita. Jos tämä onnistuu, tutkitaan näiden kationien vaikutusta materiaalin optisiin ominaisuuksiin. Koska hackmaniitilla on muihin sodaliittimateriaaleihin verrattuna enemmän optisia ominaisuuksia, on kationien saaminen hackmaniitirakenteeseen erityisesti tavoitteena. Tässä työssä ensin tutkittiin sinkin saamista hackmaniitirakenteeseen, ja sen onnistuessa tavoitteena oli tutkia sinkin korvaamista jollakin toisella optisesti inaktiivisella kaksiarvoisella kationilla, kuten magnesiumilla.

2. Kokeellinen osa

Hackmaniitin valmistus kiinteän olomuodon synteessillä tapahtuu kahdessa osassa. Ensin lähtöaineseos kuumennetaan haluttuun lämpötilaan, ja kuumennuksen aikana tapahtuu seuraava reaktio:



Ensimmäisen lämmityksen jälkeen seosta jauhetaan tietty aika, jonka jälkeen se kuumennetaan uudelleen haluttuun lämpötilaan. Ero ensimmäisen ja toisen lämmityksen välillä on se, että toisen lämmityksen aikana uuniin on lisätty pelkistävä kaasukehä. Tämä pelkistää rikin sulfaattimuodosta sulfidiksi:



Tässä työssä kaikki materiaalit valmistetaan samalla tavalla, mutta käyttämällä eri synteesisparametreja, lähtöaineita sekä lähtöaineiden välisiä suhteita pyritään valmistamaan rakenteeltaan ja puhtaudeltaan mahdollisimman hyvää sinkkisodaliittimateriaalia, jolla kuitenkin

myös olisi optisia ominaisuuksia. Tutkimalla sitä, miten tietyt lähtöaineet sekä niiden väliset suhteet vaikuttavat optisiin ominaisuuksiin, voidaan mahdollisesti havaita tiettyjen ionien osuutta tai vaikutusta optisten ominaisuuksien ilmenemiseen ja parhaassa tapauksessa optimoida kyseisiä ominaisuuksia.

2.1. Parametrien valinta

Koska hackmaniitin ja sinkkisodaliitin tiedetyt synteesiparametrit poikkeavat toisistaan, valmistettiin aika- ja lämpötilasarjat sodaliittimateriaalista. Niiden tarkoituksena oli selvittää, millä synteesiajalla ja –lämpötilalla saataisiin valmistettua rakenteellisesti mahdollisimman puhdasta, ja luminesenssiominaisuuksiltaan mahdollisimman hyvää sinkkisodaliittimateriaalia. Tässä kohtaa lähtöaineisiin ei vielä lisätty kloorin lähdettä, sillä lähtökohtana oli alussa toistaa Heiden et al.²⁴ artikkelissaan valmistamaa sinkisulfosodaliittia, ja myöhemmin vasta yrittää valmistaa sinkkiä sisältävää hackmaniittia, mikäli sulfosodaliitin valmistus ja erityisesti pelkistys onnistuu. Synteesin jälkeen kaikki valmistetut materiaalit lämmitettiin uudelleen siten, että tällä kertaa uuniin lisättiin pelkistävä Formier-kaasu (12 % H₂ ja 88 % N₂). Aikasarjan kaikki näytteet pelkistettiin samalla kertaa samassa uunissa lämpötilasarjan näytteiden 400–650 °C kanssa (Carbolite Gero EST 12/600B), ja myöhemmin valmistetut lämpötilasarjan näytteet 700–800 °C pelkistettiin puolestaan keskenään samaan aikaan samassa uunissa. Koska molempien sarjojen kaikkien näytteiden ensimmäisen lämmityksen parametrit eroavat toisistaan, materiaalit on valmistettu yksi kerrallaan käyttäen kolmea eri mallista uunia (Elite TSH12/50/300-2416CG, Elite TSH15/50/450-2416CG ja Carbolite Gero EST 12/600B). Se, mikä näyte on valmistettu missäkin uunissa, on ilmoitettu liitteessä 2. Muiden sarjojen näytteet on valmistettu Carbolite Gero EST 12/600B -uunissa.

Pelkistysvaiheessa uunin lämpötilaksi valittiin 700 °C, lämmitysajaksi 2 h ja lämmitysnopeudeksi 18 °C / min. Lähtökohtana oli käyttää perushackmaniitin pelkistysparametreja, jonka vuoksi kyseiset lämmitysnopeus ja –aika ovat valitut. Heiden et al.²⁴ artikkelin mukaan näiden parametrien ollessa 8 h ja n. 3 °C / min sinkkisodaliitin rakenne hajoaa. Myös tämän vuoksi päädyttiin käyttämään nopeampaa lämmitysnopeutta ja –aikaa. Pelkistyslämpötilaksi puolestaan ensimmäisenä valittiin Heiden et al.²⁴ artikkelin 700 °C, ja koska aika- ja lämpötilasarjat vaikuttivat onnistuneen valituilla pelkistysparametreilla, ei niihin enää tehty muutoksia. Kyseisiä parametreja on myös mahdollista optimoida, mutta tässä työssä sitä ei ehditty tekemään.

2.1.1. Aikasarja

Parhaimman synteesin lämmitysajan selvittämiseksi valmistettiin sarja näytteitä, joiden synteesilämpötila ja lämmitysnopeus pidettiin vakiona (700 °C ja 3 °C / min), mutta lämmitysaika

muuttui. Eri lämmitysajoiksi valikoituivat seuraavat ajat: 3, 5, 8, 10 ja 12 h. Materiaalit valmistettiin seuraavalla tavalla: 0,7 g kuivattua zeoliitti A:ta (Sigma Aldrich) ja 0,265 g kuivattua ZnSO₄:a (Merck, ≥ 99,5 %) punnittiin, jauhettiin akaattihuhmareessa 5 min ajan, ja siirrettiin alumiinioksidiruuhessa uuniin. Synteesin jälkeen uunin jäähtyttyä vapaasti huoneenlämpöön näyte siirrettiin akaattihuhmareeseen, jossa sitä jauhettiin 5 min ja siirrettiin takaisin alumiinioksidiruuhessa uuniin. Tällä kertaa uuniin lisättiin pelkistävä kaasukehä sekä parametrit kohdan 2.1. mukaisesti. Uunin jälleen jäähtyttyä vapaasti huoneenlämpöön näyte siirrettiin akaattihuhmareeseen, jossa sitä jauhettiin lyhyesti ja lopuksi näyte otettiin talteen. Aikasarjan tuloksia käsitellään kohdassa 3.1.

2.1.2. Lämpötilasarja

Lämpötilasarjassa puolestaan lämmitysaika pidettiin lämmitysnopeuden kanssa vakiona (8 h ja 3 °C / min), kun taas synteesin lämpötilaa muutettiin. Seuraavat lämpötilat valittiin lämpötilasarjaan: 400, 450, 500, 550, 600, 650, 700, 750 ja 800 °C. Lämpötilaa lukuun ottamatta näytteiden valmistus tehtiin samalla tavalla kuin aikasarjassa kohdassa 2.1.1. Lämpötilasarjan tuloksia käsitellään kohdassa 3.1.

2.2. Lähtöaineiden valinta

Kun synteesiparametrit oli valittu aika- ja lämpötilasarjojen tulosten perusteella, valmistettiin erä näytteitä eri lähtöaineilla. Koska synteettisen hackmaniitin valmistuksessa käytetään NaCl:a ja Na₂SO₄:a natriumin, kloorin ja rikin lähteinä, korvattiin kyseisiä lähtöaineita sinkkiä sisältävillä ZnCl₂:lla ja ZnSO₄:lla. Lähtöaineina siis käytettiin zeoliitti A:n ja ZnSO₄:n lisäksi NaCl:a (J.T.Baker, ≥ 99,5 %), Na₂SO₄:a (Sigma Aldrich, ≥ 99,0 %) sekä ZnCl₂:a (Merck, ≥ 98 %) vaihtelevissa määrin. Näytteiden lähtöaineet, niiden määrät ja näytenimet on kuvattuna liitteen 1 taulukossa 1. Näin rakenteeseen saataisiin sekä sinkkiä korvaamaan natriumia että hackmaniittiin tarvittavia rikkiä ja klooria. Näytteet valmistettiin muuten kuten edellä (kohta 2.1.1.), mutta lähtöaineissa yhdisteltiin eri sinkin, rikin ja kloorin lähtöaineita liitteen 1 taulukossa 1 kuvatulla tavalla. Kyseisen erän näytteiden tulokset ovat kohdassa 3.2.

2.3. ZnCl₂-sarja

Eri lähtöaineilla valmistettujen näytteiden tulosten perusteella päädyttiin valmistamaan sarja näytteitä, joissa zeoliitti A:n ja Na₂SO₄:n määrät pidettiin vakiona, mutta NaCl:a korvattiin ZnCl₂:lla. Liitteen 1 taulukossa 2 on kuvattu näytteiden ZnCl₂:n ja NaCl:n osuudet. Tässä sarjassa perushackmaniitti olisi näyte, jossa ZnCl₂:a olisi 0 % ja NaCl:a 100 %. Lähtöainesarjasta näyte jossa lähtöaineina on zeoliitti A:n lisäksi ZnCl₂ ja Na₂SO₄, puolestaan olisi näyte jossa olisi 100 % ZnCl₂:a

ja 0 % NaCl:a. Näytteet valmistettiin kuten kohdassa 2.1.1. ja näytteiden tulokset käsitellään kohdassa 3.3.

2.4. Sinkin ja rikin suhteen optimointi

Kuten kohdassa 1.3. on selitetty, tämän hetken tiedon mukaan hackmaniittimateriaalissa tarvitsee olla suhteellisen pieni määrä rikki-ioneita tenebresenssiominaisuuden ilmenemiseksi. Koska työssä valmistetussa materiaalissa ei aiemmissa vaiheissa oltu havaittu tätä värinmuutosominaisuutta 254 nm:n aallonpituudella viritettynä, tässä vaiheessa oli tarkoituksena rikin määrää muuttamalla yrittää saada kyseinen ominaisuus esiin. Lisäksi ZnCl₂-sarjan tulosten pohjalta mikään tietty ZnCl₂:n ja NaCl:n suhde ei erottunut selkeästi parhaimpana, joten rikkisarjan valmistus toistettiin eri ZnCl₂:n ja NaCl:n suhteilla. Yhteensä valmistettiin viisi sarjaa eri ZnCl₂:n ja NaCl:n suhteilla, joissa jokaisessa kaikkien muiden lähtöaineiden määrät pidettiin vakiona, mutta rikkiä sisältävän Na₂SO₄:n määrää muutettiin siten, että rikin osuus anionien kokonaismäärästä kasvoi. Eri rikin pitoisuuksia tutkittiin sarjoilla, joissa seuraavat prosentiosuudet oli NaCl:sta korvattu ZnCl₂:lla: 40, 50, 60 ja 70 %.

Tarkoituksena oli siis selvittää miten rikin ja toisaalta sinkin määrien kasvattaminen vaikuttaa materiaalin ominaisuuksiin, ja lisäksi yrittää etsiä sellaista rikin ja sinkin suhdetta materiaalissa, jolla optiset ominaisuudet saataisiin optimoitua. Liitteen 1 taulukkoihin 2 ja 3 on koottu valmistetut näytteet eri ZnCl₂:n ja NaCl:n suhteilla sekä eri rikkipitoisuuksilla. Kaikki sarjojen näytteet on valmistettu kuten kohdassa 2.1.1. ja tuloksia on koottu osioon 3.4.

2.5. Sinkin korvaaminen magnesiumilla

Kun optimaalisimmat parametrit, lähtöaineet sekä niiden suhteet ja määrät käyttäen sinkkiä kaksiarvoisena kationina sodaliittirakenteessa oli tutkittu, viimeisenä vaiheena pyrittiin sinkki korvaamaan jollakin muulla kationilla. Tähän valikoitui magnesium. Muitakin optisesti inaktiivisia kaksiarvoisia kationeja, kuten kalsiumia tai strontiumia olisi voitu käyttää, mutta rajallisen ajan vuoksi niitä ei ehditty kokeilemaan. ZnCl₂:n ja NaCl:n suhteeksi valittiin 70 % ZnCl₂:a ja 30 % NaCl:a sekä rikin määräksi 5,7 % anionien kokonaismäärästä. Tässä sarjassa ZnCl₂:a korvattiin MgCl₂:lla (Merck, ≥ 99 %) siten, että MgCl₂:n osuudet ZnCl₂:n ainemäärästä olivat seuraavat: 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 ja 100 %. Näytteet valmistettiin kuten kohdassa 2.1.1. ja tuloksia käsitellään kohdassa 3.5.

2.6. Karakterisointimenetelmät

Tämän työn aikana valmistetut näytteet on karakterisoitu käyttäen XRF-, XRD- ja SEM-EDX -menetelmiä. Koska materiaalissa on ilmennyt luminesenssia, jälkiloistetta, fotokromismia sekä termoluminesenssia, on näitä ominaisuuksia tutkittu. Tässä osiossa käydään läpi käytetty laitteisto ja parametrit.

2.6.1. Röntgenfluoresenssi, XRF

Röntgenfluoresenssin avulla pyrittiin selvittämään sinkkisodaliittinäytteiden alkuainekoostumus. Erityisesti sinkin, magnesiumin, kloorin ja rikin määrät ovat valmistetun materiaalin kannalta oleellimmat selvittää, jotta nähdään, kasvaako tai pieneneekö niiden määrät odotetusti eri sarjoissa. Mittaukset suoritettiin Panalytical Epsilon 1 -laitteella käyttäen Na 1 h without the first step -ohjelmaa. Ohjelman aikana laite suorittaa kolme mittausta. Ensimmäisessä mittauksessa käytetään 50 kV:n kiihdytysjännitettä, 500 µm:n Cu -suodinta, normaalia moodia detektorissa, 120 s:n mittausaika sekä 2–34 eV:n mittausaluetta. Toisessa mittauksessa puolestaan kiihdytysjännite on 12 kV, suodin on 500 µm:n Al -suodin, detektorissa käytetään korkean resoluution moodia, mittausaika on 180 s ja mittausalue on automaattinen. Kolmannen mittauksen kiihdytysjännite on 10 kV, mittaus suoritetaan ilman suodinta, detektorin moodina on korkea resoluutio, mittausaika on 3000 s ja mittausalue on 0,9–4 eV.

Koska natrium on kevyt alkuaine, laitteiston on ollut vaikea havaita sitä. Suurimmassa osassa mittauksista natriumia ei olla havaittu ollenkaan, vaikka sitä tiedetään näytteissä olevan. Merkittävin vaikutus tällä on siihen, että muiden alkuaineiden prosentuaaliset osuudet ovat suuremmat tuloksissa, kuin mitä ne todellisuudessa ovat. Koska osassa sarjoista XRF-mittaus näytti natriumin ja osassa ei, laskettiin kaikkien sarjojen prosenttiosuudet uudelleen jättäen natrium pois kaikista niistä näytteistä, joissa sitä oli mittaustuloksissa mukana. Samoin kaikki sellaiset alkuaineet jätettiin pois laskuista, joita oli merkittävän pieni määrä, ja joita todennäköisesti materiaalissa ei ole.

2.6.2. Jauheröntgendiffraktio, PXRD

Jauheröntgendiffraktion avulla pyrittiin selvittämään muistuttaako valmistetun materiaalin kiderakenne sodaliittia, eli onko sodaliitin valmistus onnistunut. Lisäksi PXRD:n avulla voitiin tutkia materiaalin puhtautta selvittämällä, löytyykö materiaalin diffraktiokuvioista heijastuksia esimerkiksi reagoimattomista lähtöaineista tai synteesin aikana muodostuneista muista faaseista.

PXRD-mittaukset on tehty Panalytical Aeris -laitteella. Laitteessa on röntgenputki, joka tuottaa kuparin $K_{\alpha 1}$ - ja $K_{\alpha 2}$ -säteilyä (aallonpituudet $K_{\alpha 1} = 1,540 \text{ \AA}$ ja $K_{\alpha 2} = 1,544 \text{ \AA}$). Mittauksissa on käytetty joko $1/2^\circ$:n tai $1/4^\circ$:n divergenssirakoa, 13 mm:n maskia, 0,04 rad:n soller-rakoa ja 9 mm:n anti-scatter-rakoa. Eri divergenssiraoilla mitatut diffraktiokuviot eivät ole keskenään täysin

vertailukelpoisia, sillä raon koko voi vaikuttaa heijastusten intensiteettiin. Yhden sarjan kaikissa näytteissä on kuitenkin käytetty aina saman kokoista rakoa. Raon koko ei myöskään vaikuta faasien tunnistukseen, johon mitattuja PXRD-kuvioita pääosin käytettiin. Liitteessä 4 on eritelty se, missä sarjassa on mitäkin rakoa käytetty. Mitattujen PXRD-kuvioiden faasien tunnistuksessa on käytetty HighScore-ohjelmaa, joka käyttää PDF-4+ -tietokantaa vertailukuvioiden etsimisessä. Liitteessä 3 on lisätty näytteistä todennäköisimmin löydettyjen faasien PXRD-vertailukuviot, joihin tullaan viittaamaan myöhemmissä osioissa. Liitteen 3 kuvaajasta nähdään, että hackmaniittifaasin pääheijastus on kohdassa $24,52^\circ$ ja NaCl:n pääheijastus on kohdassa $31,64^\circ$. Zn_2SiO_4 :lla on kolme intensiteetiltään lähes saman kokoista heijastusta kohdissa $25,56$, $31,54$ ja $34,02^\circ$. ZnS:lla puolestaan on kolme heijastusta kohdissa $26,96$, $28,54$ ja $30,58^\circ$.

Mahdollisten faasien prosentuaaliset osuudet materiaalissa on analysoitu kvantitatiivisesti mitatuista XRD-kuvioista, ja nämä tulokset on taulukoituna liitteessä 5. Nämä osuudet ovat kuitenkin suuntaa antavat, sillä useamman faasin omaavissa näytteissä laskennallisen heijastuksen intensiteetit ja paikat vääristyivät analyysin aikana niin, ettei kuvio enää vastannut näytteestä mitattua kuviota kovinkaan tarkasti. Tämä laskennallisen kuvion muuttuminen aiheuttaa tuloksissa sen, etteivät saadut prosentiosuudet välttämättä pidä ainakaan tarkasti paikkaansa.

2.6.3. Pyyhkäisyelektronimikroskopia yhdistettynä energiaerotteiseen röntgenspektroskopiaan, SEM-EDX

SEM-EDX:n avulla on ollut mahdollista saada kolmenlaista tietoa materiaalista. Ensinnäkin SEM:lla saatiin materiaalin kiteistä kuvia, joista voitiin visuaalisesti havaita kiteiden muotoa, kokoa ja koostumusta. Laitteen avulla oli myös mahdollista mitata katodoluminesenssia ja sen avulla selvittää kuinka tasaisesti kiteet luminoi, ja nähdä visuaalisesti, mitkä kohdat kiteestä luminoi milläkin värillä. Energiaerotteisella röntgenspektroskopiolla puolestaan tehtiin kiteestä alkuainekartat, joiden avulla voitiin havainnoida alkuaineiden jakautumista kiteissä.

SEM-EDX-mittaukset on tehty ThermoFischer Scientific Apreos 2 S -laitteella. Detektoreina käytettiin ETD-detektoria, jolla havaitaan alhaisen kulman elektronien takaisinsirontaa ja sillä nähdään kiteiden topografiaa, sekä T1-detektoria, joka havaitsee korkean kulman elektronien takaisinsirontaa ja sen avulla nähdään kiteen koostumuksellista kontrastia. Kaikissa SEM-EDX-mittauksissa on käytetty OptiPlan-moodia. Katodoluminesenssimittauksissa on käytetty EDT-detektorin lisäksi CL-detektoria, jossa on omat kanavat siniselle, vihreälle ja punaiselle valolle, sekä pankromaattinen kanava, joka näkee 350–900 nm:n välisen alueen valon.

2.6.4. Luminesenssi ja jälkiloiste

Luminesenssimittaukset näytteistä tehtiin pääosin Varian Cary Eclipse -spektrometrilla käyttäen fosforesenssimoodia. Mittausten parametreista osa on pidetty vakiona ja osaa on muutettu riippuen näytteen emission intensiteetistä. Kaikissa näytteissä seuraavat parametrit on pidetty vakiona: 0,1 ms:n viive, 5 ms:n mittausikkuna, 10 nm:n viritysrako sekä 1,0 nm:n askelkoko. Emissioraon kokoa vaihdettiin välillä 2,5–10 nm ja valomonistinputken jännitettä vaihdettiin 600–800 V:n välillä.

Zn:Na -sarjan luminesenssispektrit on mitattu Edinburgh Instruments FLS1000 -spektrometrilla. Sekä emissio- että viritysrakona on käytetty 0,7 nm ja askelkokona 0,2 nm.

Osasta näytteistä mitattiin jälkiloiste Varian Cary Eclipse -spektrometrilla Bio-/kemiluminesenssimoodilla. Näytettä viritettiin joko 254 nm:n tai 400 nm:n lampulla 5 min ajan, jonka jälkeen odotettiin 1 min ja mitattiin luminesenssi. Tässä mittauksessa parametrit olivat seuraavat: 0,1 ms:n viive, 20 nm:n emissiorako, 800 V:n jännite valomonistinputkessa ja 1,0 nm:n askelkoko. Zn:Na-sarjaa lukuunottamatta kaikissa luminesenssikuvaajissa on käytetty smooth-toimintoa, jolla on pienennetty tulosten kohinaa.

2.6.5. Termoluminesenssi

Termoluminesenssin avulla tutkittiin sitä, onko materiaalilla kyky varastoida optista energiaa. Mittaukset suoritettiin Mikrolab Laboratory Reader-Analyzer RA'04 -laitteella. Mittaus suoritettiin siten, että näytettä säteilytettiin valitulla UV-valonlähteellä (254 nm ja 400 nm) 5 min ajan, jonka jälkeen odotettiin 1 min ja mittaus käynnistettiin. Lämmitysnopeus mittaukseen aikana oli 10 °C/s.

Termoluminesenssikuvaajista on laskettu aktivaatioenergiat osalle näytteistä alkunousun menetelmän avulla. Termoluminesenssikuvaajassa y-akselilla olevasta intensiteetistä lasketaan luonnollinen logaritmi $\ln(I)$ ja x-akselin lämpötila muutetaan muotoon $\frac{1}{T}$ ja muunnetaan celsiusista kelvineiksi. Näin saadaan kuvaaja intensiteetin luonnollisesta logaritmista lämpötilan käänteisluvun funktiona. Kuvaajaan voidaan piirtää suora, josta voidaan seuraavaa yhtälöä käyttäen laskea aktivaatioenergia²⁶:

$$1) \ln(I) = C_1 - \frac{E}{kT}$$

Kyseisessä yhtälössä $-\frac{E}{k}$ on suoran kulmakerroin, jossa E on aktivaatioenergia ja k on Boltzmannin vakio. Kun kuvaajan suoran kulmakerroin tiedetään, voidaan aktivaatioenergia E laskea.

2.6.6. Reflektanssi

Materiaalin kykyä vaihtaa väriä, eli tenebresenssiominaisuutta, tutkittiin reflektanssimittausten avulla. Mittaus tehtiin Avantes HS-TEC -spektrometrilla, jossa käytettiin joko valokuitua tai integroivaa palloa optiikassa. Integroivan pallon kanssa valonlähteenä käytettiin Avantes AvaLight-

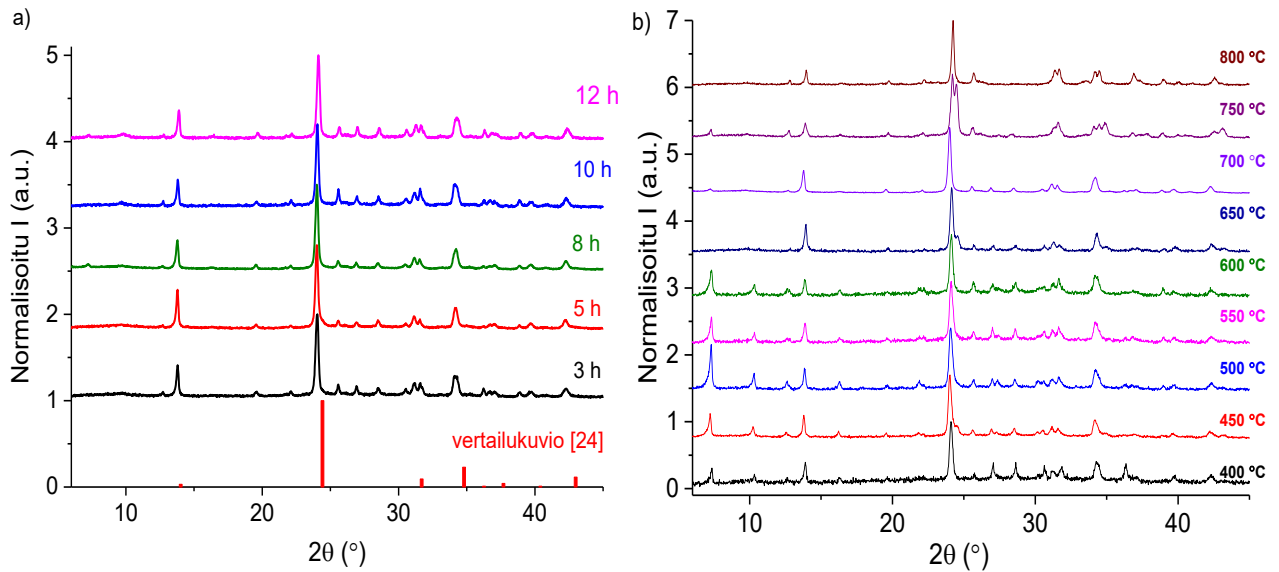
DHc-lamppua, ja valokuidun kanssa käytettiin Ocean Optics LS-1 Cal -kalibrointilamppua. Valkoisena vertailuväriä on käytetty joko MgO:ta tai värjäämätöntä näytettä ja mustana vertailuna pimeää huonetta. Mittauksessa ensin näytteestä mitattiin reflektanssispektri joko värjäämättömästä näytteestä tai MgO:sta. Mikäli MgO:ta käytettiin valkoisena vertailuväriä, mitattiin vielä värjäämättömän näytteen reflektanssispektri MgO:n spektriin verrattuna. Tämän jälkeen näytettä säteilytettiin 5 min ajan valitulla UV-säteilyn lähteellä (254 nm tai 302 nm), ja reflektanssi mitattiin uudelleen. Mittaustuloksia vertaamalla havaitaan alkaako näyte UV-säteilyn vaikutuksesta absorboimaan tai reflektoidaan jotakin aallonpituutta eri tavalla, eli muuttuuko näytteen väri. Liitteessä 6 on taulukoitu jokaisessa sarjassa käytetty optiikka ja värjäämässä käytetty aallonpituus.

3. Tulokset

3.1. Aika- ja lämpötilasarja

Aika- ja lämpötilasarjan näytteistä ei mitattu rajallisen ajan vuoksi XRF-mittauksia. Koska näytteissä on käytetty samoja lähtöaineita samoilla määrillä ja vain lämpötila tai lämmitysaika muuttuu, voidaan ajatella näytteiden sisältävän samoja alkuaineita ainakin suunnilleen samoissa suhteissa. XRF-mittaukset olisi ollut hyvä suorittaa esimerkiksi mahdollisten uunista tai ruuhista tulleiden epäpuhtauksien varalta erityisesti siinä tapauksessa, mikäli jollakin näytteellä olisi ollut merkittävästi poikkeavat optiset ominaisuudet tai XRD-kuviossa jokin muista poikkeava faasi. Näytteiden PXRD-kuvioita on tässä vaiheessa verrattu Heidenin et al.²⁴ artikkelissa löytyvään PXRD-kuvioon, sillä PDF4+ -tietokannasta ei löytynyt vertailukuvioita sinkkiä sisältäville sulfosodaliiteille. Tämän vuoksi myöskään mahdollisia epäpuhtausfaaseja ei voitu varmuudella tunnistaa. Koska tässä vaiheessa oli tarkoituksena etsiä synteesisparametrit, joilla saataisiin valmistettua mahdollisimman puhdasta sinkkisodaliittimateriaalia, ei mahdollisia epäpuhtausfaaseja kyseisten sarjojen näytteistä käydä läpi.

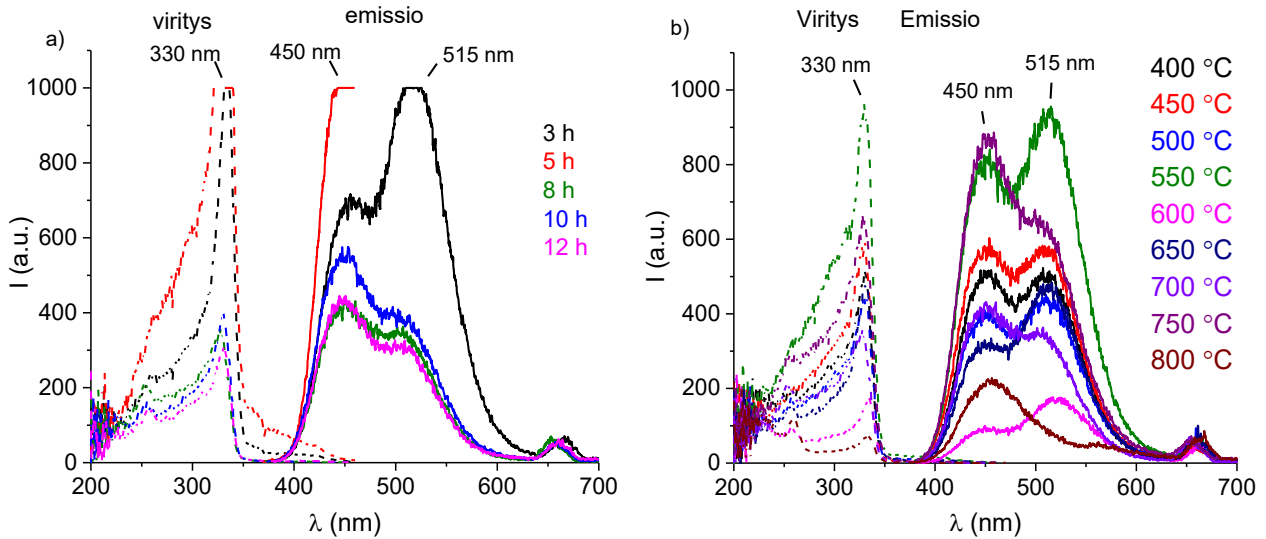
Kuvassa 2 on esitetty molempien sarjojen näytteistä mitatut PXRD-kuviot. Mahdollisten faasien prosentuaaliset osuudet löytyvät liitteen 5 taulukosta 1. Suurimmat sodaliittifaasin osuudet ovat näytteillä 5 h (91 %), 650 °C (91,4 %) ja 700 °C (87,4 %). Aikasarjan näytteiden PXRD-kuvioissa ei ole kovin suuria eroja keskenään epäpuhtauksien suhteen. 5 h:n ja 8 h:n näytteiden epäpuhtausfaasit vaikuttaisivat olevan intensiteetiltään hieman pienempiä kuin muilla sarjan näytteillä. Lämpötilasarjassa 600 °C:een asti näytteillä on heijastus noin 7,3 °:n kohdalla, joka voisi viitata reagoimattomaan zeoliittiin (Liite 3 kuva 1). Näytteiden, jotka on valmistettu 650 °C:ssa ja 700 °C:ssa, PXRD-kuviot näyttäisivät puhtaimmilta muihin sarjan näytteisiin verrattuna.



Kuva 2. PXRD-kuviot aikasarjan (a) ja lämpötilasarjan (b) näytteille. Kuvan 2 a vertailukuvio on piirretty lähteen [24] tulosten mukaisesti.

Kuvassa 3 on esitettyä aika- ja lämpötilasarjojen virityspektrit sekä viritysmaksimien emissiospektrit. Sinkkisodaliittimateriaalilla vaikuttaisi olevan kaksi emissiohuippua lähekkäin, toinen n. 450 nm:n ja toinen n. 515 nm:n kohdalla ja se, kumpi emissio on intensiivisempi, vaihtelee sarjojen näytteiden välillä. Viritysmaksimi on n. 330 nm:n kohdalla. Aikasarjan näytteistä voidaan sanoa, että 5 h:n näytteellä vaikuttaisi olevan kaikista intensiivisin emissio, sillä sekä viritys- että emissiospektri saturoituvat selvästi. Yhdelläkään muulla aika- tai lämpötilasarjan näytteillä ei ole yhtä intensiivistä luminesenssia kuin kyseisellä näytteellä.

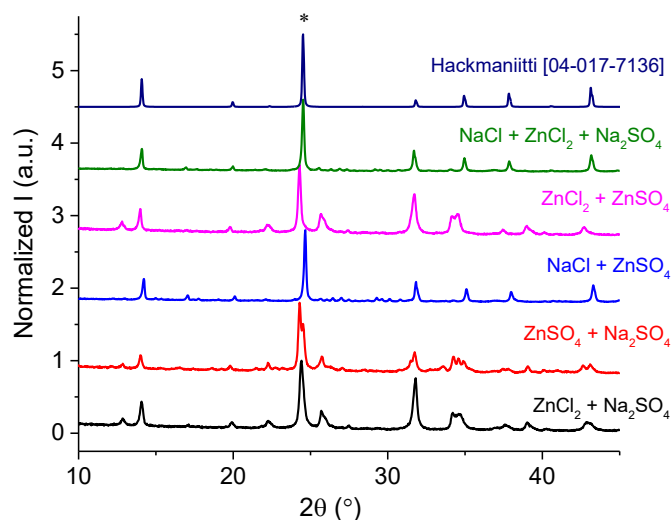
PXRD-kuvioiden ja luminesenssispektrien perusteella valitaan 5 h lämmitysajaksi ja 700 °C lämpötilaksi. Aikasarjan 5 h:n näytteellä on melko pienet epäpuhtauksista kertovat heijastukset ja sillä on myös parhaat luminesenssiominaisuudet.



Kuva 3. (a) Aika- ja (b) lämpötilasarjojen viritys- ja emissiospektrit.

3.2. Eri lähtöaineiden vaikutus

Seuraavaksi esitetään tulokset sarjasta, jonka tarkoituksena oli selvittää miten eri sinkkiä, natriumia, klooria ja rikkiä sisältävät suolat vaikuttavat sodaliitin rakenteeseen ja ominaisuuksiin. Koska tarkoituksena oli lopulta valmistaa sinkkiä sisältävää hackmaniittia, tuli näitä kaikkia yllä mainittuja ioneita olla rakenteessa. Sarjan XRF-tulokset löytyvät liitteen 7 taulukosta 1. Kuvassa 5 on mitatut PXRD-kuviot näytteistä, joissa on käytetty lähtöaineissa eri suoloja. Kun vertaa näitä diffraktiokuvioita hackmaniitin vertailukuviin [04-017-7136], huomataan, että NaCl:ia lähtöaineissa omaavien näytteiden diffraktiokuviot ovat hyvinkin samankaltaiset hackmaniitin diffraktiokuvion kanssa. Näytteiden, joiden ainoa kloorin lähde on $ZnCl_2$, diffraktiokuviot puolestaan muistuttavat toisiaan. Vaikuttaisi siltä, että NaCl:n läsnäolo auttaa sodaliitti- tai hackmaniittirakenteen muodostumista. Liitteen 5 taulukon 2 mukaan suurimmat sodaliittifaasien osuudet olikin näytteillä, joissa oli NaCl:a mukana lähtöaineissa (20 e:n sodaliittifaasin osuus oli 77,8 % ja 20 g:n 79,6 %).

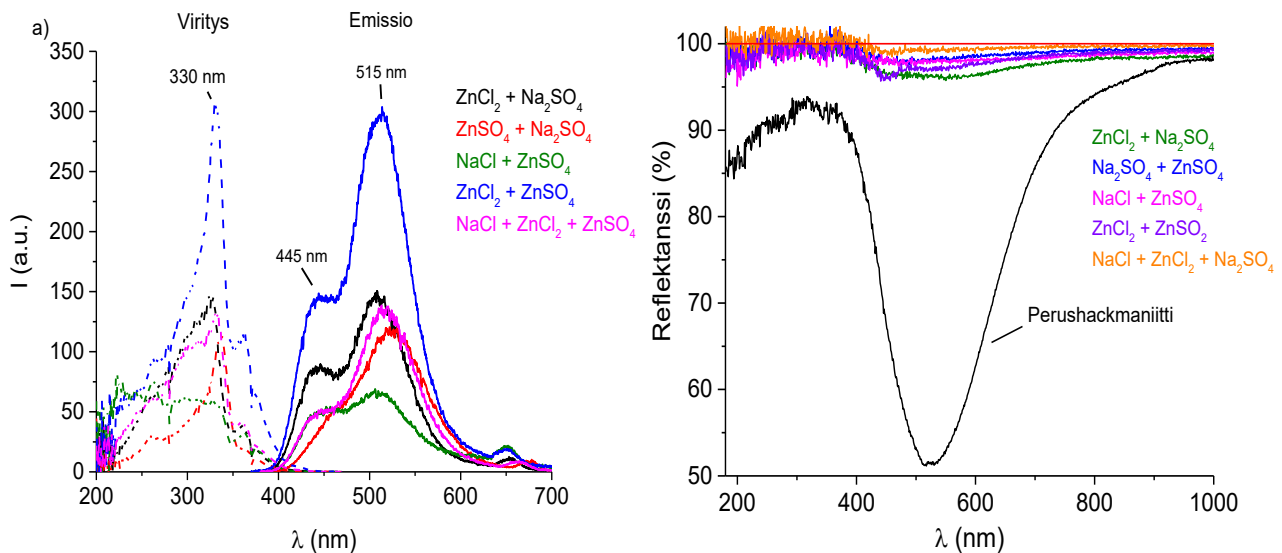


Kuva 4. Eri lähtöaineilla valmistettujen sinkkisodaliittimateriaalien PXRD-kuviot. Hackmaniittifaasin pääheijastus on merkitty mustalla asteriskilla.

Seuraavaksi on esitettyä lähtöainesarjan luminesenssi- ja reflektanssispektrit (kuva 5). Luminesenssispektrien perusteella näyte, jossa on zeoliitti A:n lisäksi käytetty ZnCl_2 :a ja ZnSO_4 :a lähtöaineina, on paras emissio. Kyseisellä näytteellä on ilmestynyt selkeä virityshuippu myös n. 365 nm:n kohdalle.

Reflektanssimittauksissa on valkoisena vertailuväriä käytetty värjäämätöntä näytettä ja viritysaallonpituutena 254 nm:n UV-lamppua. Vertailun vuoksi spektriin on lisätty myös värjätyin perushackmaniitin reflektanssispektri. Kuvasta 5 b voidaan sanoa, että ainakaan 254 nm:lla viritettynä yhdelläkään sinkkiä sisältävällä sodaliittinäytteellä ei ole kovinkaan merkittävää reflektanssin muutosta, etenkin jos vertaa perushackmaniitin värinmuutokseen. Kaikilla näytteillä vaikuttaisi olevan pientä reflektanssinmuutosta n. 400–500 nm:n alueella, eniten näytteellä, jossa on zeoliitti A:n lisäksi käytetty ZnCl_2 :a ja Na_2SO_4 :a lähtöaineina.

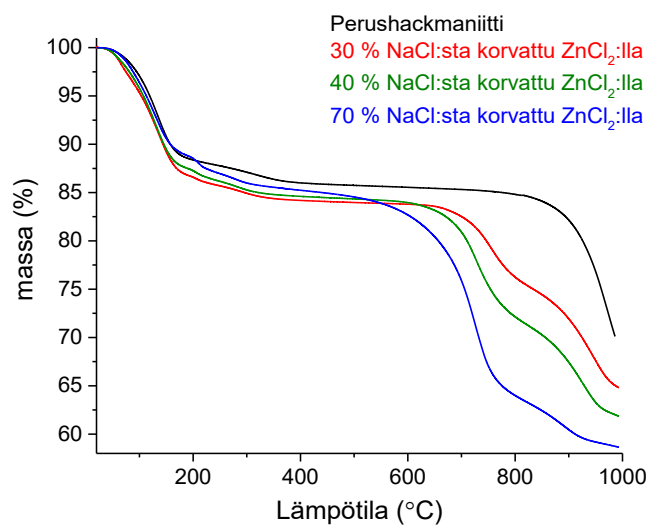
Kun vertaa diffraktiokuvioista sekä luminesenssi- ja reflektanssispektreistä saatavaa tietoa, vaikuttaisi siltä, että NaCl:a sisältävä näytteet ovat rakenteeltaan ja puhtaudeltaan parempia, mutta ominaisuuksiltaan ne eivät ole erityisen hyviä, tai ainakaan parempia kuin muut. ZnCl_2 puolestaan näyttäisi toimivan hyvin Zn^{2+} -ionin lähteenä, sillä sitä on toisessa rakenteeltaan sopivalta näyttävässä materiaalissa, ja toisaalta se on yhtenä lähtöaineena luminesenssi- ja reflektanssiominaisuuksiltaan parhaissa näytteissä. Koska näyte, jossa oli sekä NaCl:a että ZnCl_2 :a oli rakenteeltaan hyvän oloista, ja sen ominaisuudet eivät olleet huonoimmasta päästä, päätettiin valmistaa sarja, jossa perushackmaniitissa käytettävä määrä NaCl:a korvataan asteittain ZnCl_2 :lla.



Kuva 5. Lähtöainesarjan näytteiden (a) emission viritys- ja emissiospektrit sekä (b) reflektanssispektrit 254 nm:lla viritettynä.

3.3. ZnCl₂-sarja

Seuraavaksi esitetään tulokset Zn:Na-sarjasta. Sarjan XRF-tulokset ovat taulukossa 1. Tuloksista nähdään, että vaikka kloorin määrän pitäisi kasvaa ZnCl₂:n osuuden kasvaessa, se itseasiassa laskee. Koska ZnCl₂:n kiehumispiste on 732 °C^{23b}, eli lähellä synteesilämpötilaa, on mahdollista, että osa kyseisestä lähtöaineesta poistuu kaasumuodossa lämmityksen aikana. Tämä ei kuitenkaan selitä sitä, miksi sinkin määrä kasvaa melko suureksikin. Kloorin mahdollista poistumista kuumentamisen aikana tutkittiin TGA-mittauksen avulla. Kuvassa 6 on TGA-mittauksen tulokset lähtöaineseoksista, joissa NaCl:a on korvattu seuraavat ainemääräosuudet ZnCl₂:lla: 0, 30, 40 ja 70 %. Kuvasta 6 näkee selkeästi, että mitä enemmän lähtöaineissa on ZnCl₂:a, sen alhaisemmassa lämpötilassa lähtöaineseoksen massa lähtee laskemaan. Yllä mainitut seikat huomioon ottaen on mahdollista, että ZnCl₂ hajoaa lämmityksen aikana siten, että sinkki jää sodaliittirakenteeseen, mutta klooria poistuisi.

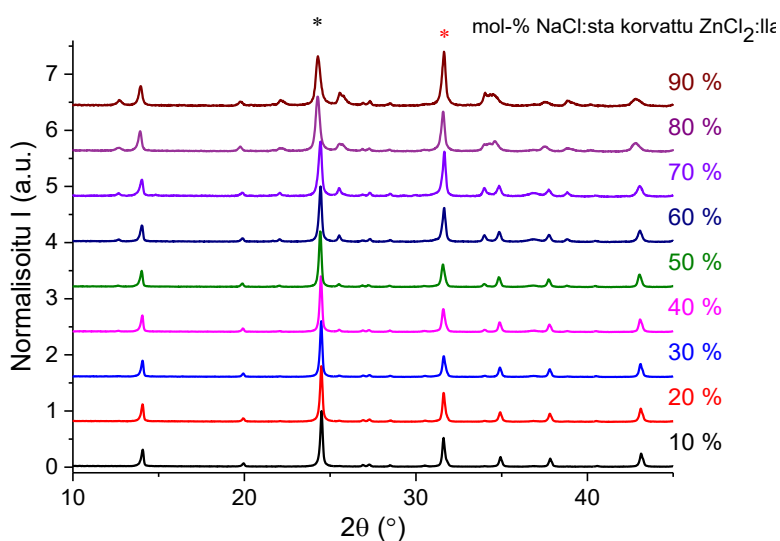


Kuva 6. Osan Zn:Na-sarjan näytteiden lähtöaineseoksista mitattujen TGA-mittausten tulokset.

Taulukko 1. ZnCl₂-sarjan näytteiden XRF-tulokset (%). Stoikiometrian mukaan lasketut teoreettiset osuudet on merkitty sulkuihin. Mangaani on ilmoitettu muista poiketen kolmen desimaalin tarkkuudella, jotta nähdään, onko sitä mukana mittaustuloksissa.

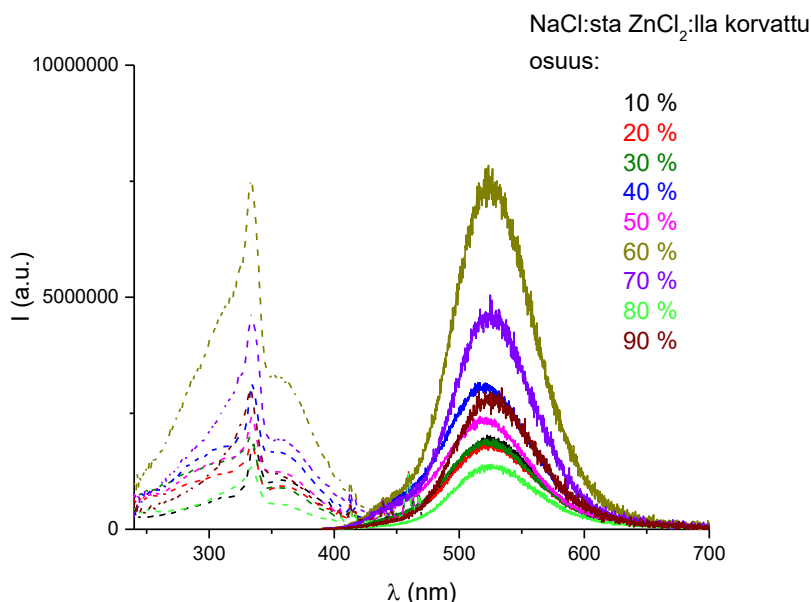
	10	20	30	40	50	60	70	80	90
Al	27,05 (41,67)	27,87 (40,54)	27,32 (39,47)	27,63 (38,46)	27,75 (37,50)	25,96 (36,59)	24,37 (35,71)	27,33 (34,88)	25,44 (34,09)
Si	28,34 (41,67)	29,18 (40,54)	28,59 (39,47)	28,42 (38,46)	28,42 (37,50)	26,09 (36,59)	24,43 (35,71)	28,10 (34,88)	26,07 (34,09)
S	1,87 (2,43)	2,13 (2,36)	2,29 (2,37)	2,35 (2,31)	2,40 (2,25)	2,35 (2,20)	2,04 (2,20)	2,78 (2,15)	2,47 (2,10)
Cl	32,85 (12,85)	29,91 (13,85)	28,33 (14,74)	25,16 (15,64)	22,86 (16,50)	20,32 (17,32)	21,17 (18,04)	14,98 (18,78)	14,21 (19,49)
K	1,60	1,43	1,35	1,69	1,64	0,66	0,79	1,45	1,50
Zn	8,22 (1,39)	9,41 (2,70)	12,04 (3,95)	14,70 (5,13)	16,89 (6,25)	24,60 (7,32)	27,16 (8,33)	25,28 (9,30)	30,27 (10,23)
Br	0,06	0,07	0,07	0,05	0,05	0,03	0,03	0,06	0,03
Mn	0,000	0,004	0,006	0,000	0,004	0,000	0,000	0,005	0,000

Kuvassa 7 on esitetty diffraktiokuviot ZnCl₂-sarjan näytteistä ja liitteen 5 taulukossa 2 löytyy mahdollisten faasien osuudet materiaalista. Kuvioista voidaan havaita, että mitä enemmän lähtöaineissa on ZnCl₂:a, sitä suurempi intensiteetti eri epäpuhtausfaaseilla on. Liitteen 3 kuvassa 1 on esitetty mahdolliset faasit näytteille, jotka ovat hackmaniitti, Zn₂SiO₄-, NaCl- ja ZnS-faasit. Kuvassa 7 näkyy myös, että ZnCl₂:n osuutta kasvatettaessa hackmaniitti- ja NaCl-faasien intensiteetit ensin lähestyvät toisiaan, ja kun NaCl on lähes kokonaan korvattu, sen pääheijastuksen intensiteetti on kuitenkin jopa hieman suurempi, kuin hackmaniittifaasin. Liitteen 5 taulukon 2 mukaan sodaliittifaasin osuus pysyy melko samana 60 % Zn -näytteeseen asti, jonka jälkeen sen osuus lähtee laskemaan.



Kuva 7. Zn:Na -sarjan näytteiden XRD-kuviot. Mustalla asteriskilla on merkitty hackmaniittifaasin ja punaisella asteriskilla NaCl-faasin pääheijastukset.

Kuvassa 8 näkyy $ZnCl_2$ -sarjan viritysspektrit ja viritysmaksimin emissiospektrit. Emissiospektrien muodot ovat hieman eri malliset, kuin aiempien vaiheiden spektrien, mutta se voi ainakin osittain johtua siitä, että tämän sarjan näytteet on mitattu eri laitteella (kohta 2.6.4.). Näyte, jossa NaCl:sta on korvattu 60 % $ZnCl_2$:lla on intensiivisin emissio n. 520 nm:n alueella. Seuraavaksi voimakkain emissio on näytteellä, josta NaCl:sta on korvattu 70 %.



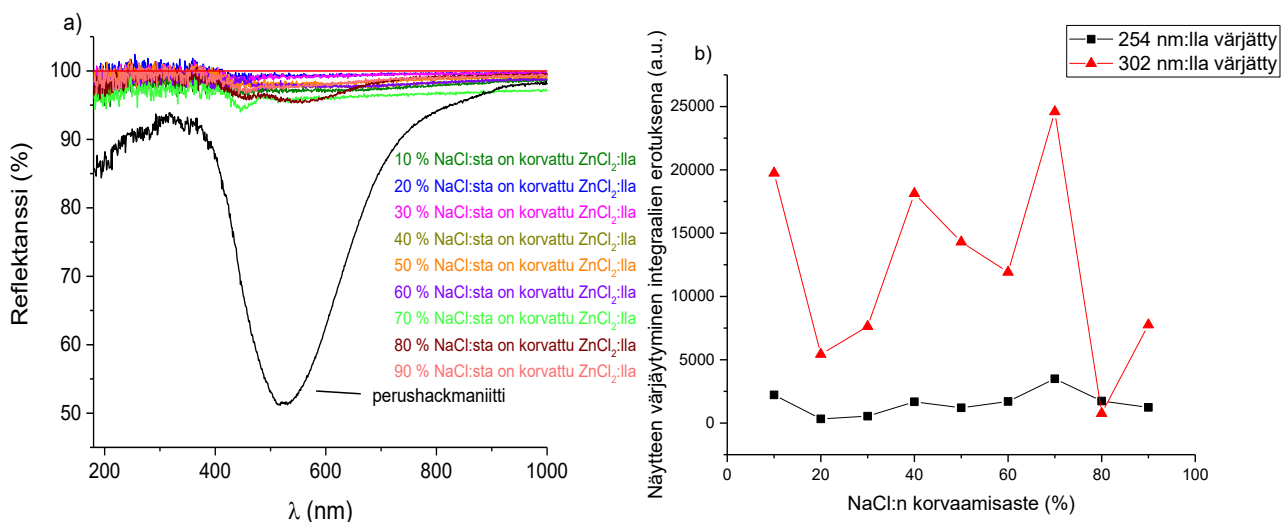
Kuva 8. Zn:Na -sarjan viritys- ja emissiomaksimien spektrit.

Kuvassa 9 on esitetty $ZnCl_2$ -sarjan reflektanssispektrit eri tavoin. Kohdassa 9 a on sarjan näytteiden reflektanssispektrit 254 nm:n UV-lampulla viritettynä 5 min ajan. Valkoisena vertailuväriinä on toiminut värjäämätön näyte. Kohdassa 9 b on puolestaan samojen näytteiden värinmuutos sekä 254 nm:n että 302 nm:n UV-lampulla viritettynä 5 min ajan, ja tämä muutos on esitetty värjäämättömän ja värjätyn näytteen reflektanssispektrien integraalien erotuksena, ja y-akseli kertoo käytännössä näiden spektrien välille jäävän alueen pinta-alan. Mitä suurempi arvo näytteellä on y-akselilla, sitä suurempi on näytteen värjäämättömän ja värjätyn reflektanssispektrin välinen pinta-ala, ja näin ollen sitä suurempi värinmuutos on. Tässä mittauksessa valkoisena vertailuväriinä on käytetty MgO:a sekä integroivaa palloa värjäämättömän näytteen ja valokuidun sijasta. Vaikka eri viritysaallonpituuksilla mitattujen sarjojen valkoiset vertailuvärit ovat eri (värjäämätön näyte ja MgO) ei niiden pitäisi vaikuttaa värjäämättömän ja värjätyn näytteen väliin jäävään pinta-alaan.

254 nm:lla värjättyinä näytteissä ei havaita suurta värinmuutosta. Näytteessä, jossa on 80 % NaCl:sta korvattu $ZnCl_2$:lla, näkyy kaksi laaksoa, toisen laakson pohja on n. 460 nm:n, ja toisen, suuremman laakson, pohja on n. 560 nm:n kohdalla. Tämä jälkimmäinen laakson kohta on lähellä perushackmaniitin laakson pohjan n. 525 nm:n aallonpituusalueella. Näytteellä, jossa NaCl:sta on

korvattu 70 %, on pieni laakso n. 440 nm:n kohdalla. Kyseisen värjätyn näytteen spektri näyttää olevan hieman alempana, kuin muiden näytteiden, mutta se voi johtua esimerkiksi siitä, jos värjäämisen aikana jokin osa, kuten valonlähde, kuitu tai näytepinnan taso, on siirtynyt.

Kuvan 9 b värjättyjen ja värjäämättömien näytteiden integraalien erotuksista voidaan nähdä, että 254 nm:n käyttäminen värjämisessä ei juurikaan värjää näytteitä. Tämä on havaittavissa myös kuvasta 9 a. Sen sijaan 302 nm:n aallonpituus on värjännyt kaikkia muita näytteitä huomattavasti enemmän, paitsi sitä, jossa on 80 %:a NaCl:sta on korvattu. Tämä voidaan päätellä siitä, että pinta-ala värjäämättömän ja värjätyn näytteen välillä on suurempi 302 nm:lla kuin 254 nm:lla värjätynä. Kovin selkeää trendiä ei nähdä sinkin määrän kasvattamisen ja värinmuutoksen välillä, mutta alue, jossa NaCl:sta on korvattu 40–70 %, vaikuttaa lupaavalta rikkisarjoja varten. Värinmuutos on valkoisesta harmaaseen.



Kuva 9. Zn:Na-sarjan näytteiden reflektanssispektrit (a) 254 nm:lla värjätynä ja (b) samojen näytteiden värinmuutokset värjäämättömän ja värjätyn näytteen integraalien erotuksena sekä 254 nm:lla ja 302 nm:lla värjätynä.

3.4. Rikin määrän muuttaminen

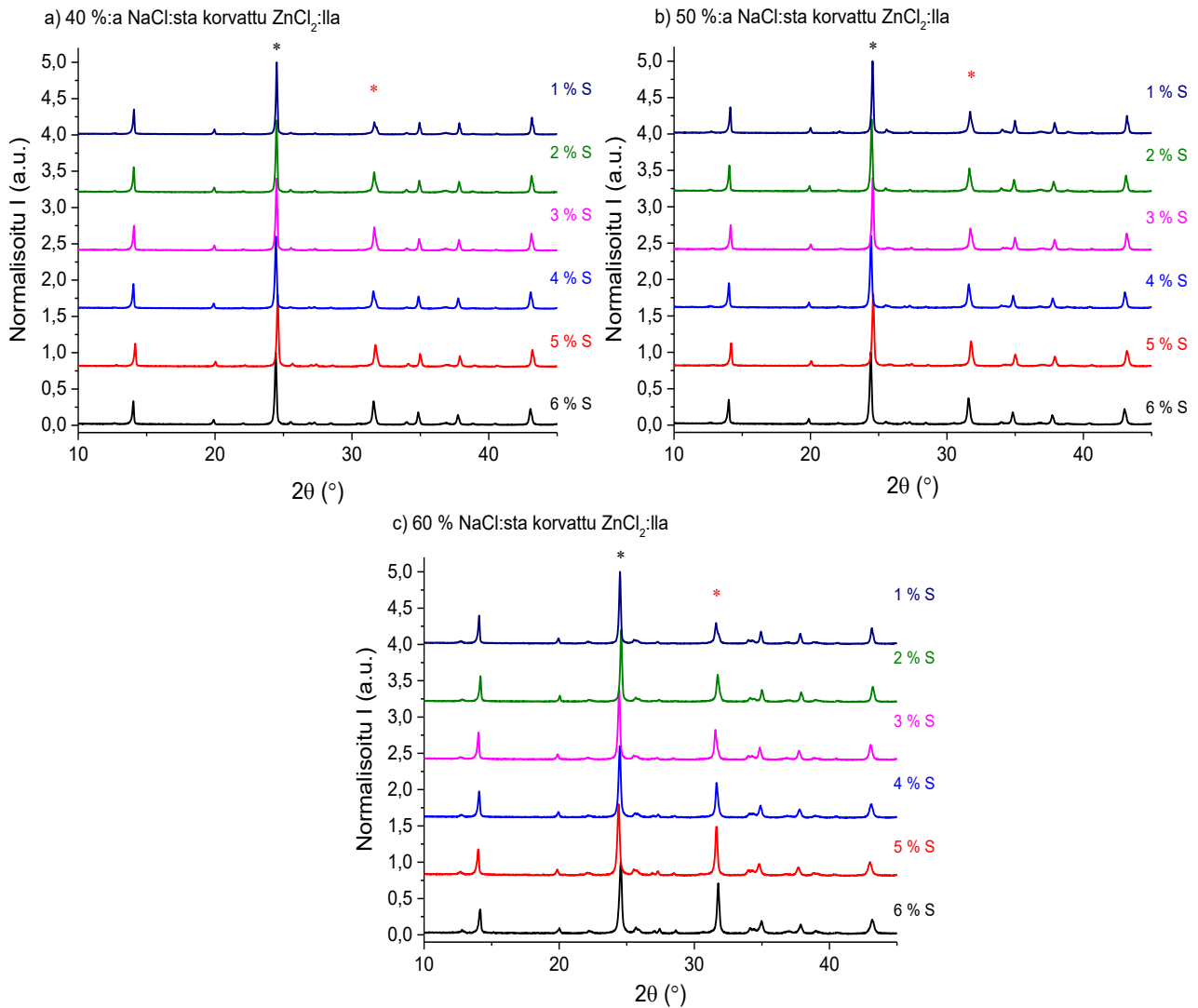
Rikkisarjojen tulokset on jaettu kolmeen osaan mahdollisimman selkeän tulosten esittämisen vuoksi. Ensin käsitellään tulokset kolmesta sarjasta, joissa kaikissa rikin osuus anionien kokonaismäärästä on seuraavat: 1, 2, 3, 4, 5 ja 6 %. ZnCl_2 :n määrä pidetään vakiona sarjassa, mutta sarjojen välillä sen määrää muutetaan siten, että sarjoissa on NaCl:a korvattu seuraavat määrät ZnCl_2 :lla: 40, 50, ja 60 %. Toiseksi käsitellään tulokset sarjasta, jossa NaCl:sta on 60 % korvattu ZnCl_2 :lla, mutta on valmistettu lisää näytteitä, joissa rikin osuus anionien kokonaismäärästä on jo valmistettujen 1–6 %:n lisäksi seuraavat: 0,1; 7, 8, 9 ja 10 %. Viimeisenä esitetään tulokset sarjasta, jossa NaCl:sta on korvattu 70 % ZnCl_2 :lla, ja rikin osuudet anionien kokonaismäärästä ovat seuraavat: 2, 4, 7, 8, 9 ja 10 %.

3.4.1. Rikkisarjat ZnCl₂:n määrän ollessa 40 %, 50 % ja 60 %

Liitteen 7 taulukoissa 2 ja 3 on esitettyä 40, 50 ja 60 %:n NaCl-korvaamisasteella valmistettujen sinkkihackmaniittien XRF-tulokset, ja kuvassa 10 puolestaan on samojen näytteiden XRD-kuviot. XRF-tuloksista nähdään, että rikin prosentuaalinen osuus kasvaa odotetusti, kun Na₂SO₄:n määrää lähtöaineissa kasvatetaan. Samoin sinkin määrä keskimäärin kasvaa siirryttäessä sarjasta toiseen. Sinkin määrässä on jonkin verran heittoa sarjojen sisällä, mutta tämä voi johtua ZnCl₂:n hygroskooppisesta luonteesta, ja siitä aiheutuvasta virheestä punnitusvaiheessa. Kloorin määrä hieman laskee sarjojen kesken, mutta mahdollinen syy tälle on selitetty kohdassa 3.3.

Vertaamalla näytteiden diffraktiokuvioita liitteen 3 kuvassa 1 oleviin vertailukuvioihin voidaan sanoa, että kaikissa näytteissä hackmaniittifaasin muodostuminen on onnistunut. Mahdollisia muita faaseja ovat samassa kuvassa esitetyt NaCl-, Zn₂SiO₄- ja ZnS-faasit. Selkeimmin heijastukset mahdollisista epäpuhtausfaaseista näkyvät näytteissä, joissa on enemmän sinkkiä, ja toisaalta näytteissä, joissa on enemmän rikkiä. Näissäkin sarjoissa havaitaan NaCl-faasin pääheijastuksen suhteellisen intensiteetin kasvu sodaliitti-/hackmaniittifaasiin verrattuna. Liitteen 5 taulukossa 3 olevat tulokset näyttävät siltä, että sodaliittifaasin osuus vaihtelee jonkin verran 80 % :n molemmiin puolin 40 % Zn – ja 50 % Zn -sarjoissa, mutta 60 % Zn –sarjassa sen osuus näyttäisi olevan lähempänä 70 %:a ja sen osuus näyttäisi hieman laskevan mitä enemmän materiaalissa on rikkiä (näytteet 1–6 %). NaCl-faasin osuus näyttää kasvavan kaikissa sarjoissa.

Sinkkiä sisältävien epäpuhtausfaasien heijastusten intensiteetit siis kasvavat suhteessa hackmaniittifaasiin erityisesti sarjojen välillä, eli sinkin määrän kasvaessa. Tämä on selitettävissä sillä, että ZnCl₂:n määrän kasvaessa lähtöaineissa reaktioseoksessa on enemmän sinkkiä reagoimassa, ja ilmeisesti sitä on tarpeeksi muodostamaan yhdisteitä sen lisäksi, että sitä päätyisi hackmaniittirakenteeseen. Tämä nostaa kuitenkin kysymyksen siitä, löytyykö sinkkiä ollenkaan hackmaniittirakenteesta. Jotta tämä voitaisiin selvittää, yhdestä näytteestä kuvattiin SEM-EDX:lla SEM-kuvia, alkuainekartta, sekä katodoluminesenssia. Näiden avulla nähdään, millaisista kiteistä materiaali koostuu, miten alkuaineet jakautuvat kiteen pinnalla, sekä sen, missä kohtaa kidettä ja millä värillä luminesenssi ilmenee.

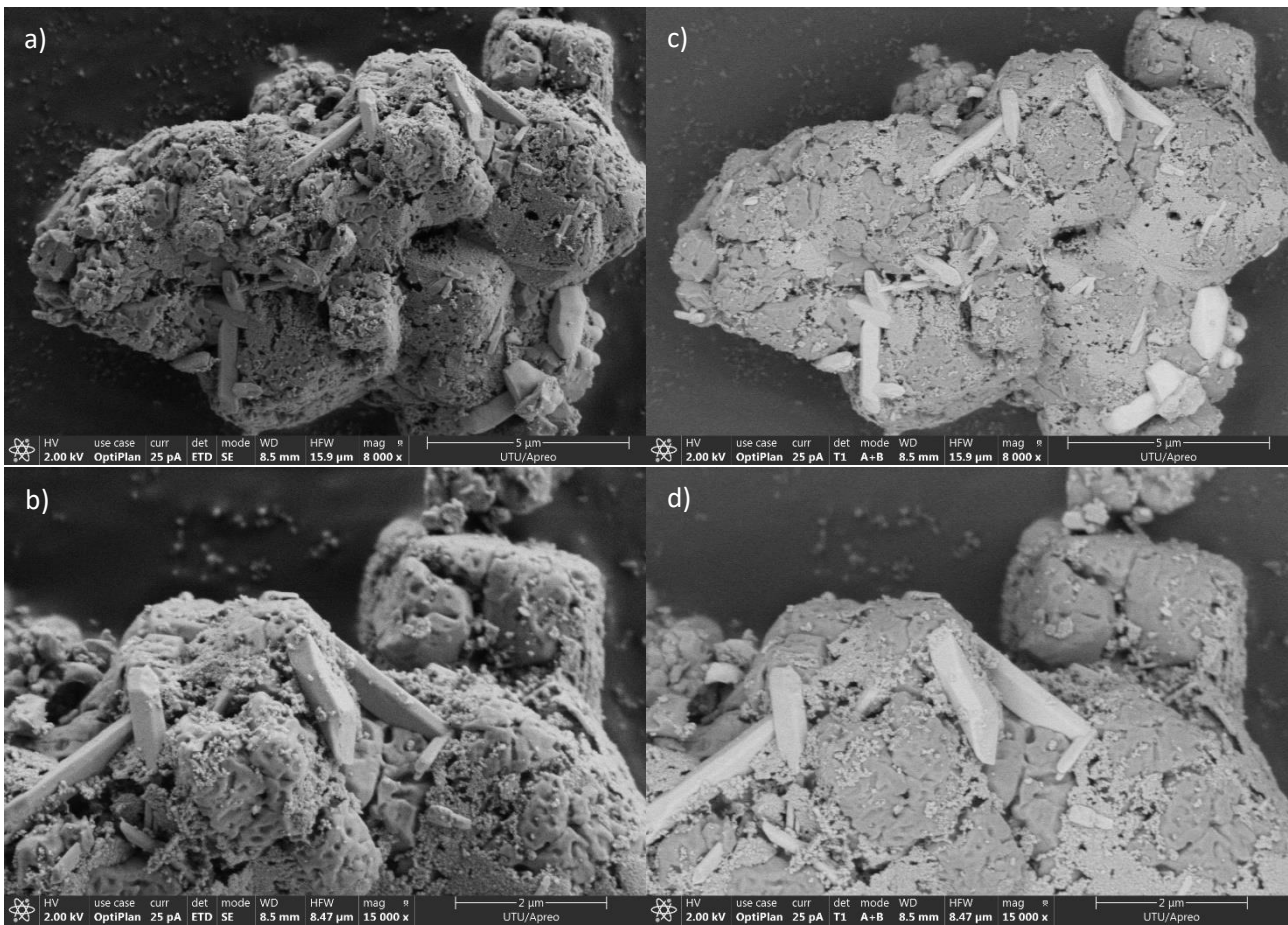


Kuva 10. Rikkisarjojen XRD-kuviot, kun NaCl:sta on korvattu (a) 40 %, (b) 50 % ja (c) 60 % ZnCl₂:lla. Mustalla asteriskilla on merkitty hackmaniitifaasin ja punaisella asteriskilla NaCl-faasin pääheijastukset.

Kuvassa 11 näkyy SEM-kuvia näytteestä, jossa on 40 % NaCl:sta korvattu ZnCl₂:lla, ja jossa on anionien kokonaismäärästä 5 % rikkiä. Kohdissa 11 a ja b SEM-kuvat on otettu käyttäen ETD-detektorina, jonka avulla on mahdollista havaita kiteen topografiaa. Näistä kuvista nähdään, että kuvassa olevassa kiteessä on havaittavissa hieman kuution mallia muistuttavia alueita. Nämä kiteet todennäköisesti ovat hackmaniittia. Kiteet näyttävät olevan kuitenkin täynnä koloja ja kuoppia, mikä puolestaan ei ole kovin tyypillistä hackmaniittikiteille. Tämän lisäksi kiteessä on kiinni pitkän mallisia, mahdollisesti heksagonisen muotoisia kiteitä. Kiteen pinnalla on myös hyvin pieniä, nanokokoisia kiteitä, joiden muotoa ei kokonsa puolesta voida havaita.

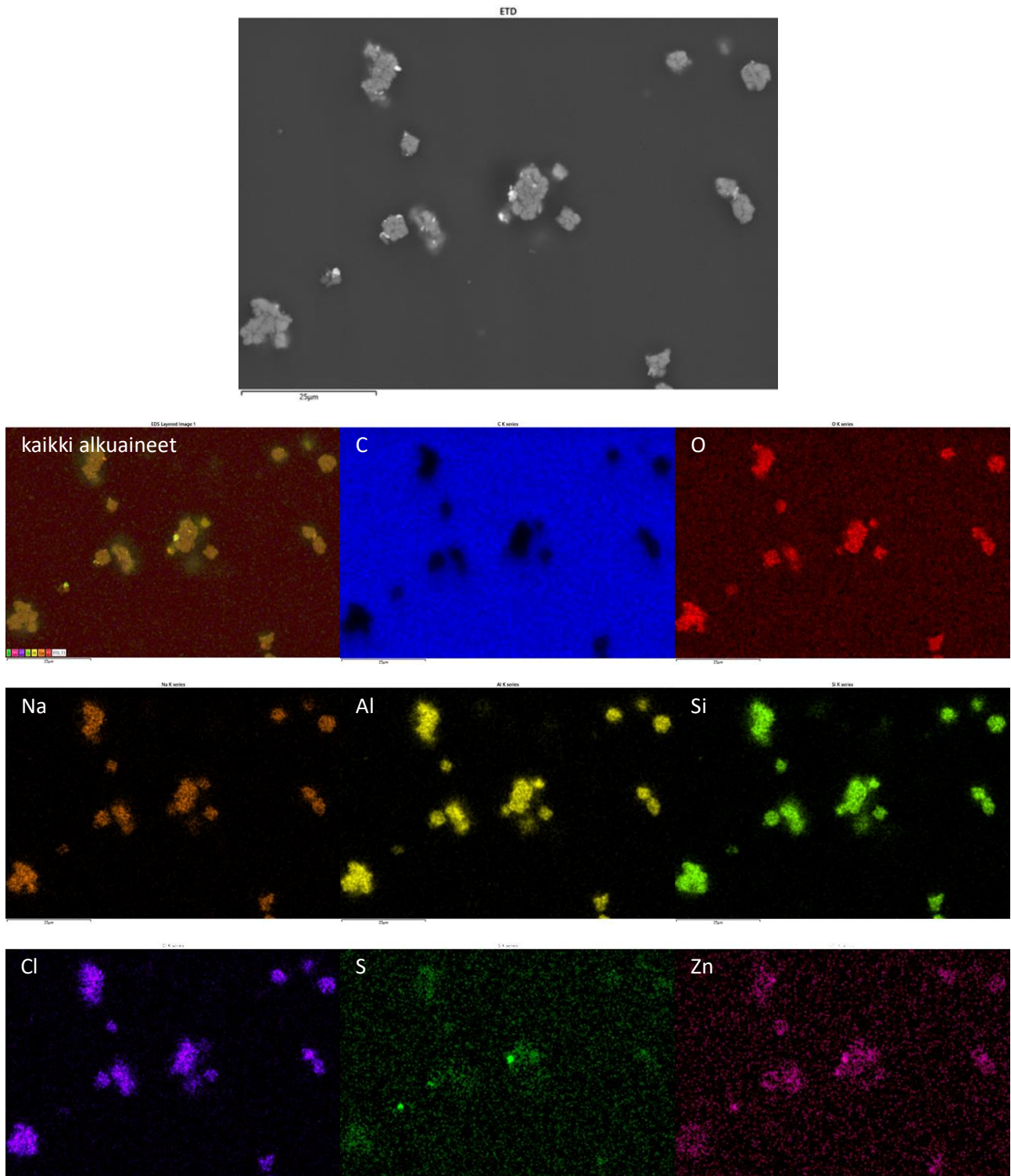
Kohdissa 11 c ja d on detektorina käytetty T1:a, joka havaitsee topografian sijasta koostumukselliset kontrastit, eli mikäli jokin kide on koostumukseltaan erilainen, sen kontrasti eroaa muista kyseisissä kuvissa. Näistä kuvista nähdään, että sekä pitkän malliset kiteet että nanokokoiset kiteet näkyvät

selvästi vaaleampana isoa kidettä vasten. Tämä kertoo sen, että jos ison kiteen oletetaan olevan hackmaniittia, nämä pinnalla olevat muut kiteet poikkeavat koostumukseltaan kyseisestä kiteestä.



Kuva 11. SEM-kuvia näytteestä, jossa on 40 % $ZnCl_2$:a ja 5 % S:a anionien kokonaismäärästä.

Kuvassa 12 on esitetty alkuainekartat samasta materiaalista, joka on valmistettu läpileikkumetodilla. Suuret kiteet koostuvat karttojen mukaan pääasiassa hapesta, natriumista, piistä, alumiinista ja kloorista. Tämä todistaa sen, että isot kiteet ovat sodaliittimateriaalia. Kiteissä näkyy himmeästi myös rikkiä ja sinkkiä. Koska kiteet on valmistettu läpileikkumetodilla, on mahdollista, että nämä kuvat on otettu kiteen keskeltä. Koska näytettä valmisteltaessa ei voida etukäteen tietää, mistä kohtaa kidettä leikkaus tapahtuu, ei voida olla täysin varmoja siitä, ovatko kuvat kiteen pinnalta vai sisältä. Joka tapauksessa se, että kiteistä löytyy sinkkiä ja rikkiä, on hyvä tulos. Muutamassa kiteessä näkyy myös kirkas kohta sinkin ja rikin alkuainekartoissa. Nämä kohdat todennäköisesti ovat ZnS :a, jota myös diffraktiokuvioiden perusteella voi pieniä määriä materiaalissa olla.



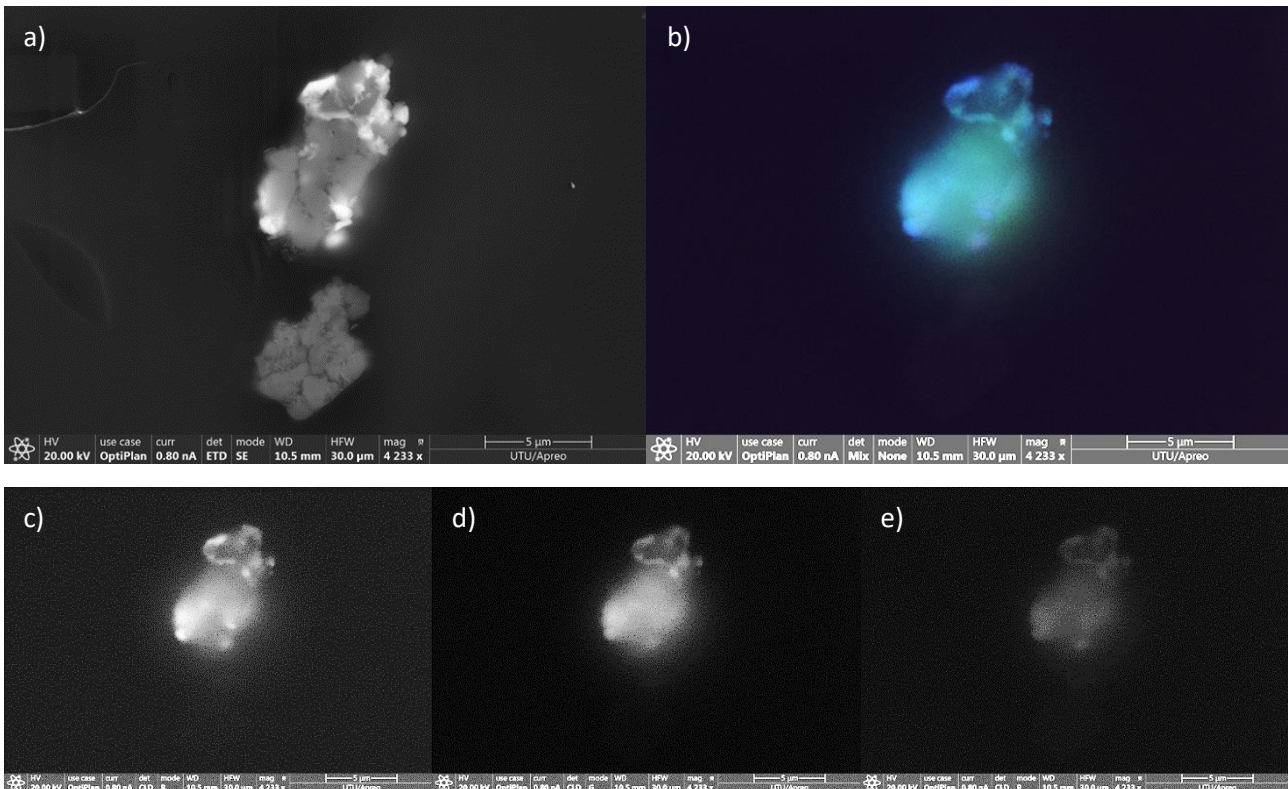
Kuva 12. SEM-EDX:lla mitatut alkuainekartat näytteestä, jossa on 40 % $ZnCl_2$:a ja 5 % S:a anionien kokonaismäärästä. Alarivin kuvien kirkkautta ja kontrastia on säädetty, jotta tulokset erottuvat paremmin.

Kuvassa 13 on esitettyä saman näytteen katodoluminesenssi käyttäen eri detektoreja. Kohdassa 13 a on käytetty ETD-detektoria, ja muissa kohdissa puolestaan on käytetty Apreo-diiodiin pohjautuvaa CL-detektoria, jolla saadaan kuvannettua joko kaikki näytteestä emittoituva katodoluminesenssi (kuva 13 b), tai eriteltyä eri kanavien avulla tietyt aallonpituusalueet, joita kuvattavasta kohteesta

emittoituu. Nämä aallonpituusalueet ovat sininen (kuva 13 c), vihreä (kuva 13 d) ja punainen (kuva 13 e).

Kohdasta 13 b nähdään kuvassa olevasta kiteestä emittoituvan sinertävää ja vihertävää emissiota. Kiteestä kuitenkin erottuu selkeitä alueita, joissa emissio on sinistä, ja vihertävä emissio näyttäisi tulevan enemmän koko kiteen alueelta. Sama voidaan havaita kuvista 13 c ja d. Sinisen kanavan kuvassa näkyy vaalealla alueet, joista emittoituu sinistä luminesenssia, ja kaikista vaaleimmista alueista tulee intensiivisin sininen emissio. Vihreän kanavan kuvassa (13 d) puolestaan vaalea alue on enemmänkin yksi laaja alue keskellä kiteä. Vihreän kanavan kuvasta on kuitenkin havaittavissa samat alueet kuin sinisenkin kanavan kuvassa. Yksi syy tälle voi olla se, että kyseisten kanavien emission havaitsemisen raja on 500 nm:ssä, ja näytteen emissio on melko intensiivinen kyseisellä alueella, ainakin fotoluminesenssissa. Näin ollen molemmat kanavat havaitsevat pieneltä alueelta saman emission. Toinen mahdollinen syy voi olla se, että kaikkialla kiteestä tulee sekä sinistä että vihreää emissiota, mutta niiden väliset intensiteetit vaihtelevat.

Kide näkyy myös punaisen kanavan kuvassa, tosin heikommin kuin muissa. Näytteellä on kyllä fotoluminesenssissa emissiota n. 600–650 nm:n alueella n. 330 nm:n virityksellä. Katodoluminesenssissa elektronisuihku on niin voimakasta, että se voi virittää myös joitakin sellaisia viritystiloja, joita UV-säteily ei pysty virittämään.



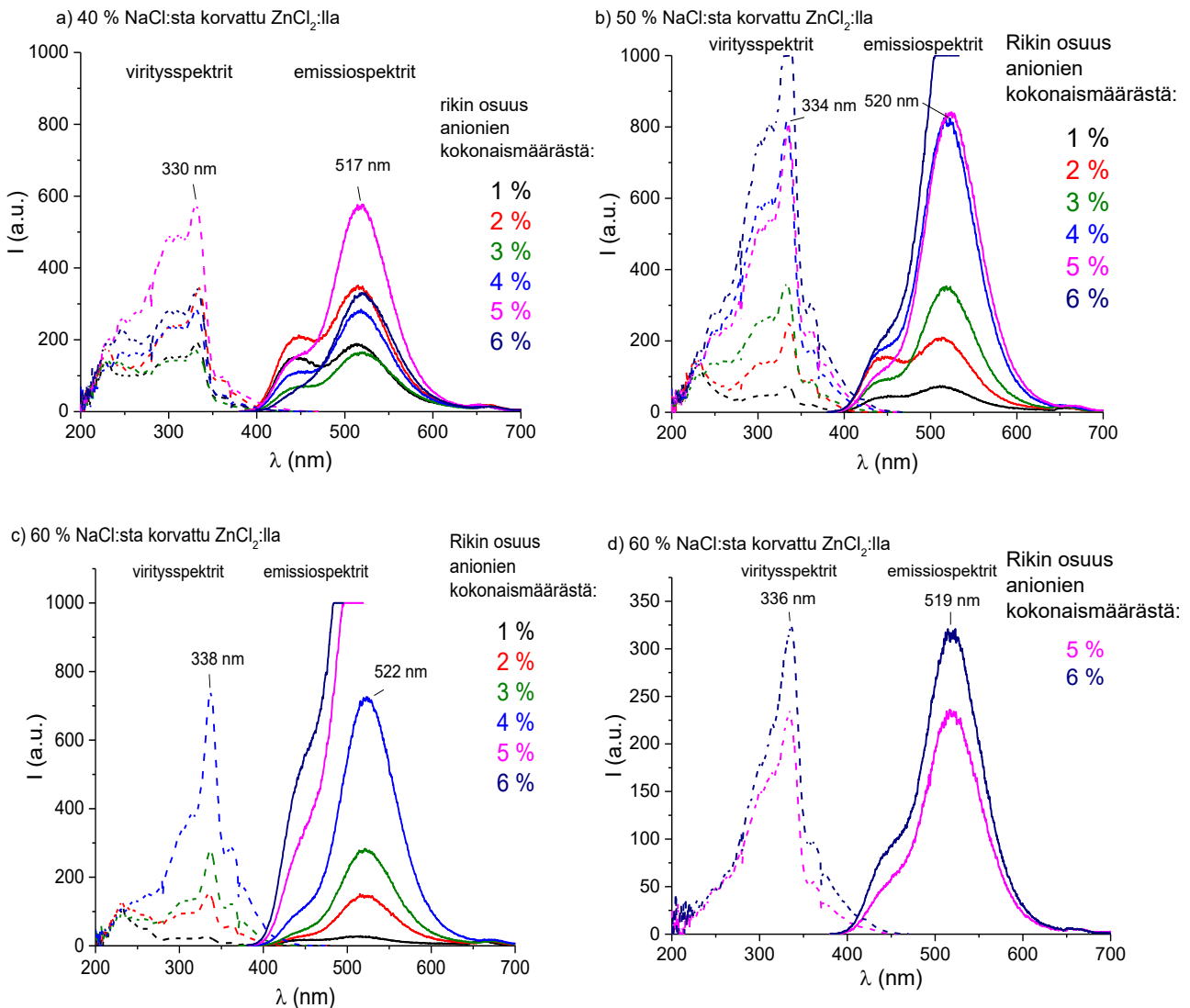
Kuva 13. (a) SEM-kuva, (b) yhdistelmäkuva katodoluminesenssista sekä (c) sinisen, (d) vihreän ja (e) punaisen kanavan katodoluminesenssikuvat näytteestä, jossa on 40 % Zn ja 5 % S. Kuvien b – e kirkkautta ja kontrastia on muutettu, jotta tulokset erottuvat paremmin.

Kuvassa 14 on rikkisarjojen luminesenssispektrit. Kuvaajista nähdään, että sinkin määrän kasvattaminen ja toisaalta rikin määrän kasvattaminen parantaa erityisesti n. 520 nm:n emission ja sen viritysalueen intensiteettiä.

Sarjassa, josta NaCl:sta on korvattu 40 % $ZnCl_2$:lla (15 a), emissioiden intensiteetit eivät noudata mitään selvää trendiä. Intensiivisin emissio n. 520 nm:n alueella on näytteellä, jossa rikin osuus anionien kokonaismäärästä on 5 %. Kun kuvissa 14 b ja c rikin määrä on 5 tai 6 %, n. 445 ja 520 nm:n emissioiden intensiteettiero on kasvanut siten, että sinisen alueen emissiota on vaikeampi erottaa omana emissiohuippuna kuin muilla näytteillä. Kun NaCl:sta on korvattu 50 % (kuva 14 b), n. 520 nm:n emission intensiteetti kasvaa rikin määrän kasvaessa. Sama havaitaan myös sarjassa, jossa NaCl:sta on korvattu 60 % $ZnCl_2$:lla (kuvat 14 b-d).

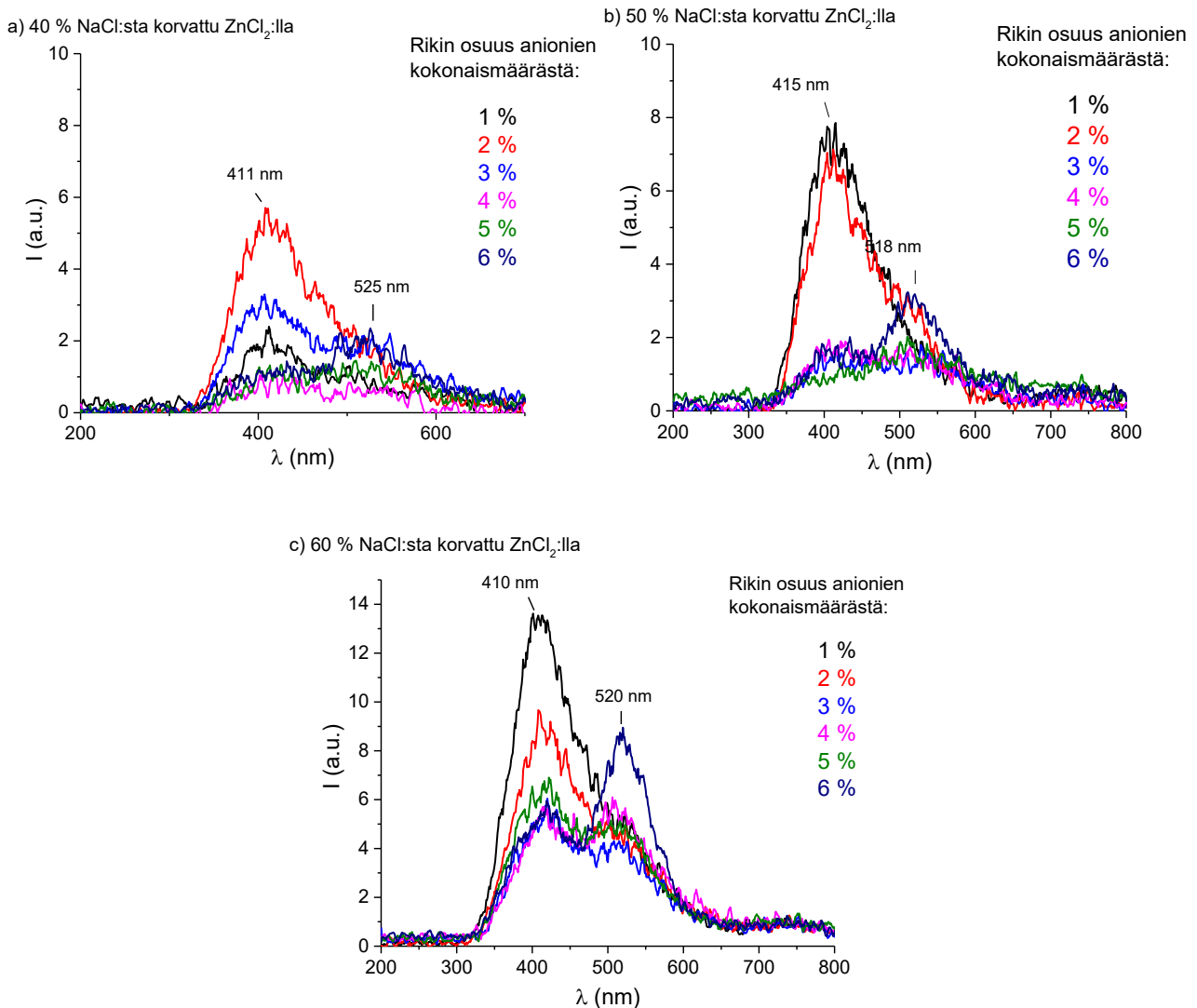
Sinkin määrän lisääminen näyttäisi suuremmilla rikin pitoisuuksilla parantavan emissiota, ja toisaalta heikentävän emissiota rikin alhaisemmilla pitoisuuksilla. Kun näytteissä on n. 1–2 % rikkiä anionien kokonaismäärästä, emission intensiteetti laskee sarjojen välillä. Kun näytteissä on 5–6 % rikkiä, emission intensiteetti kasvaa sinkin määrän kasvaessa. Lisäksi sekä sinkin että rikin määrän kasvattaminen muuttaa emissiospektrin muotoa siten, että n. 450 nm:n emission intensiteetti on

selkeästi heikompi kuin n. 520 nm:n emissio, ja eikä se enää näy yhtä selkeästi omana emissiohuippunaan, kuten näytteissä, joissa on vähemmän sinkkiä tai rikkiä.



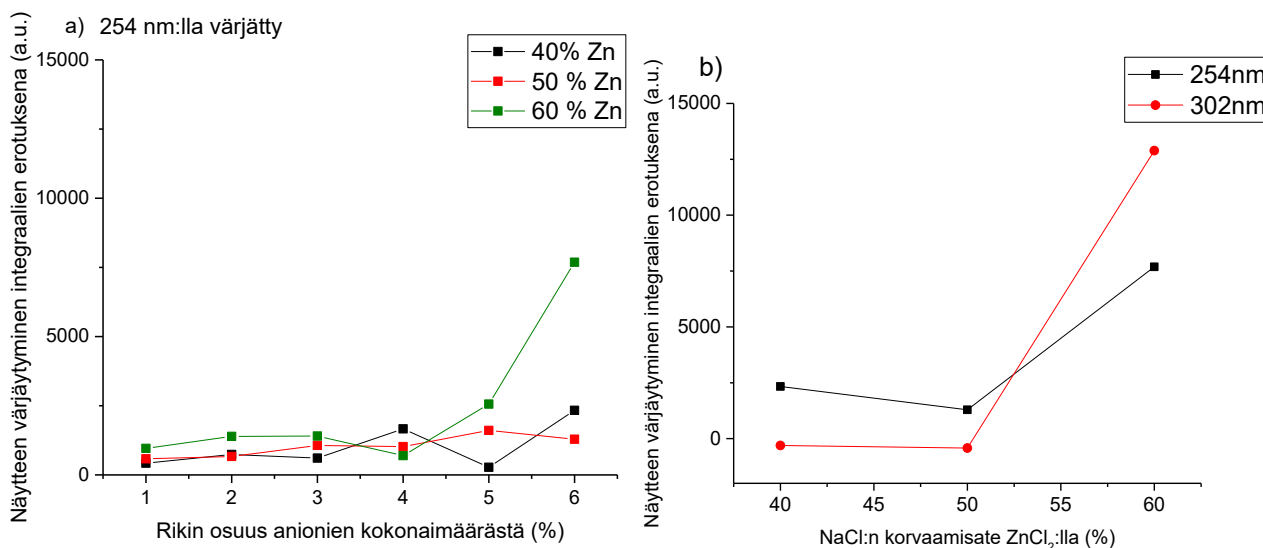
Kuva 14. Rikkisarjojen viritys- ja emissiospektrit, kun NaCl:sta on korvattu (a) 40 %, (b) 50 % ja (c–d) 60 % $ZnCl_2$:lla. 60 % Zn-sarjan emissioiden intensiteetit kasvoivat 5 % ja 6 % S-näytteillä niin, että ne piti mitata uudelleen pienemmällä emissioraolla (d).

Kuten kuvien 15 a–c spektreistä voidaan nähdä, kyseisillä näytteillä on jälkiloistetta. Näytteitä on viritetty 254 nm:n UV-lampulla 5 min ajan, jonka jälkeen on odotettu 1 min ja sen jälkeen on mitattu emissiospektri kohdassa 2.6.4. esitettyjä parametreja käyttäen. Erityisesti alhaisemmillä rikkipitoisuuksilla on emissiohuippu n. 410–415 nm:n alueella. Samalla alueella on erottuva emissio suuremmillakin rikkipitoisuuksilla myös sarjassa, jossa NaCl:sta on korvattu 60 % $ZnCl_2$:lla. Tämän lisäksi osalla näytteistä on myös toinen emissiohuippu n. 518–525 nm:n alueella. Tämä vihreällä alueella oleva jälkiloiste puolestaan vaikuttaisi olevan intensiivisempi näytteillä, joissa NaCl:sta on korvattu 60 % $ZnCl_2$:lla, erityisesti rikin osuuden ollessa 6 % anionien kokonaismäärästä.



Kuva 15. Rikkisarjojen jälkiloistespektrit 254 nm:lla viritettynä, kun NaCl:sta on korvattu (a) 40 %, (b) 50 % ja (c) 60 % ZnCl₂:lla.

Valmistettujen rikkisarjojen värjäämättömien ja värjättyjen näytteiden reflektanssispektrien integraalien erotukset on esitetty kuvassa 16. Kuvasta 16 a nähdään, ettei 254 nm:lla värjättyjen näytteiden reflektanssi muutu juuri ollenkaan värjäämättömän näytteen reflektanssista, eli näytteen väri ei muutu. Vain näytteellä, jossa NaCl:sta on korvattu 60 % ZnCl₂:lla ja rikin osuus on 6 %, värjäämättömän ja värjätyn näytteen reflektanssispektrien välinen pinta-ala on kasvanut 254 nm:lla värjätessä. Kuvasta 16 b puolestaan nähdään, että myöskään 302 nm ei värjää näytteitä, joissa on sama 6 % rikkiä, mutta NaCl:sta on korvattu 40 % ja 50 %, eli sinkkiä on pienempi määrä. Näyte, joka värjäytyi jonkin verran 254 nm:lla, värjäytyy vielä paremmin 302 nm:lla. Koska näyte, jossa on 60 % NaCl:sta korvattu ZnCl₂:lla, ja jonka rikin osuus anionien kokonaismäärästä on 6 %, omaa parhaimmat reflektanssiominaisuudet ja luminesenssiominaisuudet, laajennetaan kyseistä sarjaa valmistamalla näytteitä vielä suuremmilla rikin osuuksilla.

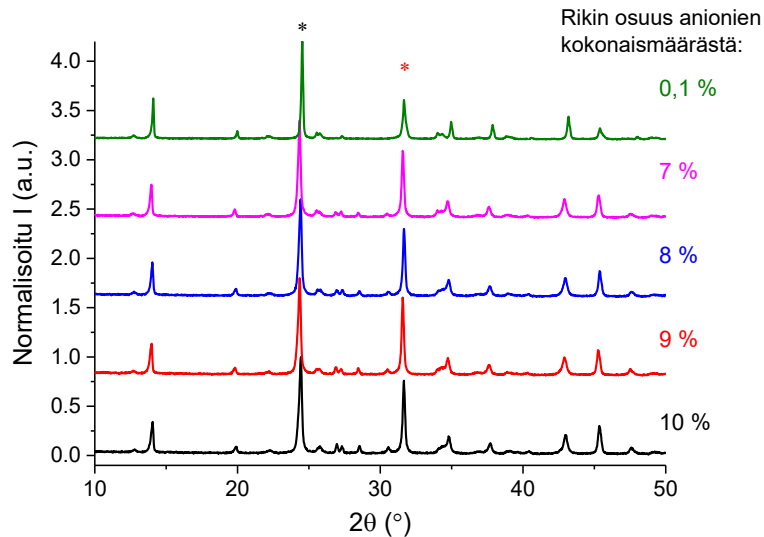


Kuva 16. (a) Rikkisarjojen värinmuutos 254 nm:lla värjättyinä sekä (b) kaikista sarjoista 6 % S -pitoisten näytteiden värinmuutos sekä 254 nm:lla että 302 nm:lla värjättyinä. Molemmat kuvaajat on esitetty värjätyn ja värjäämättömän näytteen integraalien erotuksena.

3.4.2. Rikin määrän muuttaminen: laajennettu sarja 60 %:n ZnCl₂:n määrällä

Laajennetussa sarjassa on valmistettu näytteet seuraavilla rikin osuuksilla: 0,1; 7, 8, 9 ja 10. NaCl:sta on korvattu 60 % ZnCl₂:lla. Nämä uudet näytteet yhdistettynä aiemmin valmistettuun sarjaan 60 % NaCl:n korvaamisasteella, muodostavat uuden, laajennetun rikkisarjan. Liitteen 7 taulukossa 3 on esitetty kaikkien näytteiden XRF-tulokset. Rikin määrä kasvaa odotetusti sarjan edetessä. Muiden alkuaineiden osuuksissa ei ole merkittävää muutosta näytteiden välillä.

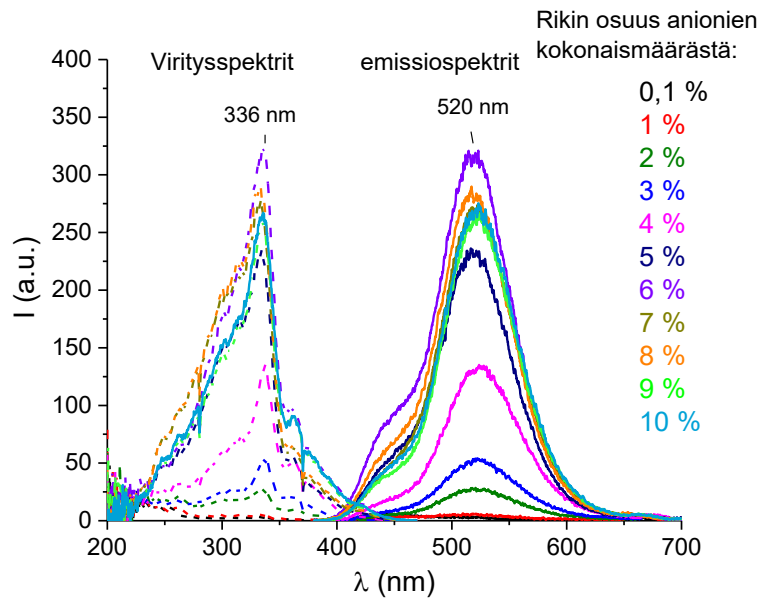
Kuvassa 17 on tässä kohdassa valmistettujen näytteiden XRD-kuviot. Aiemmin valmistettujen näytteiden XRD-kuviot löytyvät kohdasta 3.4.1. XRD-kuvioista näkee, että rikin määrän kasvaessa NaCl-faasin pääheijastuksen intensiteetti kasvaa suhteessa hackmaniittifaasin pääheijastuksen intensiteettiin. Tämä nähdään myös liitteen 5 taulukossa 3 olevista mahdollisten faasien prosentuaalisista osuuksista. Diffraktiokuvioista nähdään myös, että heijastukset muista faaseista kuin hackmaniitista tai NaCl:sta ovat myös intensiteetiltään suurempia, kun lähtöaineseoksessa on enemmän Na₂SO₄:a. Esimerkiksi näytteellä, jossa on 10 % rikkiä, on 25–30°:n alueella intensiteetiltään suurimmat heijastukset, jotka todennäköisesti johtuvat näytteessä olevasta ZnS:sta.



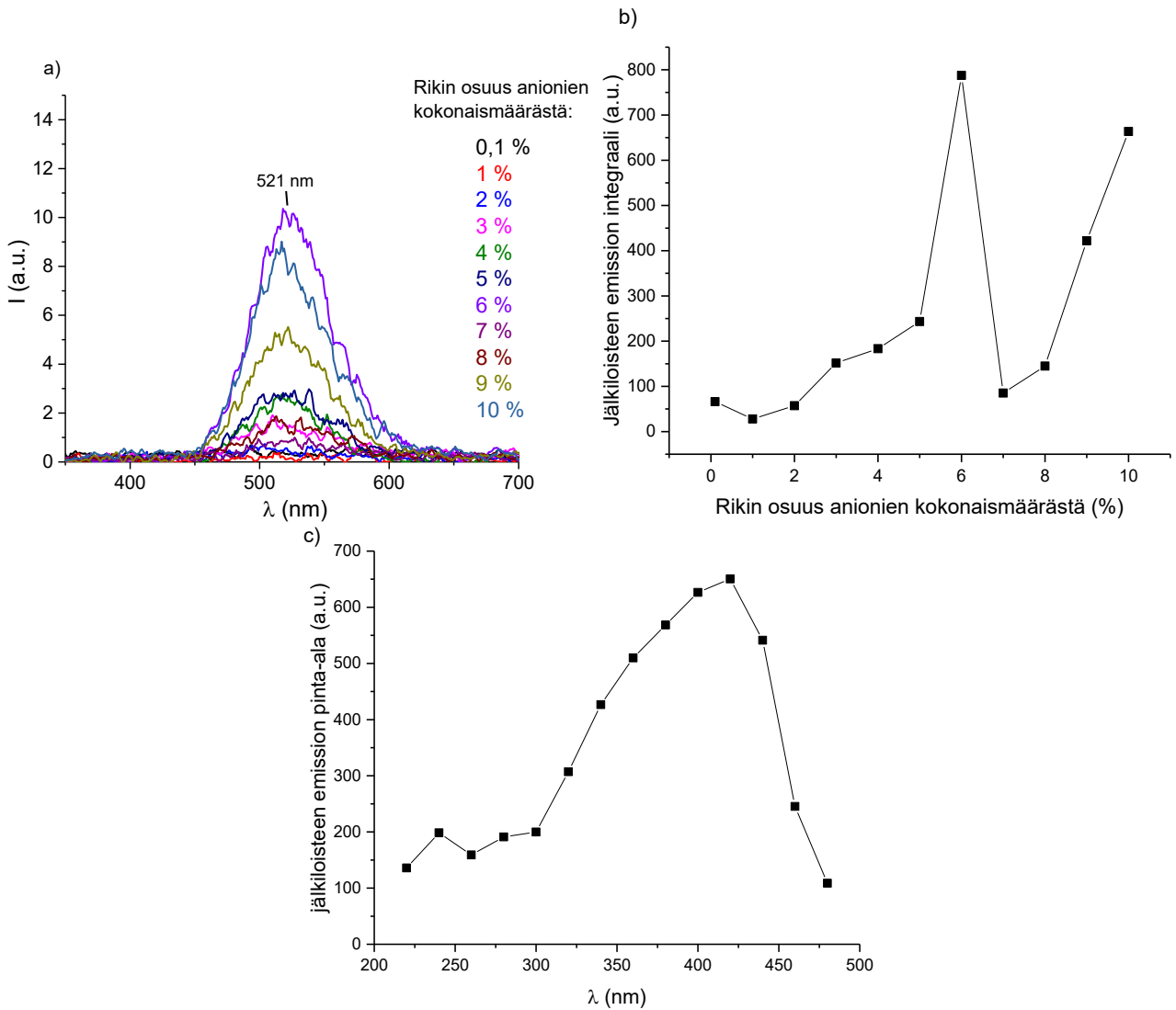
Kuva 17. Laajennetun 60 % Zn -sarjan XRD-kuviot näytteistä, joissa on seuraavat rikin osuudet: 0,1; 7, 8, 9 ja 10 %. Näytteiden, joiden rikin osuus anionien kokonaismäärästä on 1–6 %, XRD-kuviot löytyvät kuvasta 10 c.

Kuvassa 18 on yhdistetty uusien ja aiemmin valmistettujen näytteiden, joissa NaCl:sta on korvattu 60 %, viritys- ja emissiospektrit. Kuvaajasta nähdään, että vaikka rikin määrää on kasvatettu 10 %:iin asti, on intensiivisin emissio silti näytteellä, jossa rikkiä on 6 % anionien kokonaismäärästä. Tässä sarjassa n. 450 nm:n emissio ei enää erotu omaksi huipuksi, vaan siitä on tullut enemmänkin olka n. 520 nm:n emissiolle. Kuvassa 19 a on näytteiden jälkiloistespektrit 400 nm:n virityksellä ja näiden emissiohuippujen integraalit on laskettu kohtaan 19 b. Molemmista kohdista 19 a ja b nähdään, että näytteellä, jossa rikkiä on 6 %, on paras jälkiloiste 400 nm:lla viritettynä. Näytteillä, joilla rikkiä on 7 % ja 8 %, jälkiloistetta ei juurikaan ole, mutta jälkiloisteen intensiteetti on jälleen suurempi näytteillä, joissa rikkiä on 9 % ja 10 %.

Näytteelle, jolla on paras jälkiloiste, mitattiin jälkiloisteen viritysspektri (kuva 19 c). Tämä näyte oli se, jossa rikkiä on 6 % anionien kokonaismäärästä. Jälkiloisteen viritysspektrin mukaan viritysmaksimi on n. 420 nm. Jälkiloisteen virityshuippu on siis näkyvän valon alueella.

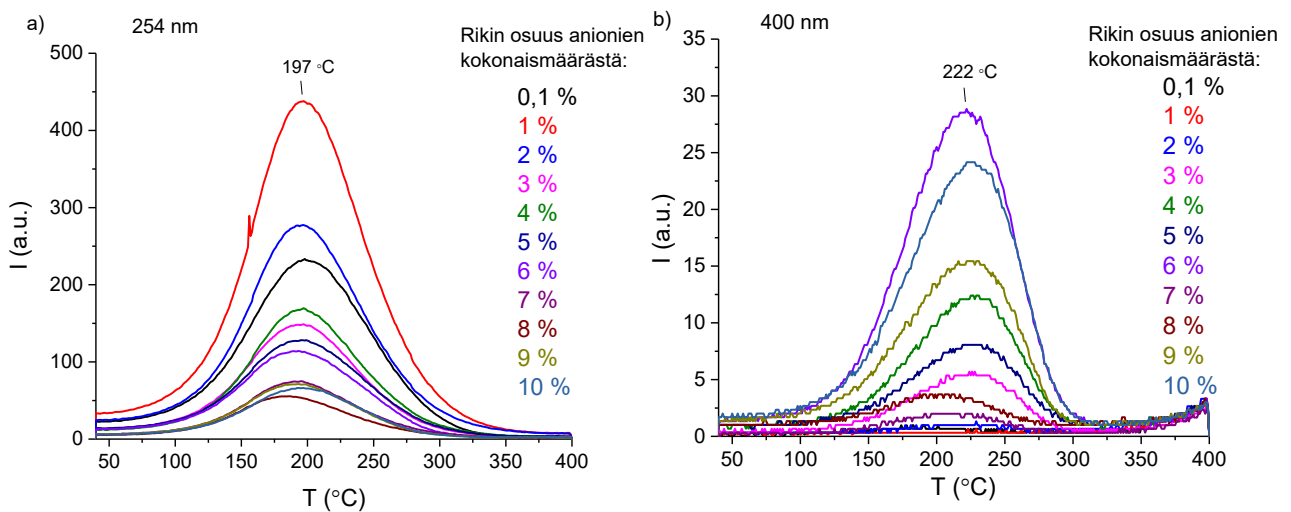


Kuva 18. Laajennetun 60 % Zn -rikkisarjan viritys- ja emissiomaksimien spektrit.

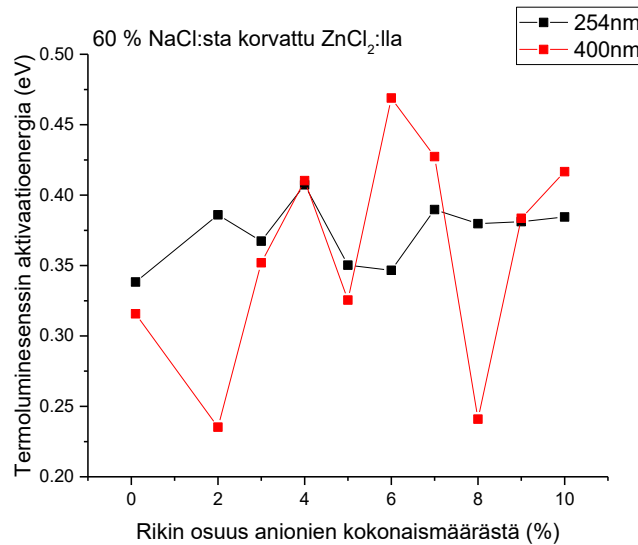


Kuva 19. (a) laajennetun 60 % Zn -rikkisarjan jälkiloistespektrit 400 nm:lla viritettyinä sekä (b) niiden integraalit. (c) on 6 % S -näytteellä mitattu jälkiloisten viritysspektri.

Seuraavaksi käsitellään laajennetun rikkisarjan termoluminesenssimittausten tulokset. Kuvassa 20 on näytteiden termoluminesenssikuvaukset 254 nm:lla ja 400 nm:lla viritettynä. 254 nm:lla viritettynä näytteiden termoluminesenssi on intensiteetiltään selvästi voimakkaampaa kuin 400 nm:lla viritettynä. 400 nm:lla viritetyn termoluminesenssin huippu on n. 222 °C, kun taas 254 nm:lla viritettyjen näytteiden hohtokäyrien huippu on n. 197 °C:n kohdalla. 400 nm:lla viritettyjen termoluminesenssikuvaukset huiput ovat epäsymmetrisen mallisia. Liitteen 8 taulukossa 1 on lueteltuna näytteiden termoluminesenssin aktivaatioenergiat 254 nm:lla ja 400 nm:lla viritettynä, ja kuvassa 21 on nämä samat aktivaatioenergia-arvot esitetty rikin määrän muutoksena. Aktivaatioenergioissa ei näiden tulosten mukaan ole selkeää trendiä rikin määrän kasvaessa. Erityisesti 400 nm viritteisen termoluminesenssin aktivaatioenergioita laskiessa on hyvä huomioida se, että koska termoluminesenssin intensiteetti on heikkoa, on signaalikohina -suhde pieni ja se tekee aktivaatioenergioiden tuloksista epäluotettavat. 1 %:n näytteestä ei aktivaatioenergiaa saatu laskettua.

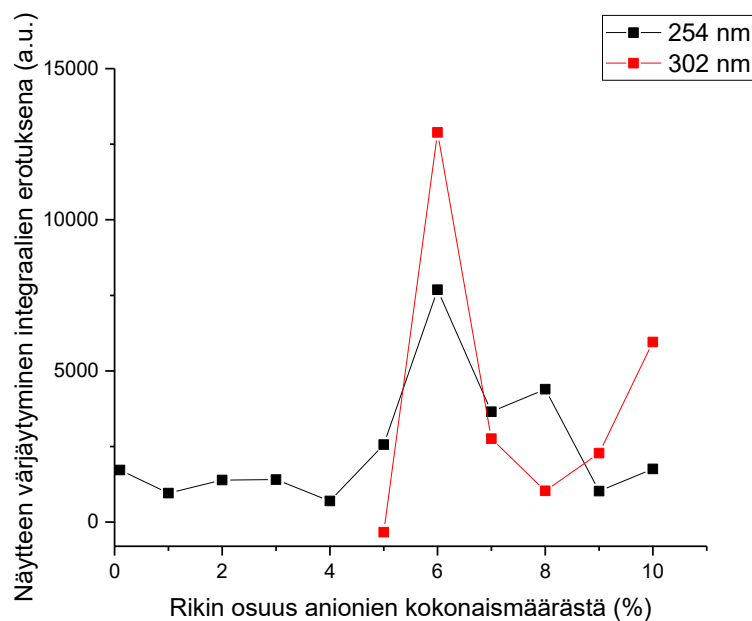


Kuva 20. Laajennetun 60 % Zn -rikkisarjan termoluminesenssikuvaukset (a) 254 nm:lla ja (b) 400 nm:lla viritettynä.



Kuva 21. Laajennetun 60 % Zn -rikkisarjan termoluminesenssikuvaajista lasketut aktivaatioenergiat rikin osuuden kasvaessa anionien kokonaismäärästä.

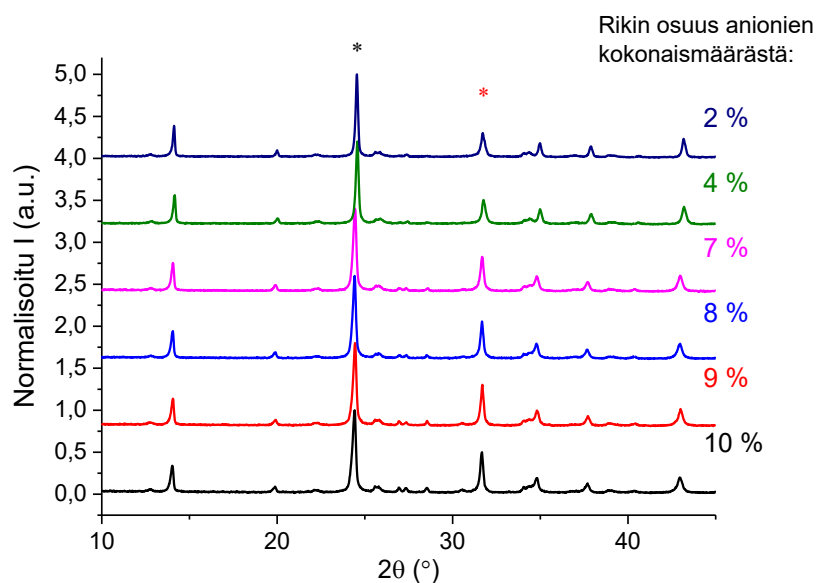
Laajennetun rikkisarjan, jossa NaCl:sta on korvattu 60 % ZnCl₂:lla, reflektanssitulokset on esitetty värjäämättömän ja värjätyn näytteen reflektanssispektrien integraalien erotuksena (kuva 22). Sarjan kaikista näytteistä on mitattu värjätyn näytteen reflektanssi 254 nm:lla värjättyinä, mutta vain osasta on mitattu 302 nm:lla värjätty reflektanssi. 254 nm:lla värjättyistä näytteistä näkee, että näytteet, joissa on 5–8 % rikkiä anionien kokonaismäärästä, on jonkin verran värinmuutosta. Sekä 254 nm:lla värjättyistä näytteistä, että niistä näytteistä, jotka on värjätty 302 nm:lla, näyte, jossa on 6 % rikkiä anionien kokonaismäärästä, värjäytyy parhaiten. Kyseinen näyte värjäytyy paremmin 302 nm:lla kuin 254 nm:lla.



Kuva 22. Laajennetun 60 % Zn -rikkisarjan tenebresenssin värinmuutos 254 nm:lla värjättyinä kaikilla näytteillä sekä 302 nm:lla värjättyinä näytteillä, joissa on yli 5 % S. Värinmuutos on kuvattu reflektanssispektrien integraalien erotuksena rikin osuuden kasvaessa.

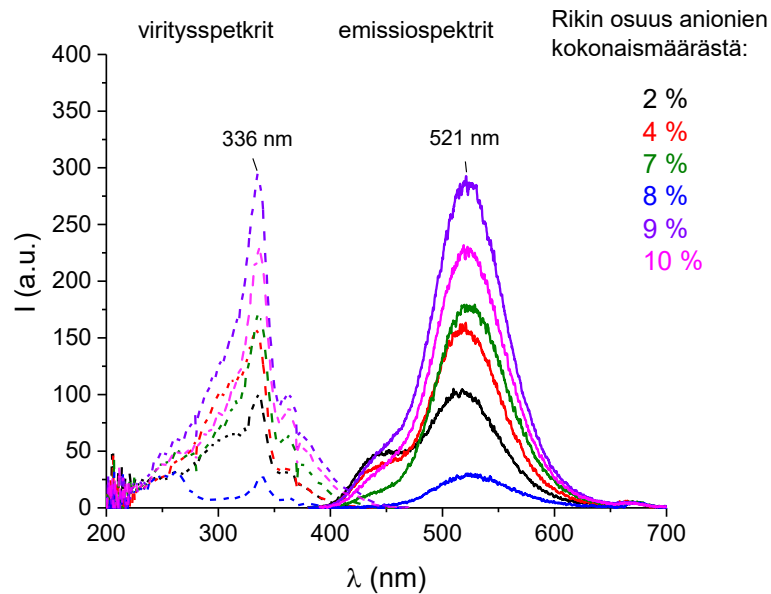
3.4.3. Rikin määrän muuttaminen: 70 %:a $ZnCl_2$:a

Viimeinen rikkisarja valmistettiin siten, että NaCl:sta korvattiin 70 % $ZnCl_2$:lla ja rikin osuudet anionien kokonaismäärästä olivat seuraavat: 2, 4, 7, 8, 9 ja 10 %. Liitteen 7 taulukossa 4 on kyseisten näytteiden XRF-mittausten tulokset ja kuvassa 23 puolestaan on näytteiden PXRD-kuviot. XRF-tuloksista nähdään, että rikin määrä kasvaa, kuten pitääkin. Diffraktiokuvioista havaitaan sama trendi kuin muissakin rikkisarjoissa, eli kaikista näytteistä on havaittavissa hackmaniitti-/sodaliittifaasi sekä NaCl-faasi, ja muiden mahdollisten faasien heijastusten intensiteetit kasvavat rikin määrän kasvaessa suhteessa hackmaniitti-/sodaliittifaasiin. Liitteen 5 taulukosta nähdään, että sodaliittifaasin osuus vaihtelee jonkin verran, samoin NaCl- ja Zn_2SiO_4 -faasien osuudet.

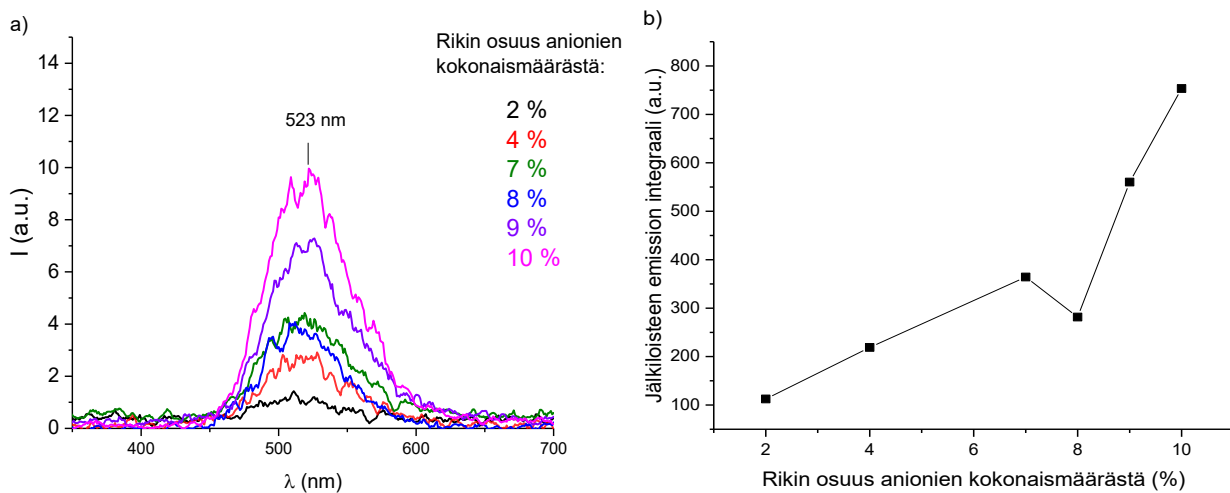


Kuva 23. 70 % Zn -rikkisarjan XRD-kuviot. Mustalla asteriskilla on merkitty hackmaniittifaasin ja punaisella NaCl-faasin pääheijastus.

Viimeisen rikkisarjan luminesenssispektrit on esitetty kuvassa 24. Kuvissa 25 a ja b puolestaan on näytetty kyseisen sarjan jälkiloistespektrit 400 nm:lla viritettynä sekä jälkiloiste-emissioiden integraalit. Sekä luminesenssi- että jälkiloistespektrien tuloksista nähdään, että näytteet, joissa on eniten rikkiä (9 ja 10 %) omaavat sekä intensiivisimmän emission n. 520 nm:n alueella, että jälkiloisteen samalla aallonpituusalueella. 9 %:n näytteellä on intensiivisin emissio, mutta 10 %:n näytteellä puolestaan on intensiivisin 400 nm -viritteinen jälkiloiste 1 min odotuksen jälkeen. Jälkiloisteen emissio vaikuttaisi paranevan rikin määrän kasvaessa, lukuun ottamatta 8 %:n näytettä, jolla on heikompi jälkiloiste, kuin 7 %:n näytteellä.



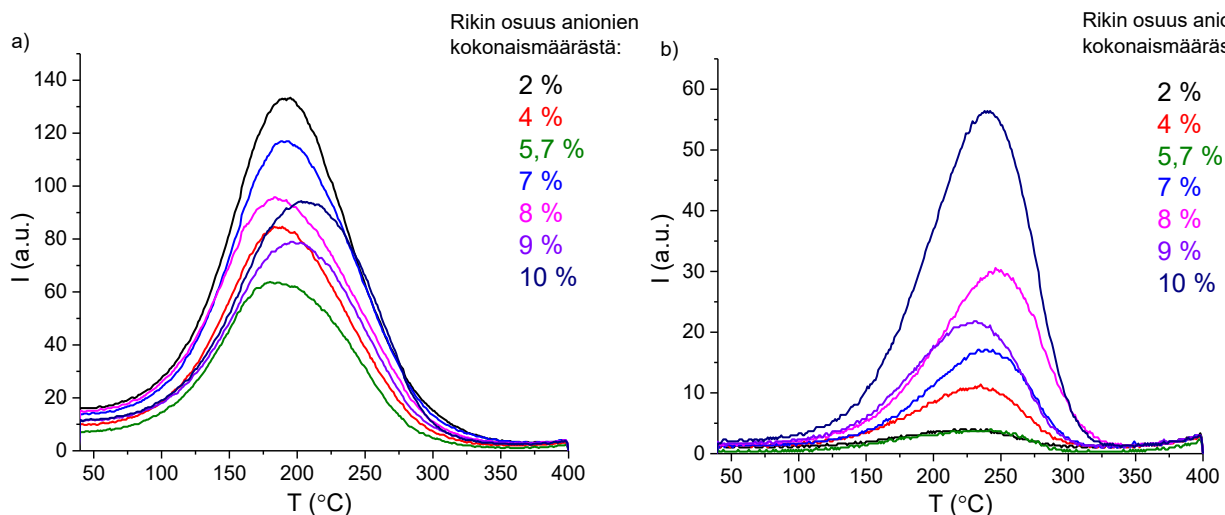
Kuva 24. 70 % Zn -rikkisarjan viritys- ja emissiomaksimien luminesenssispektit.



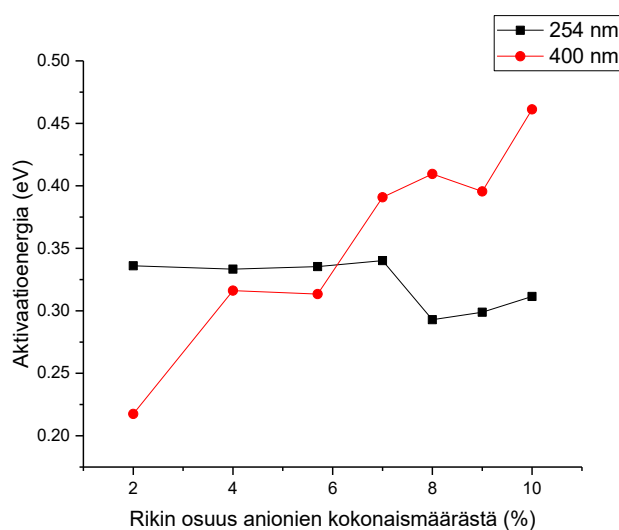
Kuva 25. 70 % Zn -rikkisarjan jälkiloisteen (a) emissiospektit 400 nm:lla viritettynä sekä (b) niiden integraalit rikin määrän kasvaessa.

Viimeisen rikkisarjan termoluminesenssimittausten tulokset on esitetty kuvassa 26. Näistä tuloksista lasketut aktivaatioenergiat löytyvät liitteen 8 taulukosta 2 ja nämä tulokset on myös esitetty kuvaajassa 27. Termoluminesenssimittauksessa on yhdeksi mittauspisteeksi otettu mukaan kohdan 3.3. ZnCl₂-sarjan näyte, jossa NaCl:sta on korvattu 70 % ZnCl₂:lla. Kyseisessä näytteessä on laskettu rikin määrän olevan n. 5,7 % anionien kokonaismäärästä. 254 nm:llä viritetyn termoluminesenssin intensiteeteissä ei ole selkeää trendiä rikin määrän kasvaessa. 400 nm -viritteisessä termoluminesenssissa intensiteetti kasvaa muuten rikin määrän kasvaessa, mutta 9 % rikkiä sisältävän näytteen intensiteetti on heikompi kuin 8 % rikkiä sisältävän näytteen. 254 nm:lla viritetyillä näytteillä aktivaatioenergiat pysyvät tasaisena 7 % rikkiä sisältävään näytteeseen asti, jonka jälkeen

näytteillä, joilla on 8–10 % rikkiä, aktivaatioenergia pienenee n. 0,04 eV:n verran. 400 nm:lla viritetyillä näytteillä aktivaatioenergia näyttäisi kasvavan, kun rikin määrä kasvaa. Kyseisten aktivaatioenergioiden kanssa on hyvä pitää mielessä heikon signaalikohina -suhteen vaikutus tulosten luotettavuuteen, erityisesti 2 %:n ja 5,7 %:n rikkinäytteillä.

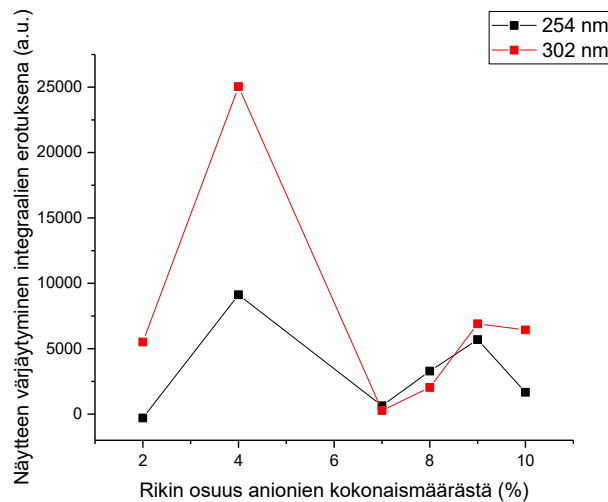


Kuva 26. 70 % Zn -rikkisarjan termoluminesenssikuvaukset (a) 254 nm:lla ja (b) 400 nm:lla viritettynä.



Kuva 27. 70 % Zn -rikkisarjan termoluminesenssikuvauksista lasketut aktivaatioenergiat rikin määrän kasvaessa.

Kuvassa 28 on viimeisen rikkisarjan värinmuutosta kuvattu värjäämättömän ja värjätyn näytteen reflektanssispektrien integraalien erotuksena sekä 254 nm:lla että 302 nm:lla värjätynä. Myös reflektanssimittauksissa on otettu kohdasta 3.3. ZnCl₂-sarjasta mittauspisteeksi mukaan näyte, jossa on NaCl:sta korvattu 70 % ZnCl₂:lla ja rikin osuudeksi on laskettu n. 5,7 % anionien kokonaismäärästä. Kun NaCl:sta on korvattu 70 %, parhain värinmuutos sekä 254 nm:lla että 302 nm:lla värjätynä on näytteellä, jossa rikkiä on 4 %. Parhain värinmuutos tapahtuu siis tässä sarjassa alhaisemmassa rikkipitoisuudessa, kuin aiemmin eritetyillä sarjoilla.



Kuva 28. 70 % Zn -rikkisarjan tenebresenssin värinmuutos sekä 254 nm:lla että 302 nm:lla värjättyinä. Värinmuutos on esitetty värjäämättömän ja värjätyn näytteen integraalisen erotuksena rikin määrän kasvaessa.

3.5. Sinkin korvaaminen magnesiumilla

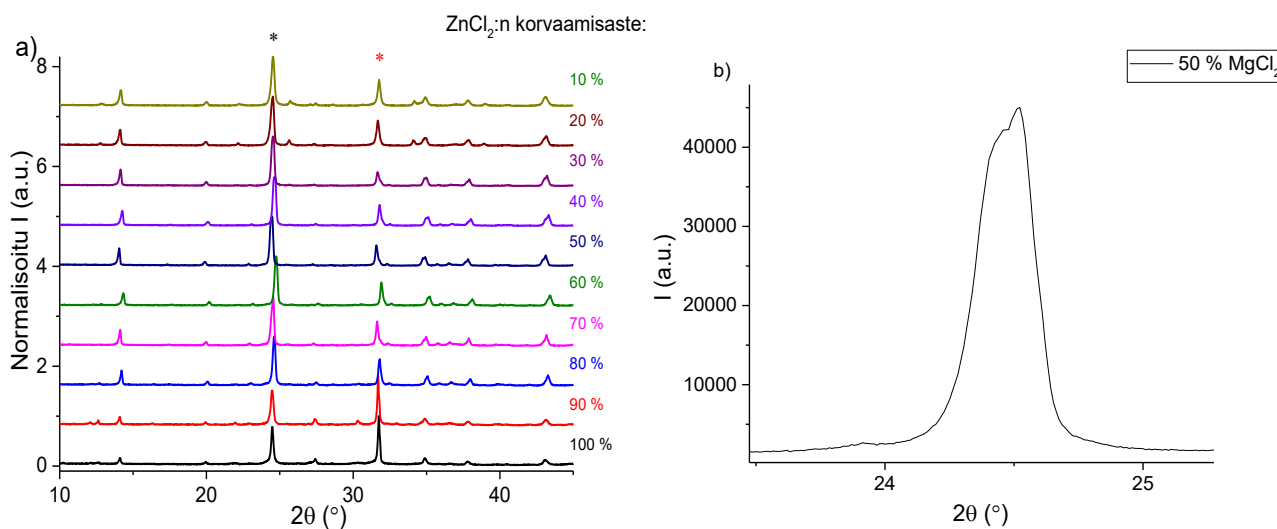
Työn viimeisessä vaiheessa valmistettiin sarja, jossa $ZnCl_2$:a korvattiin $MgCl_2$:lla siten, että $MgCl_2$:a oli kohdassa 2.5. mainitut osuudet $ZnCl_2$:sta. Liitteen 7 taulukossa 5 on $MgCl_2$ -sarjan XRF-tulokset ja kuvassa 29 a on sarjan näytteiden PXRD-kuviot. XRF-tuloksissa on jonkin verran heittoa näytteiden välillä. Sinkin osuus tippuu jo kahden ensimmäisen näytteen jälkeen merkittävästi, jonka jälkeen se kasvaa näytteillä, joissa magnesiumia on 40–70 % sinkin määrästä. Näytteellä, jolla magnesiumia on 90 % sinkin määrästä, on vielä yli 10 % sinkkiä. Magnesiumin osuus kasvaa näytteeseen asti, jolla magnesiumia on 80 % sinkin määrästä. Rikin osuus näyttäisi vähenevän hieman näytteissä, joissa on 90 % ja 100 % magnesiumia sinkin määrästä, ja kloorin osuus puolestaan on kasvanut samoilla näytteillä melko paljon.

Sinkin osuuksien vaihtelu voi johtua lähtöaineina käytetyn $ZnCl_2$:n hygroskooppisesta luonteesta, jonka takia kyseistä lähtöainetta punnitessa on lähtöaine voinut absorboida vettä ilmasta punnitushetkellä. Kloorin määrän kasvaminen on erikoista, sillä lähtöaineena käytetyn $MgCl_2 \cdot 6H_2O$:n hajoamispiste (116–118 °C)^{23b} on alhaisempi kuin $ZnCl_2$:n sulamispiste (283 °C)^{23b}. Olisi oletettavaa, että $MgCl_2$:n hajotessa vapautuisi klooria kaasumuodossa, ja se jäisi vielä huonommin rakenteeseen kuin $ZnCl_2$:n kloori.

Diffraaktiokuvioissa vähän magnesiumia sisältävät näytteet (Mg:Zn -suhde 10 % ja 20 %) on tulkittu sisältävän samat faasit, kuin aiempien kohtien näytteet, eli hackmaniitti-, Zn_2SiO_4 -, NaCl- ja ZnS-faasit. Kun magnesiumin osuus kasvaa, korvautuu Zn_2SiO_4 -faasi Mg_2SiO_4 -faasilla. Kun näytteessä on korvattu sinkistä 100 % magnesiumilla, NaCl-faasin heijastusten intensiteetit ovat merkittävät, jonka lisäksi HighScore-ohjelma ehdottaa sodaliittifaasia $Na_8(AlSiO_4)_6Cl_2$. Muut mahdolliset faasit

jäävät tunnistamatta. Liitteen 5 taulukosta 4 havaitaan, että sodaliittifaasin osuus lähtee laskemaan 40 % Mg –näytteen jälkeen, ja 100 % Mg –näytteessä olisi tulosten perusteella enää 58 %, kun parhaimmillaan 30 % Mg –näytteellä sen osuus on 80,9 %. Kun sodaliittifaasin osuus lähtee laskuun, NaCl-faasin osuus puolestaan kasvaa.

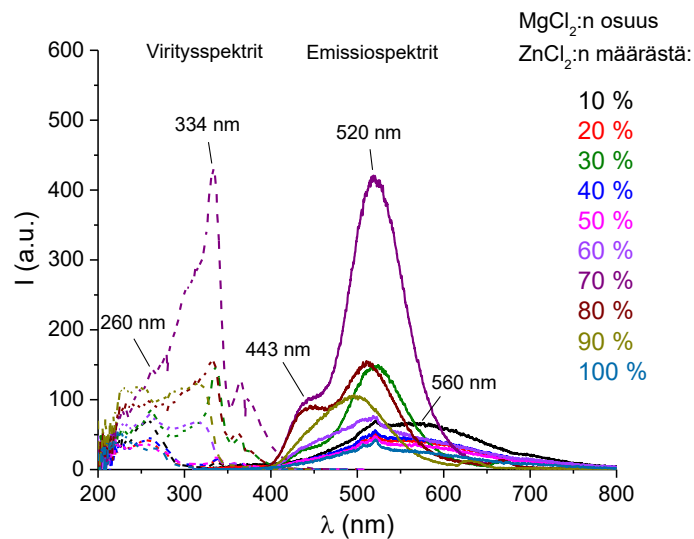
MgCl₂-sarjan näytteiden diffraktiokuvioista havaittiin, että useammalla näytteellä hackmaniittifaasin pääheijastuksella oli kaksi vierekkäistä huippua yhden sijaan. Tästä syystä näytteestä, josta puolet sinkistä oli korvattu magnesiumilla, mitattiin pidempi ja tarkempi mittaussarja, jossa suoritettiin kymmenen 1 h mittaista mittausta 1/32° divergenssiraolla. Näistä mittauksista saatiin kuvan 29 b diffraktiokuvio, josta näkyy hyvin tämä hackmaniittifaasin pääheijastuksen jakautuminen. Tällaista jakautumista ei ole havaittu näytteissä, joissa natriumia on korvattu vain sinkillä. Tämä voisi viitata esimerkiksi siihen, että magnesium ja sinkki muodostavat omat hackmaniittifaasit sen sijaan, että ne ilmenisivät samassa faasissa.



Kuva 29. (a) Mg:Zn -sarjan XRD-kuviot, joissa mustalla asteriskilla on merkitty hackmaniittifaasin ja punaisella NaCl-faasin pääheijastukset. (b) on esitetty näytteen, jossa ZnCl₂:sta on korvattu 50 % MgCl₂:lla, XRD-kuvion hackmaniittifaasin pääheijastuksen jakautuminen kahtia.

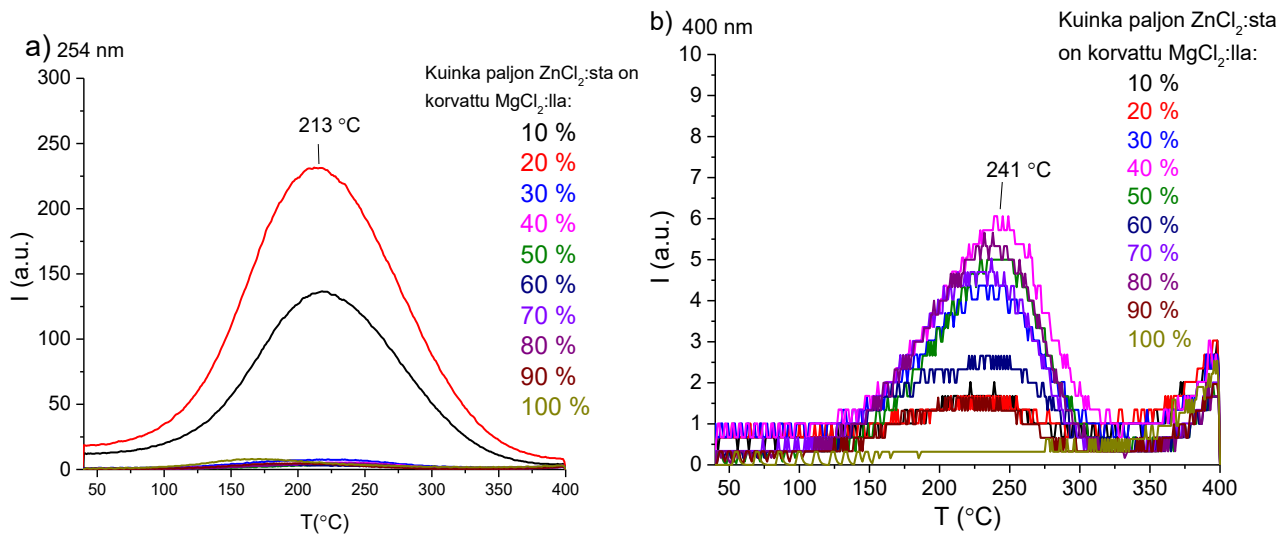
Kuvassa 30 on magnesiumisarjan luminesenssispektrit. Näytteistä ei ehditty mitata jälkiloistemittauksia, mutta silmämääräisesti niissä ei havaittu olevan jälkiloistetta. Luminesenssispektreistä huomataan, että osassa näytteistä emissio- ja virityspektrit ovat samankaltaisia aiempien, pelkkää sinkkiä sisältävien näytteiden luminesenssispektrien kanssa. Tällaisia näytteitä olivat ne, joissa sinkistä oli korvattu 30, 70 ja 80 % magnesiumilla. Muilta näytteiltä puuttui n. 335 nm:n alueella oleva viritysmaksimi, ja näiden näytteiden emissio oli laaja alueella n. 400–750 nm. Kyseisten näytteiden viritysmaksimi oli n. 250–260 nm:n alueella. Näytteellä, jossa sinkistä 90 % on korvattu magnesiumilla, on vielä oma melko laaja emissiohuippu

n. 500 nm kohdalla, jollaista muilla sarjan näytteillä ei ole. Myös tämän emissiospektrin muoto poikkeaa muista sarjan näytteistä.

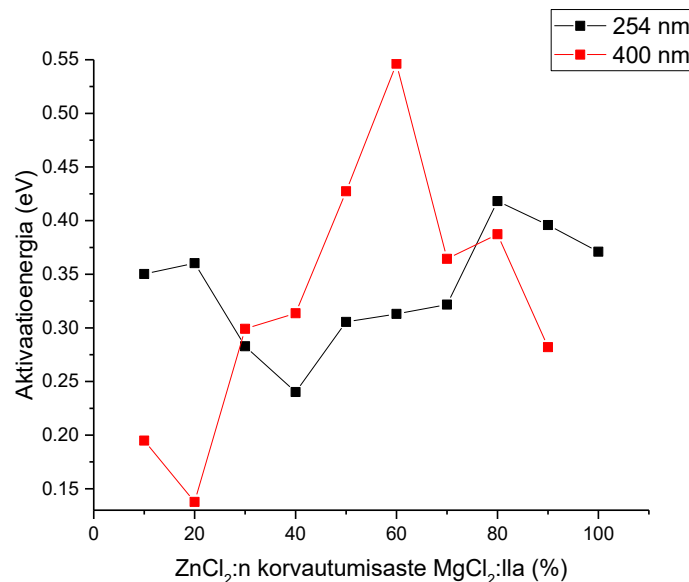


Kuva 30. Mg:Zn -sarjan viritys- ja emissiomaksimien luminesenssispektrit.

MgCl₂-sarjan termoluminesenssimittaustuloksista nähdään (kuva 31), että parhain 254 nm viritteinen termoluminesenssi on näytteillä, joilla sinkistä on korvattu vain 10 % ja 20 %. Kun magnesiumia on enemmän, termoluminesenssin intensiteetti heikkenee merkittävästi. Heikkoa 400 nm -viritteistä termoluminesenssia on lähes kaikilla näytteillä. Se puuttuu vain näytteestä, jossa kaikki sinkistä on korvattu magnesiumilla. Kuvassa 32 on esitetty näytteiden 254 nm ja 400 nm -viritteisten termoluminesenssien aktivaatioenergiat. Aktivaatioenergiat on esitetty liitteen 8 taulukosta 3. Jälleen on hyvä pitää mielessä matalan signaali–kohina-suhteen aiheuttama epäluotettavuus tuloksissa kyseisissä aktivaatioenergioiden laskuissa. Kuvan 32 kuvaajissa ei havaita mitään selkeää trendiä aktivaatioenergian suuruuden ja magnesiumin määrän välillä.



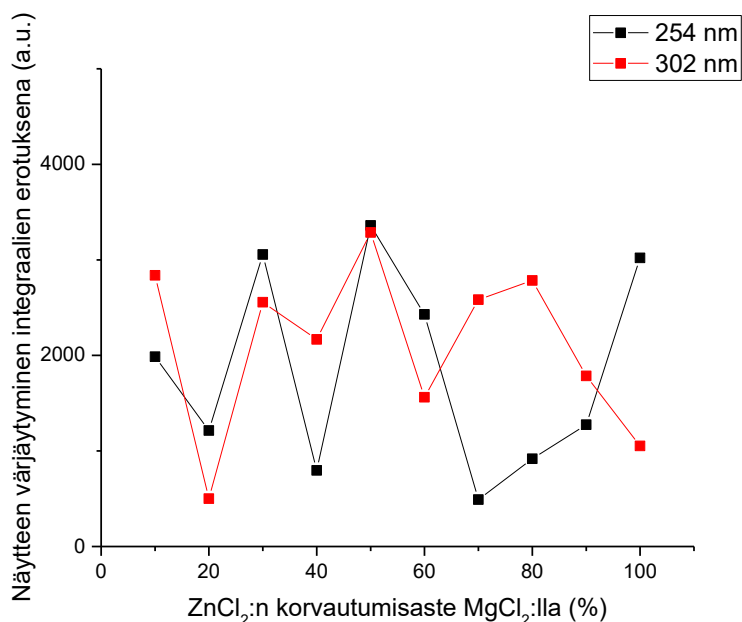
Kuva 31. Mg:Zn -sarjan termoluminesenssikuvaukset (a) 254 nm:lla ja (b) 400 nm:lla viritettynä.



Kuva 32. Mg:Zn -sarjan termoluminesenssikuvauksista lasketut aktivaatioenergiat MgCl₂:n osuuden kasvaessa.

MgCl₂-sarjan reflektanssimittaukset on esitetty värjäämättömän ja värjätyen näytteen reflektanssin integraalien erotuksena (kuva 33). Tämän sarjan näytteiden reflektanssit on mitattu käyttäen valokuitua integroivan pallon sijaan. Kumpikin 254 nm ja 302 nm aallonpituus värjää osaa näytteistä, mutta värinmuutos ei ole kovinkaan suuri yhdelläkään näytteellä kummallakaan viritysaallonpituudella. Näytteellä, jossa sinkistä 50 % on korvattu magnesiumilla, molemmat aallonpituudet värjäävät lähes yhtä paljon näytettä. Kun magnesiumia on 70 % ja 80 % sinkin määrästä, värjäytyvät näytteet paremmin 302 nm:n UV-lampulla. Kun magnesiumia lisätään edelleen, näyttäisi näytteen värjäytyminen 302 nm:lla heikkenevän ja värjääminen 254 nm:lla puolestaan paranevan, ja kun sinkistä kaikki on korvattu magnesiumilla, on 254 nm selvästi parempi

värjäämään näytteen kuin 302 nm. Yleisesti värjäytyminen on näytteillä niin heikkoa, ettei se sitä havaita silmin.



Kuva 33. Mg:Zn -sarjan tenebresenssin värinmuutos 254 nm:lla ja 302 nm:lla värjättyinä. Tulokset on esitetty värjäämättömän ja värjätytyn näytteen integraalien erotuksena MgCl₂:n osuuden kasvaessa.

4. Johtopäätökset

Tulosten pohjalta voidaan sanoa, että sinkkiä on onnistuttu saamaan hackmaniittirakenteeseen, ja se vaikuttaa materiaalin sekä luminesenssi- että tenebresenssiominaisuuksiin. Seuraavaksi käsitellään materiaalien karakterisointimenetelmien tuloksia, joiden jälkeen keskitytään optisten ominaisuuksien tuloksiin.

XRF-tulosten perusteella näyttäisi siltä, että sinkkiä on tuotteessa reilusti enemmän kuin stoikiometrisesti tarvitsisi olla. Ainakin osittain tämä voi selittyä sekä sillä, että NaCl:a, jota ZnCl₂:lla korvataan, on lähtöaineissa kaksinkertainen määrä siihen nähden, paljonko sitä tarvittaisiin stoikiometrisesti, sekä sillä, että XRF-laitteen mittaamat prosenttiosuudet voivat olla epäluotettavia erityisesti kevyempien alkuaineiden, kuten natriumin ja magnesiumin, kohdalla. Toisaalta siis sinkkiä on lähtöaineissa enemmän, kuin mitä tarvitsisi olla, ja toisaalta XRF-mittauksessa saatuihin prosenttiosuuksiin on hyvä suhtautua enemmänkin suuntaa antavina tuloksina.

Kun NaCl:a korvataan ZnCl₂:lla, sekä sinkin että kloorin määrän pitäisi kasvaa, sillä materiaaliin lisätään sinkkiä, ja ZnCl₂:sta tulee kaksi klooria NaCl:n yhden kloorin sijaan tuotteeseen. XRF-tuloksista kuitenkin havaitaan, että vaikka sinkin osuus kasvaa, kloorin osuus itseasiassa laskee. TGA-mittausten tuloksista nähdään, että mitä enemmän lähtöaineissa ZnCl₂ on korvannut NaCl:a, sitä alhaisemmassa lämpötilassa reaktioseoksen massa alkaa vähentyä, eli materiaalista alkaa

poistumaan jotakin. Yhdistämällä XRF- ja TGA-mittausten tulokset, on loogista ajatella materiaalista poistuvan nimenomaan klooria, esimerkiksi joko Cl_2 - tai HCl -kaasuna. Toisaalta TGA-mittauksen aikana materiaalista voi poistua myös jotakin sellaista alkuainetta, jota XRF-laite ei havaitse, kuten happea. Joka tapauksessa ainakin osan materiaalista poistuvan aineen voidaan todeta olevan klooria jossakin kaasumuodossa.

Mg:Zn-sarjan tuloksissa on hyvin paljon heittoa eri alkuaineiden osuuksissa XRF-mittauksissa, merkittävästi enemmän kuin muissa sarjoissa. Tämä heitto voi johtua esimerkiksi punnitusvirheestä, sillä hygroskooppisia lähtöaineita, kuten ZnCl_2 :a tai MgCl_2 :a, voi olla hyvinkin vaikea punnita tarkasti normaalissa huoneilmassa, jossa on kosteutta mukana. Sarjan näytteet on punnittu eri päivinä, jolloin esimerkiksi ilmankosteus on voinut vaihdella eri punnitusajankohtina. Kyseinen sarja olisikin esimerkiksi hyvä tehdä uudelleen siten, että lähtöaineet punnittaisiin kuivan typpikaasun alla.

Valmistettujen näytteiden PXRD-kuvioiden tulkintojen mukaan yleisimmät faasit näytteissä ovat hackmaniitti- tai sodaliittifaasi riippuen rikin määrästä, NaCl -faasi, Zn_2SiO_4 -faasi sekä ZnS -faasi. Mg:Zn -sarjassa Zn_2SiO_4 -faasi korvautuu Mg_2SiO_4 -faasilla, kun ZnCl_2 :sta on korvattu 40 % tai enemmän MgCl_2 :lla. Mahdolliset faasit ja niiden osuudet näytteissä löytyvät liitteestä 5.

Mielenkiintoinen havainto kaikkien NaCl :a lähtöaineissa sisältävien sarjojen XRD-kuvioista on se, että kun NaCl :n osuutta lähtöaineissa pienennettiin, tai pidettiin vakiona mutta jonkin toisen lähtöaineen osuutta kasvatettiin (Na_2SO_4 tai MgCl_2), hackmaniitti-/sodaliittifaasin heijastusten intensiteetit näyttävät pienenevän tai vastaavasti NaCl -faasin heijastusten intensiteetit näyttäisivät kasvavan suhteutettuna toistensa heijastuksiin. Tämä voi tarkoittaa esimerkiksi sitä, että NaCl -faasin osuus materiaalissa kasvaa suhteessa sodaliittifaasiin, tai sodaliittifaasin osuus pienenee suhteessa NaCl -faasiin materiaalissa. Zn:Na-sarjassa vaikuttaisi siltä, että mitä enemmän materiaalissa on ZnCl_2 :a lähtöaineissa, sitä huonommin NaCl reagoi synteessin aikana, ja samalla sodaliittifaasin heijastukset heikkenevät siten, että lopulta sodaliittifaasin pääheijastus on ainoa selkeästi erottuva heijastus.

NaCl -faasin heijastusten intensiteettien suhteellinen kasvu sodaliittifaasiin nähden havaitaan myös rikkisarjojen XRD-kuvioissa, kun NaCl :n osuus pidetään vakiona, mutta Na_2SO_4 :n osuutta kasvatetaan lähtöaineissa. 40 % Zn -sarjan sisällä NaCl -faasin heijastusten intensiteettien kasvu on maltillisempaa, kuin 50 % Zn – tai 60 % Zn -sarjoissa, mutta on silti havaittavissa. Näyttäisikin siltä, että NaCl -faasin suhteellisen intensiteetin kasvu rikkisarjan sisällä on sitä merkittävämpää, mitä pienempi määrä NaCl :a on lähtöaineissa. Sama ilmiö havaitaan myös Mg:Zn-sarjassa, jossa NaCl :n määrä on vakio lähtöaineissa, mutta ZnCl_2 :n ja MgCl_2 :n suhteita muutetaan. Nämä tulokset

viittaisivat siihen, että vaikka NaCl:a tarvitaan lähtöaineisiin sodaliittifaasin muodostumiseksi lähtöainesarjan tulosten perusteella, se ei vaikuttaisi kuluvaan, kun muita kloorin tai natriumin lähteitä on läsnä. Synteesilämpötila on kyllä n. 100 °C alhaisempi, kuin mitä NaCl:n sulamispiste on (801 °C)^{23b}, mutta Jones et al.²⁷ tekemän tutkimuksen mukaan ZnCl₂:n ja NaCl:n muodostamalla seoksella on alhaisempi sulamislämpötila, kuin mitä pelkällä NaCl:illa on. Tämä ainakin voisi selittää sen, miksi sinkkihackmaniitin synteesilämpötilaksi riittää 700 °C, kun yleensä perushackmaniitin synteesilämpötila on 850 °C, eli yli NaCl:n sulamispisteen. On mahdollista, että ZnCl₂ ja NaCl muodostavat yhdessä sulatteen, joka auttaa synteesin etenemistä alhaisemmassa lämpötilassa.

Se, että sarjoissa, joissa lähtöaineissa NaCl:n määrä on vakio näytteiden välillä, mutta NaCl-faasin suhteellinen heijastusten intensiteetti kasvaa, viittaisi siihen, että todellisuudessa NaCl:n määrä materiaalissa pysyy samana, mutta sodaliittifaasin osuus tai sen kiteisyys pienenee. Se, että NaCl:a muodostuisi synteesin aikana lisää materiaaliin, vaikuttaa epätodennäköiseltä, ja jäljelle jää se vaihtoehto, että hackmaniittifaasin osuus tai kiteisyys pienenee. Mikäli hackmaniittia muodostuisi vähemmän osa zeoliitista joko jäisi kokonaan reagoimatta tai se muodostaisi jotakin muuta kuin sodaliittia, ja tuotteesta pitäisi silloin löytyä sodaliitin lisäksi joko reagoimatonta zeoliittia tai jotain muita faaseja, joissa olisi natriumia, piitä ja alumiinia. Materiaalista löytyy kyllä Zn₂SiO₄-faasi, johon osa zeoliitin piistä on voinut reagoida, mutta ylimääräistä alumiinia sisältävää faasia ei löydy. Lisäksi kaikki zeoliitti on reagoinut, sillä kyseistä faasia ei löydy tuotteista. Tämä viittaisi siihen, että kaikki zeoliitin alumiini on sodaliittirakenteessa, mutta osa piistä on reagoinut sinkkisilikaatiksi.

Alumiinin ja piin jakautuminen näin on erikoista, sillä siinä tapauksessa joko sodaliittirakenteessa olisi aukkoja siellä, missä piitä pitäisi olla (tällöin rakenteen varaustasapaino olisi pielessä), tai jokin ioni olisi korvannut piitä rakenteessa. Sinkin tiedetään pystyvän muodostamaan tetraedrisen geometrian happiatomien kanssa esimerkiksi Zn₂SiO₄:n rakenteessa.²⁸ Teoriassa olisi siis mahdollista, että sinkki korvaisi piitä sodaliittirakenteessa sen sijaan, että se korvaisi natriumia, kuten aiemmin on ajateltu. Tämä aiheuttaisi varauksien epätasapainon rakenteessa, sillä Zn²⁺-ioni korvaisi Si⁴⁺-ionin. Se, että XRF-tulosten mukaan materiaalista poistuu klooria sitä enemmän, mitä enemmän lähtöaineissa on ZnCl₂:a, viittaa siihen, ettei klooria jää sodaliittirakenteeseen samalla tavalla, kuin silloin, kun kloorin lähtöaineena on NaCl. Lisäksi XRD-kuvioista voi olettaa, ettei NaCl juurikaan reagoi synteesin aikana. Näiden perusteella rakenteeseen muodostuisi enemmän kloorivakansseja, jotka puolestaan voisivat tasapainottaa varausten epätasapainoa, mikäli sinkki korvaa piitä sodaliitin runkorakenteessa.

Koska Zn²⁺-ioni (0,74 Å)^{23a} on kooltaan melkein puolet isompi, kuin Si⁴⁺-ioni (0,42 Å)^{23a}, ei ole varmuutta siitä, onnistuisiko sinkki korvaamaan piitä sodaliittirakenteessa. Lisäksi Si⁴⁺- ja Al³⁺-ionit

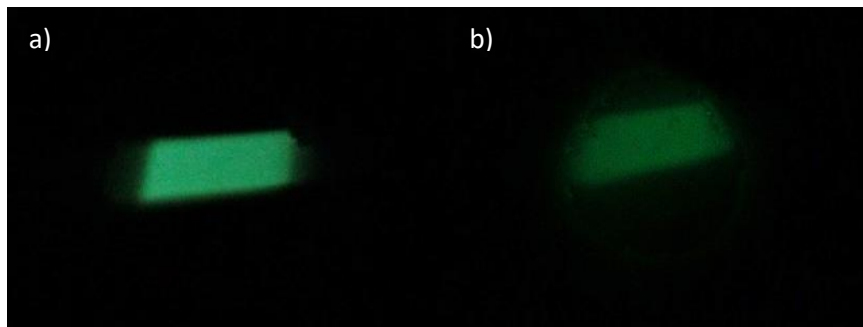
(0,51 Å)^{23a}, joista sodaliittirakenne koostuu, ovat kooltaan enemmän samankokoisia keskenään, ja Zn²⁺-ioni on kooltaan ainakin 0,2 Å suurempi, kuin kumpikaan näistä, joten oletettavasti ZnO₄-tetraedri olisi kooltaan suurempi, kuin SiO₄ tai AlO₄, ja sitä kautta sen olisi vaikeampi mahtua sodaliittirakenteeseen. Koska Zn²⁺ on kooltaan lähempänä Al³⁺:a, ja näillä ioneilla on myös pienempi varausero, luulisi sinkin todennäköisemmin korvaavan alumiinia piin sijaan. Khochaf et al.²⁵ mukaan sinkkisodaliittimateriaalissa sinkki sijaitsee rakenteessa lähellä alumiinia, ja se sijaitsisi todennäköisesti sodaliittihäkissä lähellä häkin reunaa, eli sinkin olisi mahdollista olla samaan aikaan rakenteessa alumiinin kanssa. Tosin kyseisessä artikkelissa valmistettu sodaliitti ei sisältänyt esimerkiksi klooria tai rikkiä, ja materiaalin stoikiometriset kertoimet erosivat myös tässä työssä valmistettujen sinkkisodaliittien kertoimista, joten heidän tutkimustuloksiansa ei suoraan voida soveltaa tähän työhön.

Koska NaCl ei näytä reagoivan synteessin aikana, ei sodaliittihäkeissä välttämättä ole tarpeeksi Na⁺-ioneita täyttämään häkeissä vallitsevaa varauseroa. Sinkin lisääminen hackmaniittirakenteeseen muuttaa sekä tenebresenssin väriä, että viritusaallonpituutta. Tämä muutos tenebresenssissä vahvistaa sen, että sinkki vaikuttaa jotain kautta hackmaniitin F-keskukseen. Voisi siis olettaa, että sinkkiä olisi myös sodaliittihäkissä korvaamassa natriumia. Sinkkiä on lähtöaineissa enemmän, kuin mitä tarvitaan natriumin osittaiseen korvaamiseen sodaliittihäkissä, mutta ei välttämättä tarpeeksi siihen, että se korvaisi myös piitä rakenteessa, sekä muodostaisi Zn₂SiO₄:a ja pienen määrän ZnS:a. ZnS:n heijastukset näytteiden XRD-kuvioissa on hyvin pieniä intensiteetiltään, joten ei ole varmaa, onko kyseistä faasia materiaalissa todellisuudessa. Tosin, mikäli kuvan 11 sinkkihackmaniittikiteen pinnalla olevat nanokokoiset pallot olisivat ZnS:a, niiden pienen koon ja pienen määrän vuoksi heijastukset XRD-kuvioissa olisivat hyvin heikkointensiteettisiä. Nämä nanokokoiset kiteet eivät myöskään välttämättä ole ZnS:a, vaan ne voivat olla jotain muuta materiaalia.

Tiivistettynä voidaan sanoa, että sinkin on mahdollista olla sodaliittirakenteessa korvaamassa piitä, sodaliittihäkissä korvaamassa natriumia tai sekä että. Tässä työssä käytettyjen karakterisointimenetelmien perusteella ei voida sanoa varmaksi, missä sinkki sodaliitissa on. Rakenteen tarkempi selvittäminen vaatisi lisää tutkimusta sekä muita mittausmenetelmiä.

Seuraavaksi käsitellään sinkkihackmaniitin optisia ominaisuuksia. Sinkkihackmaniitilla on emissiota sinisestä vihreään riippuen rikin määrästä materiaalissa sekä viritusaallonpituudesta (kuva 34 a). Näytteillä on kaksi emissiomaksimia sinisellä (445 nm) ja vihreällä (515 nm) aallonpituusalueella, ja näiden kahden emissiohuipun intensiteettien väliset suhteet vaihtelevat näytteiden välillä. Viritysmaksimi on n. 330 nm materiaalilla niin siniselle kuin vihreälle emissiolle. Lisäksi osalla

näytteistä on vihreää nopeasti sammuvaa jälkiloistetta (kuva 34 b). Mg:Zn-sarjan näytteistä osalla on lisäksi keltaoranssia emissiota 254 nm:lla viritettynä.



Kuva 34. Zn:Na -sarjan näytteen, jossa on 70 % NaCl:sta korvattu ZnCl₂:lla, (a) emissio 330 nm:lla viritettynä sekä (b) 400 nm:lla viritetty jälkiloiste. Kummankin kuvan kirkkautta on kasvatettu 30 %, jotta tulokset erottuvat paremmin.

Koska perushackmaniitilla on sinivalkoista emissiota, sekä 365 nm:lla viritteistä oranssia emissiota, on selvää sinkin ja magnesiumin vaikuttavan hackmaniitin luminesenssiominaisuuksiin. Sinkkimateriaaleilla, kuten ZnS:lla, ja Zn₂SiO₄:lla tiedetään olevan vihreää emissiota.^{29,30} ZnS:lla tavataan myös sinistä emissiota esimerkiksi O₂⁻ - tai Cl⁻ -ionilla seostettuna.^{31,32} Sinkkihackmaniitinäytteissä havaittiin Zn₂SiO₄-faasi, sekä mahdollisesti ZnS-faasi.

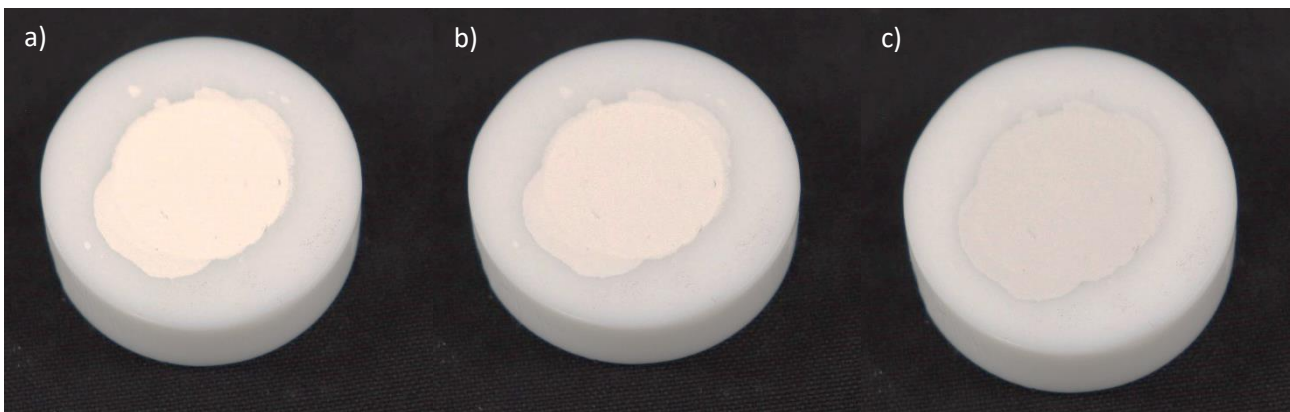
Sinkkihackmaniitin vihreälle emissiolle voi olla monta mahdollista mekanismia. Ensinnäkin johdannossakin mainittu mangaani voi aiheuttaa vihreän emission. XRF-mittausten mukaan vain osassa näytteistä on pieni määrä mangaania ja osassa näytteissä ei havaita mangaania ollenkaan. Mangaanittomissa näytteissä voi kuitenkin todellisuudessa olla niin pieni määrä mangaania, ettei laite havaitse sitä. Sitä, onko mangaania tarpeeksi materiaalissa vihreän emission aktivoimiseen, ei voida näiden tutkimustulosten perusteella päätellä. Mangaanin määrä näytteiden välillä kuitenkin vaihtelee jonkin verran, eikä ainakaan suoraa trendiä ole havaittavissa suuremman tai pienemmän mangaanipitoisuuden ja vihreän emission intensiteetin muutoksen välillä. Luminesenssimittausten tuloksista kuitenkin nähdään, että sinkin määrän ja toisaalta rikin määrän kasvaessa materiaalissa, kasvaa myös vihreän emission intensiteetti. On siis mahdollista, että sinkki ja rikki joko erikseen tai yhdessä vaikuttavat vihreään emissioon.

Zn₂SiO₄:n tiedetään olevan voimakkaasti vihreänä luminoiva, mutta sen vihreä emissio tarvitsee Mn²⁺-ioneita seosteaineena rakenteeseen aktivoituakseen.³⁰ Kuten edellä on mainittu, pieniä määriä mangaania on havaittavissa osassa näytteistä. Sitä, missä faasissa mangaani materiaalissa mahdollisesti on, ei voida päätellä. Zn₂SiO₄-faasi on havaittavissa materiaalissa jo synteesiuunin jälkeen, eli ennen pelkistystä, mutta vihreä emissio aktivoituu vasta pelkistyksen jälkeen. On

mahdollista, että mangaania on nimenomaan Zn_2SiO_4 -faasissa, ja se aktivoituu vasta pelkistykseen aikana, mutta se ei selitä sitä, miksi rikin määrä vaikuttaa vihreän emission intensiteettiin.

Sekä vihreä että sininen emissio voivat aiheutua ZnS:sta, ja koska XRD-kuvioiden tulkinnan mukaan on mahdollista, että materiaalissa on pieni määrä ZnS:a, ja luminesenssi aktivoituu pelkistyksessä, eli kun lähtöaineiden rikki pelkistyy SO_4 -muodosta S_n^{2-} -muotoon. ZnS:a ei tämän tutkimuksen tulosten perusteella voida sulkea pois sinisen tai vihreän emission aiheuttajista. On myös mahdollista, että emissiot tulevat itse hackmaniittimateriaalista. Katodoluminesenssimittauksista havaitaan, että vihreä emissio tulee todennäköisesti melko tasaisesti hackmaniittikiteestä kun taas sininen emissio on enemmän keskittynyt tietyille alueille kiteessä.

Sinkki hackmaniittirakenteessa vaikuttaa myös materiaalin tenebresenssiin (kuva 35). Sinkkihackmaniitti absorboi melko tasaisesti kaikkia näkyvän valon aallonpituuksia, jonka vuoksi väri muuttuu valkoisesta harmaaseen. Perushackmaniitilla absorptiomaksimi on n. 500–550 nm:n alueella ja väri on pinkki tai violetti.¹⁵ Värimuutos aktivoituu UVB-säteilyllä sinkkihackmaniitissa, kun perushackmaniitilla UVC-säteily saa aikaan värimuutoksen. Sekä Byron et al.¹⁵ että Williams et al.¹⁶ raportoivat hackmaniitissa absorption siirtymistä joko sininen tai punaisen valon suuntaan johtuen F-keskuksen koon tai geometrian muutoksesta. Tämä ei anna vastausta siihen, miksi sinkki sodaliittirakenteessa saa aikaan absorption lisääntymisen lähes koko näkyvän valon alueella.



Kuva 35. Zn:Na -sarjan näyte, jossa on 70 % NaCl:sta korvattu $ZnCl_2$:lla (a) värjäämättömänä, (b) 254 nm:lla värjättyinä ja (c) 302 nm:lla värjättyinä. Kuvien a – c kirkkautta ja kontrastia on muutettu, jotta tulokset erottuvat paremmin.

Muutamia sinkkiä sisältäviä materiaaleja, joilla on tenebresenssiä valkoisesta harmaaseen on tutkittu. Han et al.³³ Onnistuivat valmistamaan kuparilla seostettuja ZnS:Cu-kiteitä, jotka vaihtavat väriä tumman harmaaksi, ja väri palautuu spontaanisti melko nopeasti. Heidän materiaalissaan kupari, jota ei sinkkihackmaniitissa tiedettävästi ole, on oleellisessa osassa materiaalin värimuutosta. Jin et al.³⁴ puolestaan valmistivat $Zn_2GeO_4:Eu^{3+}$ -materiaalia, joka vaihtoi väriä valkoisesta vaalean harmaaseen. Tämän tutkimuksen tulokset ovat mielenkiintoiset, sillä Zn_2GeO_4 on rakenteeltaan hyvin

samankaltainen Zn_2SiO_4 :n kanssa, ja niiden XRD-kuviot ovat hyvin samankaltaiset. Valitettavasti kyseisessä artikkelissa ei käydä mahdollista tenebresenssin mekanismia sen tarkemmin läpi, kuin että virittyneet elektronit jäävät matalaan loukkuun, josta ne tunneloituvat syvempiin loukkuihin, ja F-keskukset muodostuvat. Tämä ei siis anna vastausta esimerkiksi sille, mikä materiaalissa toimii elektronin luovuttajana tai vastaanottajana.

On mahdollista, että jokin muu kuin hackmaniittifaasi, olisi vastuussa tenebresenssistä. Hackmaniitti kylläkin on materiaalin ainoa faasi, jolla yleisesti tiedetään olevan tenebresenssiä, ja jonka lisäksi materiaalilta puuttuu perushackmaniitille ominainen pinkki tai violetti värinmuutos. Jokin on siis eri tavalla hackmaniitin F-keskuksissa. Lisäksi tuloksista havaitaan, että värinmuutos aktivoituu, kun materiaalissa on tarpeeksi rikkiä, joka on oleellisessa osassa myös hackmaniitin tenebresenssiä. Rikin osuus värinmuutoksessa rajaa Zn_2SiO_4 :n ja NaCl:n pois mahdollisista tenebresenssin aiheuttajista. Jäljelle jää siis hackmaniiti- ja ZnS-faasit. Hackmaniitin tunnettuihin tenebresenssiominaisuuksiin vedoten on todennäköistä, että sinkki vaikuttaa hackmaniittirakenteessa sen F-keskuksiin ja saa aikaan värinmuutoksen. ZnS:n poisrajaaminen vaatii kuitenkin lisätutkimuksia, jonka lisäksi harmaan tenebresenssin mekanismin ymmärtäminen on vasta alussa.

Mg:Zn-sarjan XRF-tulosten perusteella sarjan näytteiden valmistus ei onnistunut yhtä tasalaatuisesti, kuin muiden sarjojen. XRD-kuvioiden perusteella vaikuttaisi siltä, että synteesin aikana materiaaliin on muodostunut kaksi lähes identtistä, mutta alkeiskopin koon puolesta hieman eri kokoista sodaliittifaasia. Tämä viittaisi siihen, että magnesium ja sinkki saattavat olla keskenään niin eri kokoisia ioneita, että ne muodostavat omat hackmaniittifaasit sen sijaan, että ne voisivat ilmetä samaan aikaan samassa rakenteessa.

Sinkin korvaaminen magnesiumilla heikensi sinivihreää emissiota sekä harmaata värinmuutosta. Toisaalta osaan näytteistä ilmestyi keltaoranssi emissio. Sinkkihackmaniitille tyypillisten optisten ominaisuuksien heikkeneminen magnesiumia lisätessä vahvistaa käsitystä siitä, että nimenomaan sinkki vaikuttaa niiden ilmenemiseen. Keltaoranssi emissio muistuttaa perushackmaniitin oranssia emissiota, mutta se virittyy 254 nm:lla, kun perushackmaniitilla 365 nm virittää kyseisen emissioon. On silti mahdollista, että keltaoranssi emissio johtuu rikistä, kuten perushackmaniitilla, mutta kyseistä ominaisuutta tulisi tutkia vielä lisää.

Tämän työn tulosten pohjalta voidaan sanoa, että sinkin saaminen hackmaniittirakenteeseen on onnistunut, ja se vaikuttaa sekä hackmaniitin luminesenssiin että tenebresenssiin. Sinkkiä voi teoriassa olla rakenteessa joko sodaliittihäkissä korvaamassa natriumia tai runkorakenteessa korvaamassa piitä tai sitä voi olla molemmissa paikoissa samaan aikaan. Sinkin korvaaminen

magnesiumilla heikensi hackmaniitin optisia ominaisuuksia, ja synteessin aikana muodostui kaksi hackmaniittifaasia eri alkeiskoppien koolla, joka viittaisi siihen, etteivät Zn^{2+} ja Mg^{2+} -ionit voi olla samaan aikaan hackmaniittirakenteessa. Vaikka sinkin saaminen hackmaniittirakenteeseen onnistui, magnesiumhackmaniittia tulisi vielä tutkia lisää. Nämä tulokset ovat kuitenkin lupaava alku aluminosilikaattisodaliittien sekä optisesti inaktiivisten kaksiarvoisten kationien tutkimukselle.

Viitteet

1. Finch, A. A., Friis, H., & Maghrabi, M. Defects in sodalite-group minerals determined from X-ray-induced luminescence. *Phys Chem Miner* **2016**, *43*, 481–491. doi:10.1007/s00269-016-0816-7
2. Zahoransky, T., Friis, H., & Marks, M. A. W. Luminescence and tenebrescence of natural sodalites: a chemical and structural study. *Phys Chem Miner* **2016**, *43*, 459–480. doi:10.1007/s00269-016-0810-0
3. Carvalho, J. M., Norrbo, I., Ando, R. A., Brito, H. F., Fantini, M. C. A., & Lastusaari M. Fast, low-cost preparation of hackmanite minerals with reversible photochromic behavior using a microwave-assisted structure-conversion method. *Chemical Communications* **2018**, *54*, 7326–7329. doi: 10.1039/c8cc03033b
4. International Mineralogy Association. List of Minerals. <http://cnmnc.units.it/imalist.htm> (viitattu 29.4.2024)
5. Agamah, C., Vuori, S., Colinet, P., Norrbo, I., de Carvalho, J. M., Okada Nakamura, L. K., Lindblom, J., van Goethem, L., Emmermann, A., Saarinen, T., Laihin, T., Laakkonen, E., Lindén, J., Konu, J., Vrielinck, H., Van der Heggen, D., Smet, P. F., Le Bahers, T., & Lastusaari, M. Hackmanite-the natural glow-in-the-dark material. *Chemistry of Materials* **2020**, *32*, 8895–8905. doi: 10.1021/acs.chemmater.0c02554
6. Norrbo, I., Gluchowski, P., Paturi, P., Sinkkonen, J. & Lastusaari, M. Persistent Luminescence of Tenebrescent $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{Cl},\text{S})_2$: Multifunctional Optical Markers. *Inorg Chem* **2015**, *54*, 7717–7724. doi: 10.1021/acs.inorgchem.5b00568
7. Vuori, S., Byron, H., Norrbo, I., Tuomisto, M. & Lastusaari, M. Photochromic photography with hackmanite obtained by large-scale synthesis. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2023**, *120*, 361–373. doi: 10.1016/j.jiec.2022.12.043
8. Norrbo, I., Carvalho, J. M., Laukkanen, P., Mäkelä, J., Mamedov, F., Peurla, M., Helminen, H., Pihlasalo, S., Härmä, H., Sinkkonen, J., Lastusaari, M. Lanthanide and Heavy Metal Free Long White Persistent Luminescence from Ti Doped Li–Hackmanite: A Versatile, Low-Cost Material. *Adv Funct Mater* **2017**, *27*, 1606547. doi: 10.1002/adfm.201606547
9. Byron, H. C., Swain, C., Paturi, P., Colinet, P., Rullan, R., Halava, V., Le Bahers, T., Lastusaari, M. Highly Tuneable Photochromic Sodalites for Dosimetry, Security Marking and Imaging. *Adv Funct Mater* **2023**, *33*, 2303398. doi: 10.1002/adfm.202303398
10. Gaft, M., Panczer, G., Nagli, L., & Yeates, H. Laser-induced time-resolved luminescence of tugtupite, sodalite and hackmanite. *Phys Chem Miner* **2009**, *36*, 127–141. doi:10.1007/s00269-008-0263-1
11. Norrbo, I., Gluchowski, P., Hyppänen, I., Laihin, T., Laukkanen, P., Mäkelä, J., Mamedov, F., Santos, H. S., Sinkkonen, J., Tuomisto, M., Viinikanoja, A., Lastusaari, M. Mechanisms of Tenebrescence and Persistent Luminescence in Synthetic Hackmanite $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{Cl},\text{S})_2$. *ACS Appl Mater Interfaces* **2016**, *8*, 11592–11602. doi:10.1021/acsami.6b01959

12. Kaiheriman, M., Maimaitinaisier, A., Rehiman, A. & Sidike, A. Photoluminescence properties of green and red luminescence from natural and heat-treated sodalite. *Phys Chem Minerals* **2014**, *41*, 227–235. doi: 10.1007/s00269-013-0634-0
13. Van Doorn, C. Z. & Schipper, D. J. Luminescence of O⁻², Mn²⁺ and Fe³⁺ in sodalite. *Phys Lett A* **1971**, *34*, 139–140. doi: 10.1016/0375-9601(71)90792-4
14. Clabau, F., Rocquefelte, X., Jobic, S., Deniard, P., Whangbo, M. H., Garcia, A., & Le Mercier, T. On the phosphorescence mechanism in SrAl₂O₄:Eu²⁺ and its codoped derivatives. *Solid State Sci* **2007**, *9*, 608–612. doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2007.03.020
15. Byron, H., Kreivilä, T., Colinet, P., Le Bahers, T. & Lastusaari, M. New shades of photochromism – yellow sodalites for the detection of blue light. *J Mater Chem C Mater* **2023**, *11*, 3360–3374. doi: 10.1039/d3tc00116d
16. Williams, E. R., Simmonds, A., Armstrong, J. A. & Weller, M. T. Compositional and structural control of tenebrescence. *J Mater Chem* **2010**, *20*, 10883–10887. doi:10.1039/c0jm02066d
17. Norrbo, I., Hyppänen, I. & Lastusaari, M. Up-conversion luminescence – A new property in tenebrescent and persistent luminescent hackmanites. *J Lumin* **2017**, *191*, 28–34. doi:10.1016/j.jlumin.2017.02.046
18. Warner, T. E. & Andersen, J. H. The effects of sulfur intercalation on the optical properties of artificial ‘hackmanite’, Na₈[Al₆Si₆O₂₄]Cl_{1.8}S_{0.1}; ‘sulfosodalite’, Na₈[Al₆Si₆O₂₄]S; and natural tugtupite, Na₈[Be₂Al₂Si₈O₂₄](Cl,S)₂₋₈. *Phys Chem Miner* **2012**, *39*, 163–168. doi:10.1007/s00269-011-0471-y
19. Vuori, S., Colinet, P., Norrbo, I., Steininger, R., Saarinen, T., Palonen, H., Paturi, P., Rodrigues, L. C. V., Göttlicher, J., Le Bahers, T., Lastusaari, M. Detection of X-Ray Doses with Color-Changing Hackmanites: Mechanism and Application. *Adv Opt Mater* **2021**, *9*, 2100762. doi:10.1002/adom.202100762
20. Byron, H., Norrbo, I. & Lastusaari, M. A zeolite-free synthesis of luminescent and photochromic hackmanites. *J Alloys Compd* **2021**, *872*, 159671. doi:10.1016/j.jallcom.2021.159671
21. Shidlovsky, I. & Nowik, I. The mechanism of color center production in iron doped photochromic sodalites. *Solid State Commun* **1976**, *18*, 155–158. doi:10.1016/0038-1098(76)91423-X
22. Mikuła, A., Król, M. & Koleżyński, A. Experimental and theoretical spectroscopic studies of Ag-, Cd- and Pb-sodalite. *J Mol Struct* **2016**, *1126*, 110–116. doi:10.1016/j.molstruc.2016.03.004
23. Weast, R. C. *CRC Handbook of chemistry and physics : a ready-reference book of chemical and physical data* (64th ed.). Boca Raton: CRC Press. **1984**.
 - a) s. F-170
 - b) s. B-108–B-156

24. Heiden, F., Nielsen, U. G. & Warner, T. E. Synthesis and thermal stability of the sodalite $\text{Na}_6\text{Zn}_2[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{SO}_4)_2$ and its reaction with hydrogen. *Microporous and Mesoporous Materials* **2012**, *161*, 91–97. doi: 10.1016/j.micromeso.2012.05.020
25. Khouchaf, L., Tuilier, M. H., Wark, M., Soulard, M. & Kessler, H. Structural investigation of zinc oxide clustering in zeolite A and sodalite. *Microporous and Mesoporous Materials* **1998**, *20*, 27–37. doi:10.1016/S1387-1811(97)00003-6
26. Chen, R. (Reuven) & Pagonis, V. *Thermally and optically stimulated luminescence : a simulation approach*. Chichester: Wiley. **2011**.
27. Jones, F., Tran, H., Lindberg, D., Zhao, L. & Hupa, M. Thermal stability of zinc compounds. *Energy and Fuels* **2013**, *27*, 5663–5669. doi: 10.1021/ef400505u
28. Dai, R., Cheng, R., Wang, J., Zhang, C., Li, C., Wang, H., Wang, X., Zhou, Y. Tunnel-structured willemite Zn_2SiO_4 : Electronic structure, elastic, and thermal properties. *Journal of Advanced Ceramics* **2022**, *11*, 1249–1262. doi: 10.1007/s40145-022-0607-1
29. Trung, D. Q., Tu, N., Hung, N. D. & Huy, P. T. Probing the origin of green emission in 1D ZnS nanostructures. *J Lumin* **2016**, *169*, 165–172. doi: 10.1016/j.jlumin.2015.09.007
30. Barthou, C., Benoit, J., Benalloul, P. & Morell, A. Mn^{2+} Concentration Effect on the Optical Properties of Zn_2SiO_4 : Mn Phosphors. *J Electrochem Soc* **1994**, *141*, 524–528. doi:10.1149/1.2054759
31. Zhou, S., Li, Y., Chen, Z., Xia Li, X., Chen, N., & Du, G. Luminescence enhancement of zincblende ZnS:Cl– nanoparticles synthesized by a low temperature solid state reaction method. *Ceram Int* **2013**, *39*, 6763–6768. doi: 10.1016/j.ceramint.2013.02.005
32. Chen, Z., Zhou, S., Li, Y., Xia Li, X., Li, Y., Sun, W., Liu, G., Chen, N., Du, G. Strong blue luminescence of O^{2-} -doped ZnS nanoparticles synthesized by a low temperature solid state reaction method. *Mater Sci Semicond Process* **2013**, *16*, 833–837. doi:10.1016/j.mssp.2013.01.007
33. Han, Y., Hamada, M., Chang, I.-Y., Hyeon-Deuk, K., Kobori, Y., & Kobayashi, Y. Fast T-Type Photochromism of Colloidal Cu-Doped ZnS Nanocrystals. *J Am Chem Soc* **2021**, *143*, 2239–2249 (2021). doi:10.1021/jacs.0c10236
34. Jin, Y., Hu, Y., Fu, Y., Mu, Z. & Ju, G. Reversible white and light gray photochromism in europium doped Zn_2GeO_4 . *Mater Lett* **2014**, *134*, 187–189. doi:10.1016/j.matlet.2014.07.084

LIITTEET

Liite 1. Kaikkien valmistettujen näytteiden näytenimet sekä jokaisen sarjan oleellimmat parametrit.

Taulukko 1. Aika- ja lämpötila- ja lähtöainesarjojen näytenimet, lähtöaineiden määrät sekä oleellimmat parametrit.

Aika- ja lämpötilasarja					
Näytenimi	lämpötila	aika	Zeoliitti A	ZnSO ₄	
3 h	700 °C	3 h	0,7 g	0,265 g	
5 h	700 °C	5 h	0,7 g	0,265 g	
8 h	700 °C	8 h	0,7 g	0,265 g	
10 h	700 °C	10 h	0,7 g	0,265 g	
12 h	700 °C	12 h	0,7 g	0,265 g	
400 °C	400 °C	8 h	0,7 g	0,265 g	
450 °C	450 °C	8 h	0,7 g	0,265 g	
500 °C	500 °C	8 h	0,7 g	0,265 g	
550 °C	550 °C	8 h	0,7 g	0,265 g	
600 °C	600 °C	8 h	0,7 g	0,265 g	
650 °C	650 °C	8 h	0,7 g	0,265 g	
700 °C	700 °C	8 h	0,7 g	0,265 g	
750 °C	750 °C	8 h	0,7 g	0,265 g	
800 °C	800 °C	8 h	0,7 g	0,265 g	
Lähtöainesarja					
Näytenimi	Zeoliitti A	ZnSO ₄	Na ₂ SO ₄	NaCl	ZnCl ₂
20c	0,7 g	-	0,06 g	-	0,56 g
20d	0,7 g	0,265 g	0,06 g	-	-
20e	0,7 g	0,07 g	-	0,24 g	-
20f	0,7 g	0,07 g	-	-	0,56 g
20g	0,7 g	-	0,06 g	0,14 g	0,22 g

Taulukko 2. Zn:Na -sarjan sekä 40 % Zn – ja 50 % Zn -rikkisarjojen näytenimet sekä lähtöaineiden määrät.

Zn:Na -sarja				
Näytenimi	Zeoliitti A	Na ₂ SO ₄	NaCl	ZnCl ₂
10 % Zn	0,7 g	0,06 g	0,216 g	0,056 g
20 % Zn	0,7 g	0,06 g	0,192 g	0,11 g
30 % Zn	0,7 g	0,06 g	0,168 g	0,168 g
40 % Zn	0,7 g	0,06 g	0,144 g	0,224 g
50 % Zn	0,7 g	0,06 g	0,12 g	0,286 g
60 % Zn	0,7 g	0,06 g	0,096 g	0,336 g
70 % Zn	0,7 g	0,06 g	0,072 g	0,392 g
80 % Zn	0,7 g	0,06 g	0,048 g	0,448 g
90 % Zn	0,7 g	0,06 g	0,024 g	0,504 g
Rikkisarja: 40 % Zn				
Näytenimi	Zeoliitti A	Na ₂ SO ₄	NaCl	ZnCl ₂
40 % Zn 1 % S	0,7 g	0,008 g	0,144 g	0,224 g
40 % Zn 2 % S	0,7 g	0,017 g	0,144 g	0,224 g
40 % Zn 3 % S	0,7 g	0,025 g	0,144 g	0,224 g
40 % Zn 4 % S	0,7 g	0,034 g	0,144 g	0,224 g
40 % Zn 5 % S	0,7 g	0,043 g	0,144 g	0,224 g
40 % Zn 6 % S	0,7 g	0,052 g	0,144 g	0,224 g
Rikkisarja: 50 % Zn				
Näytenimi	Zeoliitti A	Na ₂ SO ₄	NaCl	ZnCl ₂
50 % Zn 1 % S	0,7 g	0,009 g	0,12 g	0,286 g
50 % Zn 2 % S	0,7 g	0,018 g	0,12 g	0,286 g
50 % Zn 3 % S	0,7 g	0,027 g	0,12 g	0,286 g
50 % Zn 4 % S	0,7 g	0,037 g	0,12 g	0,286 g
50 % Zn 5 % S	0,7 g	0,046 g	0,12 g	0,286 g
50 % Zn 6 % S	0,7 g	0,056 g	0,12 g	0,286 g

Taulukko 3. 60 % Zn – ja 70 % Zn -rikkisarjojen näytenimet sekä lähtöaineiden määrät.

Rikkisarja: 60 % Zn				
Näytenimi	Zeoliitti A	Na ₂ SO ₄	NaCl	ZnCl ₂
60 % Zn, 0,1 % S	0,7 g	0,001 g	0,096 g	0,336 g
60 % Zn, 1 % S	0,7 g	0,009 g	0,096 g	0,336 g
60 % Zn, 2 % S	0,7 g	0,019 g	0,096 g	0,336 g
60 % Zn, 3 % S	0,7 g	0,029 g	0,096 g	0,336 g
60 % Zn, 4 % S	0,7 g	0,039 g	0,096 g	0,336 g
60 % Zn, 5 % S	0,7 g	0,049 g	0,096 g	0,336 g
60 % Zn, 6 % S	0,7 g	0,06 g	0,096 g	0,336 g
60 % Zn, 7 % S	0,7 g	0,070 g	0,096 g	0,336 g
60 % Zn, 8 % S	0,7 g	0,081 g	0,096 g	0,336 g
60 % Zn, 9 % S	0,7 g	0,092 g	0,096 g	0,336 g
60 % Zn, 10 % S	0,7 g	0,104 g	0,096 g	0,336 g
Rikkisarja: 70 % Zn				
Näytenimi	Zeoliitti A	Na ₂ SO ₄	NaCl	ZnCl ₂
70 % Zn, 2 % S	0,7 g	0,018 g	0,072 g	0,392 g
70 % Zn, 4 % S	0,7 g	0,041 g	0,072 g	0,392 g
70 % Zn, 7 % S	0,7 g	0,075 g	0,072 g	0,392 g
70 % Zn, 8 % S	0,7 g	0,086 g	0,072 g	0,392 g
70 % Zn, 9 % S	0,7 g	0,098 g	0,072 g	0,392 g
70 % Zn, 10 % S	0,7 g	0,110 g	0,072 g	0,392 g

Taulukko 4. Mg:Zn -sarjan näytenimet ja lähtöaineiden määrät.

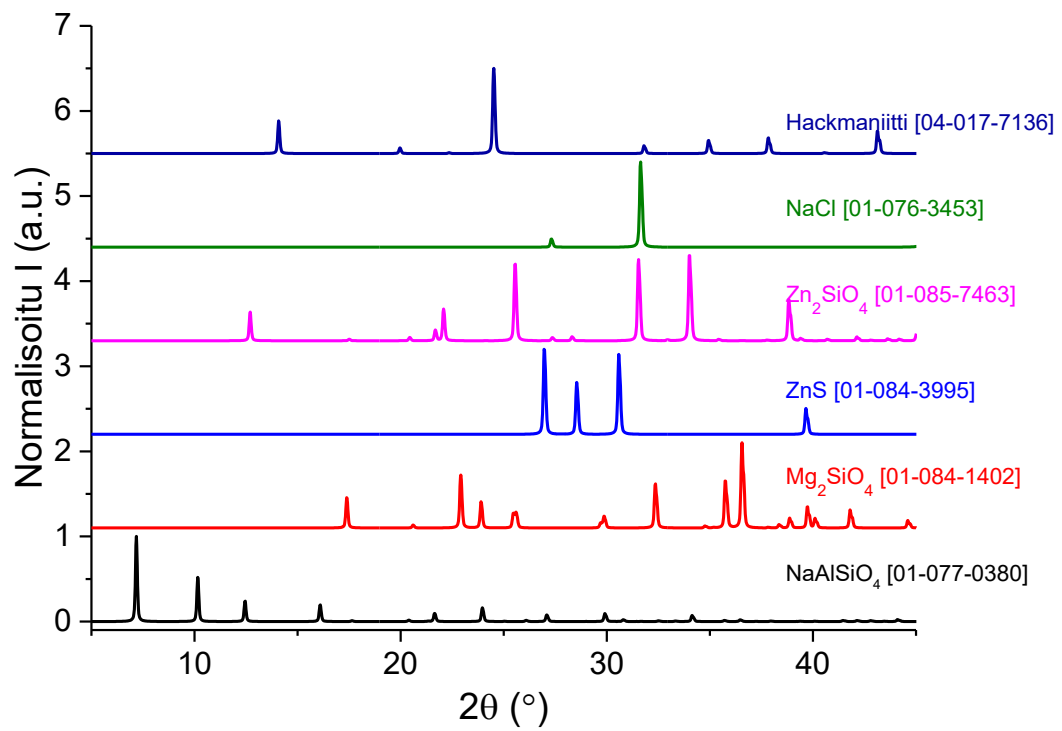
Mg:Zn -sarja					
Näytenimi	Zeoliitti A	Na ₂ SO ₄	NaCl	ZnCl ₂	MgCl ₂ ·6 H ₂ O
10 % Mg	0,7 g	0,06 g	0,072 g	0,353 g	0,059 g
20 % Mg	0,7 g	0,06 g	0,072 g	0,313 g	0,117 g
30 % Mg	0,7 g	0,06 g	0,072 g	0,274 g	0,175 g
40 % Mg	0,7 g	0,06 g	0,072 g	0,234 g	0,235 g
50 % Mg	0,7 g	0,06 g	0,072 g	0,196 g	0,292 g
60 % Mg	0,7 g	0,06 g	0,072 g	0,157 g	0,351 g
70 % Mg	0,7 g	0,06 g	0,072 g	0,118 g	0,409 g
80 % Mg	0,7 g	0,06 g	0,072 g	0,078 g	0,468 g
90 % Mg	0,7 g	0,06 g	0,072 g	0,039 g	0,526 g
100 % Mg	0,7 g	0,06 g	0,072 g	-	0,585 g

Liite 2. Aika- ja lämpötilasarjojen synteeseissä käytetyt uunit.

Taulukko 1. Taulukoituna se, missä uunissa mikäkin aika- ja lämpötilasarjan näyte on syntetisoitu.

	Elite TSH12/50/300- 2416CG	Elite TSH15/50/450- 2416CG	Carbolite Gero EST 12/600B
3 h			x
5 h			x
10 h	x		
12 h		x	
400 °C			x
450 °C	x		
500 °C		x	
550 °C			x
600 °C	x		
650 °C		x	
700 °C	Valmistettu joissain näistä uuneista, mutta tieto puuttui muistiinpanoista		
750 °C	x		
800 °C		x	

Liite 3. Laskennalliset XRD-kuviot todennäköisimmistä faaseista, joita materiaaleissa on.



Kuva 1. PXRD-vertailukuviot yleisimmistä mahdollisista faaseista näytteissä. Vertailukuviot on otettu PDF-4+ -tietokannasta.

Liite 4. XRD-mittauksissa käytetyn divergenssiraon koko.

Taulukko 1. XRD-mittauksissa käytetyn divergenssiraon koko.

Sarja	$\frac{1}{2}^\circ$ -divergenssirako	$\frac{1}{4}^\circ$ -divergenssirako
Aikasarja	x	
Lämpötilasarja	x	
Lähtöainesarja	x	
Zn:Na -sarja	x	
Rikkisarja, 40 % Zn		x
Rikkisarja, 50 % Zn		x
Rikkisarja, 60 % Zn		x
Rikkisarja, 70 % Zn		x
Mg:Zn -sarja		x

Liite 5. XRD-kuvioiden mahdollisten faasien osuudet materiaalista.

Taulukko 1. Aika- ja lämpötilasarjan näytteiden mahdolliset faasit sekä niiden osuudet näytteistä.

Aikasarja							
	$\text{Na}_{7,7}(\text{AlSiO}_4)_6(\text{S}_3)_{0,76}$	$\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6(\text{SO}_4)$	Zn_2SiO_4	ZnO	ZnS	SiO_2	
3 h	81,9 %	-	9,0 %	2,6 %	6,5 %	-	
5 h	91 %	-	5,5 %	0,6 %	2,9 %	-	
10 h	-	74 %	17,6 %	1,6 %	8,6 %	-	
12 h	-	76 %	13,0 %	-	9,0 %	1,3 %	
Lämpötilasarja							
	NaAlSiO_4	$\text{Na}_{7,7}(\text{Al}_{5,1}\text{Si}_{6,9})\text{O}_{24}(\text{SO}_4)_{0,88}(\text{S}_3)_{0,76}$	$\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6(\text{SO}_4)$	Zn_2SiO_4	ZnO	ZnS	$\text{Al}_x\text{Si}_y\text{O}_z$
400°C	5,8 %	69 %	-	-	13,4 %	12,2 %	-
450°C	13,6 %	76,7 %	-	5,4 %	-	4,3 %	-
500°C	16,0 %	65,0 %	-	10,0 %	2,0 %	8,0 %	-
550°C	9,8 %	68,5 %	-	11,9 %	-	9,8 %	-
600°C	13,0 %	62,0 %	-	15,0 %	-	10,0 %	-
650°C	-	91,4 %	-	5,6 %	-	3,0 %	-
700°C	-	-	87,4 %	10,0 %	-	2,3 %	-
750°C	-	-	57,1 %	13,9 %	-	6,9 %	22,2 %
800°C	-	-	63,4 %	15,3 %	-	3,3 %	17,9 %

Taulukko 2. Lähtöainesarjan ja Zn:Na -sarjan näytteiden mahdolliset faasit sekä niiden osuudet näytteistä.

Lähtöainesarja								
	$\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6\text{Cl}_2$	$\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6(\text{SO}_4)$	$\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6(\text{Cl,S})_2$	NaCl	Zn_2SiO_4	ZnAl_2O_4	ZnS	$\text{Al}_x\text{Si}_y\text{O}_z$
20 c	65,5 %	-	-	-	32,3 %	-	2,2 %	-
20 d	-	47,1 %	-	-	26,5 %	-	7,3 %	19,1 %
20 e	77,8 %	-	-	18,7 %	0,9 %	1,1 %	1,6 %	-
20 f	48,7 %	-	-	-	49,6 %	-	1,7 %	-
20 g	-	-	79,6 %	15,2 %	2,8 %	1,5 %	0,8 %	-
Zn:Na -sarja								
	$\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6\text{Cl}_2$	$\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6(\text{Cl,S})_2$	NaCl	Zn_2SiO_4	ZnS	ZnAl_2O_4		
10 % Zn	77,0 %	-	21,7 %	-	1,3 %	-		
20 % Zn	77,5 %	-	20,1 %	1,3 %	1,1 %	-		
30 % Zn	78,8 %	-	18,1 %	1,9 %	1,1 %	-		
40 % Zn	-	77,2 %	18,0 %	3,7 %	1,2 %	-		
50 % Zn	-	75,5 %	16,4 %	7,1 %	1,0 %	-		
60 % Zn	69,5 %	-	19,0 %	10,8 %	0,7 %	-		
70 % Zn	66,5 %	-	18,4 %	13,0 %	-	2,1 %		
80 % Zn	67,6 %	-	11,7 %	20,2 %	0,4 %	-		
90 % Zn	58,2 %	-	14,5 %	26,7 %	0,7 %	-		

Taulukko 3. Rikkisarjojen näytteiden mahdolliset faasit sekä niiden osuudet näytteistä.

Rikkisarja: 40 % Zn						
	$\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6\text{Cl}_2$	$\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6(\text{Cl,S})_2$	NaCl	Zn_2SiO_4	ZnAl_2O_4	ZnS
1 % S	85,4 %	-	10,2 %	2,7 %	1,8 %	-
2 % S	78,7 %	-	14,5 %	4,1 %	2,3 %	0,3 %
3 % S	-	78,8 %	14,8 %	3,7 %	2,1 %	0,5 %
4 % S	-	83,0 %	12,1 %	2,2 %	-	0,9 %
5 % S	-	77,1 %	16,0 %	3,8 %	2,3 %	0,9 %
6 % S	-	76,7 %	16,2 %	4,0 %	1,9 %	1,2 %
Rikkisarja: 50 % Zn						
	$\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6\text{Cl}_2$	$\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6(\text{Cl,S})_2$	NaCl	Zn_2SiO_4	ZnAl_2O_4	ZnS
1 % S	75,6 %	-	13,3 %	9,2 %	1,9 %	-
2 % S	78,1 %	-	11,9 %	7,7 %	2,3 %	-
3 % S	-	81,0 %	16,3 %	2,6 %	-	0,2 %
4 % S	-	78,0 %	16,0 %	3,7 %	1,6 %	0,8 %
5 % S	-	79,1 %	16,7 %	2,0 %	1,4 %	0,8 %
6 % S	-	78,2 %	16,0 %	3,0 %	1,6 %	1,1 %
Rikkisarja: 60 % S						
	$\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6\text{Cl}_2$	$\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6(\text{Cl,S})_2$	NaCl	Zn_2SiO_4	ZnAl_2O_4	ZnS
0,1 % S	70,4 %	-	13,3 %	16,3 %	-	-
1 % S	74,0 %	-	12,0 %	13,9 %	-	-
2 % S	-	72,6 %	13,8 %	13,6 %	-	-
3 % S	-	71,6 %	14,3 %	13,5 %	-	0,6 %
4 % S	-	70,9 %	15,1 %	14,0 %	-	-
5 % S	-	65,0 %	17,4 %	16,7 %	-	0,9 %
6 % S	-	68,9 %	16,9 %	13,2 %	-	0,9 %
7 % S	-	66,3 %	18,8 %	13,8 %	-	1,1 %
8 % S	-	66,2 %	18,7 %	13,3 %	-	1,8 %
9 % S	-	65,8 %	20,5 %	12,2 %	-	1,5 %
10 % S	-	70,4 %	24,9 %	2,1 %	-	2,6 %
Rikkisarja: 70 % S						
	$\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6\text{Cl}_2$	$\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6(\text{Cl,S})_2$	NaCl	Zn_2SiO_4	ZnAl_2O_4	ZnS
2 % S	-	71,0 %	12,1 %	16,9 %	-	-
4 % S	-	75,3 %	7,3 %	17,3 %	-	-
7 % S	-	72,2 %	10,1 %	16,7 %	-	1,0 %
8 % S	-	81,0 %	16,6 %	2,4 %	-	-
9 % S	-	71,0 %	11,5 %	16,0 %	-	1,6 %
10 % S	-	70,8 %	13,5 %	14,0 %	-	1,7 %

Taulukko 4. Mg:Zn -sarjan näytteiden mahdolliset faasit sekä niiden osuudet näytteistä.

Mg:Zn -sarja								
	$\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6\text{Cl}_2$	$\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6(\text{Cl,S})_2$	NaCl	Zn_2SiO_4	MgO	$\text{Mg}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_4$	ZnS	Mg_2SiO_4
10 % Mg	-	78,9 %	15,6 %	4,7 %	-	-	0,8 %	-
20 % Mg	-	74,6 %	14,4 %	10,7 %	-	-	-	-
30 % Mg	-	80,9 %	12,1 %	-	-	-	-	7,0 %
40 % Mg	-	75,0 %	14,0 %	-	-	-	0,1 %	10,8 %
50 % Mg	-	71,3 %	13,5 %	-	1,7 %	-	-	13,5 %
60 % Mg	-	70,0 %	15,1 %	-	-	-	-	14,9 %
70 % Mg	-	61,8 %	15,9 %	-	-	1,9 %	0,4 %	20 %
80 % Mg	-	59,5 %	18,5 %	-	-	-	0,5 %	21,5 %
90 % Mg	53,0 %	-	28,0 %	-	-	-	-	19,1 %
100% Mg	58,0 %	-	42,0 %	-	-	-	-	-

Liite 6. Reflektanssimittauksissa käytetyt parametrit ja laitteistot.

Taulukko 1. Reflektanssimittauksissa käytetyt parametrit ja laitteistot.

Näytesarja	Valkoinen referenssi MgO	Valkoinen referenssi värjäämätön näyte	viritysaallonpituus 254 nm	viritysaallonpituus 302 nm	integroiva pallo	kuitu
Eri lähtöaineet		x	x			x
Zn:Na-sarja (254 nm)		x	x			x
Zn:Na-sarja (302 nm)	x			x	x	
Rikkisarja: 40 % Zn	x		x	x	x	
Rikkisarja: 50 % Zn	x		x	x	x	
Rikkisarja: 60 % Zn	x		x	x	x	
Rikkisarja: 70 % Zn	x		x	x	x	
Mg-sarja	x		x	x		x

Liite 7. Näytteiden XRF-tilukkoita.

Taulukko 1. Lähtöainesarjan XRF-tilukset (%). Stoikiometrian mukaan lasketut teoreettiset osuudet on merkitty sulkuihin. Mangaani on ilmoitettu muista poiketen kolmen desimaalin tarkkuudella, jotta nähdään, onko sitä mukana mittaustuloksissa.

	20 c	20 d	20 e	20 f	20 g
Al	26,44 (34,64)	28,89 (34,64)	28,60 (41,78)	25,72 (33,33)	28,95 (39,16)
Si	27,13 (34,64)	28,81 (34,64)	30,34 (41,78)	26,01 (33,33)	30,41 (39,16)
S	3,72 (1,96)	8,32 (21,13)	2,55 (2,51)	2,85 (2,00)	2,43 (2,94)
Cl	11,07 (19,17)	4,08 (0,00)	25,79 (12,67)	8,85 (20,22)	25,18 (14,43)
K	1,44	1,47	2,05	1,81	0,53
Zn	30,13 (9,58)	27,14 (9,58)	10,54 (1,25)	34,68 (11,11)	12,42 (4,31)
Br	0,07	1,30	0,13	0,08	0,08
Mn	0,002	0,000	0,004	0,000	0,000

Taulukko 2. 40 % Zn – ja 50 % Zn -rikkisarjojen XRF-tilukset (%). Stoikiometrian mukaan lasketut teoreettiset osuudet on merkitty sulkuihin. Mangaani on ilmoitettu muista poiketen kolmen desimaalin tarkkuudella, jotta nähdään, onko sitä mukana mittaustuloksissa.

40 % Zn	1 % S	2 % S	3 % S	4 % S	5 % S	6 % S
Al	26,54 (38,46)	25,76 (38,46)	25,83 (38,46)	26,23 (38,46)	25,16 (38,46)	24,85 (38,46)
Si	31,46 (38,46)	29,68 (38,46)	30,14 (38,46)	31,23 (38,46)	28,98 (38,46)	28,24 (38,46)
S	0,44 (0,19)	0,72 (0,38)	1,33 (0,51)	1,88 (0,71)	2,10 (0,90)	2,35 (1,09)
Cl	24,99 (17,76)	25,21 (17,56)	25,52 (17,44)	24,10 (17,24)	25,04 (17,05)	26,36 (16,86)
K	0,48	0,73	0,83	1,65	1,30	1,26
Zn	14,71 (5,13)	17,30 (5,13)	15,95 (5,13)	13,91 (5,13)	16,99 (5,13)	16,51 (5,13)
Br	1,38	0,60	0,40	0,99	0,44	0,42
Mn	0,000	0,005	0,006	0,009	0,003	0,003
50 % Zn	1 % S	2 % S	3 % S	4 % S	5 % S	6 % S
Al	25,01 (37,50)	25,39 (37,50)	26,06 (37,50)	25,19 (37,50)	26,14 (37,50)	25,63 (37,50)
Si	29,08 (37,50)	29,81 (37,50)	30,46 (37,50)	29,50 (37,50)	29,68 (37,50)	29,35 (37,50)
S	0,35 (0,19)	0,84 (0,38)	1,35 (0,56)	1,83 (0,75)	2,17 (0,94)	2,63 (1,13)
Cl	22,88 (18,56)	21,97 (18,38)	24,79 (18,19)	23,91 (18,00)	25,44 (17,81)	23,56 (17,63)
K	0,58	0,76	1,13	1,30	1,53	1,69
Zn	20,90 (6,25)	20,15 (6,25)	15,56 (6,25)	17,92 (6,25)	14,95 (6,25)	17,05 (6,25)
Br	1,20	1,08	0,64	0,35	0,08	0,08
Mn	0,000	0,008	0,006	0,003	0,009	0,005

Tauluko 3. Laajennetun 60 % Zn -rikkisarjan XRF-tulokset (%). Stoikiometrian mukaan lasketut teoreettiset osuudet on merkitty sulkuihin. Mangaani on ilmoitettu muista poiketen kolmen desimaalin tarkkuudella, jotta nähdään, onko sitä mukana mittaustuloksissa.

	0,1 %	1 %	2 %	3 %	4 %	5 %	6 %	7 %	8 %	9 %	10 %
Al	25,21 (36,59)	24,61 (36,59)	24,73 (36,59)	25,12 (36,59)	24,17 (36,59)	22,95 (36,59)	23,61 (36,59)	22,27 (36,59)	22,21 (36,59)	21,68 (36,59)	21,41 (36,59)
Si	29,15 (36,59)	28,39 (36,59)	28,17 (36,59)	28,54 (36,59)	27,38 (36,59)	26,05 (36,59)	26,15 (36,59)	25,78 (36,59)	25,70 (36,59)	24,52 (36,59)	24,39 (36,59)
S	0,00 (0,02)	0,62 (0,20)	1,17 (0,39)	1,74 (0,59)	2,30 (0,78)	2,53 (0,98)	3,03 (1,16)	3,17 (1,34)	3,66 (1,58)	3,96 (1,76)	4,15 (1,95)
Cl	23,30 (19,49)	21,22 (19,32)	21,56 (19,12)	20,17 (18,93)	21,70 (18,73)	21,80 (18,54)	20,05 (18,35)	24,37 (18,15)	24,22 (17,95)	24,41 (17,76)	23,67 (17,56)
K	0,58	1,68	1,72	2,45	2,34	0,59	0,80	1,61	1,48	2,18	2,03
Zn	21,64 (7,32)	23,00 (7,32)	22,50 (7,32)	21,86 (7,32)	22,01 (7,32)	25,92 (7,32)	26,25 (7,32)	22,63 (7,32)	22,55 (7,32)	23,03 (7,32)	24,12 (7,32)
Br	0,12	0,49	0,15	0,11	0,11	0,16	0,10	0,17	0,18	0,21	0,24
Mn	0,010	0,007	0,009	0,005	0,002	0,008	0,009	0,005	0,005	0,009	0,008

Taulukko 4. 70 % Zn -rikkisarjan XRF-tulokset (%). Stoikiometrian mukaan lasketut teoreettiset osuudet on merkitty sulkuihin. Mangaani on ilmoitettu muista poiketen kolmen desimaalin tarkkuudella, jotta nähdään, onko sitä mukana mittaustuloksissa.

70 % Zn	2 %	4 %	7 %	8 %	9 %	10 %
Al	25,97 (35,71)	23,91 (35,71)	24,99 (35,71)	25,05 (35,71)	24,23 (35,71)	23,89 (35,71)
Si	30,12 (35,71)	27,68 (35,71)	29,23 (35,71)	29,50 (35,71)	28,27 (35,71)	27,35 (35,71)
S	0,72 (0,40)	1,53 (0,81)	3,50 (1,42)	4,00 (1,62)	4,04 (1,82)	4,58 (2,02)
Cl	18,11 (19,83)	17,66 (19,43)	16,93 (18,82)	17,48 (18,62)	16,29 (18,42)	17,69 (18,21)
K	1,50	1,39	1,76	1,82	1,03	1,09
Zn	23,50 (8,33)	26,59 (8,33)	23,46 (8,33)	22,03 (8,33)	26,07 (8,33)	25,31 (8,33)
Br	0,08	1,24	0,12	0,12	0,08	0,09
Mn	0,007	0,007	0,012	0,011	0,011	0,009

Taulukko 5. Mg:Zn -sarjan XRF-tulokset (%). Stoikiometrian mukaan lasketut teoreettiset osuudet on merkitty sulkuihin. Mangaani on ilmoitettu muista poiketen kolmen desimaalin tarkkuudella, jotta nähdään, onko sitä mukana mittaustuloksissa.

Mg-sarja	10 %	20 %	30 %	40 %	50 %	60 %	70 %	80 %	90 %	100 %
Mg	2,49 (0,83)	3,69 (1,67)	4,87 (2,50)	6,23 (3,33)	7,81 (4,17)	8,97 (5,00)	10,36 (5,83)	11,87 (6,67)	11,56 (7,50)	11,20 (8,33)
Al	24,08 (35,71)	24,14 (35,71)	25,87 (35,71)	25,64 (35,71)	24,93 (35,71)	23,84 (35,71)	23,20 (35,71)	22,24 (35,71)	17,80 (35,71)	18,34 (35,71)
Si	28,49 (35,71)	28,27 (35,71)	32,61 (35,71)	32,06 (35,71)	30,95 (35,71)	29,17 (35,71)	27,94 (35,71)	26,97 (35,71)	20,95 (35,71)	22,49 (35,71)
S	3,65 (2,20)	3,91 (2,20)	4,66 (2,20)	4,72 (2,20)	4,54 (2,20)	4,04 (2,20)	3,72 (2,20)	3,73 (2,20)	2,63 (2,20)	2,97 (2,20)
Cl	19,02 (18,04)	19,93 (18,04)	20,57 (18,04)	21,58 (18,04)	21,46 (18,04)	23,05 (18,04)	19,95 (18,04)	23,97 (18,04)	34,70 (18,04)	41,62 (18,04)
K	1,51	1,37	2,66	2,36	2,01	2,25	2,14	2,14	1,62	0,54
Zn	20,70 (7,50)	18,64 (6,67)	8,71 (5,83)	7,38 (5,00)	8,26 (4,17)	8,65 (3,33)	12,64 (2,50)	9,05 (1,67)	10,69 (0,83)	2,79 (0,00)
Br	0,06	0,06	0,05	0,04	0,03	0,03	0,04	0,03	0,05	0,05
Mn	0,007	0,007	0,010	0,009	0,007	0,007	0,011	0,000	0,011	0,010

Liite 8. Termoluminesenssin aktivaatioenergiat taulukoituna.

Taulukko 1. 60 % Zn -rikkisarjan lasketut aktivaatioenergiat.

Rikin osuus anionien kokonaismäärästä (%)	254 nm -viritteisen loukun aktivaatioenergia (eV)	400 nm -viritteisen loukun aktivaatioenergia (eV)
0,1	0,34	0,32
2	0,39	0,24
3	0,37	0,35
4	0,41	0,41
5	0,35	0,33
6	0,35	0,47
7	0,39	0,43
8	0,38	0,24
9	0,38	0,38
10	0,38	0,42

Taulukko 2. 70 % Zn -rikkisarjan lasketut aktivaatioenergiat.

Rikin osuus anionien kokonaismäärästä (%)	254 nm viritteisen termoluminesenssin aktivaatioenergia (eV)	400 nm viritteisen termoluminesenssin aktivaatioenergia (eV)
2	0,34	0,22
4	0,33	0,32
5,7	0,34	0,31
7	0,34	0,39
8	0,29	0,41
95	0,30	0,40
10	0,31	0,46

Taulukko 3. Mg: Zn -sarjan lasketut aktivaatioenergiat.

MgCl ₂ :n osuus ZnCl ₂ :n määrästä (%)	254 nm viritteisen termoluminesenssin aktivaatioenergia (eV)	400 nm viritteisen termoluminesenssin aktivaatioenergia (eV)
10	0,35	0,19
20	0,36	0,14
30	0,28	0,30
40	0,24	0,31
50	0,31	0,43
60	0,31	0,55
70	0,32	0,36
80	0,42	0,39
90	0,40	0,28
100	0,37	-