TURUN
YLIOPISTO
Matemaattis-luonnontieteellinen
tiedekunta

Hopeahackmaniitin loisteominaisuudet

Anni-Maria Nyman

Kemia (Älykkäiden materiaalien kemia)

Pro gradu -tutkielma

Laajuus: 30 op

11.9.2025

Turku

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

Pro gradu -tutkielma

Pääaine: Kemia
Tekijä: Anni-Maria Nyman
Otsikko: Hopeahackmaniitin loisteominaisuudet
Ohjaajat: Mika Lastusaari, Anssi Peuronen, Minnea Tuomisto
Sivumäärä: 55 sivua + liitteet 10 sivua
Päivämäärä: 11.9.2025

Hackmaniitti on luonnossa esiintyvä mineraali. Se on sodaliitin alalaji ja sen monia optisia ominaisuuksia, kuten fotoluminesenssia, fluoresenssia, pitkäkestoista luminesenssia ja käänteistä fotokromismia, eli tenebresenssiä, havaitaan UV-säteilytyksen seurauksena. Tenebresenssin tapauksessa materiaalin värjäytyminen on mahdollista myös röntgen- tai gammasäteilyn vaikutuksesta. Röntgensäteiden vaikutus materiaalin värjäytymiseen on kuitenkin selkeästi heikompi kuin UV-säteilyn ja yksi syy tähän voi olla hackmaniitin kyky absorboida röntgensäteilyä. Hackmaniitti koostuu keskimäärin kevyistä alkuaineista eikä sen fotoelektrinen absorptio ole sen vuoksi erityisen suurta röntgensäteille. Tekemällä materiaalista raskaampaa sen vaste röntgensäteilylle paranee. Työn tavoitteena oli tehdä hackmaniitista raskaampaa ja valmistaa kuvantamislevyjä, joilla on mahdollisimman hyvät loisteominaisuudet ja virittävän säteilyn absorbointikyky.

Tässä työssä valmistettiin hackmaniitteja ja bromihackmaniitteja kiinteän olomuodon synteesillä ja osaan materiaaleista seostettiin seostusionia 1 tai 2. Tämän jälkeen materiaaleihin seostettiin hydrotermisellä reaktiolla hopeanitraattia, jonka hopean on tarkoitus korvata materiaaleissa olevaa natriumia. Tämä tekee rakenteesta raskaampaa. Materiaalien loisteominaisuuksia tutkittiin, jonka jälkeen niistä valettiin kuvantamislevyt. Kuvantamislevyillä kokeiltiin OSL-kuvantamista sekä UV- että röntgensäteilyllä virittämisen jälkeen ja lisäksi tutkittiin, kuinka kauan virityksen päättymisen jälkeen levyjä oli vielä mahdollista kuvantaa.

Parhaiten OSL-kuvantamisessa toimivat kuvantamislevyt, jotka oli valmistettu seostusionilla 1 seostetusta bromihackmaniitista. Levyjen kyky absorboida UV- ja röntgensäteilyä oli erittäin hyvä ja osalla levyistä kuvantaminen oli mahdollista 24 tuntia virityksen päättymisen jälkeen.

Avainsanat: hackmaniitti, bromihackmaniitti, hopea, röntgensäteily, UV-säteily, kuvantamislevy, OSL-kuvantaminen, luminesenssi

Sisällysluettelo

1 Johdanto ... 1

1.1 Hackmaniitti ja sen rakenne ... 1

1.2 Hackmaniitin optiset ominaisuudet ... 1

1.3 Hackmaniitin synteesimenetelmät ... 5

1.4 Muiden ionien seostaminen hackmaniitin rakenteeseen ... 6

1.5 Hopea seostettavana aineena ... 8

1.6 Työn tarkoitus ja tavoitteet ... 8

2 Kokeellinen osuus ... 10

2.1 Sarjojen valmistaminen yleisesti ... 10

2.2 Hackmaniittien valmistus ... 10

2.3 Hopeanitraatin seostaminen hackmaniitteihin ... 11

2.4 Kuvantamislevyjen valmistus ... 12

2.5 Karakterisointimenetelmät ... 13

2.5.1 Jauheröntgendiffraktio (X-ray powder diffraction, PXRD) ... 13

2.5.2 Röntgenfluoresenssi (X-ray fluorescence, XRF) ... 14

2.5.3 Luminesenssi ... 14

2.5.4 Termoluminesenssi ... 16

2.5.5 Reflektanssi ja tenebresenssi ... 16

2.5.6 OSL-kuvantaminen ... 17

3 Tulokset ... 19

3.1 Hackmaniitti-hopeanitraatti-sarja ... 19

3.2 Bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarja ... 23

3.3 Seostusionilla 1 seostetut sarjat ... 28

3.4 Seostusionilla 2 seostetut sarjat ... 39

4 Johtopäätökset ... 49

Viitteet ... 56

Käytetyt lyhenteet

UV = Ultravioletti

HOMO = Highest occupied molecular orbital = Korkein miehitetty molekyyliorbitaali

LUMO = Lowest unoccupied molecular orbital = Matalin miehittämätön molekyyliorbitaali

OSL = Optically stimulated luminescence = Optisesti stimuloitu luminesenssi

PXRD = X-ray powder diffraction = Jauheröntgendiffraktio

BBP = Benzyl butyl phthalate = Bentsyylibutyyliftalaatti

PVB = Polyvinyl butyral = Polyvinyylibutyraali

XRF = X-ray fluorescence = Röntgenfluoresenssi

NIR = Near-infrared = Lähi-infrapuna

Hack = Hackmaniitti

S6R = Six membered rings = kuusijäseniset renkaat

BrHack = Bromihackmaniitti

si1 = Seostusioni 1

si2 = Seostusioni 2

m-% = Massaprosentti

1 Johdanto

1.1 Hackmaniitti ja sen rakenne

Hackmaniitti on luonnossa esiintyvä sodaliitin alalaji, jonka yleinen rakenne on $Na_8Al_6Si_6O_{24}(Cl,S)_2$. Luonnossa sitä esiintyy esimerkiksi Venäjällä[1], Afganistanissa, Grönlannissa, Pakistanissa, Yhdysvalloissa ja Kanadassa.[2] Hackmaniitilla on monia optisia ominaisuuksia, kuten fotoluminesenssia, pitkäkestoista luminesenssia, fluoresenssia ja palautuvaa fotokromismia, eli tenebresenssiä. Tenebresenssissä hackmaniitti vaihtaa väriä valkoisesta vaaleanpunaiseksi tai violetiksi UV-, röntgen- tai gammasäteilyn vaikutuksesta ja väri vaihtuu takaisin valkoiseksi, kun hackmaniitti altistetaan näkyvälle valolle tai lämmölle.[1] Materiaaleja, joilla ilmenee fotokromismia, voidaan käyttää esimerkiksi linsseissä, filttereissä, erikoisvaatteissa ja koruissa.[3] On myös osoitettu, että synteettisen hackmaniitin värinmuutosominaisuuksia voidaan käyttää esimerkiksi auringon UV-indeksin ja UV-annosten osoittamisessa[4] ja röntgenkuvantamisessa[1]. Hackmaniitti on edullinen ja kestävä materiaali, joka koostuu myrkyttömistä alkuaineista.[4] Sen käytön mahdollisuudet eri sovelluksissa ovat siis erittäin laajat. International Mineralogical Association ei enää hyväksy hackmaniittia viralliseksi mineraalinimeksi[5], vaan nykyään materiaalista käytetään termiä ”fotokrominen sodaliitti”. Hackmaniitti-nimeä on kuitenkin käytetty paljon aikaisemmin ilmestyneissä julkaisuissa, joihin tässä tutkimuksessa viitataan, jonka vuoksi myös tässä tutkimuksessa käytetään materiaalista nimeä ”hackmaniitti”.

Hackmaniitilla on erityinen $(Na_4Cl)^{3+}$-häkkirakenne, joka koostuu AlO_4- ja SiO_4-tetraedrirenkaista.[6] Nämä tetraedrirenkaat muodostavat hackmaniitin perusverkkorakenteen ja verkon rakenteessa olevien onkaloiden sisällä Cl^-- ja Na^+-ionit muodostavat $(Na_4Cl)^{3+}$-yksiköitä.[7] Yksiköissä puolestaan natrium koordinoituu kolmen O^{2-}- ja yhden Cl^--ionin kanssa. Hackmaniitin rakenteessa osa kloori-ioneista on korvaantunut rikkiä sisältävillä ioneilla, kuten S_2^{2-}-, SO_3^{2-}-ja SO_4^{2-}-ioneilla. Hackmaniitti kiteytyy kuutiollisen avaruusryhmän $P\bar{4}3n$ mukaan ja sen alkeiskopin särmän pituus on 8,877(2) Å.[8]

1.2 Hackmaniitin optiset ominaisuudet

Kuten luvussa 1.1 mainittiin, hackmaniitilla on monia optisia ominaisuuksia, kuten fotoluminesenssia, pitkäkestoista luminesenssia, fluoresenssia ja palautuvaa fotokromismia, eli tenebresenssiä. Vuonna 2020 tehdyssä tutkimuksessa tutkittiin luonnosta saatuja hackmaniitti-näytteitä ja todettiin, että hackmaniitin kolme merkittävää optista ominaisuutta ovat hyvin

läheisessä korrelaatiossa keskenään. Nämä ominaisuudet ovat oranssi fotoluminesenssi, sininen pitkäkestoinen luminesenssi ja violetti fotokromismi. Näiden kolmen ilmiön herkkää tasapainoa hienosäädetään parempaan tai huonompaan suuntaan hackmaniitin hilarakenteessa luonnollisesti esiintyvien epäpuhtauksien avulla.[9] Tässä luvussa perehdytään hackmaniitin optisiin ominaisuuksiin ja niiden syihin ja mekanismeihin.

Hackmaniitin tenebresenssi tapahtuu rakenteen [Na_4(□,S)]-yksiköissä.[10] Rakenteessa oleva □ esittää vakanssia. Disulfidi-ionin absorboima yli 4,3 eV:n säteily irrottaa elektroneja disulfidista. Yksi mahdollinen mekanismi on, että johtavuusvyön kautta elektronit siirtyvät kloridivakansseille, minkä seurauksena muodostuu värikeskuksia. Värikeskus absorboi näkyvää valoa 1,8–2,9 eV:n väliltä, minkä vuoksi materiaali näyttää violetilta. Kun viritys purkautuu, absorboitu valo nostaa elektroneja vaiheittain takaisin johtavuusvyölle, josta ne kulkeutuvat takaisin S_2^{2-}-ionin virittyneille tasoille.[10] Hackmaniitin palautuvan fotokromismin mekanismi on esitetty myös kolmivaiheisena ilman johtavuusvyön osallistumista prosessiin. Ensimmäisessä vaiheessa valolla viritetty elektroni siirtyy disulfidianionilta kloorivakanssille muodostaen F-keskuksen. Toisessa vaiheessa F-keskus absorboi valon näkyviä aallonpituuksia, mikä johtaa materiaalin värjäytymiseen. Kolmannessa vaiheessa valo tai lämpö aktivoi elektronin paluun, joka tapahtuu hitaasti disulfidianionille ja vaalentaa mineraalin.[11] Molemmissa kuvauksissa tenebresenssin mekanismista käy ilmi, että keskeisenä tekijänä tenebresenssin ilmiössä on disulfidi-kloorivakanssi-pari.

Fotokromismia esiintyy hackmaniitissa lyhyt- tai pitkäaaltoisen UV-säteilyn vaikutuksesta.[12] Virityksen on tapahduttava UV-säteilyllä tai korkeamman energian säteilyllä, koska se irrottaa elektroneja rikiltä.[10] F-keskukset ovat metastabiileja, koska näkyvän valon tai lämmön vaikutuksesta elektronit vapautuvat ja palautuvat rikkilajeille. Tämä muuttaa värin takaisin alkuperäiseen.[2] Erään tutkimuksen tulosten perusteella osoitettiin, että hackmaniitissa havaittiin värinmuutosta ainoastaan, jos sen rakenteessa oli rikkiä.[8]

Kun värikeskus muodostuu, sen lähellä olevissa atomeissa tapahtuu pieni uudelleenjärjestäytyminen. Tämän aikana kemiallisia sidoksia ei hajoa. Atomien uudelleenjärjestäytyminen mahdollistaa atomirakenteen palautumisen alkuperäiseen tilaansa pienen energiamäärän vaikutuksesta. Hackmaniitin tapauksessa tämä on näkyvä valo tai lämpö. Kyseisen ominaisuuden vuoksi materiaalilla esiintyy värjäytymistä ja vaalentumista.[1] Armstrong ja Weller kertoivat myös tutkimuksessaan, että rikillä seostetussa kloridisodaliitissa natriumin ja hapen välisissä sidoksissa havaitaan pieni kasvu ja natriumin ja kloorin välisissä

sidoksissa mahdollisesti hyvin pieni lyheneminen. Tämän voidaan sanoa johtuvan värjäytymisprosessista, jossa elektronin uskotaan siirtyvän yhdessä rakenteen häkissä olevalta S_2^{2-}-yksiköltä toisen rakenteen häkissä olevaan vapaaseen paikkaan.[3]

Hackmaniitilla havaitaan useita luminesenssin alalajeja, esimerkiksi fluoresenssia, fosforesenssia ja pitkäkestoista luminesenssia. Tutkimukset ovat osoittaneet, että hackmaniitin vihreän fosforesenssin aiheuttaa Mn^{2+}-ioni, punaisen fosforesenssin Fe^{3+}-ioni ja oranssin fluoresenssin S^{2-}-ioni.[6] Mangaani korvaa Na^{+}-ioneja ja Fe^{3+}-ionit puolestaan Al^{3+}-ioneja.[12] Titaani voisi olla yksi mahdollinen sinisen loisteen aiheuttaja, mutta on myös ehdotettu, että muut alkuaineet, kuten rikki ja happi, voisivat vaikuttaa samankaltaiseen pitkäkestoisen luminesenssin ilmiöön sodaliiteilla.[13] Erilaista luminesenssia havaitaan eri aallonpituuksilla, kuten Agamah ja muut kertovat tutkimuksessaan, jossa tutkittiin luonnosta saatuja hackmaniitti-näytteitä. Tutkijat havaitsivat, että punainen ja oranssi luminesenssi havaitaan UV-lampun alla noin 500–800 nm:n alueella ja sininen ja vihreä emissio puolestaan noin 500 nm:n kohdalla.[9]

Pitkäkestoinen luminesenssi tarkoittaa pitkittynyttä emissiota sen jälkeen, kun virityslähde on poistettu.[7] Yleisesti ilmiössä on kyse siitä, että virityksen vaikutuksesta emittoivan ionin elektronit siirtyvät kyseisen ionin virittyneiden energiatasojen kautta johtavuusvyölle, josta ne kulkeutuvat loukkuihin. Loukut ovat yleensä epäpuhtauksia tai vakansseja ja ne sijaitsevat lähellä johtavuusvyön alaosaa. Lämmöstä saatava energia nostaa elektronit takaisin loukuilta johtavuusvyölle, josta ne kulkeutuvat takaisin emittoivan ionin virittyneille energiatasoille. Energia purkautuu pitkäkestoisena luminesenssina.[10] Termiä ”pitkäkestoinen luminesenssi” käytetään termin ”fosforesenssi” sijasta, koska jälkiloiste aiheutuu varauksenkuljettajien varastoinnista ja niiden hitaasta vapauttamisesta, ei kielletyistä elektronisiirtymistä.[9] Pitkäkestoisen luminesenssin emission kestolle ei ole olemassa virallista määritelmää, jonka perusteella emissiota voitaisiin pitää pitkäkestoisena luminesenssina, mutta yleensä tarvittava aika on minuutteja tai tunteja.[7]

Hackmaniitissa pitkäkestoinen luminesenssi tapahtuu SiO_4- ja AlO_4-tetraedreissa ja luminesenssin emittoijana toimii Ti^{3+}-V_O-pari.[7,10] Absorboitu energia siirtää elektronit Ti^{3+}-V_O-parin virittyneiltä energiatasoilta lähellä sijaitseville happivakansseille, jotka toimivat loukkuina. Huoneenlämmössä käytettävissä oleva energia nostaa elektronit vähitellen takaisin johtavuusvyölle ja Ti^{3+}-V_O-parin virittyneille energiatasoille. Näiltä energiatasoilta energia vapautuu pitkäkestoisena luminesenssina.[7] Norrbo ja muut kertoivat tutkimuksessaan

tutkimustulostensa viittaavan siihen, että happivakanssit vastaisivat lyhyemmistä elektronien varastointiajoista loukuille (matalan energian loukut), kun puolestaan Ti^{4+}-ionit natriumin ympäristössä vastaisivat pidemmistä elektronien varastointiajoista loukuille (suuremman energian loukut).[14]

Fotoluminesenssissa materiaali absorboi energiaa ja vapauttaa energian valona.[7] Kuten monilla mineraaleilla, myös hackmaniitilla havaitaan fotoluminesenssia UV-virityksen alaisena. Vuonna 2016 tehdyssä tutkimuksessa todettiin, että on mahdollista, että fotoluminesenssin aiheuttaa kaksi emissiokeskusta, kun puolestaan pitkäkestoisen luminesenssin aiheuttaa yksi emissiokeskus. Mittaukset todensivat, että O^{2-}-yksikkö osallistuu fotoluminesenssiin, mutta sen panos on paljon pienempi, kuin Ti^{3+}-ionin. Luminesenssimittauksissa huomattiin, että kun fotoluminesenssi oli sammunut ja vain pitkäkestoinen luminesenssi oli jäljellä, spektrin muoto ja asento eivät enää muuttuneet. Tämän vuoksi pääteltiin, että emissiokeskuksia on kaksi. O^{2-}-emissio, joka havaitaan noin 400 nm:n kohdalla, sammuu nopeammin kuin titaanin emissio, joka havaitaan noin 515 nm:n kohdalla.[10]

UV-säteilyllä virittämisen lisäksi myös röntgensäteilyllä voidaan virittää hackmaniitteja. Vuonna 2021 tutkijat osoittivat, että röntgensäteiden vaikutus hackmaniitin värjäytymiseen on kuitenkin selkeästi heikompi, kuin UV-säteilyn. Yksi syy voi olla hackmaniitin kyky absorboida röntgensäteilyä. Hackmaniitti koostuu keskimäärin kevyistä alkuaineista ja siten sen fotoelektrinen absorptio ei ole erityisen suurta röntgensäteille. Lisäksi absorptiokyky heikkenee nopeasti röntgensäteilyn energian kasvaessa.[2]

Vuonna 2021 tehdyssä tutkimuksessa todettiin, että hackmaniitin röntgensädevirittteinen fotokromismi etenee mekanismilla, joka on hyvin samankaltainen kuin tuikeaineilla. Tuikeaineiden prosessi on kuitenkin paljon nopeampi signaalien kertymisen ja niiden häviämisen osalta, kuin mitä hackmaniitin värjäytyminen ja haaleneminen ovat. Hackmaniittien värjäytymisen aikana hackmaniitin rakenteessa tapahtuu hyvin pieni uudelleenjärjestäytyminen ja materiaali kestää suuria annoksia röntgensäteilyä sekä värjäytymistä ja värin takaisin haalenemista käytännössä loputtoman paljon. Samassa tutkimuksessa selvitettiin, että hackmaniittia voidaan käyttää osoittamaan röntgensäteilyannoksen määrää värjäytymisen intensiteetin perusteella, kuten UV-säteilyllä on mahdollista. Tutkijat käyttivät valmistamaansa hackmaniittia röntgenkuvantamislevynä ja kokeilivat tenebresenssikuvantamista röntgensäteillä virittäen. Menetelmä toimi hyvin ja kuvantamiseen tarvitsi vain virittävän röntgenlähteen ja tavallisen kameran. Koska säteilyn annos oli suhteellisen korkea jopa vain 35

mSv:llä, tutkijat totesivat, että vastaavanlainen kuvantaminen tai dosimetria sopii parhaiten suuren röntgensäteilyannoksen sovelluksiin. Näitä käytetään ei-toivottujen organismien poistamiseen tai tilanteissa, joissa säteilytettävän kohteen saamalla säteilyn määrällä ei ole merkitystä, esimerkiksi hitsaussaumojen tai elektroniikkakomponenttien kuvantamisessa laadunvalvontaa varten.[2]

1.3 Hackmaniitin synteesimenetelmät

Luonnosta löytyvä hackmaniitti on harvinaista ja sen louhiminen on vaikeaa ja kallista. Lisäksi se sisältää epäpuhtauksia, joita ei voida hallita. Tämän vuoksi hackmaniitin laboratoriosynteesi on suositeltava menetelmä, kun tarvitaan materiaaleja, joilla on hallitut ja ennustettavissa olevat ominaisuudet.[1] Hackmaniitin synteesi on usein samanlainen kuin tavallisilla sodaliiteilla, mutta ainoana erona on rikin lisääminen reaktioseokseen. Riippumatta synteesimenetelmästä, sodaliittisynteeseissä lähtöaineina ovat usein zeoliitti tai jokin muu piitä ja alumiinia sisältävä lähtöaine sekä natriumkloridi. Lähtöaineet voivat vaihdella riippuen halutusta lopputuotteen stoikiometriasta. Hackmaniitin synteeseissä tarvitaan lisäksi rikin lähde, joka on usein Na_2SO_4.[15]

Hackmaniitille on raportoitu kolme onnistunutta synteesimenetelmää, jotka ovat mikroaaltosynteesi, hydroterminen synteesi ja kiinteän olomuodon synteesi.[1] Tässä tutkimuksessa syntetisoitava hackmaniitti valmistetaan ainoastaan kiinteän olomuodon synteesillä, jonka vuoksi tässä luvussa keskitytään kyseiseen synteesimenetelmään.

Sodaliittien valmistuksessa yleisimmin käytetty menetelmä on kiinteän olomuodon synteesi, jossa kiinteät lähtöaineet jauhetaan ensin keskenään. Tämän jälkeen niitä kuumennetaan korkeissa lämpötiloissa kahdessa vaiheessa, ensimmäisessä vaiheessa ilmaa sisältävässä kaasukehässä ja toisessa vaiheessa pelkistävässä kaasukehässä. Näiden kahden vaiheen järjestystä voidaan vaihtaa ja molempia tapoja on käytetty aikaisemmin kirjallisuudessa.[15] Pelkistyksen aikana näytteessä oleva sulfaatti pelkistyy muotoon S_2^{2-} ja näytteestä tulee UV-säteilyyn reagoiva.[3]

Vuonna 2006 Armstrong ja Weller valmistivat hackmaniittia, jonka rakenne oli $Na_8[AlSiO_4]_6[Cl_{1,6}S_{0,1}\square_{0,1}]$. Kuivattua zeoliitti A:ta, natriumkloridia tai natriumbromidia ja natriumsulfaattia suhteessa 70 %, 24 % ja 6 % punnittiin ja jauhettiin tasaiseksi. Lähtöaineita kuumennettiin 850 °C:ssa 48 tunnin ajan. Kuumennuksen jälkeen näyte jauhettiin uudelleen tasaiseksi, jonka jälkeen sitä kuumennettiin 850 °C:ssa kahden tunnin ajan pelkistävässä

kaasukehässä, josta 5 % oli vetyä ja 95 % typpeä. Synteesin jälkeen tuotteet pestiin.[3] Vuonna 2023 tutkijat käyttivät Armstrongin ja Wellerin artikkelissa esitettyä tapaa valmistaa hackmaniittia ja onnistuivat valmistamaan yhden kilogramman erän hackmaniittia. Sekä ensimmäinen että toinen kuumennusvaihe tehtiin 850 °C:ssa kahden tunnin ajan. Pelkistysvaiheessa kaasun annettiin ensin virrata vapaasti uunissa huoneenlämpötilassa ja normaalissa paineessa, jonka jälkeen kaasun virtausnopeutta vähennettiin ja lämmitys alkoi. Synteesin jälkeen tuotteista pestiin ylimääräinen natriumkloridi pois.[1] Samana vuonna Byron ja muut valmistivat fotokromista sodaliittia punnitsemalla 0,700 g kuivattua zeoliitti A:ta, 0,235 g natriumkloridia ja 0,060 g natriumsulfaattia. Ensimmäinen kuumennusvaihe tehtiin 850 °C:ssa viiden tunnin ajan ja toinen kuumennusvaihe tehtiin samassa lämpötilassa kahden tunnin ajan pelkistävässä kaasukehässä. Joissain tapauksissa tuotteista pestiin epäpuhtaudet pois.[16] Tutkimuksista huomataan, että Armstrongin ja Wellerin esittämä lähtöaineiden suhde on hyvin toimiva hackmaniitin kiinteän olomuodon synteesissä, mutta kuumennusvaiheiden kesto saattaa vaihdella eri tutkimuksissa.

1.4 Muiden ionien seostaminen hackmaniitin rakenteeseen

Hackmaniitin rakenteeseen on mahdollista seostaa muita ioneja, jolloin sen ominaisuudet voivat muuttua. Ominaisuuksien muuttuessa materiaalille voidaan löytää uusia käyttötarkoituksia. Tässä luvussa perehdytään muiden ionien seostamiseen hackmaniitin rakenteeseen ja siihen, miten se vaikuttaa materiaaliin.

Vuonna 2017 Norrbo ja muut seostivat synteettisesti valmistettuun hackmaniittiin ytterbiumia ja erbiumia. Tämän seurauksena materiaalilla havaittiin vihreää ja punaista up-konversioluminesenssia, sinistä ja valkoista fotoluminesenssia ja pitkäkestoista luminesenssia sekä violettia tenebresenssiä. Tutkijat kuitenkin totesivat, että lantanideilla seostettujen näytteiden pitkäkestoisen luminesenssin intensiteetti oli merkittävästi heikompi, kuin näytteiden, joihin ei seostettu lantanideja. Lantanidien lisääminen hackmaniitin rakenteeseen vaikutti heikentävän elektronien varastoitumista oksidivakansseille.[7]

Toisessa vuonna 2017 tehdyssä tutkimuksessa kerrottiin, että *d*-ryhmän siirtymämetalleista syntyvä luminesenssi voi olla vaihtoehto harvinaisilla maametalleilla seostetuille materiaaleille. Tällä saavutettaisiin matalammat hinnat ja metallien esiintyvyys olisi parempaa sekä puhdistusmenetelmät yksinkertaisia. Luminesenssisovelluksien kannalta tutkituimmat *d*-ryhmän ionit ovat Mn^{2+}, Cr^{3+} ja Ti^{3+}. Ti^{3+}-ionilla on monia ainutlaatuisia ominaisuuksia ja sen emissio on hyvin voimakasta, sillä sekä seostamattomasta zirkoniumdioksidista että

seostamattomasta hackmaniitista peräisin olevan emission on katsottu johtuvan epäpuhtauksina esiintyvistä Ti^{3+}-ionien pitoisuudesta, joka on noin 100 ppm. Molemmilla materiaaleilla havaitaan kylmänvalkoista pitkäkestoista luminesenssia jopa tällä pienellä pitoisuudella Ti^{3+}-ionia, mutta hackmaniitilla vaikuttaa olevan parempi rakenne loukkujen kannalta, koska pitkäkestoisen luminesenssin kesto voi olla yli tunnin. Samassa tutkimuksessa valmistettiin hackmaniittia, jossa osa natriumista oli korvattu litiumilla ja hackmaniittiin oli lisäksi seostettu Ti^{3+}-ionia. Materiaaleilla, jotka eivät sisällä litiumia, osa viritysenergiasta käytetään elektronien siirtämiseen disulfidilajeilta elektroniloukkuihin, mikä johtaa materiaalin värjäytymiseen. Disulfidi-ionin energiatasojen silpoumaa voidaan kasvattaa lisäämällä litiumpitoisuutta, koska rakenteen kokoonpuristuminen vahvistaa kidekenttää. Tämä ilmiö estää tenebresenssin muodostumisen ja pidentää pitkäkestoista luminesenssia.[14]

Vuonna 2021 Byron ja muut valmistivat hackmaniittia ilman zeoliittia yhtenä lähtöaineena. Tutkijat totesivat, että käyttämällä yksinkertaisempia lähtöaineita tuotteen koostumuksen muokkaaminen on paljon helpompaa, mikä lisää mahdollisuuksia muokata materiaalia kemiallisesti. Esimerkiksi aikaisemmin on ollut mahdollista korvata vain nimellisesti kaksi natriumatomia johtuen zeoliitti A:n rakenteesta, mutta nyt voisi olla mahdollista korvata kaikki kahdeksan natriumatomia litiumilla, kaliumilla, rubidiumilla tai muilla kationeilla. Kloori, rikki, alumiini ja pii voitaisiin myös korvata suhteellisen helposti muilla alkuaineilla. Tutkijat totesivat myös, että Ti^{3+}-ionit vaikuttavat merkittävämmin hackmaniittien valkoiseen pitkäkestoiseen luminesenssiin ja näissä materiaaleissa oleva titaani on peräisin alumiinioksidilähtöaineen epäpuhtauksista.[17]

Vuonna 2023 Byron ja muut totesivat tutkimuksessaan, että suuri raskaiden kationien ja anionien pitoisuus parantaa vastetta röntgensäteilylle. Aikaisemman kirjallisuuden perusteella tiedetään, että tenebresenssin väri voidaan muuttaa vaaleanpunaisesta violetiksi korvaamalla kloridi bromidilla tai siniseksi korvaamalla kloridi jodidilla. Tämä johtuu siitä, että alkeiskopin laajeneminen kasvattaa vakanssin kokoa ja näin ollen pienentää F-keskuksen HOMO:n ja LUMO:n välistä energiaväliä. Tämän energiavälin muokkaamiseksi on tutkittu myös kloridin korvaamista galliumilla ja germaniumilla. Alkeiskopin kokoa on mahdollista kasvattaa myös kationin korvaamisella, esimerkiksi korvaamalla natriumioni kalium- tai rubidiumionilla.[16]

Joissain tapauksissa alkeiskopin koko ei kasva, vaikka hackmaniittiin seostettaisiin muita ioneja. Näin tapahtui tutkimuksessa, jossa hackmaniittiin seostettiin ylempänä mainittuja kaliumia ja rubidiumia. Tulosten perusteella tutkijat päättelivät, että K^+- ja Rb^+-kationit eivät

ole täysin liukoisia Na^+-alihilaan. Tämä johtuu luultavasti geometrisistä rajoitteista, koska K^+-ioni on kooltaan Na^+-ionia suurempi ja siten suuremman kationin liukeneminen natriumionin alihilaan on rajoittunutta. Tämän perusteella voidaan olettaa, että suurempi Rb^+-ioni liukenee vielä huonommin alihilaan.[4]

1.5 Hopea seostettavana aineena

Hopeahalidit ovat yhdisteitä, jotka kykenevät luontaiseen luminesenssiin. Esimerkiksi klorargyriitti (AgCl) ja emboliitti (Ag(Cl,Br)) luminoivat matalissa lämpötiloissa.[18a] Kompleksit, jotka sisältävät yksiarvoisia d^{10}-ioneja (kuten Ag^+), luminoivat myös voimakkaasti huoneenlämpötilassa. Emission siirtymä on määritetty d^9-d^{10}-siirtymäksi, ligandin ja metallin väliseksi varauksensiirtosiirtymäksi tai metallin ja ligandin väliseksi varauksensiirtosiirtymäksi, riippuen ligandeista. On ehdotettu, että ligandi-metalli-luonne olisi ilmeinen rikkiligandeille.[18b]

Vuonna 1991 Weller ja muut valmistivat nitriittiä sisältävää sodaliittia, johon seostettiin hopeanitraattia ioninvaihtoreaktiolla. Seostettu hopea korvasi sodaliitin rakenteesta natriumia ja tuotteiden stoikiometriaa säädeltiin vaihtelemalla hopeanitraatin ja sodaliitin suhdetta. Reaktio tehtiin siten, että reagenssit laitettiin paineastiaan ja ne peitettiin riittävällä määrällä vettä. Astia siirrettiin uuniin 130 °C:seen 24 tunnin ajaksi ja reaktion jälkeen tuote pestiin ja kuivattiin. Tutkijoiden mukaan tuotteiden häkkirakenteen mittasuhteissa ja geometriassa oli havaittavissa pieni muutos. Tuotteet olivat hyvin vaalean harmaan värisiä, mutta ne värjäytyivät helposti altistuessaan valolle.[19]

Myös vuonna 2016 tehdyssä tutkimuksessa onnistuttiin korvaamaan sodaliittirakenteen natriumkationeja hopeakationeilla. Kokeellisen ja teoreettisen tutkimuksen perusteella huomattiin, että hopeakationit korvaavat sodaliittirakenteessa suurimman osan natriumkationeista muuttamatta sodaliitin aluminosilikaattirakennetta. Natriumin korvaaminen hopealla tehtiin liettämällä NaCl-sodaliittia hopeanitraattiliuoksessa 80 asteessa 24 tunnin ajan. Vaihe toistettiin kolme kertaa ja ioninvaihtoreaktioiden välissä liete sentrifugoitiin.[20]

1.6 Työn tarkoitus ja tavoitteet

Tässä työssä valmistetaan erilaisia hackmaniitti- ja bromihackmaniitti-materiaaleja, joihin kaikkiin seostetaan hopeanitraattia Wellerin ja muiden käyttämää menetelmää[19] mukaillen. Seostettavan hopeanitraatin määrä vaihtelee niiden sarjojen tuotteissa, joihin ei ole seostettu

seosioneja ja puolestaan seosioneja sisältäviin hackmaniitti-materiaaleihin seostetaan hopeaa ainoastaan yhden ainemääräsuhteen mukaan. Valmistettavat hackmaniitti- ja bromihackmaniitti-materiaalit ovat hackmaniitti, bromihackmaniitti, seostusionilla 1 seostettu hackmaniitti, seostusionilla 1 seostettu bromihackmaniitti, seostusionilla 2 seostettu hackmaniitti ja seostusionilla 2 seostettu bromihackmaniitti. Hackmaniitti- ja bromihackmaniitti-materiaaleja, joihin seostetaan seostusionia 1 tai 2, valmistetaan kolme kappaletta. Kolmessa eri materiaalissa seostetun seostusionin 1 tai 2 prosenttiosuus vaihtelee.

Hopeanitraatissa olevan hopean on tarkoitus korvata hackmaniitti- ja bromihackmaniitti-materiaalien rakenteesta natriumia, jolloin materiaalista tulee raskaampaa. Raskaammalla materiaalilla on parempi vaste röntgensäteilylle. Materiaalien loisteominaisuuksia tutkitaan, jonka jälkeen materiaaleista valetaan kuvantamislevyt Abhinayn ja muiden menetelmää[21] hieman muokaten. Kuvantamislevyillä kokeillaan OSL-kuvantamista sekä röntgen- että UV-säteilyllä virittämisen jälkeen. Lisäksi tutkitaan, kuinka kauan virityksen päättymisen jälkeen on vielä mahdollista kuvantaa levyjä. Työn tavoitteena on tehdä hackmaniitista raskaampaa ja valmistaa kuvantamislevyjä, joilla on mahdollisimman hyvät loisteominaisuudet ja virittävän säteilyn absorbointikyky.

2 Kokeellinen osuus

2.1 Sarjojen valmistaminen yleisesti

Kokeellisessa osassa valmistettiin erilaisia hackmaniitteja, joihin seostettiin hopeanitraattia eri suhteissa. Hackmaniitti- ja bromihackmaniitti-tuotteista luotiin hopeanitraattia seostamalla viiden tuotteen sarjat, joissa hopeanitraatin ja hackmaniitin tai bromihackmaniitin ainemäärien suhteet ovat 0,05; 1,0; 2,0; 5,0 ja 8,0. Muiden sarjojen tuotteisiin seostettiin hopeanitraattia ainoastaan ainemääräsuhteen 0,05 mukaan. Kaikkien tuotteiden loisteominaisuuksia tutkittiin, minkä jälkeen niistä valettiin kuvantamislevyt. Kuvantamislevyjä kuvannettiin OSL-lukijalla sekä UV- että röntgensäteilyllä virittämisen jälkeen. Lisäksi tutkittiin, kuinka kauan virityksen päättymisen jälkeen levyjä on mahdollista vielä kuvantaa.

2.2 Hackmaniittien valmistus

Sarjojen valmistaminen alkoi hackmaniittien syntetisoinnilla. Hackmaniitit valmistettiin reaktioyhtälöiden 1 ja 2 mukaan.

Hackmaniitin reaktioyhtälö:

$$6\,NaAlSiO_4\,(s) + 1{,}8\,NaCl\,(s) + 0{,}1\,Na_2SO_4\,(s) \rightarrow Na_8Al_6Si_6O_{24}\left(Cl_{0{,}9}S_{0{,}05}\right)_2\,(s) + 0{,}2\,O_2\,(g) \quad (1)$$

Bromihackmaniitin reaktioyhtälö:

$$6\,NaAlSiO_4\,(s) + 1{,}8\,NaBr\,(s) + 0{,}1\,Na_2SO_4\,(s) \rightarrow Na_8Al_6Si_6O_{24}\left(Br_{0{,}9}S_{0{,}05}\right)_2\,(s) + 0{,}2\,O_2\,(g) \quad (2)$$

Seostettujen materiaalien tapauksessa lähtöaineisiin lisättiin seostusta vastaava määrä seostusionin kiinteää lähtöainetta (seostusionin 1 kloridia, seostusionin 1 bromidia tai seostusionin 2 oksidia). Tällöin reaktioista saadaan seostusmäärän verran tuotteina myös vettä ja kloori- tai bromikaasua. On todennäköistä, että seostettava seostusioni 1 ottaa hackmaniitin rakenteessa natriumin paikan ja seostettava seostusioni 2 ottaa puolestaan hackmaniitin rakenteessa alumiinin paikan. Siten reaktioista muodostuu myös natriumia tai alumiinia sisältäviä kiinteitä epäpuhtausfaaseja, jotka ovat todennäköisesti halideja tai oksideja.

Synteeseissä käytetyt reagenssit ja niiden massat seostusionien lähtöaineita lukuun ottamatta esitetään liitteen 1 taulukossa 1 ja reagenssien valmistajat ja puhtausprosentit puolestaan liitteen

1 taulukossa 2. Hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjassa käytetyn hackmaniitin lähtöaineet saatiin valmiiksi jauhettuina seoksina zeoliittia ($NaAlSiO_4$), NaCl:a ja Na_2SO_4:a. Seoksissa oli stoikiometriset määrät lähtöaineita, mutta lähtöaineiden valmistajia ja puhtausprosentteja ei saatu selville. Tämän vuoksi hackmaniitin lähtöaineita ei ole esitetty liitteen 1 taulukossa 1. Hackmaniittia ja bromihackmaniittia valmistettiin useampi erä, jotta voitiin olla varmoja, että materiaalia riittää työn seuraaviin vaiheisiin. Hackmaniitin tapauksessa erät erotettiin toisistaan nimeämällä ne A-, B- ja C-eriksi ja bromihackmaniitin tapauksessa erät erotettiin toisistaan numeroimalla ne väliltä 1–4.

Kaikki hackmaniitit syntetisoitiin kiinteän olomuodon synteesillä. Ennen synteesin aloittamista lähtöaineet seostusionin 1 kloridia lukuun ottamatta kuivattiin 500 °C:ssa yhden tunnin ajan. Synteesit aloitettiin lähtöaineiden punnitsemisella, jonka jälkeen lähtöaineet jauhettiin huhmareessa tasaiseksi jauheeksi ja siirrettiin alumiinioksidiruuhiin. Tuotteita kuumennettiin virtaamattomassa ilmassa Carbolite Gero EST 12/600B 220-240V 1 PH -uunissa 850 °C:ssa viiden tunnin ajan. Uunin lämmitysnopeus oli 3 °C minuutissa. Jäähtyneet tuotteet jauhettiin huhmareessa ja siirrettiin takaisin ruuhiin. Synteesin toinen, pelkistävä vaihe tehtiin Carbolite Gero EST 12/600B 220-240V 1 PH -uunissa 850 °C:ssa kahden tunnin ajan virtaamattomassa N_2/H_2-kaasukehässä. Uunin lämmitysnopeus oli 18 °C minuutissa. Jäähtyneet tuotteet jauhettiin ja punnittiin. PXRD-mittauksella varmistettiin, että on onnistuttu syntetisoimaan haluttua tuotetta.

2.3 Hopeanitraatin seostaminen hackmaniitteihin

Hackmaniittien syntetisoinnin jälkeen siirryttiin hopeanitraatin seostamiseen hackmaniitteihin ioninvaihtoreaktiolla. Seostaminen mukaili menetelmää, jota Weller ja muut käyttivät tutkimuksessaan[19]. Reaktio oli hydroterminen. Punnittavan hopeanitraatin määrä suhteessa hackmaniittiin laskettiin hopeanitraatin ja hackmaniitin ainemäärien suhteen perusteella, jonka jälkeen punnittiin yksi gramma hackmaniittia ja ainemääräsuhteen mukainen määrä hopeanitraattia. Käytetyn hopeanitraatin on valmistanut FF-Chemicals, mutta sen puhtausprosenttia ei saatu selville. Seostukseen käytettiin joko 20 ml:n tai 40 ml:n sintrattua Teflon-astiaa, eli autoklaavia. Seostukseen punnitun hopeanitraatin massa ja seostuksessa käytetyn autoklaavin tilavuus eri ainemääräsuhteiden seostuksissa esitetään liitteen 2 taulukossa 3.

Reaktion lähtöaineet, eli hackmaniittimateriaali ja hopeanitraatti, jauhettiin tasaiseksi jauheeksi huhmareessa ja jauhe siirrettiin autoklaaviin. Lähtöaineiden päälle pipetoitiin tislattua vettä sen

verran, että ne peittyivät ja seos sekoitettiin tasaiseksi. Autoklaavi siirrettiin VWR:n VentiLine-lämpökaappiin 130 °C:seen 25 tunnin ajaksi. Lämpökaappi lämpeni yhdessä tunnissa reaktiolämpötilaan. Bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan ainemääräsuhteen 8,0 tuote valmistettiin Termaks:in TS 8056-lämpökaapissa, joka lämpeni 35 minuutissa reaktiolämpötilaan.

Jäähtyneet tuotteet pestiin kolme kertaa tislatulla vedellä käyttäen Heraeus Instruments:in Biofuge Stratos -sentrifugia. Sentrifugia käytettiin viiden minuutin ajan ja sen nopeus oli 1000 min^{-1}. Pestyt tuotteet asetettiin lämpökaappiin 70 °C:seen kuivumaan ja kun kaikki vesi oli haihtunut pois tuotteista, tuotteet jauhettiin ja punnittiin.

Erän A hackmaniittia käytettiin hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan ainemääräsuhteiden 0,05; 1,0 ja 2,0 tuotteiden seostuksiin. Ainemääräsuhteen 5,0 tuotteen seostukseen käytettiin erän A hackmaniittia 0,39 g ja erän B hackmaniittia 0,61 g. Ainemääräsuhteen 8,0 tuotteen seostukseen käytettiin erän B hackmaniittia. Erän 1 bromihackmaniittia käytettiin ainemääräsuhteiden 0,05 ja 1,0 tuotteiden seostuksiin. Erän 2 bromihackmaniittia käytettiin ainemääräsuhteen 2,0 tuotteen seostukseen ja erän 3 bromihackmaniittia ainemääräsuhteen 5,0 tuotteen seostukseen. Kun ainemääräsuhteen 5,0 tuotetta pestiin hopeanitraatin seostuksen jälkeen, liuoksen pinnalle erottui sakkaa, jonka koostumusta ei tiedetä. Sakka kaavittiin pois liuoksen pinnalta, kuivattiin lämpökaapissa, punnittiin ja siirrettiin Eppendorf-putkeen. Erän 4 bromihackmaniittia käytettiin ainemääräsuhteen 8,0 tuotteen seostukseen, mutta seostus keskeytyi lämpökaapissa tuntemattomasta syystä. Uudessa seostuksessa käytettiin erän 2 bromihackmaniittia 0,7704 g ja erän 3 bromihackmaniittia 0,2296 g. Seostus tehtiin muista sarjan tuotteista poiketen Termaks:in TS 8056-lämpökaapissa, kuten aiemmin tässä luvussa mainittiin.

2.4 Kuvantamislevyjen valmistus

Tarvittavien mittausten jälkeen jokaisesta tuotteesta valettiin kuvantamislevy Abhinayn ja muiden menetelmää hieman muokaten[21]. Kalvojen valamista varten jokaisen sarjan tuotetta punnittiin noin 0,5 grammaa. Tuotteen lisäksi seokseen lisättiin etanolia, 2-butanonia, Triton X-100:aa, bentsyylibutyyliftalaattia (BBP) ja polyvinyylibutyraalia (PVB). Punnitun tuotteen massan perusteella laskettiin muiden reagenssien tarvittavat määrät. Seoksissa käytettyjen reagenssien massaprosenttiosuudet ja reagenssien valmistajien ja puhtausprosenttien tiedot on esitetty liitteen 3 taulukossa 4.

Sarjan tuote punnittiin ja siirrettiin kuulamyllyjauhatusastiaan. Astiaan pipetoitiin tarvittavat määrät etanolia, 2-butanonia ja Triton X-100:aa ja astia siirrettiin Philips MiniMill PW4018/00 -kuulamyllyyn. Jauhatuksen nopeudeksi asetettiin 1 ja kestoksi 10 minuuttia. Ensimmäisen jauhatuksen jälkeen seokseen pipetoitiin tarvittava määrä BBP:tä ja lisättiin punnittu PVB-jauhe, jonka jälkeen astia siirrettiin takaisin kuulamyllyyn. Toisen jauhatuksen nopeudeksi asetettiin 5 ja kestoksi kaksi minuuttia. Tämän jälkeen seos lusikoitiin muovikalvolle ja Erichsen Coatmaster 510 -laite valoi 300 µm:n paksuisen kerroksen seosta muovikalvolle. Valamisen nopeus oli 50 mm sekunnissa. Kalvon annettiin kuivua, minkä jälkeen se leikattiin sopivan kokoiseksi kuvantamista varten. Kalvon taakse liimattiin musta paperi ja paperin taakse pahvinpala.

2.5 Karakterisointimenetelmät

2.5.1 Jauheröntgendiffraktio (X-ray powder diffraction, PXRD)

Jauheröntgendiffraktiolla tutkittiin näytteiden rakennetta ja puhtautta. Mittaukset tehtiin hackmaniittien syntetisoinnin jälkeen ennen hopeanitraatin seostusta, jotta voitiin varmistaa, että on onnistuttu syntetisoimaan haluttua materiaalia. Koska tämä vaihe tehtiin vain varmistuksena työn jatkamiselle, kyseisiä tuloksia ei tässä tutkimuksessa esitetä. Mittaukset tehtiin myös hopeanitraatin seostuksen jälkeen, koska tällä varmistettiin, että hopeanitraattia on seostunut hackmaniitin rakenteeseen ja samalla selvitettiin, onko materiaalissa epäpuhtauksia tai jäämiä lähtöaineista. Nämä tulokset esitetään luvussa 3. Hopeanitraatin esiintyvyyttä materiaalissa ei onnistuttu kaikkien näytteiden tapauksessa todentamaan PXRD-mittauksissa, minkä vuoksi kyseisille näytteille tehtiin lisäksi röntgenfluoresenssimittaukset (luku 2.5.2).

PXRD-mittauksissa käytetty laite oli Panalytical Aeris. Laitteessa oleva röntgenputki tuottaa kuparin $K_{\alpha 1}$- ja $K_{\alpha 2}$-säteilyä (λ = 1,540 Å ($K_{\alpha 1}$) ja λ = 1,544 Å ($K_{\alpha 2}$)). Kaikissa mittauksissa käytettiin ¼°:n divergenssirakoa. Mitattujen PXRD-kuvioiden faasien tunnistuksessa käytettiin HighScore-ohjelmaa. HighScore käyttää PDF-4+-tietokantaa vertailukuvioiden etsimiseen. Liitteen 5 kuvissa 25 ja 26 on esitetty näytteistä todennäköisimmin löydettyjen faasien vertailukuviot, joita vertaillaan myöhemmin luvussa 3 samoissa kuvaajissa tuotteista mitattujen PXRD-kuvioiden kanssa. Seostusionin 1 yhdisteen vertailukuviota ei esitetä kuvassa 26. Hackmaniitin ja bromihackmaniitin diffraktiokuvioista huomataan, että intensiivisin heijastus on kohdassa 24,5°. Tämä heijastus tulisi näkyä myös valmistettujen materiaalien diffraktiokuvioissa. Liitteen 6 taulukoissa 8 ja 9 on esitettynä HighScore:n analysoimien

mahdollisten näytteissä olevien faasien prosentuaaliset osuudet. Analyysin aikana useamman faasin omaavissa näytteissä laskennallisen heijastuksen intensiteetit ja paikat muuttuvat siten, ettei kuvio vastaa täysin näytteestä alun perin mitattua kuviota. Laskennallisen kuvion muuttumisen vuoksi prosentuaaliset osuudet eivät välttämättä ole täysin tarkkoja, mutta ne ovat suuntaa antavia.

HighScore:n avulla selvitettiin lisäksi tuotteiden alkeiskoppien sivujen pituudet. Hackmaniitti kiteytyy kuutiollisen avaruusryhmän $P\bar{4}3n$ mukaan, kuten luvussa 1.1 mainittiin, joten on riittävää käyttää eri alkeiskoppien sivujen pituuksien vertailussa vain yhden sivun pituutta. Liitteen 7 taulukossa 10 on esitetty alkeiskoppien sivujen pituudet ja liitteen 7 kuvissa 27 ja 28 havainnollistetaan niissä tapahtuneita muutoksia. Näistä tuloksista kerrotaan tarkemmin luvussa 3.

2.5.2 Röntgenfluoresenssi (X-ray fluorescence, XRF)

Röntgenfluoresenssin avulla varmistettiin, että seostusionilla 1 seostetun hackmaniitti-hopeanitraatti-, seostusionilla 1 seostetun bromihackmaniitti-hopeanitraatti-, seostusionilla 2 seostetun hackmaniitti-hopeanitraatti- ja seostusionilla 2 seostetun bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarjojen tuotteisiin oli seostunut hopeaa, koska PXRD-mittauksissa sitä ei havaittu. Koska kyseiset mittaukset tehtiin ainoastaan varmistuksena sille, että tuotteet sisälsivät hopeaa, ei mittausten tuloksia tässä tutkimuksessa esitetä. Röntgenfluoresenssilla myös viritettiin tuotteita ennen termoluminesenssimittauksia ja kuvantamislevyjä ennen OSL-kuvantamista. Mittauksissa käytetty laite oli Panalytical Epsilon 1. Hopean esiintyvyyden määrityksessä käytetty ohjelma oli Na 1 h without the first step, näytteiden virityksessä ennen termoluminesenssimittauksia käytetty ohjelma oli 40 min ja kuvantamislevyjen virityksissä ennen OSL-kuvantamista käytetty ohjelma oli Academia 20 min. Kun seostusionilla 1 seostetun hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan seostusosuuden 3 % tuotteen kuvantamislevyä viritettiin mittausta varten, jossa virityksen päättymisen ja OSL-kuvantamisen välissä odotettiin neljä tuntia, virityksessä käytettiin poikkeuksellisesti 40 min -ohjelmaa. Liitteen 4 taulukoissa 5, 6 ja 7 esitetään eri ohjelmien käyttämät asetukset.

2.5.3 Luminesenssi

Ennen varsinaisia luminesenssimittauksia näytteitä säteilytettiin 254 nm:n, 302 nm:n ja 365 nm:n UV-lampuilla, koska haluttiin tutkia, havaitaanko näytteissä luminesenssia UV-säteilytyksen aikana. 254 nm:n ja 365 nm:n UV-säteilytykseen käytettiin UVLS-24-lamppua ja

302 nm:n UV-säteilytykseen puolestaan UVM-57-lamppua. Näytteistä otettiin valokuvat puhelimen kameralla UV-säteilytyksen aikana, mutta vasta myöhemmin huomattiin, että kuvat olivat osittain epäselviä. Tässä vaiheessa osasta näytteistä suurin osa oli kulunut kuvantamislevyjen valmistukseen, jonka vuoksi kuvien ottamista ei toistettu järjestelmäkameralla. Tämän vuoksi kyseisiä valokuvia ei tässä tutkielmassa esitetä.

Luminesenssimittaukset tehtiin Edinburgh Instruments FLS-1000 -laitteella. Mittauksissa säteilyn lähteenä oli Xenon-lamppu ja detektorina Visible PMT-900 detektori. Käytetty emissio- ja viritysrako olivat 0,60 nm, lukuun ottamatta hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan mittauksia, joissa käytetty emissio- ja viritysrako olivat 0,40 nm. Mittauksissa käytetty askelkoko oli 0,50 nm, mutta seostusionilla 2 seostetun hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan seostusosuuden 3 % tuotteen emissiomittauksissa käytettiin muista mittauksista poiketen 0,25 nm:n askelkokoa ja viritysmittauksessa 0,200 nm:n askelkokoa.

Hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan emissio- ja viritysmittauksissa käytettiin 0,100 s:n aikaa per mittauspiste. Bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan emissiomittauksissa käytettiin 0,100 s:n aikaa per mittauspiste ja viritysmittauksissa 0,200 s:n aikaa per mittauspiste. Muiden sarjojen emissio- ja viritysmittauksissa käytettiin 0,200 s:n aikaa per mittauspiste, mutta poikkeuksena tähän oli seostusionilla 1 seostetun hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan seostusosuuden 3 % tuotteen viritysmittaus, jossa käytettiin 0,100 s:n aikaa per mittauspiste.

Bromihackmaniitti-hopeanitraatti-, seostusionilla 2 seostetun hackmaniitti-hopeanitraatti-, seostusionilla 2 seostetun bromihackmaniitti-hopeanitraatti-, seostusionilla 1 seostetun hackmaniitti-hopeanitraatti- ja seostusionilla 1 seostetun bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarjojen emissiomittauksissa käytettiin virityspuolella Standa UFS5-filtteriä ja emissiopuolella 395 nm:n ylipäästöfiltteriä (Edinburgh Instruments). Kyseisten sarjojen viritysmittauksissa käytettiin emissiopuolella 395 nm:n ylipäästöfiltteriä (Edinburgh Instruments), mutta bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan ainemääräsuhteen 0,05 tuotteen 600 nm:n emission viritysmittauksessa käytettiin poikkeuksellisesti emissiopuolella 550 nm:n ylipäästöfiltteriä (Edinburgh Instruments). Hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan emissio- ja viritysmittauksissa ei käytetty filttereitä.

Bromihackmaniitti-hopeanitraatti-, seostusionilla 1 seostetun hackmaniitti-hopeanitraatti-, seostusionilla 1 seostetun bromihackmaniitti-hopeanitraatti-, seostusionilla 2 seostetun hackmaniitti-hopeanitraatti- ja seostusionilla 2 seostetun bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarjojen emissiomittauksissa käytettiin subtract background -asetusta. Hackmaniitti-

hopeanitraatti- ja bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarjojen emissiomittaukset mitattiin 254 nm:n, 310 nm:n ja 365 nm:n virityksillä, mutta muiden sarjojen emissiomittaukset mitattiin ainoastaan 254 nm:n ja 310 nm:n virityksillä.

2.5.4 Termoluminesenssi

Termoluminesenssilla tutkittiin materiaalien kykyä varastoida optista energiaa. Mittauksissa käytetty laite oli Mikrolab Laboratory Reader-Analyzer RA'04 ja lämmitysnopeus oli 10 °C sekunnissa. Mittaukset aloitettiin säteilyttämällä näytteitä viiden minuutin ajan 254 nm:n tai 302 nm:n UV-säteilyllä tai 31 minuutin ajan röntgensäteilyllä. Tämän jälkeen odotettiin yksi minuutti ennen mittauksen aloittamista. Luvussa 3 esitettyjen tuotteista mitattujen termoluminesenssikuvaajien oikeassa reunassa näkyvä intensiteetin kasvu johtuu näytekupin hehkumisesta korkeassa lämpötilassa, ei näytteistä emittoituvasta loisteesta.

2.5.5 Reflektanssi ja tenebresenssi

Reflektanssimittauksilla tutkittiin materiaalien kykyä vaihtaa väriä UV-säteilytyksen vaikutuksesta, eli niiden tenebresenssiominaisuutta. Mittauksissa käytetty laite oli Avantes AvaSpec HS-TEC, jossa optiikassa käytettiin integroivaa palloa. Valonlähteenä käytettiin AvaLight DHc -lamppua, joka oli H-tilassa (halogeeni). Käytetyt optiset kuidut olivat Avantes 1000 µm VIS/NIR 0.37NA PC04. Mittauksissa käytettiin valkoisena vertailuvärinä magnesiumoksidia ja mustan vertailuvärin mittaamisen ajaksi valonlähde sammutettiin. Mittaukset aloitettiin värjäämättömän näytteen reflektanssispektrin mittaamisella, jonka jälkeen näytettä säteilytettiin viiden minuutin ajan 254 nm:n UV-säteilyllä. Tämän jälkeen reflektanssispektri mitattiin uudestaan. Mittausten ajaksi huoneesta sammutettiin valot. Mitatuista spektreistä luotiin erotuskäyrät, jossa säteilytyksen jälkeisestä reflektanssispektristä on vähennetty ennen säteilytystä mitattu reflektanssispektri. Erotuskäyrästä huomataan, miten näytteen väri muuttuu UV-säteilytyksen seurauksena. Erotuskäyrät esitetään luvussa 3.

Bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan ainemääräsuhteiden 1,0 ja 2,0 tuotteiden reflektanssispektreistä huomattiin, että materiaaleilla on mahdollisesti reflektanssia myös NIR-alueella, jonka vuoksi reflektanssimittaukset toistettiin tällä alueella. NIR-alueen mittauksissa käytetty laite oli AvantesNIRLine AvaSpec-NIR-1.7 ja optiikassa käytettiin avointa systeemiä. Valonlähde oli Ocean Insight Halogen Light Source HL-2000 ja optinen kuitu oli Avantes FC-UVIR600-1. Valkoisena vertailuvärinä käytettiin värjäytymätöntä näytettä ja mustan vertailuvärin mittaamisen ajaksi valonlähde sammutettiin. Värjäytymättömästä näytteestä

mitattiin reflektanssispektri ja kun näytettä oli säteilytetty viiden minuutin ajan 254 nm:n UV-lampulla, reflektanssispektri mitattiin uudestaan. Mittauksen ajaksi huoneesta sammutettiin valot. Mitatuista spektreistä luotiin erotuskäyrät, jotka esitetään luvussa 3.2.

Reflektanssimittausten lisäksi materiaalien tenebresenssiominaisuuksia tutkittiin ottamalla näytteistä kameralla kuva ennen ja jälkeen säteilytyksen 254 nm:n tai 302 nm:n UV-säteilyllä. Säteilytyksen kesto oli viisi minuuttia. Kuvien valaistuksena toimi huoneen yleisvalaistus. Kuvien ottamisessa käytetty kamera oli Canon EOS250D. Seostusionilla 1 seostettuja hackmaniitti-hopeanitraatti- ja bromihackmaniitti-hopeanitraatti- sarjoja käsittelevään kuvaan (kuva 13a-13c) on muokattu kolmesta muusta kuvasta seostusionilla 1 seostetun hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan seostusosuuden 7 % tuote, koska sarjan tuotteista otettiin aikaisemmin kuvat ennen ja jälkeen säteilytyksen, mutta kuvien ottaminen päätettiin toistaa myöhemmin. Uusia kuvia otettaessa näytettä ei ollut enää jäljellä, joten uusiin kuviin muokattiin puuttuva tuote vanhoista kuvista. Kaikkien kuvien valotusaika oli 1/60, mutta kuviin 13a, 13b ja 13c muokattujen seostusionilla 1 seostetun hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan seostusosuuden 7 % tuotteen kuvien valotusajat olivat 1/50 (ennen säteilytystä, kuva 13a), 1/30 (254 nm:n UV-säteilyn jälkeen, kuva 13b) ja 1/30 (302 nm:n UV-säteilyn jälkeen, kuva 13c).

2.5.6 OSL-kuvantaminen

Levyjen kuvantamisessa käytettiin Dürr Dental VistaScan Mini View -lukijaa. Laite on OSL-lukija, joka purkaa kuvantamislevyyn varastoituneen energian ja muodostaa siitä kuvan. Laitteen optinen stimulaatio saadaan aikaan 635 nm:n laserilla, jonka teho on 10 mW. Levyt kuvannettiin heti UV- tai röntgensäteilyllä säteilyttämisen jälkeen. 254 nm:n ja 302 nm:n UV-säteilyllä levyjen virittäminen kesti viisi minuuttia ja röntgensäteilyllä 31 minuuttia. Niillä kuvantamislevyillä, joissa havaittiin selkeää kykyä absorboida UV- tai röntgensäteilyä, tutkittiin lisäksi, kuinka kauan virityksen päättymisen jälkeen levyjä oli vielä mahdollista kuvantaa. Levyt viritettiin UV- tai röntgensäteilyllä, siirrettiin kannelliseen laatikkoon ja kuvannettiin tietyn odotusajan jälkeen. Kaikilla kuvannettavilla levyillä odotusaika alkoi neljästä tunnista ja odotusaikaa pidennettiin tai lyhennettiin materiaalin röntgen- tai UV-säteilyn absorbointikyvyn mukaan. Lyhimmillään odotusaika oli 15 minuuttia ja pisimmillään 24 tuntia. Nämä tulokset on esitetty koottuna liitteen 9 taulukossa 11. Niillä levyillä, jotka absorboivat hyvin röntgensäteilyä, kuvannettiin vielä lopuksi kuvannettavia kohteita, jotka olivat luonnosta kuolleena löydetty muurahainen ja kasvin kuivunut lehti. Kuvannettavaa kohdetta ja kuvantamislevyä säteilytettiin samanaikaisesti röntgensäteilyllä 26 minuutin ajan ja

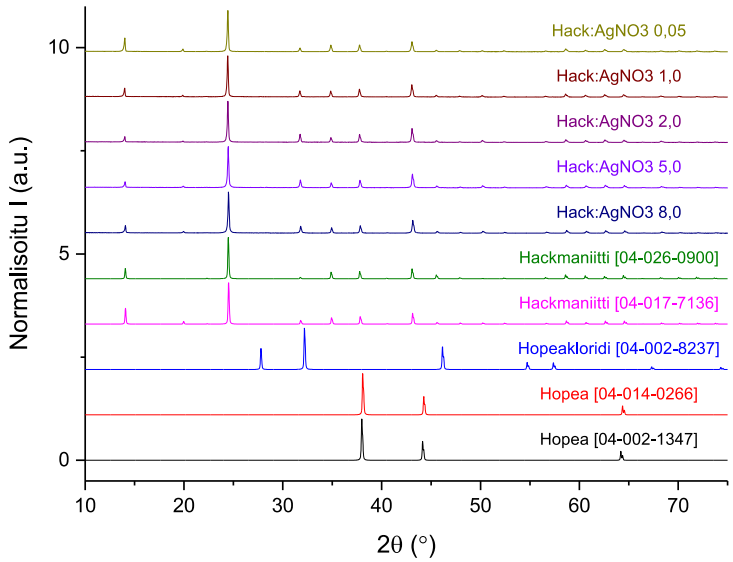
levy kuvannettiin OSL-lukijalla heti virityksen päättymisen jälkeen. OSL-kuvantamisen tulokset esitetään muiden tulosten kanssa luvussa 3.

3 Tulokset

3.1 Hackmaniitti-hopeanitraatti-sarja

Sarjan mittaukset aloitettiin PXRD-mittauksilla, joiden tulokset esitetään kuvassa 1 yhdessä vertailukuvioiden kanssa. Sarjan tuotteissa mahdollisesti olevien faasien prosentuaaliset osuudet esitetään liitteen 6 taulukossa 8. Eniten hackmaniittia on ainemääräsuhteen 0,05 tuotteessa, mikä on odotettava tulos, koska materiaaliin on seostettu vähiten hopeaa koko sarjasta. Tuotteen 1,0 PXRD-kuvio sisältää hackmaniittia 99,9 % ja lopuissa sarjan tuotteissa sen osuus on 99,8 %. Ainemääräsuhteen 1,0; 2,0 ja 5,0 tuotteiden kuvioissa on lisäksi pieni määrä hopeaa ja ainemääräsuhteen 8,0 tuotteen kuvioissa on pieni määrä hopeakloridia.

Kuvasta 1 huomataan, että molempien hackmaniitti-vertailukuvioiden ja kaikkien tuotteiden kuvioiden suurin heijastus on kohdassa 24,5°. Joidenkin heijastusten intensiteetti pienenee hopean kasvavan määrän mukaan, esimerkiksi heijastus kohdassa 14° ja 21°, kun taas joidenkin intensiteetti kasvaa, esimerkiksi heijastus kohdassa 32° ja 44°. Heijastusten intensiteetin pieneneminen johtuu luultavasti vähenevän hackmaniitin osuudesta tuotteissa ja suureneminen hopean kasvavasta määrästä. Yleisesti kaikkien tuotteiden kuviot ovat hyvin samankaltaisia hackmaniitti-vertailukuvioiden kanssa ja moni heijastus, joka vaikuttaisi olevan samoissa kohdissa hopean ja hopeakloridin heijastusten kanssa, on todennäköisemmin heijastus jommastakummasta hackmaniitti-vertailukuvioista, koska tuotteiden PXRD-kuvioiden heijastusten intensiteetti täsmää paremmin niiden heijastuksiin.



Kuva 1. Hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan tuotteiden PXRD-kuviot samassa kuvassa vertailukuvioiden kanssa. Vertailukuviot on otettu PDF-4+-tietokannasta.

Liitteen 7 taulukosta 10 ja kuvasta 27 huomataan, että kasvavan hopean määrän vaikutuksesta alkeiskopin koko pienenee. Kirjallisuudessa[8] hackmaniitin alkeiskopin särmän pituus on 8,877(2) Å ja kaikkien sarjan tuotteiden alkeiskoppien sivujen pituudet ovat tätä suurempia. Hopea on kooltaan natriumia suurempi, joten tämä selittää yleisesti alkeiskopin suuremman koon. Mikuła ja muut totesivat tutkimuksessaan, että natriumin korvaaminen hopealla johtaa alkeiskopin parametrien kasvuun, mikä johtuu S6R-koordinoivien Ag^+-kationien paljon suuremmasta deformaatiosta suhteessa vastaaviin S6R-koordinoiviin Na^+-kationeihin. Na-O- ja Ag-O-sidoksilla on samanlainen suljetun kuoren kaltainen luonne, mutta jälkimmäinen näistä on merkittävästi pidempi. Kokeellisista tuloksista kävi kuitenkin ilmi, etteivät kokeellisten näytteiden alkeiskoppien parametrit kasvaneet Na^+-kationien peräkkäisen korvaamisen myötä. Tämä viittaa siihen, että S6R-yksiköiden deformaatio ei todellisuudessa vaikuta hilaparametreihin.[20] Mikułan ja muiden tutkimuksessaan esittämät huomiot voisivat selittää hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan tuotteiden alkeiskoppien sivujen pituuksien lyhenemisen, kun hopean määrä materiaaleissa kasvaa.

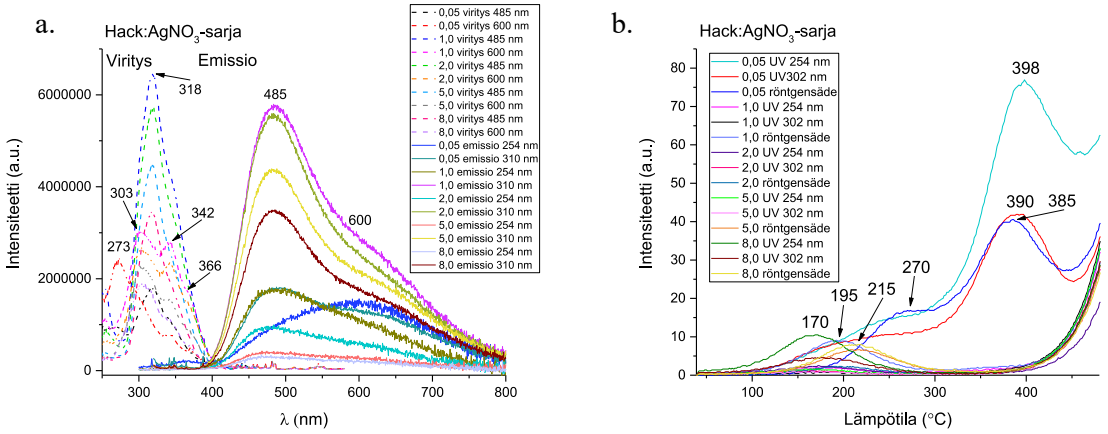
Kun sarjan tuotteita säteilytettiin UV-lampuilla, saatiin vaihtelevia tuloksia. Kun näytteitä viritettiin 254 nm:n UV-lampulla, ainemääräsuhteen 0,05 tuote loisti oranssina ja ainemääräsuhteen 1,0 tuote valkoisena. Muissa sarjan tuotteissa ei havaittu merkittävää luminesenssia. Kun näytteitä säteilytettiin 302 nm:n UV-lampulla, ainemääräsuhteen 0,05 tuote loisti oranssina ja muiden ainemääräsuhteiden tuotteet valkoisina, joista ainemääräsuhteen 1,0

tuote voimakkaimmin. 365 nm:n UV-lampulla säteilytettäessä ainemääräsuhteen 0,05 tuote oli ainut, jossa luminesenssia ei havaittu. Muut sarjan tuotteet loistivat valkoisina ja eniten luminoi ainemääräsuhteen 1,0 tuote. Luminesenssin voimakkuus heikkeni sarjan tuotteilla seostetun hopean kasvavan määrän mukaan. Tuotteiden luminesenssin valkoinen väri on havaittavissa myös luminesenssispektrien leveistä kuvaajista (kuva 2a ja liitteen 8 kuva 29).

Viritysmittausten ja 254 nm:n ja 310 nm:n virityksillä tehdyt emissiomittausten tulokset ovat nähtävillä kuvassa 2a ja 365 nm:n virityksillä tehdyt emissiomittausten tulokset ovat nähtävissä liitteen 8 kuvassa 29. Muiden sarjojen mittauksista poiketen hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan tuotteiden emissio- ja viritysmittauksissa käytettiin 0,40 nm:n emissio- ja viritysrakoa ja 0,100 s:n aikaa per mittauspiste. Nämä voivat vaikuttaa mittausten tuloksiin. Kuvasta 2a huomataan, että intensiivisin emissio mitattiin ainemääräsuhteiden 1,0 ja 2,0 tuotteilla 310 nm:n viritysaallonpituudella. Näitä seuraavat tuotteet 5,0; 8,0 ja viimeisenä 0,05 samalla viritysaallonpituudella. Vasta näitä alhaisimmilla intensiteeteillä havaitaan 254 nm:n viritysaallonpituudella tehtyjen mittausten tulokset. Mittauksissa ensimmäinen emissiohuippu on havaittavissa kohdassa 485 nm ja toinen kohdassa 600 nm. Ainoastaan ainemääräsuhteen 0,05 tuotteen mittauksessa 254 nm:n viritysaallonpituudella ei havaita emissiohuippua kohdassa 485 nm. Emissiomittauksissa, joissa viritysaallonpituus oli 365 nm, emissiohuiput ovat siirtyneet 10 nanometriä. Ensimmäinen emissiohuippu on kohdassa 475 nm ja toinen kohdassa 590 nm (liite 8, kuva 29).

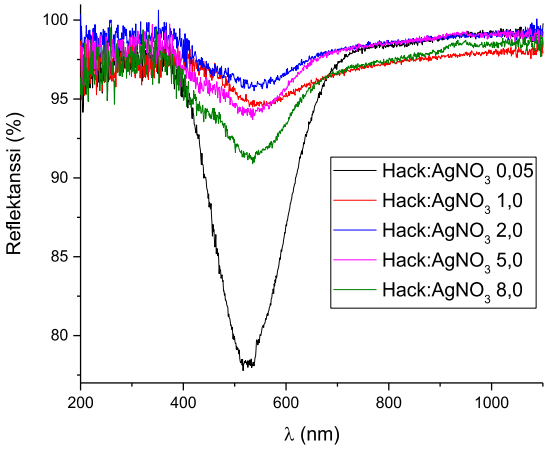
Viritysspektreissä viritysaallonpituudella 485 nm korkein intensiteetti havaitaan kohdassa 318 nm ainemääräsuhteen 1,0 tuotteella ja tätä seuraavat järjestyksessä ainemääräsuhteiden 2,0; 5,0; 8,0 ja 0,05 tuotteet. Viritysaallonpituuden 600 nm viritysspektreissä havaitaan pääasiassa kaksi emissiohuippua, kohdissa 303 nm ja 342 nm, mutta muista tuloksista poiketen ainemääräsuhteen 0,05 tuotteen ensimmäinen emissiohuippu havaitaan kohdassa 273 nm.

Kuvasta 2b huomataan, että termoluminesenssimittauksissa parhaat tulokset saatiin virittämällä UV- tai röntgensäteilyllä ainemääräsuhteen 0,05 tuotetta. Röntgensäteillä virittämällä kuvaajaan muodostuu kaksi emissiohuippua. Yleisesti voidaan kuitenkin todeta, että eri ainemääräsuhteiden tuotteiden kyky absorboida UV- tai röntgensäteilyä ei ole suurta. On kuitenkin huomattavissa, että ainemääräsuhteiden 1,0; 2,0 ja 5,0 tapauksessa virittäminen röntgensäteilyllä tuottaa enemmän luminesenssia, kuin virittäminen UV-säteilyllä.



Kuva 2. Hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan viritys- ja emissiospektrit (a) ja termoluminesenssikuvaajat (b).

Reflektanssimittauksissa suurin muutos havaittiin ainemääräsuhteen 0,05 tuotteella, kuten kuvasta 3 nähdään. Tämä on odotettava tulos, koska tuote sisältää eniten hackmaniittia ja vähiten hopeaa, eli todennäköisyys värjäytymiselle UV-säteilyn vaikutuksesta on suuri. Seuraavaksi suurin muutos oli ainemääräsuhteen 8,0 tuotteella, mutta pienin muutos havaittiin ainemääräsuhteen 2,0 tuotteella. Kaikkien tuotteiden kuvaajissa havaitaan laakso noin 520 nm:n kohdalla, mikä on vihreän värin aallonpituusalueella.



Kuva 3. Hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan reflektanssimittausten erotuskäyrät.

Tenebresenssiä kuvattaessa saatiin vastaavanlaisia tuloksia, kuin reflektanssimittauksissa. Kun verrataan kuvaa 4a kuviin 4b ja 4c, huomataan, että virittämällä materiaaleja sekä 254 nm:n että 302 nm:n UV-säteilyllä ainemääräsuhteen 0,05 tuote värjäytyy parhaiten. Selkeä värjäytyminen

havaitaan myös ainemääräsuhteen 8,0 tuotteella UV-säteilyn vaikutuksesta. Muilla sarjan tuotteilla värjäytyminen ei ole merkittävää.

Kuva 4. Hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan tuotteiden tenebresenssikuvat. Ylärivissä ovat ainemääräsuhteiden 0,05; 1,0 ja 2,0 tuotteet ja alarivissä ainemääräsuhteiden 5,0 ja 8,0 tuotteet. Ensimmäisessä kuvassa (a) ovat tuotteet ennen UV-säteilyllä virittämistä, toisessa kuvassa (b) tuotteet 254 nm:n UV-säteilyllä virittämisen jälkeen ja kolmannessa kuvassa (c) tuotteet 302 nm:n UV-säteilyllä virittämisen jälkeen.

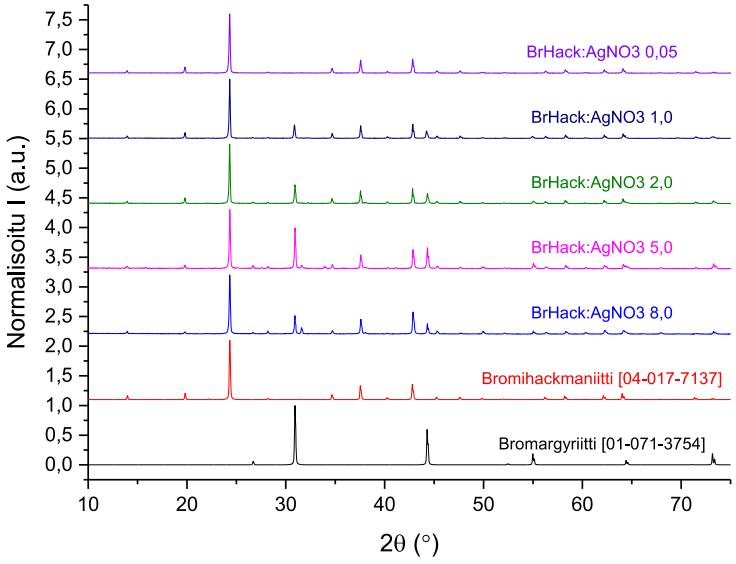
Mittausten jälkeen materiaaleista valettiin kuvantamislevyt ja niillä kokeiltiin OSL-kuvantamista sekä UV- että röntgensäteilytyksen jälkeen. Ainemääräsuhteiden 1,0; 2,0; 5,0 ja 8,0 tuotteet eivät toimineet OSL-kuvantamisessa UV- tai röntgensäteilyllä virittämisen jälkeen, koska levyt eivät absorboineet UV- tai röntgensäteilyä. Ainemääräsuhteen 0,05 tuote ei pystynyt absorboimaan niin paljon röntgensäteilyä, että OSL-lukija olisi havainnut levyssä loistetta, mutta virittämällä levy 302 nm:n UV-säteilyllä OSL-lukija pystyi tuottamaan kuvan. Levyä oli mahdollista kuvantaa 45 minuuttia 302 nm:n UV-säteilyllä virittämisen päättymisen jälkeen. Levyn virittäminen 254 nm:n UV-säteilyllä tuotti myös kuvan, mutta levyn kyky absorboida säteilyä rajoittui muutamaan minuuttiin. Koska levy absorboi ainoastaan 254 nm:n ja 302 nm:n UV-säteilyä, levyllä ei ollut mahdollista kuvantaa kuvannettavia kohteita. Tämän vuoksi OSL-lukijan tuottamia kuvia levyistä UV-virityksen jälkeen ei esitetä tässä tutkimuksessa.

3.2 Bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarja

Bromihackmanitti-hopeanitraatti-sarjan mittaukset aloitettiin PXRD-mittauksilla. Liitteen 6 taulukosta 9 nähdään, että ainemääräsuhteen 0,05 tuotteessa ei ole epäpuhtauksia, mutta muiden ainemääräsuhteiden tuotteet sisältävät bromihackmaniitin lisäksi bromargyriittiä (AgBr). Ainemääräsuhteiden 1,0; 2,0 ja 8,0 tuotteet sisältävät bromargyriittiä 9,5 %, 12,9 % ja 10,0 %, mutta ainemääräsuhteen 5,0 tuote sisältää bromargyriittiä 20,8 %. Kun kyseistä tuotetta pestiin puhtaalla vedellä hopeanitraatin seostuksen jälkeen, veden pinnalle erottui sakkaa, jonka koostumusta ei tiedetä. Sakka kaavittiin erilleen muusta tuotteesta. On mahdollista, että

erottuva sakka sisälsi reaktiotuotetta ja tämä voisi selittää bromargyriitin korkean pitoisuuden ja bromihackmaniitin matalamman pitoisuuden näytteessä.

Kuvasta 5 huomataan, että kaikkien tuotteiden PXRD-kuvioissa intensiivisin heijastus on kohdassa 24,5°. Myös monille muille heijastuksille, jotka havaitaan tuotteiden kuvioissa, löydetään bromihackmaniitin kuviosta vastaavat heijastukset. Poikkeuksena ovat tuotteiden PXRD-kuvioissa kohdissa 27°, 31°, 44° ja 55° näkyvät heijastukset, jotka ovat peräisin bromargyriitistä. Ainemääräsuhteen 0,05 tuotteen kuviossa ei havaita heijastuksia kyseisissä kohdissa, koska tuote ei sisällä epäpuhtauksia. Muiden ainemääräsuhteiden tuotteiden kuvioissa heijastukset havaitaan ja mitä suurempi bromargyriitin prosenttiosuus tuotteessa on, sitä suurempi intensiteetti heijastuksilla myös on. Ainemääräsuhteen 5,0 tuote sisälsi eniten bromargyriittiä ja siten sen PXRD-kuviossa havaitaan bromargyriitille kuuluvat heijastukset korkeimmilla intensiteeteillä verrattuna muihin sarjan tuotteisiin.



Kuva 5. Bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan tuotteiden PXRD-kuviot samassa kuvassa vertailukuvioiden kanssa. Vertailukuviot on otettu PDF-4+-tietokannasta.

Myös bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan tuotteiden alkeiskoppien sivujen pituudet lyhenevät hopean kasvavan määrän mukaan, kuten hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan tuotteilla (luku 3.1). Tämä on huomattavissa liitteen 7 taulukosta 10 ja kuvasta 27. Poikkeuksena tähän on ainemääräsuhteen 2,0 tuote, jonka alkeiskopin sivun pituus on suurin kaikista sarjan tuotteista. Yleisesti alkeiskoppien sivujen pituus on suurempi, kuin hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan tuotteilla, koska bromi on kooltaan klooria suurempi. Alkeiskoppien sivujen pituuksien

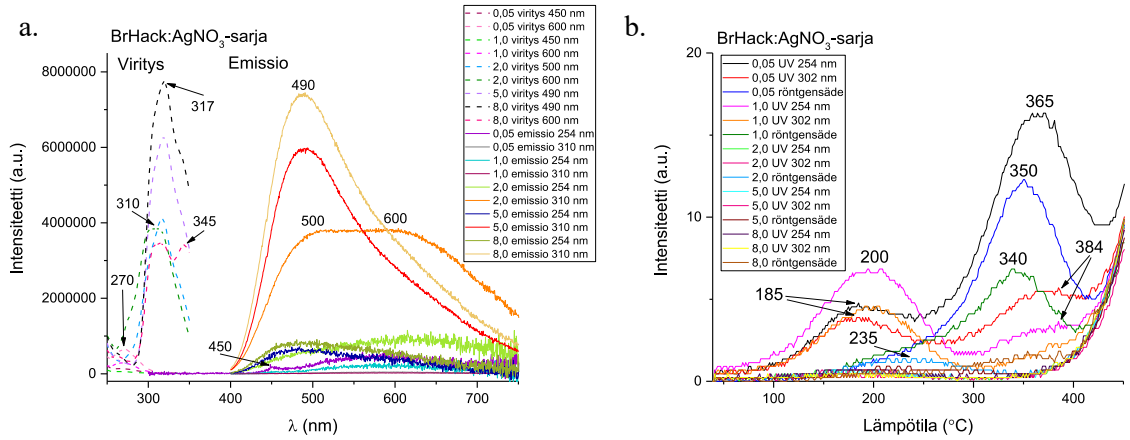
lyheneminen voisi viitata samankaltaiseen tilanteeseen, kuin luvussa 3.1 kuvailtiin. Mikułan ja muiden tutkimuksessaan[20] tekemä huomio siitä, ettei S6R-yksiköiden deformaatio todellisuudessa vaikuta hilaparametreihin, voisi selittää bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan alkeiskoppien sivujen pituuksissa tehdyt havainnot.

Kun näytteitä tutkittiin UV-lamppujen alla, huomattiin, että kasvava hopean määrä vaikuttaa näytteistä emittoituvaan luminesenssiin. Kun näytteitä säteilytettiin 254 nm:n UV-säteilyllä, ainemääräsuhteiden 0,05 ja 1,0 tuotteet loistivat vaaleanpunaisina ja 1,0 tuotteen loiste oli näistä kahdesta selkeästi tummempaa. Ainemääräsuhteen 2,0 tuote loisti keltaisena ja ainemääräsuhteiden 5,0 ja 8,0 tuotteet sinisinä. 302 nm:n UV-lampun alla ainemääräsuhteiden 0,05 ja 1,0 tuotteet eivät loistaneet lainkaan. Ainemääräsuhteen 2,0 tuote loisti keltaisena ja ainemääräsuhteiden 5,0 ja 8,0 tuotteet sinisinä. Ainemääräsuhteiden 0,05 ja 1,0 tuotteet eivät loistaneet lainkaan myöskään 365 nm:n UV-lampun alla, mutta ainemääräsuhteen 2,0 tuote loisti haalean harmaan keltaisena, ainemääräsuhteen 5,0 tuote sinisenä ja ainemääräsuhteen 8,0 tuote valkoisena.

Viritysmittausten ja 254 nm:n ja 310 nm:n virityksillä tehdyt emissiomittausten tulokset ovat nähtävillä kuvassa 6a ja 365 nm:n virityksillä tehdyt emissiomittausten tulokset ovat puolestaan nähtävissä liitteen 8 kuvassa 30. Poiketen muiden sarjojen mittauksista bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan tuotteiden emissiomittauksissa käytettiin 0,100 s:n aikaa per mittauspiste, mikä voi vaikuttaa mittausten tuloksiin. Kuvasta 6a huomataan, että sarjan tuotteista ainemääräsuhteen 8,0 tuotteen emissio on voimakkainta 310 nm:n viritysaallonpituudella. Seuraavaksi intensiivisin emissio havaitaan samalla viritysaallonpituudella ainemääräsuhteen 5,0 tuotteella ja sitä seuraavaksi ainemääräsuhteen 2,0 tuotteella. 254 nm:n viritysaallonpituudella tehtyjen mittausten tulokset kyseisten ainemääräsuhteiden tuotteille ovat selkeästi heikompia, kuin 310 nm:n viritysaallonpituudella tehtyjen mittausten tulokset, mutta ne ovat silti parempia, kuin muiden sarjan tuotteiden tulokset. Ainemääräsuhteiden 0,05 ja 1,0 tuotteiden loiste luminesenssimittauksissa on vähäistä. Emissiohuippu havaitaan useimmissa mittauksissa joko 490–500 nm:n tai 600 nm:n kohdalla, mutta ainemääräsuhteen 2,0 tuotteella havaitaan kaksi emissiohuippua kohdissa 500 nm ja 600 nm 310 nm:n virityksellä tehdyssä mittauksessa ja ainemääräsuhteen 0,05 tuotteella kaksi emissiohuippua kohdissa 450 nm ja 600 nm 254 nm:n virityksellä tehdyssä mittauksessa. Myös viritysaallonpituudella 365 nm tehdyt mittaukset osoittavat, että parhaiten luminoivat ainemääräsuhteiden 8,0; 5,0 ja 2,0 tuotteet. Mittauksissa emissiohuiput havaitaan 480 nm:n ja 600 nm:n kohdalla (liite 8 kuva 30).

Viritysmittauksissa parhaiten luminoi ainemääräsuhteen 8,0 tuote viritysaallonpituudella 490 nm. Ainemääräsuhteiden 5,0 ja 2,0 tuotteiden emissio samalla viritysaallonpituudella on myös merkittävää. 600 nm:n viritysaallonpituudella ainemääräsuhteen 2,0 tuotteen emissio on voimakkainta ja ainemääräsuhteen 8,0 tuotteen emissio toiseksi voimakkainta. Muutoin viritysmittauksissa havaittava loisteen määrä on vähäistä.

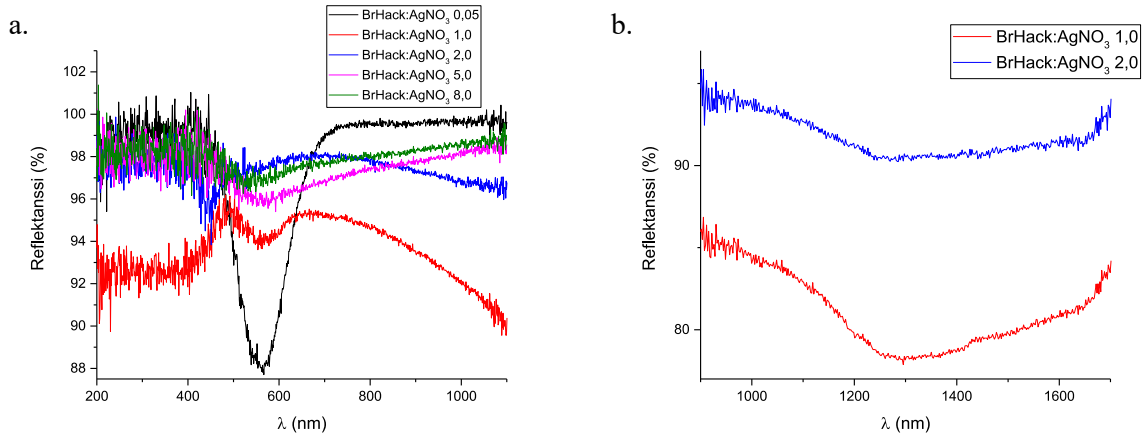
Kuvan 6b kuvaajasta nähdään, että termoluminesenssimittauksissa emittoituvan loisteen intensiteetti on hyvin pientä. Korkeimmillaan emission intensiteetti on ainemääräsuhteen 0,05 tuotteella 254 nm:n UV-säteilyllä virittämisen jälkeen ja toiseksi paras emission intensiteetti on samalla tuotteella röntgensäteilyllä virittämisen jälkeen. Seuraavaksi eniten loistetta emittoi ainemääräsuhteen 1,0 tuote 254 nm:n UV-säteilyllä virittämisen jälkeen ja sitä seuraavaksi sama tuote röntgensäteilyllä virittämisen jälkeen. Muiden sarjan tuotteiden termoluminesenssimittausten tulokset ovat heikkoja.



Kuva 6. Bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan viritys- ja emissiospektrit (a) ja termoluminesenssikuvaajat (b).

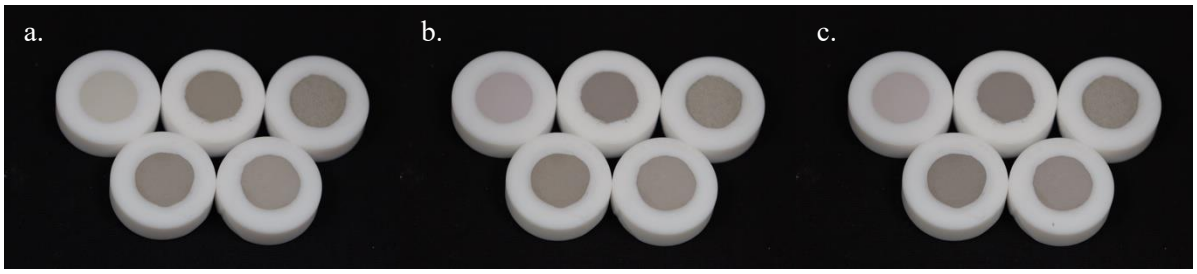
Bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan reflektanssimittausten tulokset ovat nähtävissä kuvassa 7. Kuvasta 7a huomataan, että suurin muutos reflektanssissa on hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan tavoin ainemääräsuhteen 0,05 tuotteella. Tämä johtuu siitä, että materiaali sisältää eniten bromihackmaniittia muihin sarjan tuotteisiin verrattuna ja värjäytyy siksi parhaiten. Reflektanssikuvaajissa ainemääräsuhteiden 0,05; 1,0 ja 5,0 tuotteilla havaitaan laakso noin 560 nm:n kohdalla, mikä on vielä vihreän värin aallonpituusalueella, mutta lähellä keltaisen värin aallonpituusaluetta. Ainemääräsuhteen 0,05 tuotetta lukuun ottamatta sarjan tuotteiden reflektanssi on vähäistä. Ainemääräsuhteiden 1,0 ja 2,0 kuvaajista huomataan, että kyseisten tuotteiden reflektanssi ulottuu mahdollisesti NIR-alueelle. Näille tuotteille tehtiin

erikseen reflektanssimittaukset NIR-alueella, joiden tulokset ovat nähtävissä kuvassa 7b. Tuloksista huomataan, että reflektanssikuvaajilla on yhtäläinen muoto ja molemmissa kuvaajissa laakso sijoittuu noin 1290 nm:n kohdalle.



Kuva 7. Bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan reflektanssimittausten erotuskäyrät (a) ja NIR-alueella tehtyjen reflektanssimittausten erotuskäyrät (b).

Vertaamalla kuvaa 8a kuviin 8b ja 8c huomataan, että UV-säteilyllä säteilyttäminen vaikuttaa materiaalien värjäytymiseen vaihtelevin tavoin. Ainemääräsuhteen 0,05 tuote värjäytyy sekä 254 nm:n että 302 nm:n UV-säteilyn vaikutuksesta vaalean violetiksi. Kahdesta UV-säteilyn aallonpituudesta materiaali absorboi paremmin 254 nm:n UV-säteilyä. Ainemääräsuhteen 1,0 tuote värjäytyy tummemman harmaan sävyyn molempien UV-säteilyjen vaikutuksesta. Ainemääräsuhteen 2,0 tuotteen väri on vaaleampi 254 nm:n UV-säteilyllä säteilyttämisen jälkeen, kuin ennen säteilytystä tai 302 nm:n UV-säteilyllä säteilyttämisen jälkeen. Tämä on havaittavissa myös tuotteen reflektanssin erotusspektristä (kuva 7a), jossa tuotteen kuvaaja on nouseva 450 nm:n jälkeen. Ainemääräsuhteiden 5,0 ja 8,0 tuotteiden väri vaihtuu 302 nm:n UV-säteilyn vaikutuksesta enemmän, kuin 254 nm:n UV-säteilyn vaikutuksesta. Ainemääräsuhteiden 2,0; 5,0 ja 8,0 tuotteet absorboivat siis paremmin 302 nm:n UV-säteilyä, mikä on johdonmukainen tulos, kun katsoo materiaalien emissiospektrejä (kuva 6a). Kyseisten materiaalien emissiomittauksissa emission intensiteetti on korkeimmillaan, kun mittauksissa käytetään 310 nm:n viritysaallonpituutta.



Kuva 8. Bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan tuotteiden tenebresenssikuvat. Ylärivissä ovat ainemääräsuhteiden 0,05; 1,0 ja 2,0 tuotteet ja alarivissä ainemääräsuhteiden 5,0 ja 8,0 tuotteet. Ensimmäisessä kuvassa (a) ovat tuotteet ennen UV-säteilyllä virittämistä, toisessa kuvassa (b) tuotteet 254 nm:n UV-säteilyllä virittämisen jälkeen ja kolmannessa kuvassa (c) tuotteet 302 nm:n UV-säteilyllä virittämisen jälkeen.

Viimeisenä työn vaiheena materiaaleista valettiin kuvantamislevyt ja niillä kokeiltiin OSL-kuvantamista sekä UV- että röntgensäteilyllä virittämisen jälkeen. Hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan tavoin ainemääräsuhteiden 1,0; 2,0; 5,0 ja 8,0 tuotteista valetut kuvantamislevyt eivät toimineet OSL-kuvantamisessa. Ainemääräsuhteen 0,05 tuotteen kuvantamislevy ei pystynyt absorboimaan 254 nm:n UV-säteilyä tai röntgensäteilyä, mutta 302 nm:n UV-säteilyllä virittämisen jälkeen OSL-lukija havaitsi kuvantamislevyssä loistetta. Loisteen määrä oli kuitenkin niin vähäistä, ettei lukija tallentanut mittauksesta kuvaa.

3.3 Seostusionilla 1 seostetut sarjat

Seostusionilla 1 seostettujen hackmaniitti-hopeanitraatti- ja bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan mittaukset aloitettiin PXRD-mittauksilla. Liitteen 6 taulukosta 8 on huomattavissa, että PXRD-mittauksissa seostusionilla 1 seostetun hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan tuotteista erottui ainoastaan yksi faasi, hackmaniitti. Tuotteissa ei mittauksien mukaan ole epäpuhtauksia. Hackmaniitti-hopeanitraatti- ja bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarjojen ainemääräsuhteen 0,05 tuotteiden PXRD-mittauksissa ei havaittu jäämiä seostetusta hopeasta, joten on johdonmukaista, ettei seostusionilla 1 seostetun hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan tuotteiden tapauksessakaan hopeaa havaita, koska ainemäärien suhde on sama. Tuotteille tehtiin kuitenkin PXRD-mittausten jälkeen XRF-mittaukset (luku 2.5.2), koska haluttiin varmistaa, että hopeaa on seostunut rakenteeseen. Kun XRF-mittauksilla oli varmistettu, että materiaaleihin on seostunut hopeaa, mittauksia oli mahdollista jatkaa.

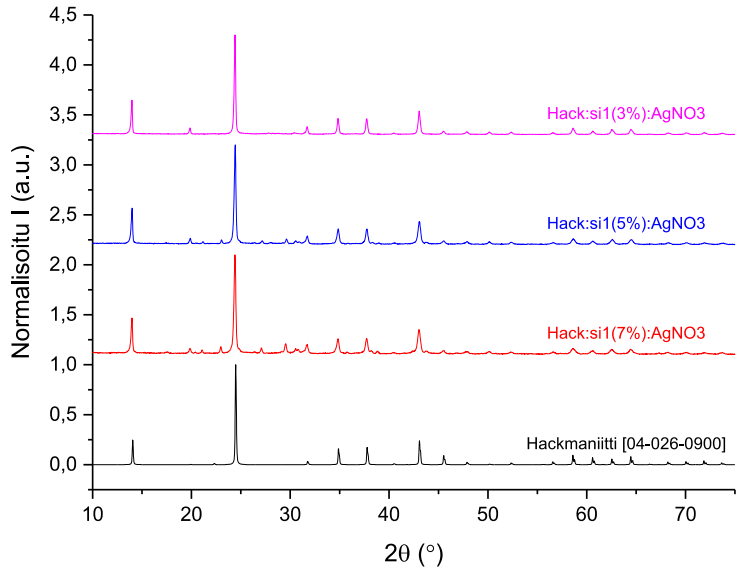
Kuvasta 9a on nähtävissä selkeä yhdenmukaisuus näytteiden PXRD-kuvioissa ja vertailukuviossa. Heijastus, jolla on korkein intensiteetti, havaitaan kaikilla näytteillä kohdassa 24,5°. Myös moni muu näytteistä löytyvä heijastus löytyy vertailukuvion heijastuksista ja heijastusten intensiteetti vaikuttaa olevan samansuuruinen, mutta esimerkiksi heijastuksen

intensiteetti kohdassa 14° on suurempi tuotteiden PXRD-kuvioissa kuin vertailukuviossa. Näytteiden PXRD-kuvioissa on havaittavissa matalan intensiteetin heijastuksia välillä 20°-22° ja 26°-31°, joita ei vertailukuviossa ole. On todennäköistä, että nämä heijastukset ovat peräisin hackmaniittiin seostetusta seostusionista 1, koska heijastusten intensiteetti kasvaa kasvavan seostusosuuden mukaan.

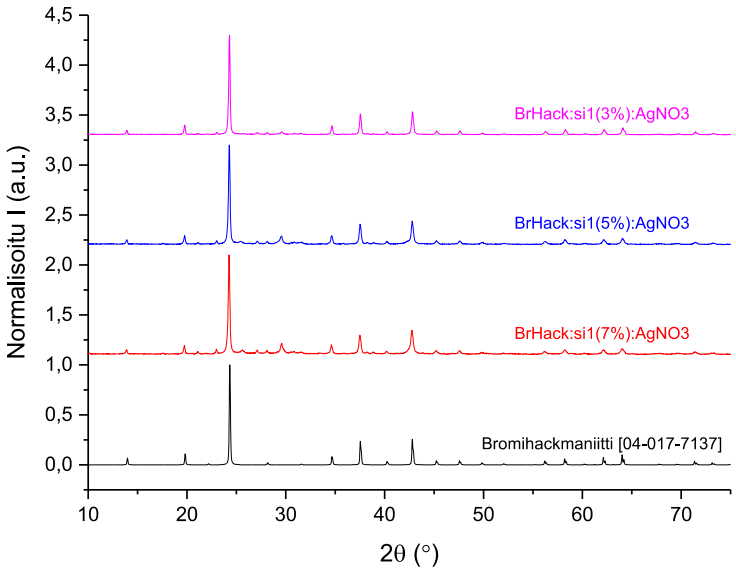
Liitteen 6 taulukosta 9 huomataan, että seostusionilla 1 seostetun bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan seostusosuuksien 5 % ja 7 % tuotteiden PXRD-mittauksissa havaittiin bromihackmaniitti-faasin lisäksi epäpuhtautena seostusionin 1 yhdistettä. Sen osuus on kuitenkin pieni. Seostusosuuden 3 % tuotteessa ei havaittu epäpuhtauksia. Seostusionilla 1 seostetun hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan tavoin myös tämän sarjan hackmaniitteihin on seostettu hopeaa ainoastaan ainemääräsuhteen 0,05 mukaan. On siis johdonmukaista, ettei tämänkään sarjan PXRD-mittauksissa havaita hopeaa, koska materiaaleihin seostetun hopean määrä on hyvin pieni. Sarjan tuotteille tehtiin kuitenkin varmuuden vuoksi XRF-mittaukset seostusionilla 1 seostetun hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan tavoin (luku 2.5.2), koska haluttiin varmistaa, että materiaaleihin on onnistuttu seostamaan hopeaa.

Kuvassa 9b verrataan näytteiden PXRD-kuvioita bromihackmaniitin vertailukuvioon ja huomataan, että vertailukuvion heijastukset vastaavat merkittävästi näytteiden heijastuksia. Seostusionin 1 yhdisteen vertailukuviota ei esitetä kuvassa 9b. Heijastuksien intensiteettejä tarkasteltaessa havaitaan, että seostusosuuden 3 % tuote vastaa parhaiten bromihackmaniitin vertailukuviota. Kyseiseen materiaaliin on seostettu vähiten seostusionia 1, joten tämä on looginen tulos.

a.



b.



Kuva 9. Seostusionilla 1 seostetun hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan (a) ja seostusionilla 1 seostetun bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan (b) tuotteiden PXRD-kuviot samoissa kuvissa vertailukuvioiden kanssa. Vertailukuviot on otettu PDF-4+-tietokannasta.

Liitteen 7 taulukosta 10 ja kuvasta 28 huomataan, että sarjan tuotteiden alkeiskoppien sivun pituus pitenee kasvavan seostusosuuden mukaan. Koska seostetun hopean määrä on kaikissa tuotteissa sama, alkeiskopin sivun pituuden piteneminen eri tuotteiden välillä johtuu seostetun seostusionin 1 kasvavasta määrästä. Kirjallisuudessa[8] hackmaniitin alkeiskopin särmän pituus on 8,877(2) Å ja hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan ainemääräsuhteen 0,05 tuotteen alkeiskopin sivun pituus on 8,8913 Å. Tähän materiaaliin ei ole seostettu seosioneita, mutta alkeiskopin sivun pituus on pidempi, kuin hackmaniitilla, johon ei ole seostettu hopeanitraattia.

Seostusionilla 1 seostetun hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan tuotteiden alkeiskoppien sivujen pituudet ovat väliltä 8,8926–8,9034 Å, eli voidaan todeta, että sekä materiaaleihin seostettu hopea että materiaaleihin seostettu seostusioni 1 kasvattavat alkeiskopin kokoa, mutta seostusionilla 1 seostetun hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan tapauksessa muutos alkeiskoppien sivujen pituuksissa johtuu seostetusta seostusionista 1.

Liitteen 7 taulukosta 10 ja kuvasta 28 huomataan, että muutos alkeiskoppien sivujen pituuksissa on samankaltainen seostusionilla 1 seostetun bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan tuotteilla. Mitä enemmän bromihackmaniittiin on seostettu seostusionia 1, sitä pidempi on alkeiskopin sivun pituus. Myös tämän sarjan tapauksessa huomataan, että seostusionilla 1 seostettujen bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan tuotteiden alkeiskoppien sivujen pituus on suurempi, kuin bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan ainemääräsuhteen 0,05 tuotteella. Seostetun hopean määrä on sama, mutta alkeiskopin sivun pituus on seostusionilla 1 seostetuilla tuotteilla pidempi, joten voidaan todeta, että seostettu seostusioni 1 on kasvattanut sarjan tuotteiden alkeiskoppien sivujen pituuksia.

Kun seostusionilla 1 seostetun hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan tuotteita säteilytettiin 254 nm:n UV-lampulla, seostusosuuden 3 % tuote loisti heikosti ja seostusosuuksien 5 % ja 7 % tuotteet sinertävän vaaleina. Vaalea luminesenssi on havaittavissa myös kyseisten tuotteiden luminesenssispektreistä (kuva 10a). 5 % - ja 7 % -tuotteiden vaalea loiste ei kuitenkaan ollut kirkkaan valkoista, kuten joidenkin tuotteiden loiste hackmaniitti-hopeanitraatti- ja bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarjoista. 302 nm:n UV-lampun alla seostusosuuksien 3 % ja 5 % tuotteet loistivat sinisinä ja seostusosuuden 7 % tuote heikosti. 365 nm:n UV-säteilyn vaikutuksesta kaikkien seostusosuuksien tuotteet loistivat vaaleanpunaisina. On kuitenkin mahdollista, että osa väristä johtuu säilytysastioiden heijastamasta UV-säteilystä.

Seostusionilla 1 seostetun bromihackmanitti-hopeanitraatti-sarjan tuotteiden säteilyttäminen 254 nm:n UV-lampulla johti seostusosuuden 3 % tuotteen vaaleanpunaiseen luminesenssiin ja seostusosuuksien 5 % ja 7 % tuotteiden valkoiseen luminesenssiin. 302 nm:n UV-lampun alla seostusosuuden 3 % tuote loistaa sinisenä ja 5 % - ja 7 % -tuotteet heikosti violetteina. 365 nm:n UV-säteilyn vaikutuksesta kaikki tuotteet loistavat heikosti tumman violetteina, mutta on mahdollista, että osa loisteen väristä johtuu säilytysastioista heijastuvasta UV-säteilystä.

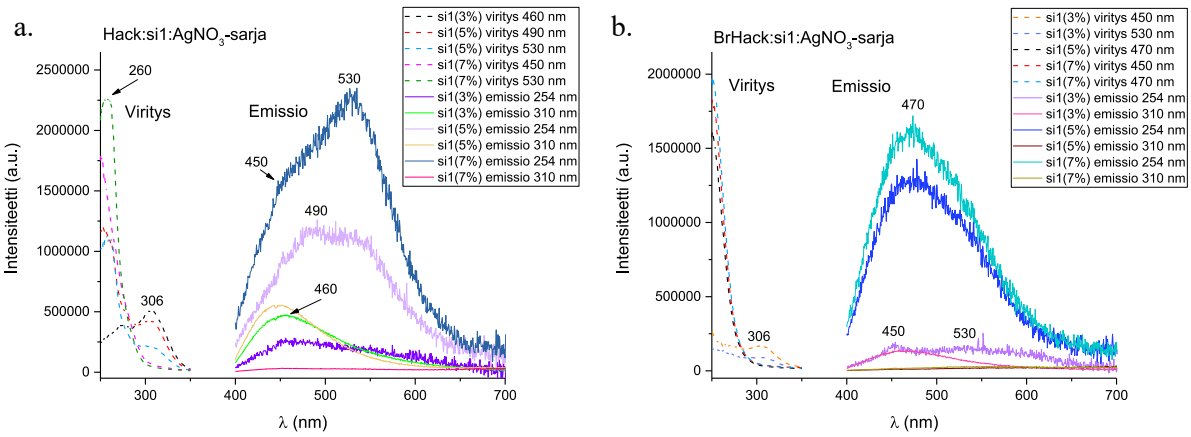
Luminesenssimittausten tulokset seostusionilla 1 seostetun hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan osalta on esitetty kuvassa 10a. Emissiomittauksissa erottuvat merkittävimmällä luminesenssin intensiteeteillä seostusosuuksien 7 % ja 5 % tuotteiden spektrit. Molempien tuotteiden

mittauksissa viritysaallonpituus on ollut 254 nm. Spektrien emissiohuiput sijoittuvat melkein samoille kohdille, ensimmäinen huippu on 7 % -tuotteella kohdassa 450 nm ja 5 % -tuotteella kohdassa 490 nm. Toinen emissiohuippu on molemmissa spektreissä kohdassa 530 nm. 3 % -tuotteen loiste viritysaallonpituudella 254 nm on selkeästi heikompi, kuin muiden seostusosuuksien tuotteiden, mutta spektrissä havaitaan yksi emissiohuippu kohdassa 460 nm. Tuotteista emittoituva loiste on reilusti heikompaa viritysaallonpituudella 310 nm. Näissä mittauksissa 7 % -tuotteen emissio oli heikointa ja 5 % -tuotteen emissio oli voimakkainta. 5 % -tuotteen emissiohuippu havaitaan kohdassa 450 nm ja 3 % -tuotteen emissiohuippu kohdassa 460 nm.

Viritysmittauksissa eniten luminoi 7 % -tuote viritysaallonpituuksilla 530 nm ja 450 nm. Seuraavaksi eniten luminesenssia havaitaan 5 % -tuotteen viritysmittauksissa viritysaallonpituuksilla 490 nm ja 530 nm. Viritysmittauksissa matalin emission intensiteetti havaitaan 3 % -tuotteen mittauksessa viritysaallonpituudella 460 nm. 5 % - ja 3 % -tuotteiden viritysspektreissä havaitaan kaksi emissiohuippua. Seostusosuuden 3 % tuotteen viritysmittauksessa käytettiin muiden sarjojen mittauksista poiketen 0,100 s:n aikaa per mittauspiste, mikä voi vaikuttaa mittauksesta saataviin tuloksiin.

Kuvassa 10b näkyy, että seostusionilla 1 seostetun bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan tuotteista seostusosuuksien 7 % ja 5 % tuotteilla havaitaan selkeästi intensiteetiltään voimakkain emissio. Näissä mittauksissa viritysaallonpituus oli 254 nm. Emissiomittausten tulokset ovat merkittävästi heikompia, kun samat tuotteet viritetään 310 nm:n viritysaallonpituudella. 3 % -tuotteen emission intensiteetti on hieman voimakkaampi 254 nm:n viritysaallonpituudella viritettäessä kuin 310 nm:n viritysaallonpituudella viritettäessä. 7 % - ja 5 % -tuotteiden emissiomittauksissa viritysaallonpituudella 254 nm suurin emissiohuippu sijoittuu samaan kohtaan, 470 nm:n kohdalle. 7 % -tuotteen ensimmäinen emissiohuippu sijoittuu 3 % -tuotteen tavoin kohtaan 450 nm, kun mittauksessa käytetään 254 nm:n viritysaallonpituutta. Viritysaallonpituudella 254 nm tehdyssä mittauksessa 3 % -tuotteella havaitaan lisäksi toinen emissiohuippu kohdassa 530 nm.

Viritysmittauksissa ei saatu merkittäviä tuloksia. Ainoastaan 3 % -tuotteen molemmissa viritysmittauksissa havaitaan emissiohuippu kohdassa 306 nm, mutta emission intensiteetti on vähäistä.

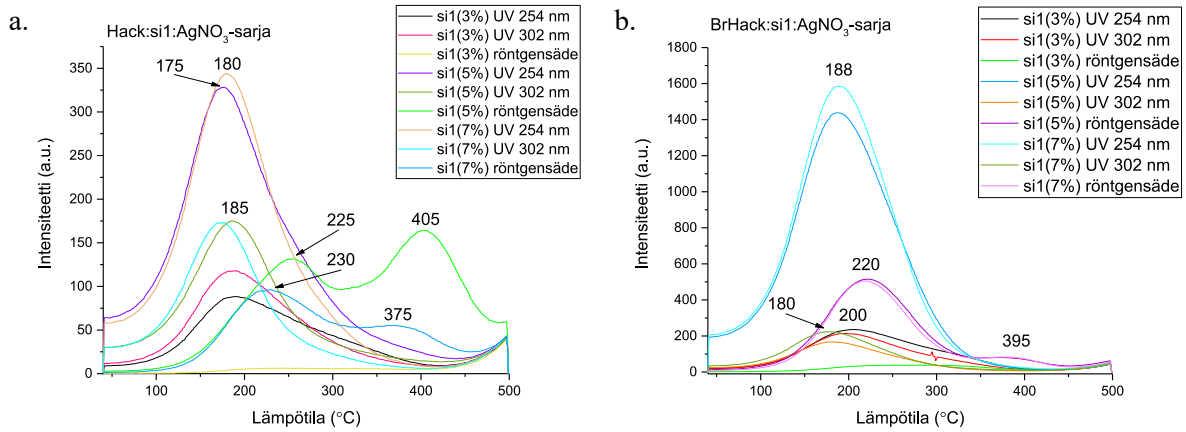


Kuva 10. Seostusionilla 1 seostetun hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan (a) ja seostusionilla 1 seostetun bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan (b) viritys- ja emissiospektrit.

Seostusionilla 1 seostetun hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan termoluminesenssimittauksien tulokset esitetään kuvassa 11a. Luminesenssin intensiteetti on korkeimmillaan 7 % - ja 5 % -tuotteiden mittauksissa 254 nm:n UV-lampulla virittämisen jälkeen. Samojen tuotteiden virittäminen 302 nm:n UV-lampulla tuottaa myös hyvin loistetta. 3 % -tuotteen emissio molemmilla UV-säteilyn aallonpituuksilla virittämällä on heikompaa, kuin kahden muun tuotteen emissio. Röntgensäteilyllä virittämisen jälkeen voimakkain emissio mitattiin 5 % -tuotteen mittauksessa ja toiseksi voimakkain emissio 7 % -tuotteen mittauksessa. 3 % -tuotteen emittoima luminesenssi röntgensäteilyllä virittämisen jälkeen on todella heikkoa. Kuvasta 11a huomataan, että emissiohuippujen paikat vaihtelevat paljon. Emissiohuiput sijoittuvat kuitenkin samoille alueille riippuen siitä, onko mittausta edeltänyt viritys UV- vai röntgensäteilyllä.

Kuvassa 11b havaitaan todella voimakas luminesenssin intensiteetti, joka on peräisin seostusionilla 1 seostetun bromihackmanitti-hopeanitraatti-sarjan 7 % - ja 5 % -tuotteiden termoluminesenssimittauksista. Ennen kyseisiä mittauksia materiaaleja viritettiin 254 nm:n UV-lampulla. Samojen seostusosuuksien tuotteiden viritys röntgensäteilyllä aiheuttaa myös voimakasta emissiota. Sarjan tuotteiden viritys 302 nm:n UV-säteilyllä johtaa matalamman intensiteetin loisteeseen ja 3 % -tuotteen mittaustulokset kaikilla viritystavoilla ovat ylipäänsä selkeästi heikompia kuin kahden muun tuotteen tulokset. Voidaan kuitenkin todeta, että yleisesti ottaen kaikki sarjan termoluminesenssimittausten tulokset ovat hyviä, koska luminesenssin intensiteetin määrä on jokaisessa mittauksessa merkittävää verrattuna muiden sarjojen mittauksiin. Emissiohuippujen paikat vaihtelevat hieman, mutta ne sijoittuvat yhtä emissiohuippua lukuun ottamatta välille 180–220 °C. 5 % - ja 7 % -tuotteiden emissiohuiput sijoittuvat samoihin kohtiin riippuen viritystavasta. 3 % -tuotteen emissiohuiput eri

viritystavoilla sijoittuvat kaikki samaan kohtaan, 200 °C:n kohdalle. 5 % -tuotteen termoluminesenssikuvaaja röntgensäteilyllä virittämisen jälkeen on ainoa, jossa havaitaan kaksi emissiohuippua. Nämä sijoittuvat kohtiin 220 °C ja 395 °C.

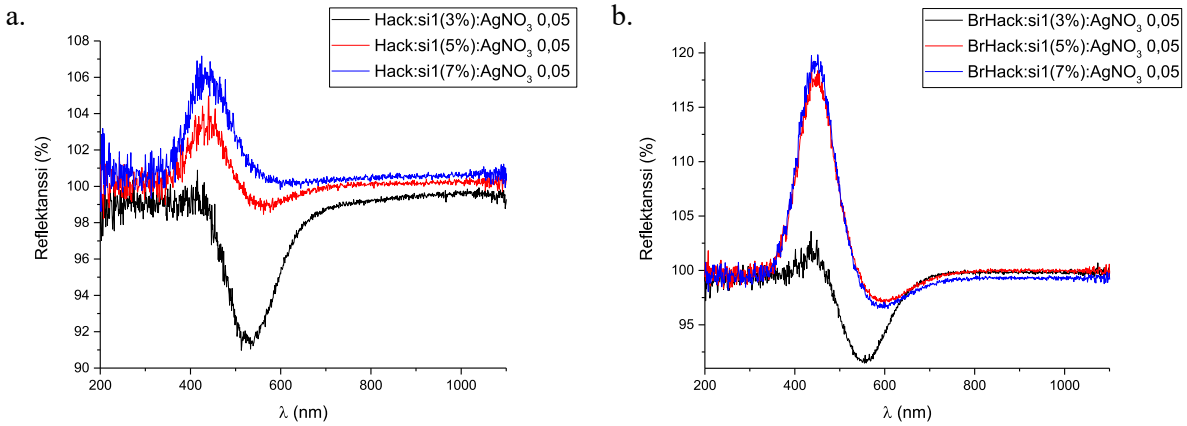


Kuva 11. Seostusionilla 1 seostetun hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan (a) ja seostusionilla 1 seostetun bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan (b) termoluminesenssikuvaajat.

Seostusionilla 1 seostetun hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan reflektanssimittauksissa (kuva 12a) havaitaan sama ilmiö, mikä havaittiin aikaisempien sarjojen reflektanssimittauksissa: tuotteella, joka sisältää eniten hackmaniittia, havaitaan suurin muutos reflektanssissa UV-säteilyllä virittämisen jälkeen. 3 % -tuotteella havaittiin selkeää tenebresenssiä ja reflektanssin erotuskäyrä on laskeva. 5 % - ja 7 % -tuotteiden reflektanssin erotuskäyrät ovat nousevia, mikä johtuu todennäköisesti sinisestä tai violetista kestoluminesenssista, jonka signaali pienenisi ajan kuluessa. Samassa käyrässä on samanaikaisesti sekä emissio että absorptio, jotka ovat osittain päällekkäin aallonpituusasteikolla. Tämän vuoksi sekä emission että absorption huippu näyttää olevan eri paikassa, kuin missä se oikeasti on. 3 % -tuotteen reflektanssin erotuskäyrän laakso sijoittuu noin 530 nm:n kohdalle, joka on vihreän värin aallonpituusalueella ja 5 % - ja 7 % -tuotteiden reflektanssin erotuskäyrien korkein kohta sijoittuu suunnilleen kohtaan 430 nm, joka on violetin värin aallonpituusalueella.

Kuvasta 12b huomataan, että seostusionilla 1 seostetun bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan reflektanssimittausten tulokset ovat samankaltaisia seostusionilla 1 seostetun hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan mittausten tuloksiin verrattuna. 3 % -tuotteen reflektanssin erotuskäyrä on laskeva ja koska tuote sisältää eniten bromihackmaniittia, sen tenebresenssi havaitaan selkeästi. 5 % - ja 7 % -tuotteiden reflektanssin erotuskäyrät ovat nousevia ja syynä tähän on todennäköisesti sininen tai violetti kestoluminesenssi. Tuotteiden värjäytyminen on voimakkaampaa, kuin seostusionilla 1 seostetun hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan 5 % - ja 7

% -tuotteiden. 3 % -tuotteen reflektanssin erotuskäyrän laakso sijoittuu noin 560 nm:n kohdalle, joka on keltaisen ja vihreän värin aallonpituusalueella. 5 % - ja 7 % -tuotteiden reflektanssin erotuskäyrien korkein kohta sijoittuu arviolta kohtaan 460 nm, joka on sinisen värin aallonpituusalueella. Laakson ja korkeimpien kohtien aallonpituus on siirtynyt noin 30 nm eteenpäin seostusionilla 1 seostetun hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan tuotteisiin verrattuna.



Kuva 12. Seostusionilla 1 seostetun hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan (a) ja seostusionilla 1 seostetun bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan (b) reflektanssimittausten erotuskäyrät.

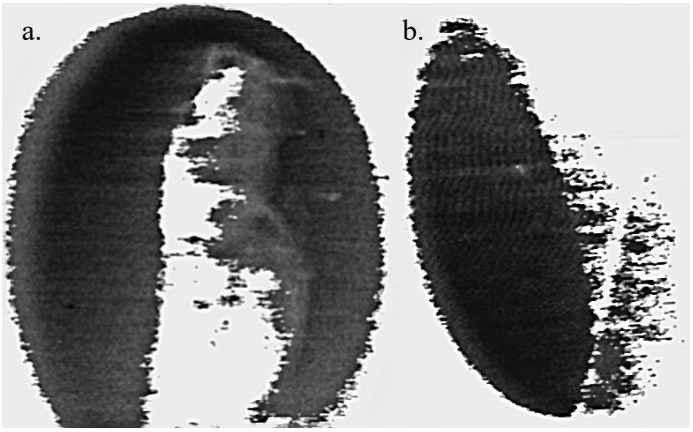
Kuvia 13a, 13b ja 13c vertailemalla huomataan, että seostusionilla 1 seostetun hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan 3 % -tuote värjäytyy parhaiten UV-säteilyn vaikutuksesta. Värjäytyminen on voimakkaampaa 254 nm:n UV-säteilytyksen seurauksena, kuin 302 nm:n UV-säteilyn. Tulos korreloi luvuissa 3.1 ja 3.2 esitettyjen tenebresenssitulosten kanssa ja syynä tähän on mitä luultavimmin se, että 3 % -tuote sisältää vähiten seostettua seostusionia 1 muuhun sarjaan verrattuna ja siihen on seostettu hopeaa ainemääräsuhteen 0,05 mukaan. UV-säteilytyksen seurauksena värjäytyvän hackmaniitin osuus on siis tuotteessa suuri ja värjäytyminen on tämän vuoksi voimakasta. Seostusosuuksien 5 % ja 7 % tuotteiden värjäytyminen on UV-säteilyn vaikutuksesta heikkoa, mutta tuotteiden värin havaitaan hieman vaalenevan. Värjäytyminen on voimakkaampaa 254 nm:n UV-säteilyn vaikutuksesta.

Seostusionilla 1 seostetun bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan seostusosuuden 3 % tuote värjäytyy molempien UV-säteilyn aallonpituuksien vaikutuksesta haalean violetiksi, mutta värjäytyminen on heikompaa 302 nm:n UV-säteilyllä. Tenebresenssin voimakkuus on selkeästi heikompi 3 % -tuotteella, kuin seostusionilla 1 seostetun hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan 3 % -tuotteella. Seostusosuuksien 5 % ja 7 % tuotteiden säteilyttäminen UV-säteilyllä tuottaa samankaltaisia tuloksia kuin seostusionilla 1 seostetun hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan

tapauksessa: värjäytyminen on UV-säteilyn vaikutuksesta suhteellisen heikkoa, mutta tuotteiden väri vaalenee hieman säteilytyksen seurauksena. Myös näiden tuotteiden värjäytyminen on voimakkaampaa 254 nm:n UV-säteilytyksen seurauksena.

Kuva 13. Seostusionilla 1 seostettujen hackmaniitti-hopeanitraatti- ja bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarjojen tuotteiden tenebresenssikuvat. Ylärivissä ovat hackmaniitti-sarjan tuotteet ja alarivissä bromihackmaniitti-sarjan tuotteet vasemmalta oikealle kasvavan seostusionin 1 seostusosuuden mukaan. Kuvassa a ovat tuotteet ennen UV-säteilyllä virittämistä, kuvassa b tuotteet 254 nm:n UV-säteilyllä virittämisen jälkeen ja kuvassa c tuotteet 302 nm:n UV-säteilyllä virittämisen jälkeen. Kuviin on muokattu seostusionilla 1 seostetun hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan seostusosuuden 7 % tuote (kuvissa ylärivin oikea reuna) toisista tenebresenssikuvista.

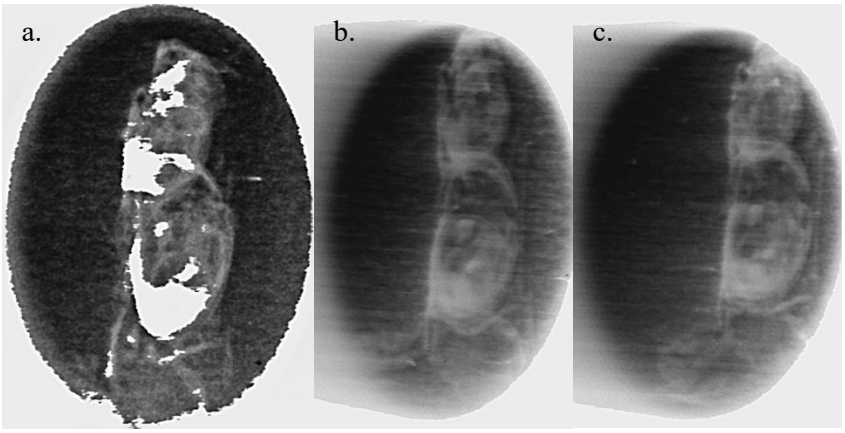
Molempien sarjojen tuotteista valettiin kuvantamislevyt, joilla kokeiltiin OSL-kuvantamista sekä UV- että röntgensäteilyllä virittämisen jälkeen. Seostusionilla 1 seostetusta hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjasta seostusosuuksien 3 % ja 5 % tuotteet toimivat kuvantamisessa. Molempien tuotteiden levyt absorboivat sekä 254 nm:n että 302 nm:n UV-säteilyä, mutta 5 % -tuotteen levy absorboi lisäksi röntgensäteilyä. 5 % -tuotteen levyä oli mahdollista kuvantaa 254 nm:n UV-säteilyllä virittämisen päättymisen jälkeen reilusti pidemmän ajan päästä, kuin 3 % -tuotteen levyä. Toisaalta 3 % -tuotteen levyä oli mahdollista kuvantaa 302 nm:n UV-säteilyllä virittämisen päättymisen jälkeen pidemmän ajan päästä, kuin 5 % -tuotteen levyä. 5 % -tuotteen levyä oli mahdollista kuvantaa seitsemän tuntia röntgensäteilyllä virittämisen päättymisen jälkeen. Nämä tulokset ovat nähtävissä liitteen 9 taulukossa 11. 5 % -tuotteen levyllä kuvannettiin luonnosta kuolleena löydettyä muurahaista ja kasvin kuivunutta lehteä, nämä tulokset ovat nähtävissä kuvissa 14a ja 14b. Molemmista kuvista erottaa vain pienen osan kuvannettavasta kohteesta. Suurinta osaa ei eroteta, koska levy ei ole pystynyt absorboimaan tarpeeksi röntgensäteilyä. Säteily, jota levy ei ole pystynyt absorboimaan, erottuu kuvista valkoisina alueina. Kuvannettavien kohteiden rakenteet eivät näy selkeästi kuvista 14a ja 14b, eli kuvantamisen tulokset eivät ole erityisen hyviä.



Kuva 14. Luonnosta kuolleena löydetty muurahainen (a) ja kasvin kuivunut lehti (b) kuvannettuina 26 minuutin röntgensäteilytyksen jälkeen seostusionilla 1 seostetun hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan seostusosuuden 5 % tuotteen kuvantamislevyllä.

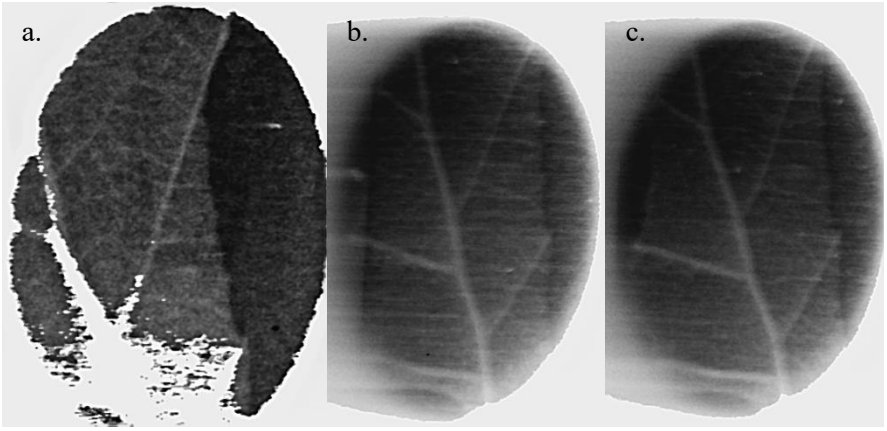
Seostusionilla 1 seostetun bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan kaikkien seostusosuuksien tuotteet toimivat todella hyvin OSL-kuvantamisessa. Kaikki sarjan tuotteista valetut kuvantamislevyt absorboivat sekä UV- että röntgensäteilyä erittäin hyvin, kuten liitteen 9 taulukosta 11 on nähtävissä. Seostusosuuksien 5 % ja 7 % tuotteiden kuvantamislevyissä havaittiin vielä runsaasti loistetta, kun virityksen päättymisen ja OSL-kuvantamisen välissä oli 24 tuntia. Kaikilla sarjan tuotteiden kuvantamislevyillä kuvannettiin luonnosta kuolleena löydettyä muurahaista ja kasvin kuivunutta lehteä, nämä tulokset ovat nähtävissä kuvissa 15a-15c ja 16a-16c.

Kuvia 15a-15c vertaillessa huomataan, että parhaiten kuvannettavan muurahaisen rakenne erottuu kuvannettaessa seostusosuuksien 5 % ja 7 % tuotteiden kuvantamislevyillä. Kuvat 15b ja 15c ovat hyvin samankaltaisia, mutta seostusosuuden 5 % tuotteen kuvantamislevyllä kuvannettaessa muurahaisen kehon yläosan rakenne erottuu selkeämmin. Seostusosuuden 3 % tuotteen kuvantamislevyllä kuvannettaessa muurahaisen rakenteesta näkyy osa, mutta kuva on suurimmilta osin sumea ja kuten seostusionilla 1 seostetun hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan seostusosuuden 5 % tuotteen kuvantamislevyä kuvannettaessa havaittiin, myös tämä kuvantamislevy ei ole pystynyt absorboimaan kaikkea siihen kohdistettua röntgensäteilyä ja tämä näkyy kuvassa 15a valkoisina alueina.



Kuva 15. Luonnosta kuolleena löydetty muurahainen kuvannettuna 26 minuutin röntgensäteilytyksen jälkeen seostusionilla 1 seostetun bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan seostusosuuksien 3 % (a), 5 % (b) ja 7 % (c) tuotteiden kuvantamislevyillä. Kuvia b ja c on rajattu alkuperäisestä koostaan.

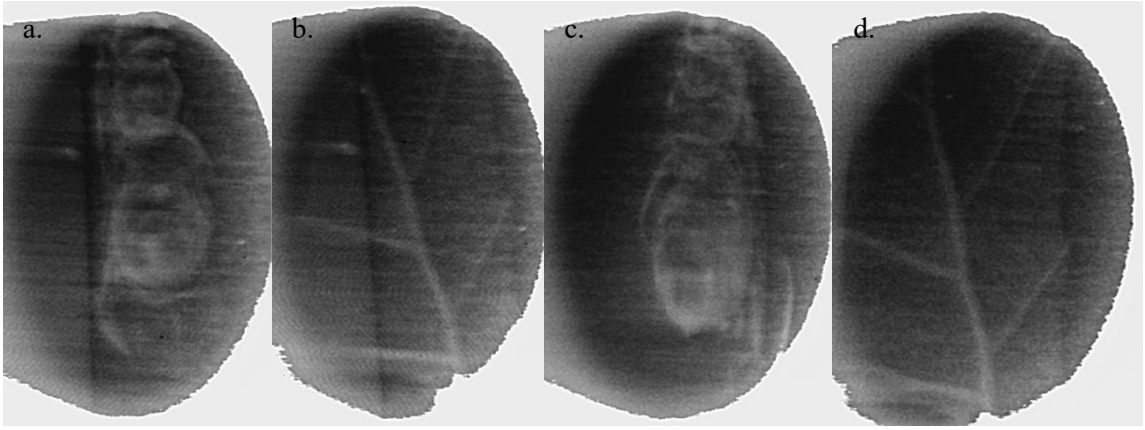
Kasvin kuivunutta lehteä kuvannettaessa saatiin samankaltaisia tuloksia, kuin muurahaista kuvannettaessa. Seostusosuuksien 5 % ja 7 % tuotteiden kuvantamislevyt pystyvät absorboimaan paremmin röntgensäteilyä, kuin seostusosuuden 3 % tuotteen kuvantamislevy. Kuvat 16b ja 16c ovat hyvin samankaltaisia ja niissä näkyy, miten röntgensäteet ovat läpäisseet lehden rakenteen. Kuvista erottuu lehden reuna sekä sivu- ja keskisuonet. Kuvasta 16a erottuu pääasiassa lehden pintarakenne, josta osa on valkoisen alueen peittämä. 3 % tuotteen kuvantamislevy ei ole pystynyt absorboimaan niin paljoa röntgensäteilyä, että lehden sisäinen rakenne olisi täysin erotettavissa.



Kuva 16. Kasvin kuivunut lehti kuvannettuna 26 minuutin röntgensäteilytyksen jälkeen seostusionilla 1 seostetun bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan seostusosuuksien 3 % (a), 5 % (b) ja 7 % (c) tuotteiden kuvantamislevyillä. Kuvia b ja c on rajattu alkuperäisestä koostaan.

Koska seostusionilla 1 seostetun bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan seostusosuuksien 5 % ja 7 % tuotteiden kuvantamislevyjen röntgensäteiden absorptiokyky oli erittäin hyvä, viimeisenä testattiin, olisiko levyillä mahdollista kuvantaa kuvannettavia kohteita 24 tuntia

röntgensäteilyllä virittämisen päättymisen jälkeen. Näiden testien tulokset ovat nähtävissä kuvissa 17a-17d. Kuvista 17a ja 17c erotetaan selkeästi kuvannettavan muurahaisen rakenne. Kuvat eivät ole yhtä selkeitä, kuin heti virityksen päättymisen jälkeen kuvannetuista levyistä saadut kuvat (kuvat 15b ja 15c), mutta kuvista erottaa silti hyvin muurahaisen rakenteen ja kuvasta 17c sen erottaa hieman paremmin kuin kuvasta 17a. Tämä johtuu mitä luultavimmin siitä, että kuvan 17c kuvantamislevy sisältää enemmän seostusionia 1. Siksi levy absorboi paremmin röntgensäteilyä. Kuvissa 17b ja 17d ei havaita merkittäviä eroavaisuuksia keskenään, eikä verrattuna kuviin, jotka saatiin levyistä, jotka kuvannettiin heti virityksen päättymisen jälkeen (kuvat 16b ja 16c). Yleisesti voidaan sanoa, että seostusionilla 1 seostetun bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan seostusosuuksien 5 % ja 7 % tuotteiden kuvantamislevyt toimivat OSL-kuvantamisessa eri viritystavoilla viritettyinä erittäin hyvin.



Kuva 17. Luonnosta kuolleena löydetty muurahainen (a ja c) ja kasvin kuivunut lehti (b ja d) kuvannettuina 24 tuntia röntgensäteilyllä virittämisen päättymisen jälkeen seostusionilla 1 seostetun bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan seostusosuuksien 5 % (a ja b) ja 7 % (c ja d) tuotteiden kuvantamislevyillä. Kuvia a-d on rajattu alkuperäisestä koostaan.

3.4 Seostusionilla 2 seostetut sarjat

Viimeisenä valmistettujen sarjojen, eli seostusionilla 2 seostettujen hackmaniitti-hopeanitraatti- ja bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarjojen mittaukset, aloitettiin muiden sarjojen tavoin PXRD-mittauksilla. Liitteen 6 taulukosta 8 huomataan, etteivät seostusionilla 2 seostetun hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan tuotteet sisällä epäpuhtauksia, vaan ainut näytteissä havaittu faasi oli hackmaniitti. Sarjan tuotteisiin on seostettu hopeanitraattia ainemääräsuhteen 0,05 mukaan, mutta mittauksissa ei havaittu seostuneeseen hopeaan viittaavaa faasia. Tämä on vastaavanlainen tulos verrattuna muihin aikaisemmin mitattujen sarjojen ainemääräsuhteen 0,05 tuotteisiin, joissa ei missään havaittu hopeaan viittaavaa faasia hopean pienestä määrästä

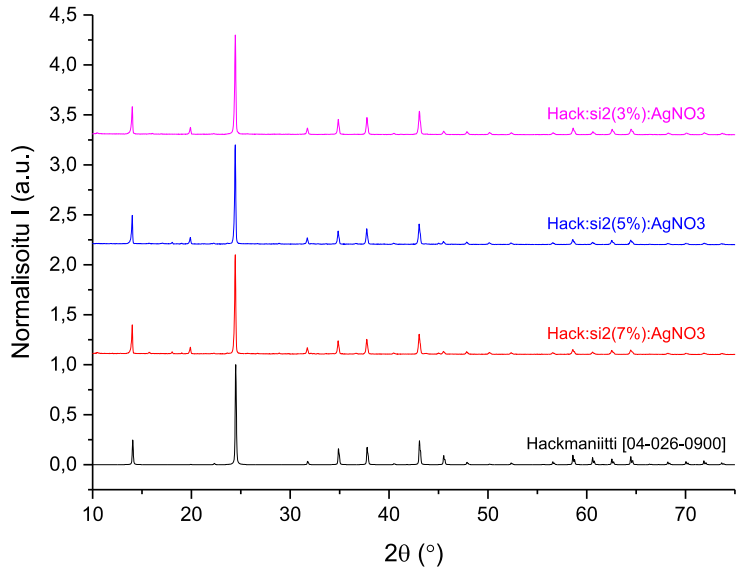
johtuen. Jotta voitiin varmistua, että tuotteisiin on kuitenkin seostunut hopeaa halutulla tavalla, tuotteille tehtiin XRF-mittaukset seostusionilla 1 seostettujen sarjojen tavoin (luku 2.5.2).

Kaikissa seostusionilla 2 seostetun hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan tuotteiden PXRD-kuvioissa intensiivisin heijastus havaitaan kohdassa 24,5°, kuten kuvasta 18a on havaittavissa. Näytteiden PXRD-kuvioissa näkyvät heijastukset vastaavat suurimmilta osin vertailukuviossa näkyviä heijastuksia niiden paikan ja intensiteetin osalta. Pienen intensiteetin heijastukset kohdissa 15,5–19° ja 29° eivät näy vertailukuvion heijastuksissa ja on todennäköistä, että nämä heijastukset ovat peräisin seostetusta seostusionista 2, koska heijastusten intensiteetti kasvaa kasvavan seostusosuuden mukaan.

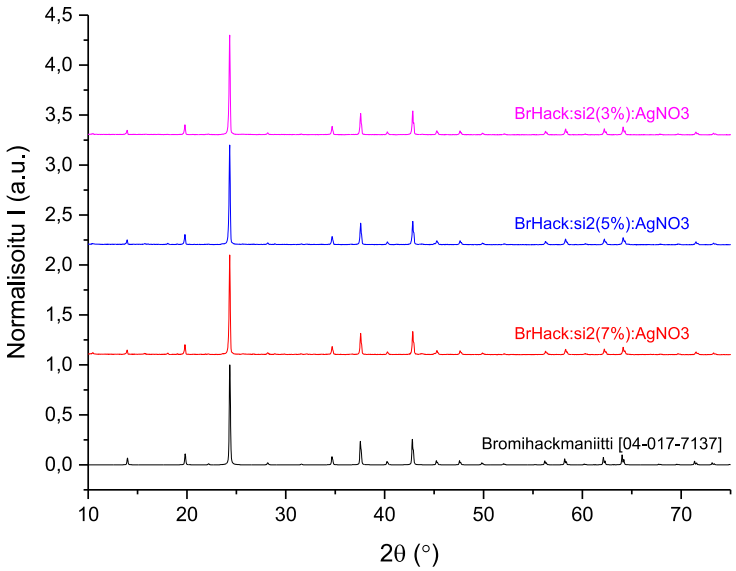
Seostusionilla 2 seostetun hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan tuotteiden tavoin myöskään seostusionilla 2 seostetun bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan tuotteiden PXRD-kuvioissa ei havaita epäpuhtauksia. Liitteen 6 taulukosta 9 huomataan, että ainut sarjan tuotteissa havaittu faasi on bromihackmaniitti. Aikaisempien sarjojen ainemääräsuhteen 0,05 tuotteiden tavoin ei tämänkään sarjan tuotteiden PXRD-mittauksissa havaita seostettuun hopeaan viittaavaa faasia, koska seostetun hopean määrä on hyvin pieni. Seostusionilla 1 seostettujen sarjojen ja seostusionilla 2 seostetun hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan tavoin myös seostusionilla 2 seostetun bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan tuotteille tehtiin XRF-mittaukset, jotta voitiin varmistua siitä, että tuotteisiin on todellisuudessa seostunut hopeaa.

Kuvasta 18b huomataan, että näytteiden PXRD-kuvioiden heijastukset vastaavat hyvin vertailukuvion heijastuksia ja intensiivisin heijastus on kaikkien tuotteiden kuvioissa kohdassa 24,5°. Heijastukset, joita ei vertailukuvioissa ole, ovat tuotteiden kuvioissa kohdissa 10,5°, 16–19° ja 44°. On todennäköistä, että nämä pienen intensiteetin heijastukset ovat peräisin tuotteisiin seostetusta seostusionista 2.

a.



b.



Kuva 18. Seostusionilla 2 seostetun hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan (a) ja seostusionilla 2 seostetun bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan (b) tuotteiden PXRD-kuviot samoissa kuvissa vertailukuvioiden kanssa. Vertailukuviot on otettu PDF-4+-tietokannasta.

Muutos seostusionilla 2 seostettujen hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan tuotteiden alkeiskoppien sivujen pituuksissa on pieni sekä keskenään, että verrattuna hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan ainemääräsuhteen 0,05 tuotteeseen. Liitteen 7 taulukosta 10 ja kuvista 27 ja 28 havaitaan, että hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan ainemääräsuhteen 0,05 tuotteen alkeiskopin sivun pituus on 8,8913 Å ja seostusionilla 2 seostetun hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan tuotteiden alkeiskoppien sivujen pituudet ovat 8,8920 Å (3 % tuote), 8,8963 Å (5 % tuote) ja 8,8963 Å (7 % tuote). Ainut ero sarjojen välillä on seostusionin 2 seostus hackmaniitin

rakenteeseen, koska kaikkiin tuotteisiin on seostettu sama määrä hopeaa. Seostusionin 2 vaikutus alkeiskopin kokoon on siis selkeästi pienempi verrattuna esimerkiksi seostusionin 1 vaikutukseen. 5 % ja 7 % tuotteiden alkeiskoppien sivujen pituudet ovat samat ja tämä voisi viitata siihen, ettei seostusionia 2 ole päässyt seostumaan 7 % tuotteen rakenteeseen halutulla tavalla.

Seostusionilla 2 seostetun bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan tuotteiden alkeiskoppien sivujen pituudet ovat pienempiä, kuin bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan ainemääräsuhteen 0,05 tuotteen alkeiskopin sivun pituus on. Ero pituuksien välillä on pieni, mutta liitteen 7 taulukosta 10 ja kuvasta 28 on huomattavissa, että mitä suurempi on seostusionin 2 seostusosuus, sitä lyhyempi on alkeiskopin sivun pituus. Sarjan tuotteiden tapauksessa seostusionin 2 seostaminen bromihackmaniitin rakenteeseen ei kasvata alkeiskopin kokoa ja tämän vuoksi on mahdollista, ettei seostusionia 2 ole päässyt seostumaan rakenteeseen halutulla tavalla.

Seostusionilla 2 seostetun hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan tuotteiden säteilyttäminen eri UV-säteilyn aallonpituuksien lampuilla ei aiheuta luminesenssia. Sarjan tuotteet eivät loista huomattavasti minkään UV-lampun alla. Seostusionilla 2 seostetun bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan tuotteiden säteilyttäminen 302 nm:n UV-säteilyllä ei myöskään johda selkeästi huomattavaan luminesenssiin, mutta kun sarjan tuotteita säteilyttää 254 nm:n ja 365 nm:n UV-säteilyllä, tuotteissa havaitaan heikko tumman violetti luminesenssi. On kuitenkin mahdollista, että osa 365 nm:n UV-säteilyn vaikutuksesta havaitun luminesenssin väristä voi olla peräisin säilytysastioista heijastuvasta UV-säteilystä.

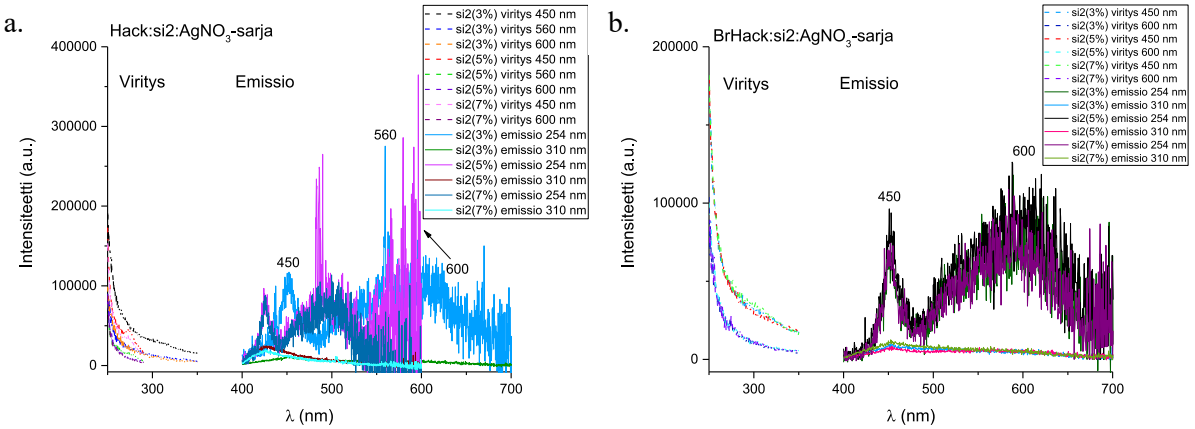
Seostusionilla 2 seostetun hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan emissio- ja viritysmittausten tulokset ovat nähtävissä kuvassa 19a. Seostusosuuden 3 % tuotteen emissiomittauksissa käytettiin 0,25 nm:n askelkokoa ja viritysmittauksessa 0,200 nm:n askelkokoa, mikä poikkeaa muiden saman sarjan tuotteiden ja muiden sarjojen tuotteiden mittauksista. Tämä voi vaikuttaa tuotteen mittauksista saataviin tuloksiin. Kun verrataan kuvan 19a kuvaajaa kuvan 10a kuvaajaan, huomataan, että luminesenssin intensiteetti on pienempi seostusionilla 2 seostetun hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan tuotteilla, kuin seostusionilla 1 seostetun hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan tuotteilla. Luminesenssin intensiteetti viritysaallonpituudella 254 nm on kaikilla sarjan tuotteilla suurempi, kuin viritysaallonpituudella 310 nm. Parhaiten 254 nm:n viritysaallonpituudella luminoi seostusosuuden 3 % tuote, kun puolestaan 310 nm:n viritysaallonpituudella parhaiten luminoi seostusosuuden 5 % tuote. Kaikkien sarjan tuotteiden

emissiomittauksissa 254 nm:n viritysaallonpituudella emissiohuippu havaitaan 600 nm:n kohdalla. Seostusosuuksien 3 % ja 5 % tuotteiden emissiomittauksissa samalla viritysaallonpituudella havaitaan emissiohuiput kohdassa 560 nm. Kaikille sarjan tuotteille on tehty epähuomiossa viritysmittaukset virittämällä ne 450 nm:n emissiohuipun mukaan aallonpituudella 450 nm, vaikka seostusosuuksien 5 % ja 7 % mittauksissa molemmilla viritysaallonpituuksilla ensimmäinen emissiohuippu sijoittuu kohtaan 430 nm.

Viritysmittausten tulokset seostusionilla 2 seostetun hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan tuotteilla ovat vähäisiä. Parhaiten viritysmittauksissa luminoi seostusosuuden 3 % tuote 450 nm:n viritysaallonpituudella. Seostusosuuksien 5 % ja 7 % tuotteet seuraavat tätä tulosta samalla viritysaallonpituudella ja niiden kuvaajissa on havaittavissa pieni emissiohuippu kohdassa 245 nm.

Myös seostusionilla 2 seostetun bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan tuotteiden luminesenssimittauksissa emissio on reilusti heikompaa, kuin seostusionilla 1 seostetun bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan tuotteiden emissiomittauksissa. Tämä on havaittavissa vertailemalla kuvia 10b ja 19b. Kuvasta 19b huomataan, että molemmilla viritysaallonpituuksilla tuotteiden emissiokuvaajat mukailevat toisiaan ja emissiohuiput osuvat samoille kohdille. Emission intensiteetti on parempi 254 nm:n viritysaallonpituudella, kuin 310 nm:n viritysaallonpituudella. Kaikkien tuotteiden tapauksessa molempien viritysaallonpituuksien emissiomittauksissa emissiohuippu on kohdassa 450 nm ja 310 nm:n viritysaallonpituuden emissiomittauksissa emissiohuippu havaitaan lisäksi kaikkien tuotteiden kuvaajissa kohdassa 600 nm.

Viritysmittauksissa emission intensiteetti on vähäistä. Kuvaajista erottuu kuitenkin se, että virittämällä materiaaleja 450 nm:n viritysaallonpituudella emission intensiteetti on suurempaa, kuin viritysmittauksissa, joissa viritysaallonpituus on 600 nm. Myös viritysmittauksissa eri viritysaallonpituuksilla tuotteiden kuvaajat mukailevat toisiaan.

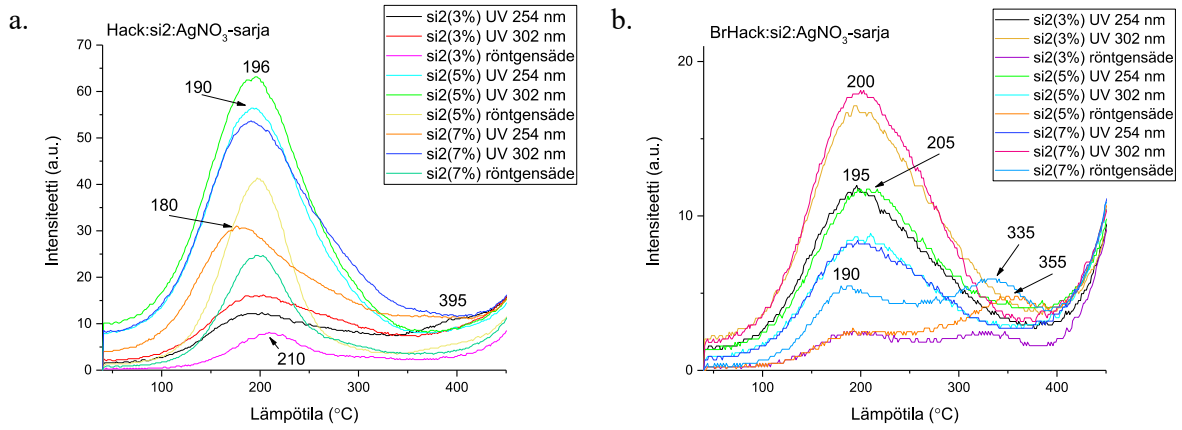


Kuva 19. Seostusionilla 2 seostetun hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan (a) ja seostusionilla 2 seostetun bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan (b) viritys- ja emissiospektrit.

Luminesenssimittausten tavoin seostusionilla 2 seostettujen sarjojen termoluminesenssimittausten tulokset ovat heikompia, kuin seostusionilla 1 seostettujen sarjojen tulokset. Seostusionilla 2 seostetun hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan termoluminesenssimittausten tulokset on esitetty kuvassa 20a. Termoluminesenssimittauksissa parhaiten luminoi seostusosuuden 5 % tuote molemmilla UV-säteilyn aallonpituuksilla viritettynä. Näitä seuraavat alemmilla emission intensiteetin arvoilla 7 % tuote viritettynä 302 nm:n UV-säteilyllä, 5 % tuote viritettynä röntgensäteilyllä, 7 % tuote viritettynä 254 nm:n UV-säteilyllä ja 7 % tuote viritettynä röntgensäteilyllä. 3 % tuotteen emission intensiteetti on heikointa muuhun sarjaan verrattuna kaikilla viritystavoilla. Kaikilla sarjan tuotteilla paras emissio havaitaan 302 nm:n UV-säteilyllä virittämisen jälkeen, toiseksi paras emissio 254 nm:n UV-säteilyllä virittämisen jälkeen ja heikoin emissio röntgensäteilyllä virittämisen jälkeen. Suurin osa emissiohuipuista sijoittuu 190–196 °C:n välille. Tästä poiketen seostusosuuden 7 % tuotteen mittauksessa, jossa viritystapa on 254 nm:n UV-säteily, emissiohuippu sijoittuu kohtaan 180 °C ja seostusosuuden 3 % tuotteen mittauksessa, jossa viritystapa on röntgensäteily, emissiohuippu sijoittuu 210 °C:n kohdalle. 3 % tuotteen mittauksessa 254 nm:n UV-säteilyllä virityksen jälkeen havaitaan toinen emissiohuippu kohdassa 395 °C.

Seostusionilla 2 seostetun bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan tulokset ovat nähtävillä kuvassa 20b. Sarjan tuotteiden emissio on heikompaa, kuin seostusionilla 2 seostetun hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan tuotteiden emissio. Sarjan tuotteista paras emissio havaitaan seostusosuuksien 7 % ja 3 % tuotteilla 302 nm:n UV-säteilyllä virittämisen jälkeen. Näitä seuraavat seostusosuuksien 3 % ja 5 % tuotteet viritettynä 254 nm:n UV-säteilyllä, seostusosuuden 5 % tuote viritettynä 302 nm:n UV-säteilyllä ja seostusosuuden 7 % tuote

viritettynä 254 nm:n UV-säteilyllä. Sarjan tuotteista emittoituva luminesenssi on heikointa, kun tuotteet viritetään röntgensäteilyllä, mutta on huomattavissa, että emittoituvaa loistetta on sitä enemmän, mitä enemmän tuotteeseen on seostettu seostusionia 2. Kaikissa mittauksissa, joissa viritystapana on ollut joko 254 nm:n tai 302 nm:n UV-säteily, emissiohuiput sijoittuvat välille 195–205 °C. Röntgensäteilyllä viritettäessä kaikkien tuotteiden mittauksissa havaitaan ensimmäinen emissiohuippu 190 °C:n kohdalla ja toinen emissiohuippu joko 335 °C:n kohdalla (3 % ja 7 % tuotteet) tai 355 °C:n kohdalla (5 % tuote).

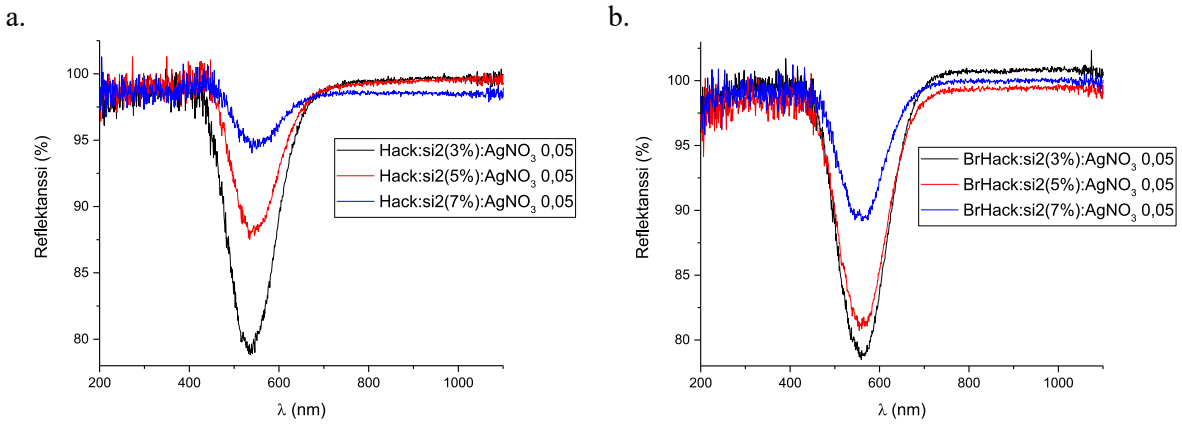


Kuva 20. Seostusionilla 2 seostetun hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan (a) ja seostusionilla 2 seostetun bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan (b) termoluminesenssikuvaajat.

Seostusionilla 2 seostetun hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan reflektanssimittausten tulokset on esitetty kuvassa 21a. Kuvasta 21a huomataan, että mitä suurempi on seostusionin osuus materiaalissa, sitä vähemmän materiaali värjäytyy 254 nm:n UV-säteilytyksen vaikutuksesta. Tuote, joka sisältää vähiten seostettua seostusionia 2, eli eniten hackmaniittia, värjäytyy voimakkaimmin UV-säteilyn vaikutuksesta. Tämä on odotettava tulos, koska vastaavanlainen tulos havaittiin luvuissa 3.1, 3.2 ja 3.3 niiden tuotteiden reflektanssimittauksissa, jotka sisältävät eniten hackmaniittia. Kaikkien tuotteiden reflektanssin erotuskäyrissä reflektanssilaakso sijoittuu noin 530 nm:n kohdalle, mikä on vihreän värin aallonpituusalueella.

Seostusionilla 2 seostetun bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan tuotteiden reflektanssimittausten tulokset ovat samankaltaisia, kuin seostusionilla 2 seostetun hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan reflektanssimittausten tulokset. Kaikki sarjan tuotteet värjäytyvät UV-säteilyn vaikutuksesta ja eniten värjäytyy tuote, joka sisältää eniten hackmaniittia ja vähiten seostusionia 2 ja vähiten värjäytyy tuote, joka sisältää eniten seostusionia 2. Sarjojen reflektanssimittausten tulosten erona on kuitenkin se, että seostusionilla

2 seostetun bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan tuotteiden värjäytyminen on voimakkaampaa. Kaikkien seostusosuuksien tuotteet värjäytyvät 254 nm:n UV-säteilyn vaikutuksesta selkeästi enemmän, kuin vastaavien seostusosuuksien tuotteet seostusionilla 2 seostetusta hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjasta. Kuvasta 21b huomataan, että kaikilla sarjan tuotteilla reflektanssin erotuskäyrän laakso sijoittuu noin 560 nm:n kohdalle, joka on keltaisen ja vihreän värin aallonpituusalueella.



Kuva 21. Seostusionilla 2 seostetun hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan (a) ja seostusionilla 2 seostetun bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan (b) reflektanssimittausten erotuskäyrät.

Seostusionilla 2 seostettujen hackmaniitti-hopeanitraatti- ja bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarjojen tuotteiden tenebresenssimittausten tulokset esitetään kuvissa 22a, 22b ja 22c. Seostusionilla 2 seostetun hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan seostusosuuden 3 % tuote värjäytyy voimakkaimmin UV-säteilyn vaikutuksesta muihin sarjan tuotteisiin verrattuna. Tulos on looginen, koska kyseinen tuote sisältää vähiten seostettua seostusionia 2 muihin sarjan tuotteisiin verrattuna ja tukee reflektanssimittauksista saatua tulosta. Seostusosuuden 5 % tuote värjäytyy myös hyvin UV-säteilyn vaikutuksesta. Seostusosuuden 7 % tuote värjäytyy muihin sarjan tuotteisiin verrattuna heikoiten, mutta kuitenkin sen verran, että värinvaihdoksen erottaa kuvia 22a, 22b ja 22c vertailemalla. Kaikilla sarjan tuotteilla värjäytyminen vaikuttaisi olevan suunnilleen yhtä voimakasta sekä 254 nm:n että 302 nm:n UV-säteilyllä säteilyttämisen jälkeen.

Seostusionilla 2 seostetun bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan seostusosuuden 3 % tuote värjäytyy UV-säteilyn vaikutuksesta voimakkaimmin sarjan muihin tuotteisiin verrattuna, mutta katsomalla sarjan reflektanssin erotuskäyriä (kuva 21b) huomataan, että seostusosuuden 5 % tuotteen värjäytyminen on melkein yhtä voimakasta kuin 3 % -tuotteen. Molempien

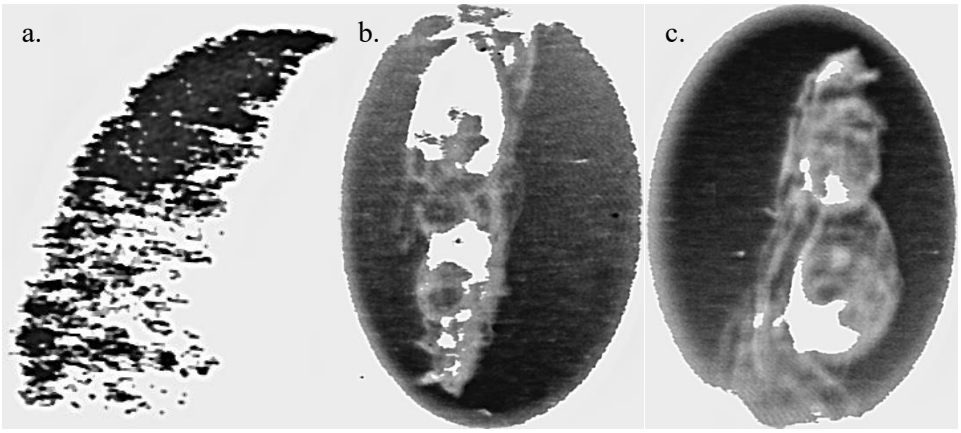
tuotteiden värjäytymisen haalean violetiksi voi havaita kuvista 21b ja 21c. Seostusosuuden 7 % tuote värjäytyy myös UV-säteilyn vaikutuksesta. Värinmuutoksen voimakkuus on melkein yhtä suuri, kuin seostusionilla 2 seostetun hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan seostusosuuden 5 % tuotteella, tämä on havaittavissa vertaamalla kuvia 21a ja 21b. Värjäytyneessä 7 % -tuotteessa on havaittavissa hyvin haalea violetti väri. Vertaamalla kuvia 22b ja 22c huomataan, että tuotteiden säteilyttäminen 302 nm:n UV-säteilyllä värjää materiaaleja hieman paremmin, kuin säteilyttäminen 254 nm:n UV-säteilyllä.

Kuva 22. Seostusionilla 2 seostettujen hackmaniitti-hopeanitraatti- ja bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarjojen tuotteiden tenebresenssikuvat. Ylärivissä ovat hackmaniitti-sarjan tuotteet ja alarivissä bromihackmaniitti-sarjan tuotteet vasemmalta oikealle kasvavan seostusionin 2 seostusosuuden mukaan. Kuvassa a ovat tuotteet ennen UV-säteilyllä virittämistä, kuvassa b tuotteet 254 nm:n UV-säteilyllä virittämisen jälkeen ja kuvassa c tuotteet 302 nm:n UV-säteilyllä virittämisen jälkeen.

Molempien sarjojen tuotteista valettiin kuvantamislevyt ja niillä kokeiltiin OSL-kuvantamista sekä UV- että röntgensäteilyllä virittämisen jälkeen. Molemmista seostusionilla 2 seostetuista sarjoista ainoastaan seostusionilla 2 seostetun bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan tuotteista valetut kuvantamislevyt toimivat OSL-kuvantamisessa. Kyseisistä levyistä yksikään ei pystynyt absorboimaan 254 nm:n UV-säteilyä niin pitkään, että OSL-lukija olisi pystynyt muodostamaan viritetyistä levyistä kuvia edes heti virityksen päättymisen jälkeen. Sen sijaan levyt pystyivät absorboimaan 302 nm:n UV-säteilyä ja röntgensäteilyä, mutta selkeästi lyhyemmän aikaa, kuin seostusionilla 1 seostetun bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan tuotteista valmistetut kuvantamislevyt, kuten huomataan liitteen 9 taulukosta 11. Kaikilla seostusionilla 2 seostetun bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan tuotteista valmistetuilla kuvantamislevyillä kuvannettiin luonnosta kuolleena löydettyä muurahaista ja kasvin kuivunutta lehteä. OSL-lukija ei muodostanut kuvaa, kun kasvin lehteä kuvannettiin 3 % -tuotteen kuvantamislevyllä röntgensäteilyllä virittämisen jälkeen. Muiden kuvantamisten tulokset, joissa käytettiin kuvannettavia kohteita, ovat nähtävissä kuvissa 23a-23c, 24a ja 24b.

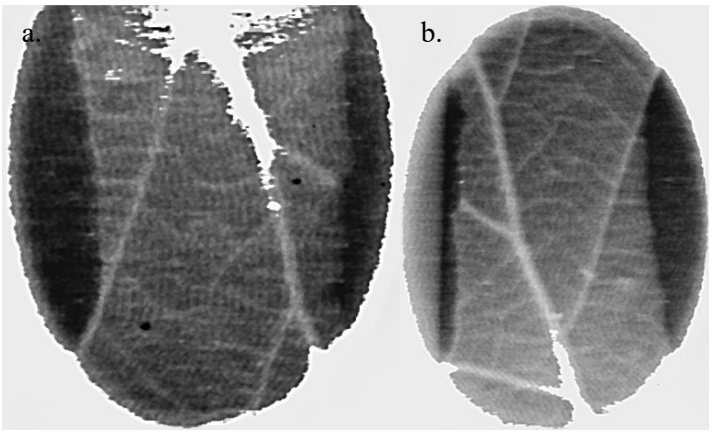
Kuvia 23a-23c vertailemalla huomataan, että seostusosuuden 7 % tuotteen kuvantamislevy absorboi parhaiten röntgensäteilyä sarjan muihin tuotteisiin verrattuna. Kuva 23c on sumea,

eikä muurahaisen rakennetta erota yhtä selkeästi kuin kuvista 15b ja 15c, mutta rakenteen erottaa kuitenkin pääosin. Kuvasta 23b erottaa vain osan muurahaisen rakenteesta, koska kuva on sumea ja valkoiset alueet peittävät ison osan kuvasta. Kuvasta 23a ei erota muurahaisen rakennetta lainkaan, vaan emittoituva loiste on tallentunut kuvaan 3 % -tuotteen kuvantamislevyn vasemmasta yläreunasta.



Kuva 23. Luonnosta kuolleena löydetty muurahainen kuvannettuna 26 minuutin röntgensäteilytyksen jälkeen seostusionilla 2 seostetun bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan seostusosuuksien 3 % (a), 5 % (b) ja 7 % (c) tuotteiden kuvantamislevyillä.

Molemmista kuvista 24a ja 24b erottaa kuvannettavan lehden pintarakenteen ja valkoiset alueet peittävät vain pienen osan kuvista. Kumpikaan seostusosuuksien 5 % ja 7 % levyistä ei ole absorboinut röntgensäteilyä niin suurta määrää, että kuvannettavan lehden rakenteesta nähtäisiin pintaa syvemmälle. Vertailemalla kuvia 24a ja 24b voidaan kuitenkin todeta, että kuva 24b on tarkempi, kuin kuva 24a. Tämä johtuu seostetun seostusionin 2 suuremmasta määrästä materiaalissa.



Kuva 24. Kasvin kuivunut lehti kuvannettuna 26 minuutin röntgensäteilytyksen jälkeen seostusionilla 2 seostetun bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan seostusosuuksien 5 % (a) ja 7 % (b) tuotteiden kuvantamislevyillä.

4 Johtopäätökset

Tässä työssä valmistettiin erilaisia hackmaniittimateriaaleja, joihin seostettiin hopeaa. Hopea korvasi hackmaniitin rakenteesta osan natriumista ja teki materiaalista raskaampaa. Materiaaleilla havaittiin erilaisia loisteominaisuuksia ja näihin vaikuttivat olennaisesti materiaaleihin seostettu hopea sekä osaan materiaaleihin seostetut seostusionit 1 tai 2. Valmistetuista sarjoista pystyi erottamaan tuotteet, joilla oli parhaat loisteominaisuudet ja jotka toimivat parhaiten OSL-kuvantamisessa. Tässä luvussa kootaan lyhyesti eri sarjojen tulokset ja vertaillaan niitä keskenään.

Ensimmäisenä valmistetun hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan viidessä tuotteessa seostetun hopean määrä vaihteli. PXRD-mittausten mukaan valmistetut tuotteet sisälsivät hieman jäämiä hopeasta tai hopeakloridista, mutta vastasivat muuten hyvin päävertailukuviotansa, hackmaniittia. Tuotteiden alkeiskoppien sivujen pituus lyheni kasvavan hopean määrän mukaan. UV-lampuilla säteilytettäessä osalla sarjan tuotteista havaittiin mielenkiintoista valkoista luminesenssia ja erityisen voimakkaalla luminesenssillaan erottui ainemääräsuhteen 1,0 tuote. 310 nm:n emissiomittauksissa ainemääräsuhteiden 1,0 ja 2,0 tuotteiden emissio oli voimakasta ja vaikka tuotteista emittoituva loiste oli selkeästi heikompaa 254 nm:n emissiomittauksissa, silti havaittiin, että tässäkin mittauksessa ainemääräsuhteen 1,0 tuote emittoi loistetta parhaiten. Myös viritysmittauksissa ainemääräsuhteiden 1,0 ja 2,0 tuotteet erottuivat voimakkaalla luminesenssillaan. Yleisesti voidaan sanoa, että hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan tuotteiden luminesenssin intensiteetti oli emissio- ja viritysmittauksissa todella voimakasta. Termoluminesenssimittauksissa kaikilla viritystavoilla voimakkain emissio havaittiin ainemääräsuhteen 0,05 tuotteella. Muiden tuotteiden emissio oli heikkoa, mutta ainemääräsuhteiden 1,0; 2,0 ja 5,0 tuotteiden emissio oli kuitenkin voimakkaampaa röntgensäteilyllä virittämisen jälkeen, kuin 254 nm:n tai 302 nm:n UV-säteilyllä virittämisen jälkeen. Reflektanssimittauksissa parhaiten värjäytyivät ainemääräsuhteiden 0,05 ja 8,0 tuotteet, sama ilmiö huomattiin myös tenebresenssiä tutkittaessa. Reflektassimittauksissa heikoimmat tulokset havaittiin ainemääräsuhteiden 1,0 ja 2,0 tuotteilla. OSL-kuvantamisen aikana huomattiin, että ainoastaan ainemääräsuhteen 0,05 tuotteesta valmistettu levy pystyi absorboimaan säteilyä. Levy ei pystynyt absorboimaan röntgensäteilyä, mutta kahdesta UV-säteilyn aallonpituudesta se pystyi absorboimaan vähän aikaa 302 nm:n UV-säteilyä.

Myös bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan viidessä tuotteessa seostetun hopean määrä vaihteli, kuten hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan tuotteissa. Sarjan PXRD-mittauksessa

havaittiin jäämiä epäpuhtauksista, koska ainemääräsuhteen 0,05 tuotetta lukuun ottamatta kaikista sarjan tuotteista löytyi epäpuhtausfaasina bromargyriittiä. Tuotteiden PXRD-kuvioista oli huomattavissa sekä bromihackmaniitin että bromargyriitin vaikutus. Sarjan tuotteiden alkeiskoppien sivujen pituus lyheni kasvavan hopean seostussuhteen mukaan, mutta ainemääräsuhteen 2,0 tuotteen alkeiskopin sivun pituus oli poikkeuksellisesti pisin kaikista sarjan tuotteista. UV-lampuilla säteilytettäessä eri ainemääräsuhteiden tuotteilla havaittiin erilaisia luminesenssin värejä ja huomattiin, että pienimmän seostussuhteen tuotteet (0,05 ja 1,0) eivät luminoineet 302 nm:n ja 365 nm:n UV-säteilytyksen vaikutuksesta. Luminesenssimittauksissa sarjan suurimpien hopean seostussuhteiden tuotteet (järjestyksessä 8,0; 5,0 ja 2,0) korostuivat hyvin voimakkaalla luminesenssillaan, kun emissiomittauksissa käytettiin 310 nm:n viritystä. 254 nm:n emissiomittauksissa kyseisten tuotteiden emissio oli heikompaa, mutta silti voimakkaampaa, kuin ainemääräsuhteiden 0,05 ja 1,0 emissio kummallakaan viritysaallonpituudella tehdyissä emissiomittauksissa. Myös viritysmittauksissa ainemääräsuhteiden 2,0; 5,0 ja 8,0 tuotteet korostuivat emission voimakkuuden vuoksi. Luminesenssimittausten tulokset ovat sarjan parhaiten luminoivilla tuotteilla parempia kuin hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan tuotteilla. Termoluminesenssimittauksissa voimakkain emissio havaittiin ainemääräsuhteen 0,05 tuotteella 254 nm:n UV-säteilyllä ja röntgensäteilyllä virittämisen jälkeen, mutta yleisesti ottaen sarjan termoluminesenssimittausten tulokset olivat heikkoja. Reflektanssimittauksissa suurin muutos erotuskäyrässä havaittiin ainemääräsuhteen 0,05 tuotteella, jonka tenebresenssi oli myös voimakkain kaikista sarjan tuotteista. Muilla sarjan tuotteilla värjäytyminen UV-säteilyn vaikutuksesta oli vähäistä, mutta ainemääräsuhteiden 2,0; 5,0 ja 8,0 tuotteet värjäytyivät hieman voimakkaammin 302 nm:n UV-säteilyn vaikutuksesta, kuin 254 nm:n UV-säteilyn vaikutuksesta. Hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan tuotteiden tavoin bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan tuotteista ainoastaan ainemääräsuhteen 0,05 tuotteen kuvantamislevy pystyi absorboimaan säteilyä. Levy absorboi 302 nm:n UV-säteilyä, mutta absorboitunut säteilyn määrä oli niin vähäistä, ettei OSL-lukija tallentanut mittauksesta kuvaa.

Seostusionilla 1 seostetun hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan tuotteisiin seostettiin hopeaa ainoastaan yhden ainemääräsuhteen (0,05) mukaan. Sarjan PXRD-mittauksissa ei havaittu epäpuhtauksia ja tuotteiden PXRD-kuvioiden heijastukset vastasivat hyvin vertailukuvion heijastuksia. Tuotteiden alkeiskoppien sivujen pituus piteni seostusionin 1 kasvavan seostusosuuden mukaan. 254 nm:n UV-lampulla säteilytettäessä seostusosuuksien 5 % ja 7 % tuotteet loistivat sinertävän vaaleina, mutta seostusosuuden 3 % tuote loisti heikosti. 302 nm:n UV-lampun alla seostusosuuksien 3 % ja 5 % tuotteet loistivat sinisinä, mutta seostusosuuden

7 % tuote loisti heikosti. 365 nm:n UV-lampulla säteilytettäessä kaikki sarjan tuotteet loistivat vaaleanpunaisina. 254 nm:n emissiomittauksissa seostusosuuksien 7 % ja 5 % tuotteet emittoivat loistetta voimakkaimmin. 310 nm:n emissiomittauksissa seostusosuuden 7 % tuotteen luminesenssi oli heikointa kaikista sarjan tuotteista ja seostusosuuden 5 % tuotteen luminesenssi puolestaan voimakkainta. Viritysmittauksissa seostusosuuden 7 % tuotteen emissio oli voimakkainta ja toiseksi voimakkaimpana loisti seostusosuuden 5 % tuote. Parhaimmillaankin sarjan tuotteista emittoituvan loisteen intensiteetti luminesenssimittauksissa oli merkittävästi heikompaa, kuin hackmaniitti-hopeanitraatti- ja bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarjojen luminesenssimittauksissa. Termoluminesenssimittauksissa parhaiten loistetta emittoivat seostusosuuksien 7 % ja 5 % tuotteet 254 nm:n UV-säteilyllä virittämisen jälkeen. Myös 302 nm:n UV-säteilyllä ja röntgensäteilyllä virittämisen jälkeen tuotteilla havaittiin runsaasti luminesenssia. Seostusosuuden 3 % tuotteen emissio termoluminesenssimittauksissa oli muihin sarjan tuotteisiin verrattuna heikompaa. Sarjan termoluminesenssimittausten tulokset ovat yleisesti ottaen todella hyviä. Reflektanssimittauksissa seostusosuuden 3 % tuote värjäytyi voimakkaimmin 254 nm:n UV-säteilyn vaikutuksesta, tämä huomattiin myös tenebresenssiä tutkittaessa. Seostusosuuksien 5 % ja 7 % tuotteet vaalenivat hieman UV-säteilyn vaikutuksesta, enemmän 254 nm:n UV-säteilyn vaikutuksesta kuin 302 nm:n UV-säteilyn vaikutuksesta. Kyseisten tuotteiden reflektanssin erotuskäyrät olivat nousevia, mikä johtuu todennäköisesti sinisestä tai violetista kestoluminesenssista. Seostusosuuksien 3 % ja 5 % tuotteista valmistetut kuvantamislevyt toimivat OSL-kuvantamisessa. Molemmat levyt absorboivat UV-säteilyä, mutta vain seostusosuuden 5 % tuotteen levy absorboi lisäksi röntgensäteilyä. Kuvannettavilla kohteilla kuvannettaessa ei saatu selkeitä kuvia, joista olisi erottanut hyvin kuvannettavat kohteet.

Seostusionilla 1 seostetun bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan tuotteisiin seostettiin hopeaa ainoastaan yhden ainemääräsuhteen (0,05) mukaan. PXRD-mittauksissa seostusosuuksien 5 % ja 7 % tuotteissa havaittiin epäpuhtautena seostusionin 1 yhdistettä, mutta sen osuus tuotteissa oli hyvin pieni. Pääasiassa tuotteiden PXRD-kuvioiden heijastukset vastasivat hyvin bromihackmaniitti-vertailukuvion heijastuksia. Sarjan tuotteiden alkeiskoppien sivujen pituus piteni seostusionin 1 kasvavan seostusosuuden mukaan. 254 nm:n UV-lampulla säteilytettäessä seostusosuuksien 5 % ja 7 % tuotteet loistivat valkoisina ja 3 % -tuote vaaleanpunaisena. 302 nm:n UV-lampun alla seostusosuuden 3 % tuote loisti sinisenä ja 5 % - ja 7 % -tuotteet violetteina. 365 nm:n UV-lampulla säteilytettäessä kaikki sarjan tuotteet loistivat tumman violetteina. 254 nm:n emissiomittauksissa seostusosuuksien 7 % ja 5 % tuotteilla havaittiin

voimakkain luminesenssi. Tuotteista emittoituva luminesenssi oli selkeästi heikompaa 310 nm:n emissiomittauksissa, mutta seostusosuuden 3 % tuotteen emissiomittauksissa luminesenssi oli hieman voimakkaampaa 254 nm:n virityksellä kuin 310 nm:n virityksellä. Tuotteiden viritysmittauksissa saatiin vähäisiä tuloksia, koska esimerkiksi yhtäkään emissiohuippua ei havaittu. Luminesenssimittausten tulokset ovat heikompia, kuin seostusionilla 1 seostetun hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan tuotteiden tulokset. Parhaat tulokset termoluminesenssimittauksissa saatiin 254 nm:n UV-säteilyllä virittämisen jälkeen seostusosuuksien 7 % ja 5 % tuotteilla, joiden viritys röntgensäteilyllä johti myös voimakkaaseen emissioon. Seostusosuuden 3 % tuotteen emissio kaikkien eri viritysten jälkeen oli heikkoa muihin sarjan tuotteisiin verrattuna ja lisäksi huomattiin, että yleisesti tuotteiden virittäminen 302 nm:n UV-säteilyllä ei johtanut merkittävään luminesenssiin. Termoluminesenssimittausten tulokset olivat parhaat muihin työssä valmistettuihin sarjoihin verrattuna. Reflektanssia ja tenebresenssiä mitattaessa huomattiin, että parhaiten väriä vaihtoi seostusosuuden 3 % tuote. Seostusosuuksien 5 % ja 7 % tuotteiden reflektanssin erotuskäyrät olivat nousevia. Kyseisten tuotteiden vaaleneminen UV-säteilyn vaikutuksesta oli voimakkaampaa, kuin seostusionilla 1 seostetun hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan seostusosuuksien 5 % ja 7 % tuotteilla. Kaikissa sarjan tuotteissa havaittiin voimakkaampi värinmuutos 254 nm:n UV-säteilyn vaikutuksesta, kuin 302 nm:n UV-säteilyn. Kaikki sarjan tuotteista valmistetut kuvantamislevyt toimivat OSL-kuvantamisessa ja ne absorboivat UV- ja röntgensäteilyä todella hyvin. Seostusosuuksien 5 % ja 7 % kuvantamislevyillä saatiin parhaat tulokset kuvannettavia kohteita kuvannettaessa ja kuvantamisen aikana huomattiin, että kuvannettavat kohteet erottuivat hiukan paremmin seostusosuuden 5 % kuvantamislevyllä kuvannettaessa. Kuvantaminen kuvannettavilla kohteilla oli mahdollista 24 tuntia röntgensäteilyllä virittämisen päättymisen jälkeen, jolloin muurahaista kuvannettaessa seostusosuuden 7 % tuotteen kuvantamislevyllä saatiin hieman parempia tuloksia, kuin seostusosuuden 5 % tuotteen kuvantamislevyllä kuvannettaessa.

Seostusionilla 2 seostetun hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan tuotteisiin seostettiin hopeaa ainoastaan yhden ainemääräsuhteen (0,05) mukaan. Sarjan tuotteiden PXRD-mittauksissa ei havaittu epäpuhtauksia ja tuotteiden kuvioiden heijastukset vastasivat hyvin vertailukuvion heijastuksia. Seostettu seostusioni 2 vaikutti hyvin vähän tuotteiden alkeiskoppien kokoon ja koska seostusosuuksien 5 % ja 7 % alkeiskoppien sivujen pituus on sama, on mahdollista, ettei 7 % -tuotteeseen ole seostunut seostusionia 2 halutulla tavalla. Sarjan tuotteet eivät loistaneet minkään UV-lampun vaikutuksesta. 254 nm:n emissiomittauksissa tuotteet luminoivat

paremmin, kuin 310 nm:n emissiomittauksissa. 254 nm:n emissiomittauksissa seostusosuuden 3 % tuotteen emissio oli voimakkainta, kun puolestaan 310 nm:n emissiomittauksissa voimakkain loiste havaittiin seostusosuuden 5 % tuotteella. Tuotteiden viritysmittausten tulokset olivat vähäisiä ja voimakkain loiste havaittiin seostusosuuden 3 % tuotteella 450 nm:n viritysmittauksessa. Termoluminesenssimittauksissa kaikilla tuotteilla havaittiin voimakkain emissio 302 nm:n UV-säteilyllä virittämisen jälkeen, toiseksi voimakkain emissio 254 nm:n UV-säteilyllä virittämisen jälkeen ja heikoin emissio röntgensäteilyllä virittämisen jälkeen. Voimakkain emissio sarjan tuotteista havaittiin seostusosuuden 5 % tuotteella molemmilla UV-säteilyn aallonpituuksilla virittämisen jälkeen ja heikoin emissio seostusosuuden 3 % tuotteella kaikilla viritystavoilla virittämisen jälkeen. Reflektanssimittauksissa huomattiin, että mitä enemmän materiaali sisälsi seostusionia 2, sitä vähemmän se värjäytyi UV-säteilyn vaikutuksesta. Sama huomattiin myös tenebresenssiä tutkittaessa. Värjäytyminen oli yhtä voimakasta 254 nm:n ja 302 nm:n UV-säteilyn vaikutuksesta. Sarjan tuotteista valetut kuvantamislevyt eivät toimineet OSL-kuvantamisessa, koska ne eivät pystyneet absorboimaan tarpeeksi UV- tai röntgensäteilyä.

Viimeisenä valmistetun seostusionilla 2 seostetun bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan tuotteisiin seostettiin hopeaa ainoastaan yhden ainemääräsuhteen (0,05) mukaan. Sarjan tuotteiden PXRD-mittauksissa ei havaittu epäpuhtauksia ja tuotteiden PXRD-kuvioiden heijastukset sijoittuivat samoille kohdille vertailukuvion heijastusten kanssa. Tuotteiden alkeiskopit olivat pienempiä, kuin bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan ainemääräsuhteen 0,05 tuotteen alkeiskoppi ja mitä suurempi oli seostusionin 2 seostusosuus tuotteessa, sitä pienempi tuotteen alkeiskoppi oli. Näiden havaintojen vuoksi on mahdollista päätellä, ettei seostusionia 2 välttämättä ole seostunut tuotteisiin halutulla tavalla. 254 nm:n ja 365 nm:n UV-lamppujen alla tuotteet loistivat heikosti violetteina. 254 nm:n emissiomittauksissa tuotteiden luminesenssi oli voimakkaampaa, kuin 310 nm:n emissiomittauksissa. Tuotteiden viritysmittausten tulokset ovat vähäisiä, mutta virityskuvaajista huomataan, että 450 nm:n virityksellä tuotteista emittoituva loiste on voimakkaampaa, kuin 600 nm:n virityksellä. Sarjan tuotteiden emissio termoluminesenssimittauksissa oli selkeästi heikompaa, kuin seostusionilla 2 seostetun hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan tuotteiden emissio. Voimakkain emissio havaittiin seostusosuuksien 7 % ja 3 % tuotteilla 302 nm:n UV-säteilyllä virittämisen jälkeen. Röntgensäteilyllä virittäminen johti heikkoihin tuloksiin termoluminesenssimittauksissa, mutta tulokset olivat sitä parempia, mitä enemmän tuotteisiin oli seostettu seostusionia 2. Reflektanssimittauksissa huomattiin, että sarjan tuotteiden värjäytyminen UV-säteilyn

vaikutuksesta oli voimakkaampaa, kuin seostusionilla 2 seostetun hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan tuotteiden värjäytyminen ja mitä enemmän materiaaliin oli seostettu seostusionia 2, sitä vähemmän se värjäytyi. Tenebresenssiä tutkittaessa huomattiin, että sarjan tuotteet värjäytyivät hieman paremmin 302 nm:n UV-säteilyn vaikutuksesta, kuin 254 nm:n UV-säteilyn. Sarjan tuotteista valetut kuvantamislevyt eivät toimineet 254 nm:n UV-säteilyllä virittämisen jälkeen OSL-kuvantamisessa. Levyt absorboivat 302 nm:n UV-säteilyä ja röntgensäteilyä jonkin aikaa, mutta selkeästi huonommin kuin seostusionilla 1 seostetun bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan tuotteiden kuvantamislevyt. Kuvannettavia kohteita kuvannettaessa parhaat tulokset saatiin seostusosuuden 7 % tuotteen kuvantamislevyllä. Kuvantamisen tulokset olivat kuitenkin selkeästi heikommat, kuin seostusionilla 1 seostetun bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan tuotteiden kuvantamislevyillä saadut tulokset olivat.

Näiden tulosten perusteella vahvistettiin luvussa 1.6 mainittu päätelmä siitä, että raskaammalla materiaalilla on parempi vaste röntgensäteilylle. Myös luvussa 1.4 kerrottiin Byronin ja muiden todenneen tutkimuksessaan, että suuri raskaiden kationien ja anionien pitoisuus parantaa vastetta röntgensäteilylle[16]. Raskaimmat valmistetut materiaalit tässä tutkimuksessa kuuluivat seostusionilla 1 seostettuun bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarjaan, koska tuotteisiin seostettu seostusioni 1 on raskaampaa kuin seostusioni 2 ja bromihackmaniitissa oleva bromi on raskaampaa kuin hackmaniitissa oleva kloori. Kun verrataan niiden eri sarjojen tuotteita, joista valetut kuvantamislevyt toimivat OSL-kuvantamisessa röntgensäteilyllä virittämisen jälkeen, huomataan muutama yhtäläisyys. Kaikkiin tuotteisiin oli seostettu seostusionia 1 tai 2 ennen hopeanitraatin seostusta ja parhaiten röntgensäteilyä absorboivat levyt, joissa seosionien osuus oli joko 5 % tai 7 %. Seostusionilla 1 seostettujen hackmaniitti-hopeanitraatti- ja bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarjojen tuotteiden OSL-kuvantamisessa selkeimmät kuvantamistulokset saatiin kuvantamislevyillä, joissa oli 5 % seostusionia 1. 5 %:n seostusosuus voisi olla optimaalinen OSL-kuvantamisessa, jossa käytetään röntgensäteilyä viritystapana. Kun seostusionilla 1 seostetun bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan seostusosuuksien 5 % ja 7 % tuotteiden kuvantamislevyjä kuvannettiin 24 tuntia röntgensäteilyllä virittämisen päättymisen jälkeen, 7 % seostusionia 1 sisältävä kuvantamislevy johti selkeimpään kuvantamistulokseen. Tästä voidaan päätellä, että jos virityksen ja kuvantamisen väliin jää aikaa, enemmän seostusionia 1 sisältävä levy voisi olla optimaalinen OSL-kuvantamisessa. Kaikkiin OSL-kuvantamisessa toimiviin materiaaleihin seostettiin hopeanitraattia ainemääräsuhteen 0,05 mukaan ja vaikka muissa sarjoissa oli tuotteita, joissa seostetun hopean määrä oli suurempi, eivät näiden sarjojen tuotteet toimineet kuvantamisessa.

Tästä voidaan päätellä, että jo pieni seostetun hopean määrä vaikuttaa materiaaliin tekemällä siitä raskaampaa, mutta parempien kuvantamistulosten saamiseksi on tarvittavaa myös seostaa materiaaleihin seosioneja.

Kaikilla OSL-kuvantamisessa toimivilla tuotteilla luminesenssi 254 nm:n emissiomittauksissa oli voimakkaampaa, kuin 310 nm:n emissiomittauksissa ja luminesenssin intensiteetti oli selkeästi heikompaa, kuin niiden sarjojen tuotteilla, joihin ei seostettu seosioneja. Termoluminesenssimittauksissa seostusionilla 2 seostettua bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarjaa lukuun ottamatta tuotteilla havaittiin runsaasti emissiota kaikkien eri viritystapojen jälkeen. Tämä on päinvastainen tulos verrattuna sarjoihin, joihin ei seostettu seosioneja. Suuri luminesenssin intensiteetin määrä termoluminesenssimittauksissa on yhteydessä materiaalissa oleviin loukkuihin, joille elektronit varastoituvat virityksen aikana. Suuri loukkujen määrä mahdollistaa elektronien varastoitumisen virittyneiden energiatasojen loukuille pidemmäksi aikaa, mikä havaitaan materiaalin kykynä absorboida virityksestä saatua energiaa pidemmän aikaa. Tämän vuoksi on johdonmukaista, että materiaalit, joilla havaitaan voimakasta emissiota termoluminesenssimittauksissa, toimivat myös hyvin OSL-kuvantamisessa. Loukut ovat yleensä epäpuhtauksia tai vakansseja ja ne sijaitsevat lähellä johtavuusvyön alaosaa[10], minkä vuoksi on mahdollista, että parhaiten kuvantamisessa toimivat materiaalit sisältävät sopivan määrän vakansseja ja epäpuhtauksia. Parhaiten OSL-kuvantamisessa toimivien seostusionilla 1 seostetun bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan seostusosuuksien 5 % ja 7 % tuotteiden väri vaaleni UV-säteilyn vaikutuksesta, mutta seostusionilla 2 seostetun bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan tuotteiden väri tummeni UV-säteilyn vaikutuksesta. Tenebresenssin määrällä ei siis vaikuttaisi olevan suurta vaikutusta materiaalien toimimiseen OSL-kuvantamisessa.

Tämän työn tavoitteena oli tehdä hackmaniitista raskaampaa ja valmistaa kuvantamislevyjä, joilla on mahdollisimman hyvät loisteominaisuudet ja virittävän säteilyn absorbointikyky. Tässä onnistuttiin ja selkeästi parhaat tulokset OSL-kuvantamisen kannalta saatiin seostusionilla 1 seostetun bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan seostusosuuksien 5 % ja 7 % tuotteiden kuvantamislevyillä. Kyseisiin tuotteisiin seostettiin hopeanitraattia ainoastaan ainemääräsuhteen 0,05 mukaan ja jatkotutkimusten kannalta voisi olla mielenkiintoista selvittää, voisiko hopean muuttuva määrä, vähenevä tai kasvava, vaikuttaa materiaaleista saataviin tuloksiin. Lisäksi voisi olla mielenkiintoista testata, voisivatko eri seosionit vaikuttaa tuloksiin, koska tässä tutkimuksessa seostettavia ioneja oli vain kahta erilaista. Tässä työssä saavutettiin monipuolisia tuloksia ja jatkotutkimukset voisivat valaista aihetta enemmän.

Viitteet

1. Vuori S, Byron H, Norrbo I, Tuomisto M, Lastusaari M. Photochromic photography with hackmanite obtained by large-scale synthesis. *J Ind Eng Chem*. 2023;120:361-373. doi:10.1016/j.jiec.2022.12.043
2. Vuori S, Colinet P, Norrbo I, et al. Detection of X-Ray Doses with Color-Changing Hackmanites: Mechanism and Application. *Adv Opt Mater*. 2021;9(20). doi:10.1002/adom.202100762
3. Armstrong JA, Weller MT. Structural observation of photochromism. *Chem Commun (Camb)*. 2006;(10):1094-1096. doi:10.1039/b517715d
4. Norrbo I, Curutchet A, Kuusisto A, et al. Solar UV index and UV dose determination with photochromic hackmanites: From the assessment of the fundamental properties to the device. *Mater Horiz*. 2018;5(3):569-576. doi:10.1039/c8mh00308d
5. Colinet P, Byron H, Vuori S, et al. The structural origin of the efficient photochromism in natural minerals. *Proceedings of the National Academy of Sciences - PNAS*. 2022;119(23):e2202487119-e2202487119. doi:10.1073/pnas.2202487119
6. Song C, Guo Q, Wang Y, Liao L. Thermoluminescence characteristics of UV-irradiated natural hackmanite. *Thermochim Acta*. 2024;742:179879. doi:10.1016/j.tca.2024.179879
7. 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
8. Norrbo I, Gluchowski P, Paturi P, Sinkkonen J, Lastusaari M. Persistent Luminescence of Tenebrescent $Na_8Al_6Si_6O_{24}(Cl,S)_2$: Multifunctional Optical Markers. *Inorg Chem*. 2015;54(16):7717-7724. doi:10.1021/acs.inorgchem.5b00568
9. Agamah C, Vuori S, Colinet P, et al. Hackmanite-the natural glow-in-the-dark material. *Chemistry of Materials*. 2020;32(20):8895-8905. doi:10.1021/acs.chemmater.0c02554
10. Norrbo I, Gluchowski P, Hyppanen I, et al. Mechanisms of Tenebrescence and Persistent Luminescence in Synthetic Hackmanite $Na_8Al_6Si_6O_{24}(Cl,S)_2$. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2016;8(18):11592-11602. doi:10.1021/acsami.6b01959
11. Curutchet A, Le Bahers T. Modeling the Photochromism of S-Doped Sodalites Using DFT, TD-DFT, and SAC-CI Methods. *Inorg Chem*. 2017;56(1):414-423. doi:10.1021/acs.inorgchem.6b02323
12. Song C, Guo Q, Liu Y, Rao Y, Liao L. Photochromism, UV-Vis, Vibrational and Fluorescence Spectroscopy of Differently Colored Hackmanite. *Crystals (Basel)*. 2023;13(11):1607. doi:10.3390/cryst13111607

13. Blumentritt F, Vigier M, Fritsch E. Blue Persistent Luminescence of Sodalite. *Journal of gemmology (1986)*. 2021;37(6):570.
14. Norrbo I, Carvalho JM, Laukkanen P, et al. Lanthanide and Heavy Metal Free Long White Persistent Luminescence from Ti Doped Li–Hackmanite: A Versatile, Low-Cost Material. *Adv Funct Mater*. 2017;27(17). doi:10.1002/adfm.201606547
15. Norrbo I. *Synthetic Hackmanites and Their Optical Properties - from Theory to Applications*. PhD Thesis. University of Turku; 2019.
16. Byron HC, Swain C, Paturi P, et al. Highly Tuneable Photochromic Sodalites for Dosimetry, Security Marking and Imaging. *Adv Funct Mater*. 2023;33(42):6264-6285. doi:10.1002/adfm.202303398
17. 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
18. Gaft M, Reisfeld R, Panczer G. *Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials*. Springer; 2005.
    a) s. 111
    b) s. 220
19. Weller MT, Dodd SM, Jiang MRM. Synthesis, Structure and Ionic Conductivity in Nitrite Sodalites. *J Mater Chem*. 1991;1(1):11-15.
20. 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
21. Abhinay S, Mazumder R, Seal A, Sen A. Tape casting and electrical characterization of $0.5Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3–0.5(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO_3$ (BZT–0.5BCT) piezoelectric substrate. *J Eur Ceram Soc*. 2016;36(13):3125-3137. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2016.04.017

LIITTEET

Liite 1. Hackmaniittien syntetisoinnissa käytetyt reagenssit ja niiden massat seostusionien lähtöaineita lukuun ottamatta ja reagenssien valmistajat ja puhtausprosentit.

Taulukko 1. Hackmaniittien syntetisoinnissa käytetyt reagenssit ja niiden massat seostusionien lähtöaineita lukuun ottamatta.

Materiaali	$NaAlSiO_4$ (g)	Na_2SO_4 (g)	NaCl (g)	NaBr (g)
Bromihackmaniitti	2,8	0,24	-	1,68
Hackmaniitti:si1(3%)	1,4	0,12	0,48	-
Hackmaniitti:si1(5%)	1,4	0,12	0,48	-
Hackmaniitti:si1(7%)	1,4	0,12	0,48	-
Bromihackmaniitti:si1(3%)	2,8	0,24	-	1,68
Bromihackmaniitti:si1(5%)	2,8	0,24	-	1,68
Bromihackmaniitti:si1(7%)	2,8	0,24	-	1,68
Hackmaniitti:si2(3%)	1,4	0,12	0,48	-
Hackmaniitti:si2(5%)	1,4	0,12	0,48	-
Hackmaniitti:si2(7%)	1,4	0,12	0,48	-
Bromihackmaniitti:si2(3%)	1,4	0,12	-	0,84
Bromihackmaniitti:si2(5%)	1,4	0,12	-	0,84
Bromihackmaniitti:si2(7%)	1,4	0,12	-	0,84

Taulukko 2. Hackmaniittien syntetisoinnissa käytettyjen reagenssien valmistajat ja puhtausprosentit.

Reagenssi	Valmistaja	Puhtausprosentti
$NaAlSiO_4$	Sigma-Aldrich	ei tietoa
Na_2SO_4	Oy FF-Chemicals Ab	min. 99 %
NaCl	J.T.Baker	ei tietoa
NaBr	Fluka	≥ 99,0 %
Seostusionin 1 kloridi	Merck	min. 99 %
Seostusionin 1 bromidi	ei tietoa	ei tietoa
Seostusionin 2 oksidi	Merck	ei tietoa

Liite 2. Jokaisen tuotteen osalta hopeanitraatin seostuksessa käytetyn ainemäärien suhde, seostukseen punnitun hopeanitraatin massa ja seostuksessa käytetyn autoklaavin tilavuus.

Taulukko 3. Hopeanitraatin seostuksissa käytetyt ainemäärien suhteet, hopeanitraatin punnitut massat ja seostuksissa käytettyjen autoklaavien tilavuudet.

Materiaali ja ainemäärien suhde	Punnitun hopeanitraatin massa (g)	Autoklaavi, tilavuus 20 ml	Autoklaavi, tilavuus 40 ml
Hackmaniitti, 0,05	0,0088	x	
Hackmaniitti, 1,0	0,1758	x	
Hackmaniitti, 2,0	0,3516	x	
Hackmaniitti, 5,0	0,879	x	
Hackmaniitti, 8,0	1,4064	x	
Bromihackmaniitti, 0,05	0,0081	x	
Bromihackmaniitti, 1,0	0,162		x
Bromihackmaniitti, 2,0	0,324	x	
Bromihackmaniitti, 5,0	0,81		x
Bromihackmaniitti, 8,0	1,296	x	
Hackmaniitti:si1(3%), 0,05	0,0090	x	
Hackmaniitti:si1(5%), 0,05	0,0092	x	
Hackmaniitti:si1(7%), 0,05	0,0094		x
Bromihackmaniitti:si1(3%), 0,05	0,0083	x	
Bromihackmaniitti:si1(5%), 0,05	0,0085	x	
Bromihackmaniitti:si1(7%), 0,05	0,0087	x	
Hackmaniitti:si2(3%), 0,05	0,0090		x
Hackmaniitti:si2(5%), 0,05	0,0092	x	
Hackmaniitti:si2(7%), 0,05	0,0094		x
Bromihackmaniitti:si2(3%), 0,05	0,0083	x	
Bromihackmaniitti:si2(5%), 0,05	0,0085		x
Bromihackmaniitti:si2(7%), 0,05	0,0087	x	

Liite 3. Kuvantamislevyjen valmistuksessa käytettyjen reagenssien massaprosenttiosuudet, reagenssien valmistajat ja puhtausprosentit.

Taulukko 4. Kalvojen valmistuksessa käytettyjen reagenssien massaprosenttiosuudet ja reagenssien valmistajat ja puhtausprosentit.

Reagenssi	Massaprosenttiosuus reaktioseoksessa	Valmistaja	Puhtausprosentti
Etanoli	17 m-%	Altia Oyj	min. 99,5 %
2-butanoni	35 m-%	Merck Millipore EMSURE	≥ 99,5 %
Triton X-100	2 m-%	Aldrich	ei tietoa
BBP	6 m-%	Sigma	98 %
PVB	7 m-%	Sigma-Aldrich	ei tietoa

Liite 4. XRF-mittauksissa käytettyjen ohjelmien käyttämät asetukset.

Taulukko 5. Na 1 h without the first step -ohjelman asetukset.

Mittaus	Kiihdytysjännite (kV)	Suodin	Detektorin moodi	Mittausaika (s)	Mittausalue (eV)
1	50	Cu 500 µm	normaali	300	2–34
2	12	Al 500 µm	korkea resoluutio	180	automaattinen
3	10	-	korkea resoluutio	3000	0,9–4

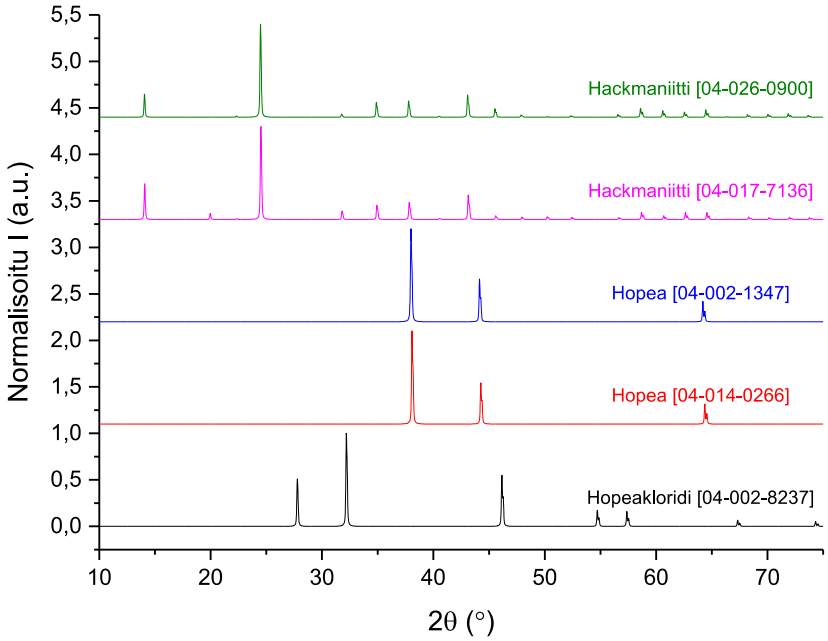
Taulukko 6. 40 min -ohjelman asetukset.

Mittaus	Kiihdytysjännite (kV)	Suodin	Detektorin moodi	Mittausaika (s)	Mittausalue (eV)
1	50	Ag	normaali	270	2–34
2	50	Cu 500 µm	normaali	450	2–34
3	12	Al 500 µm	korkea resoluutio	330	automaattinen
4	10	-	korkea resoluutio	750	automaattinen

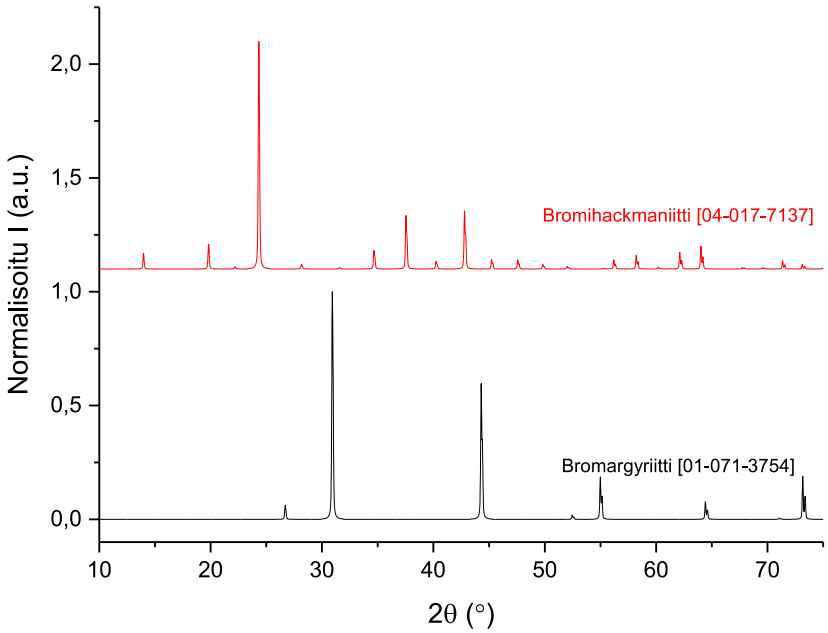
Taulukko 7. Academia 20 min -ohjelman asetukset.

Mittaus	Kiihdytysjännite (kV)	Suodin	Detektorin moodi	Mittausaika (s)	Mittausalue (eV)
1	50	Ag	normaali	300	2–34
2	50	Cu 500 µm	normaali	300	2–34
3	12	Al 500 µm	korkea resoluutio	300	automaattinen
4	10	-	korkea resoluutio	600	automaattinen

Liite 5. Laskennalliset PXRD-kuviot seostusionin 1 yhdisteen kuviota lukuun ottamatta todennäköisistä faaseista, joita näytteissä on.



Kuva 25. Hackmaniitti-näytteissä todennäköisesti esiintyvät faasit. Kuviot on otettu PDF-4+-tietokannasta.



Kuva 26. Bromihackmaniitti-näytteissä seostusionin 1 yhdisteen kuviota lukuun ottamatta todennäköisesti esiintyvät faasit. Kuviot on otettu PDF-4+-tietokannasta.

Liite 6. HighScore:n analysoimien mahdollisten näytteissä olevien faasien prosentuaaliset osuudet. Referenssit on otettu PDF-4+-tietokannasta.

Taulukko 8. Hackmaniitti-näytteissä olevien mahdollisten faasien prosentuaaliset osuudet.

Materiaali	Hackmaniitti ([04-026-0900])	Hackmaniitti ([04-017-7136])	Hopea ([04-002-1347])	Hopea ([04-014-0266])	Hopeakloridi ([04-002-8237])
Hackmaniitti:$AgNO_3$ 0,05	100 %	-	-	-	-
Hackmaniitti:$AgNO_3$ 1,0	99,9 %	-	0,1 %	-	-
Hackmaniitti:$AgNO_3$ 2,0	99,8 %	-	-	0,2 %	-
Hackmaniitti:$AgNO_3$ 5,0	99,8 %	-	-	0,2 %	-
Hackmaniitti:$AgNO_3$ 8,0	-	99,8 %	-	-	0,2 %
Hackmaniitti:si1(3%):$AgNO_3$ 0,05	100 %	-	-	-	-
Hackmaniitti:si1(5%):$AgNO_3$ 0,05	100 %	-	-	-	-
Hackmaniitti:si1(7%):$AgNO_3$ 0,05	100 %	-	-	-	-
Hackmaniitti:si2(3%):$AgNO_3$ 0,05	100 %	-	-	-	-
Hackmaniitti:si2(5%):$AgNO_3$ 0,05	100 %	-	-	-	-
Hackmaniitti:si2(7%):$AgNO_3$ 0,05	100 %	-	-	-	-

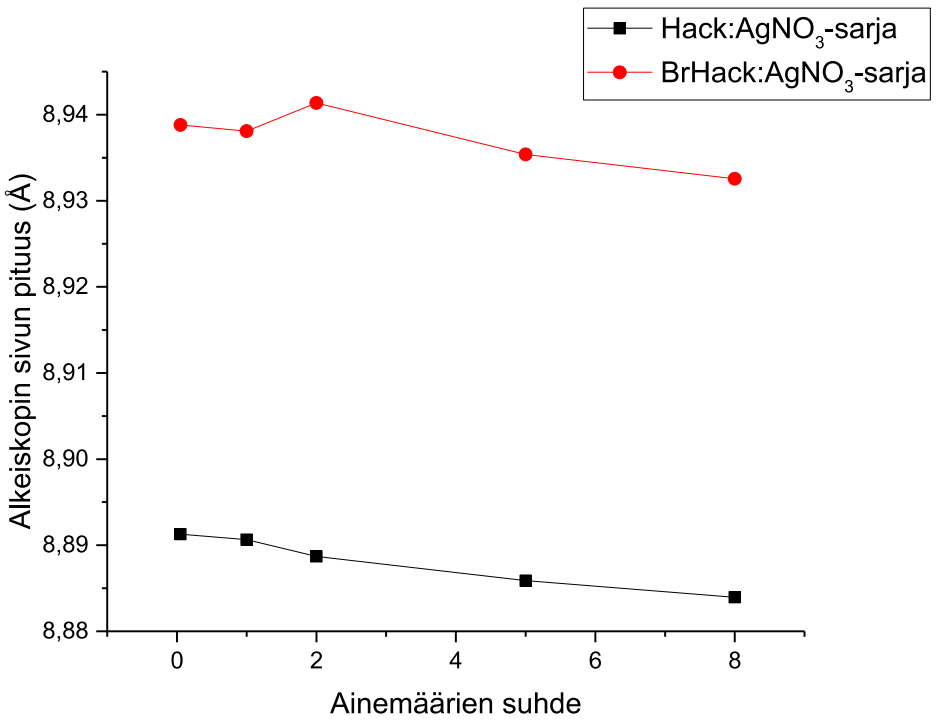
Taulukko 9. Bromihackmaniitti-näytteissä olevien mahdollisten faasien prosentuaaliset osuudet.

Materiaali	Bromihackmaniitti ([04-017-7137])	Bromargyriitti ([01-071-3754])	Seostusionin 1 yhdiste
Bromihackmaniitti:$AgNO_3$ 0,05	100 %	-	-
Bromihackmaniitti:$AgNO_3$ 1,0	90,5 %	9,5 %	-
Bromihackmaniitti:$AgNO_3$ 2,0	87,1 %	12,9 %	-
Bromihackmaniitti:$AgNO_3$ 5,0	79,2 %	20,8 %	-
Bromihackmaniitti:$AgNO_3$ 8,0	90,0 %	10,0 %	-
Bromihackmaniitti:si1(3%):$AgNO_3$ 0,05	100 %	-	-
Bromihackmaniitti:si1(5%):$AgNO_3$ 0,05	97,9 %	-	2,1 %
Bromihackmaniitti:si1(7%):$AgNO_3$ 0,05	96,5 %	-	3,5 %
Bromihackmaniitti:si2(3%):$AgNO_3$ 0,05	100 %	-	-
Bromihackmaniitti:si2(5%):$AgNO_3$ 0,05	100 %	-	-
Bromihackmaniitti:si2(7%):$AgNO_3$ 0,05	100 %	-	-

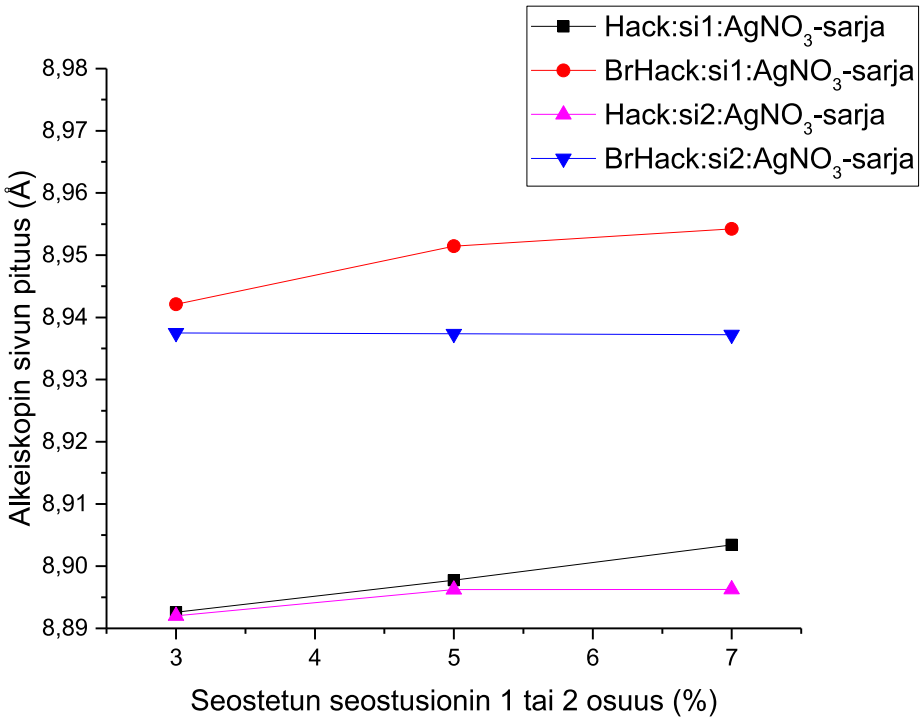
Liite 7. Sarjojen tuotteiden alkeiskoppien sivujen pituudet ja niissä tapahtuneet muutokset.

Taulukko 10. Sarjojen tuotteiden alkeiskoppien sivujen pituudet.

Hackmaniitti:$AgNO_3$-materiaalit		Bromihackmaniitti:$AgNO_3$-materiaalit	
Materiaali	Alkeis-kopin sivun pituus (Å)	Materiaali	Alkeis-kopin sivun pituus (Å)
Hackmaniitti:$AgNO_3$ 0,05	8,8913	Bromihackmaniitti:$AgNO_3$ 0,05	8,9388
Hackmaniitti:$AgNO_3$ 1,0	8,8907	Bromihackmaniitti:$AgNO_3$ 1,0	8,9381
Hackmaniitti:$AgNO_3$ 2,0	8,8887	Bromihackmaniitti:$AgNO_3$ 2,0	8,9414
Hackmaniitti:$AgNO_3$ 5,0	8,8859	Bromihackmaniitti:$AgNO_3$ 5,0	8,9354
Hackmaniitti:$AgNO_3$ 8,0	8,8839	Bromihackmaniitti:$AgNO_3$ 8,0	8,9325
Hackmaniitti:si1(3%):$AgNO_3$ 0,05	8,8926	Bromihackmaniitti:si1(3%):$AgNO_3$ 0,05	8,9421
Hackmaniitti:si1(5%):$AgNO_3$ 0,05	8,8977	Bromihackmaniitti:si1(5%):$AgNO_3$ 0,05	8,9514
Hackmaniitti:si1(7%):$AgNO_3$ 0,05	8,9034	Bromihackmaniitti:si1(7%):$AgNO_3$ 0,05	8,9542
Hackmaniitti:si2(3%):$AgNO_3$ 0,05	8,8920	Bromihackmaniitti:si2(3%):$AgNO_3$ 0,05	8,9375
Hackmaniitti:si2(5%):$AgNO_3$ 0,05	8,8963	Bromihackmaniitti:si2(5%):$AgNO_3$ 0,05	8,9374
Hackmaniitti:si2(7%):$AgNO_3$ 0,05	8,8963	Bromihackmaniitti:si2(7%):$AgNO_3$ 0,05	8,9372

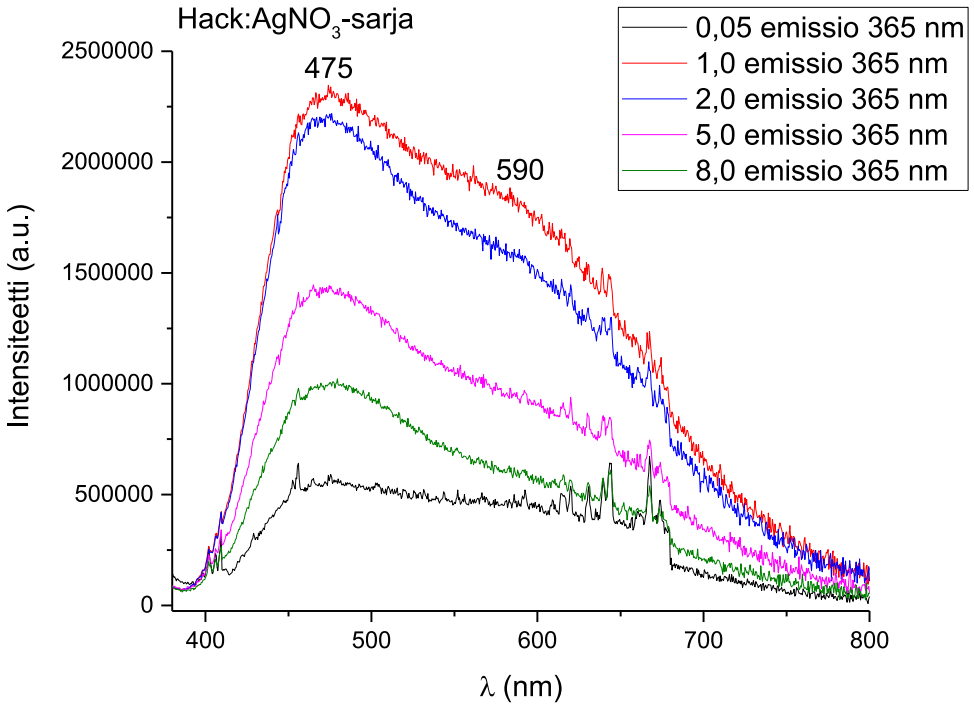


Kuva 27. Hackmaniitti-hopeanitraatti- ja bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarjojen tuotteiden alkeiskoppien sivujen pituudet havainnollistettuna samassa kuvaajassa.

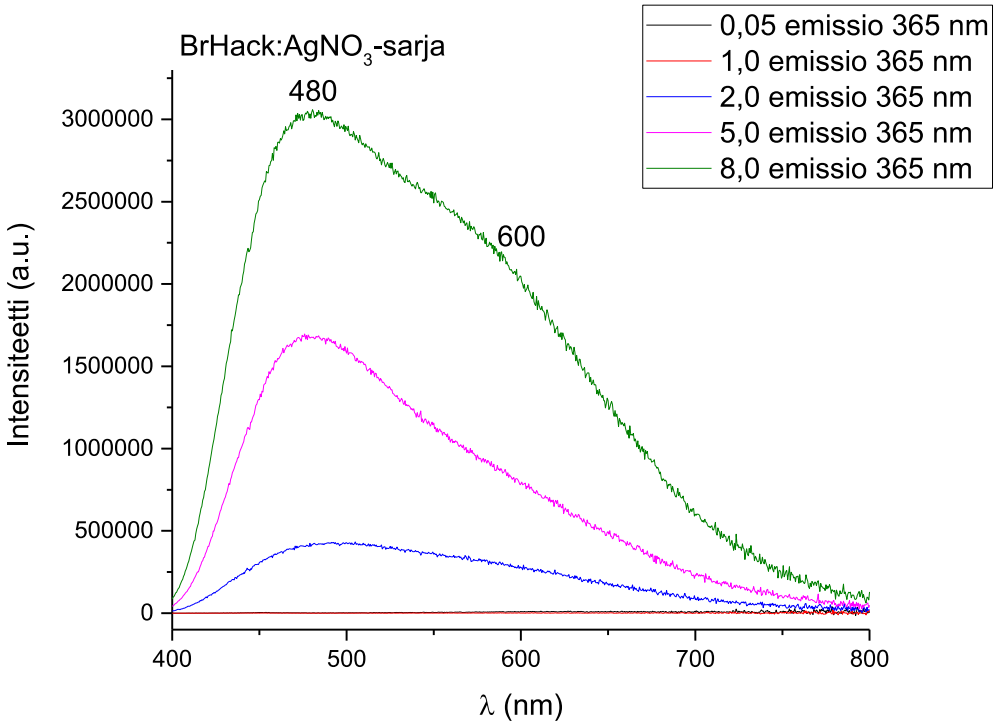


Kuva 28. Seostusionilla 1 seostetun hackmaniitti-hopeanitraatti-, seostusionilla 1 seostetun bromihackmaniitti-hopeanitraatti-, seostusionilla 2 seostetun hackmaniitti-hopeanitraatti- ja seostusionilla 2 seostetun bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarjojen tuotteiden alkeiskoppien sivujen pituudet havainnollistettuna samassa kuvaajassa.

Liite 8. Hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan ja bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan emissiomittausten tulokset 365 nm:n viritysaallonpituudella.



Kuva 29. Hackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan emissiospektrit 365 nm:n virityksellä.



Kuva 30. Bromihackmaniitti-hopeanitraatti-sarjan emissiospektrit 365 nm:n virityksellä.

Liite 9. Virityksen päättymisen ja OSL-kuvantamisen väliin jäänyt aika, jonka jälkeen kuvantamislevyssä havaittiin vielä loistetta.

Taulukko 11. Eri viritystavoilla virittämisen päättymisen ja OSL-kuvantamisen väliin jäänyt aika, jonka jälkeen levyissä havaittiin vielä loistetta.

Kuvantamislevy	254 nm:n UV	302 nm:n UV	Röntgensäteily
Hackmaniitti:si1(3%):$AgNO_3$	30 min	4 h	-
Hackmaniitti:si1(5%):$AgNO_3$	17 h	-	7 h
Bromihackmaniitti:si1(3%):$AgNO_3$	17 h	24 h	17 h
Bromihackmaniitti:si1(5%):$AgNO_3$	24 h	24 h	24 h
Bromihackmaniitti:si1(7%):$AgNO_3$	24 h	24 h	24 h
Bromihackmaniitti:si2(3%):$AgNO_3$	-	1 h	15 min
Bromihackmaniitti:si2(5%):$AgNO_3$	-	4 h	1,5 h
Bromihackmaniitti:si2(7%):$AgNO_3$	-	4 h	4 h