



# **Сцинтилляционная эффективность и гигроскопичность щелочных и щёлочноземельных иодидов**

**Н.В. Ширан**

***Институт сцинтилляционных материалов НАНУ,  
Харьков, Украина***

***e-mail:shiran@isc.kharkov.com***

# ПЛАН

ВВЕДЕНИЕ Особенности эффективных галоидных  
сцинтилляторов

- Молекулярные анионы в кристаллах: источники и методы контроля
- Объемные и поверхностные эффекты. Деформация кристаллов. Пленки и экраны
- Влияние кислородных радикалов на структуру центров свечения
- Радиационные потери в гидратированных кристаллах

ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

# Введение. «Старые» и новые эффективные сцинтилляторы.

Кристалл	LY x 10 <sup>3</sup> ph/MeV	R % Cs <sup>137</sup>	Гигроско- - пичность
CaI <sub>2</sub> :Eu <sup>2+</sup>	110	5,2	+++
SrI <sub>2</sub> :Eu <sup>2+</sup>	115	2.6	+++
Ba <sub>2</sub> CsI <sub>5</sub> :Eu <sup>2+</sup>	102	2.55	++
SrCsI <sub>3</sub> :Eu <sup>2+</sup>	73	3.9	++
BaBrI:Eu <sup>2+</sup>	97	3,4	+
LaBr <sub>3</sub> :Ce <sup>3+</sup>	75	2,6	+++
NaI:Tl <sup>+</sup>	45	5.6	+++
NaI:Eu <sup>2+</sup>	35	6.2	
NaI:Eu <sup>2+</sup> ,Tl <sup>+</sup>	50	6.0	
CsI:Tl <sup>+</sup>	61	7.0	-
CsI:Na <sup>+</sup>	46	6.4	+
CsI:Eu <sup>2+</sup>	8	14	+
CsI:CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	35		-

$$LY \approx \eta \cdot 10^6 / E_g \approx 5 \cdot 10^5 / E_g$$

LY - световыход

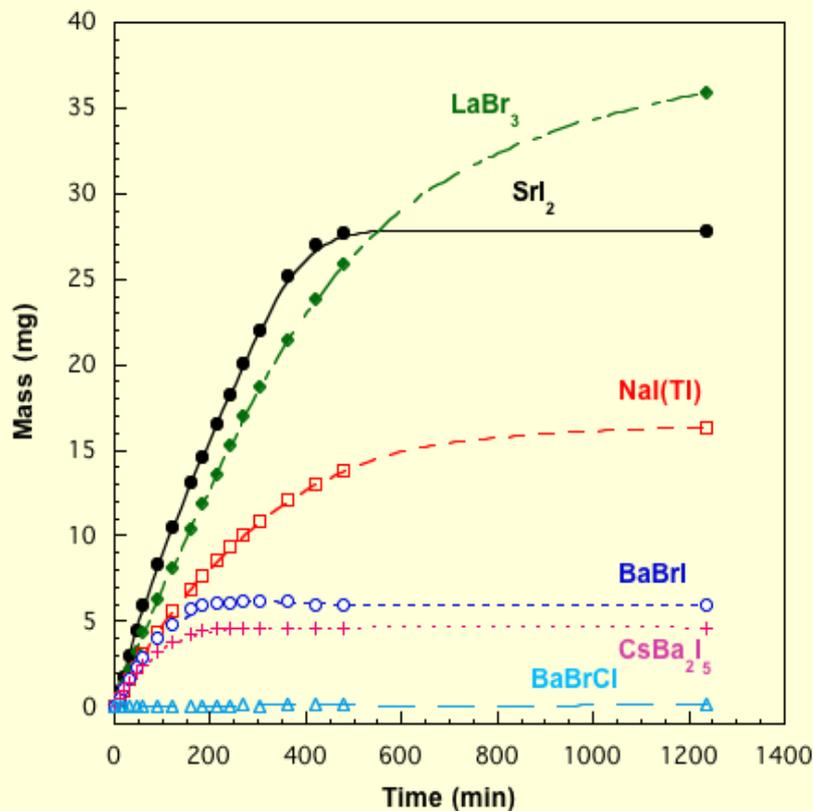
$E_g$  – запрещенная зона кристалла

S – эффективность переноса

Q – квантовая эффективность центра свечения

- Световыход активированных европием ЩЗ иодидов близок к теоретически достижимому пределу.
- Центры свечения Eu<sup>2+</sup> обладают высокой квантовой эффективностью, поэтому основной проблемой является обеспечение эффективного переноса энергии.
- Недостатки - *гигроскопичность, необходимость герметизации кристаллов, реабсорбция*
- Промышленное производство пока отсутствует. Исключение - кристаллы LaBr<sub>3</sub>:Ce и LaCl<sub>3</sub>:Ce.

# Степень гигроскопичности исходных материалов (по увеличению веса в процессе пребывания на воздухе)



[E. Bourret-Courchesne, 2012]

Гигроскопичность осложняет технологию получения больших и совершенных сцинтилляторов на основе ЩЗ иодидов.

- Можно ли (и каким путем) получить крупногабаритные ЩЗ сцинтилляторы разумной стоимости?
- Традиционные сцинтилляторы на основе NaI и CsI уступают новым соединениям, но методы роста больших кристаллов нужного качества уже отработаны.
- Анализ данных о процессах переноса энергии и природе центров свечения в NaI, NaI:Tl, NaI:Eu, CsI:Eu может послужить основой для рекомендаций при получении гигроскопичных ЩЗ сцинтилляторов.

## Сцинтилляционная эффективность и гигроскопичность иодидов

- Каковы причины появления молекулярных анионов в иодидах и как их выявить ?
- Как меняется структура люминесцентных центров в гидролизированных кристаллах?
- Почему даже следы гидроксила и кислорода влияют на люминесцентные и радиационные свойства?
- Почему так эффективны гигроскопичные матрицы?

**Цель** настоящего обзора - выделение ключевых аспектов, определяемых присутствием кислород- и водород содержащих соединений в чистых и активированных сцинтилляторах

# Причины загрязнения иодидов NaI, CsI и MeI<sub>2</sub> (CaI<sub>2</sub>, SrI<sub>2</sub>, BaI<sub>2</sub>) кислород- и водород- содержащими радикалами

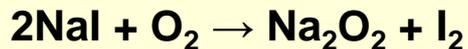
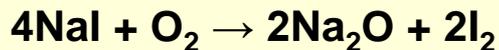
## Химические реакции

### Щелочные иодиды

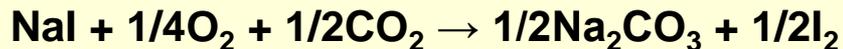
#### *Hydrolysis*



#### *Oxidation*

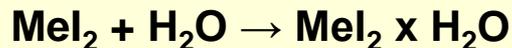


#### *Carbonization*

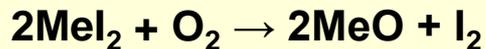


### Щелочноземельные иодиды

#### *Hydrolysis*



#### *Oxidation*



#### *Carbonization*



В результате взаимодействия с водой в кристаллах возникают  
анионы  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{CNO}^-$ ,  $\text{CH}_3^-$ ,  $\text{O}_2^{2-}$ ,  $\text{O}_2^-$

# Промышленное производство крупно-размерных сцинтилляторов CsI, CsI:Tl и NaI:Tl

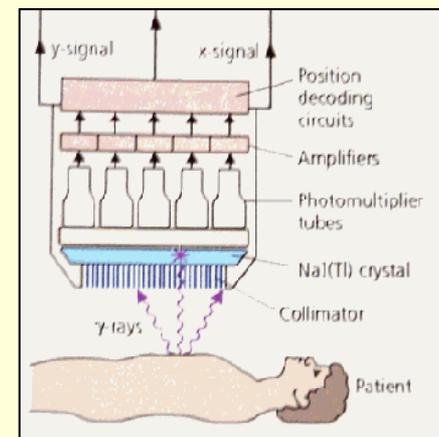
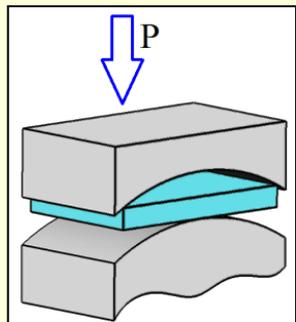


Выращивание кристаллов в ИСМА



**NaI:Tl**  
**4"x4"x16"**

# Пластическая деформация кристаллов NaI:Tl для получения больших поликристаллических пластин для гамма-камер

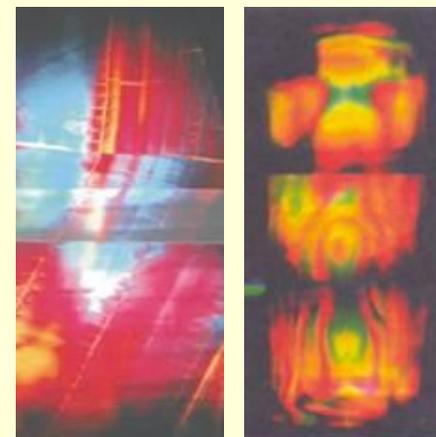


(в ИСМА) Нагрев кристалла до  $0,5 T_{пл} < T < T_{пл}$ ; деформирование сжатием, охлаждение, обработка поверхности и герметичная упаковка.

Пластины NaI:Tl имеют площадь (до 600 мм) и толщину 6 - 10 мм.

Толщина нарушенного слоя не превышает 100-300 мкм.

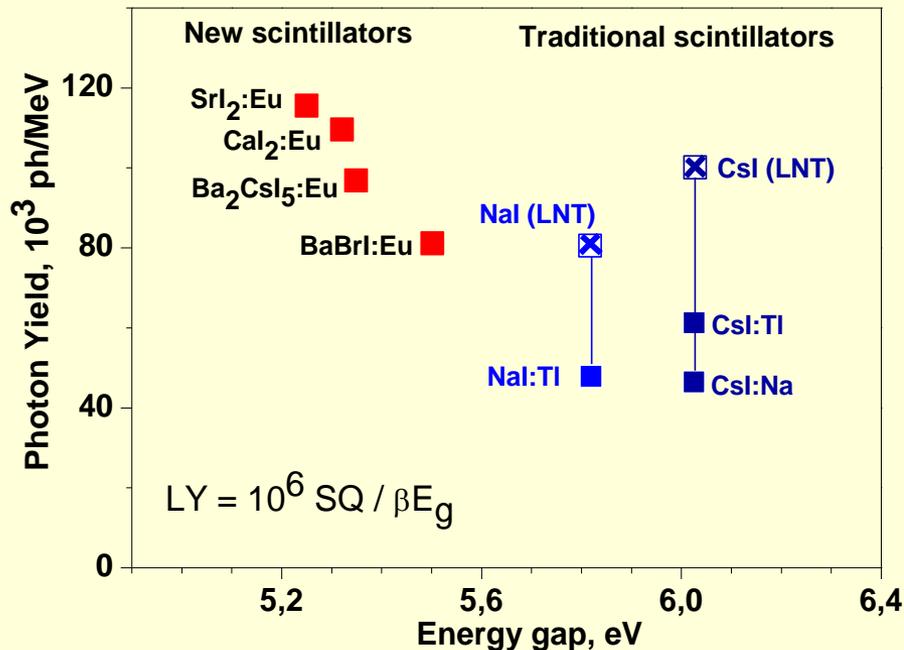
Учитывая, что в поликристалле облегчается диффузия гидроксила и воды по границам зерен, жестко соблюдаются требуемые атмосферные условия.



# Нелегированные кристаллы CsI и NaI эффективны как низкотемпературные сцинтилляторы

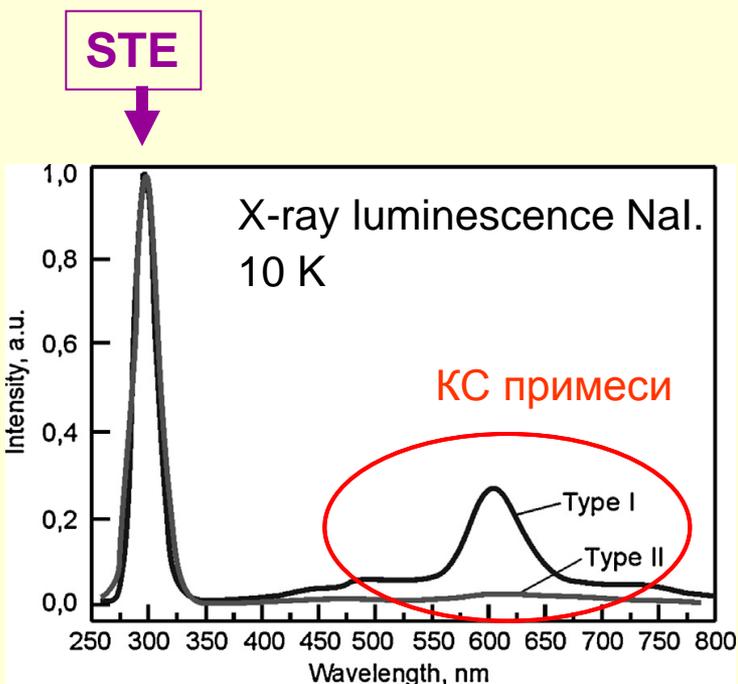
Кристалл	LY, $\times 10^3$ ph/MeV <i>theory</i>	LY, $\times 10^3$ ph/MeV <i>experiment</i>
CsI	82	~100
NaI	86	64 – 80

✓ При 77 К кристаллы обладают **высоким выходом фотонов**  
[V.Sciver, 1958; Moszynski, 2010]



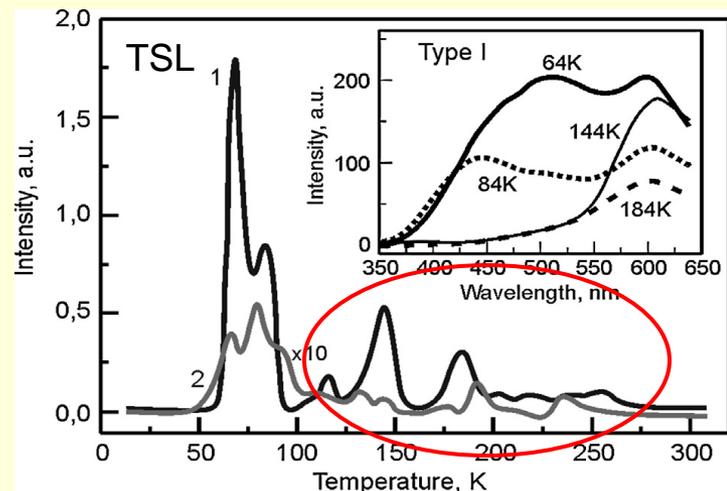
**Сопоставление ЩЗ иодидов с кристаллами на основе NaI и CsI**

# Низкотемпературный сцинтиллятор чистый NaI

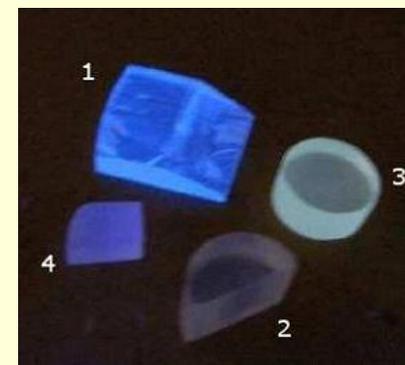


Основная УФ-полоса свечения 295 нм связана с автолокализованными экситонами (STE) при  $T < 80\text{K}$ .

Нежелательная люминесценция в видимом диапазоне 480-750 нм обусловлена следами посторонних примесей и стабильна вплоть до комнатных температур

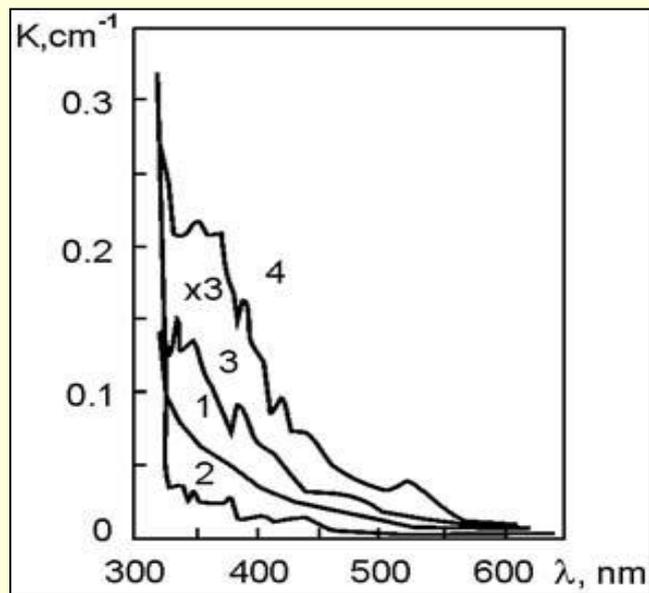


[Shiran, Boiaryntseva, Gektin et al.MRB, 2014]



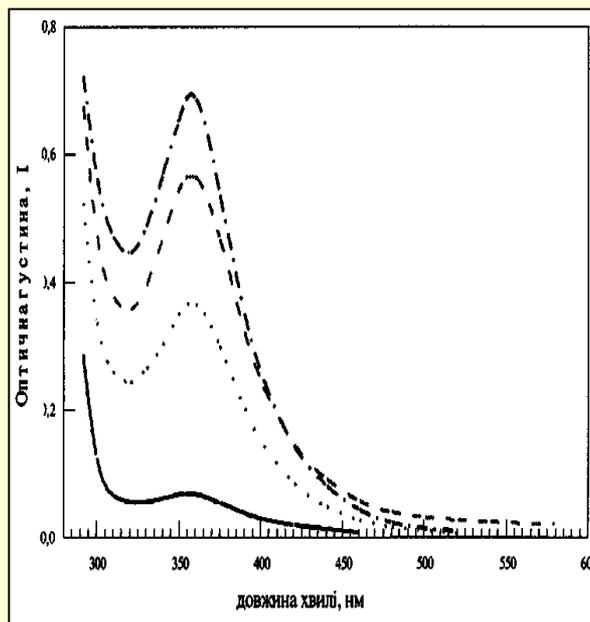
**UV excited emission of undoped NaI with different purity at RT.**

# Дополнительные полосы поглощения и свечения в гидролизованном NaI

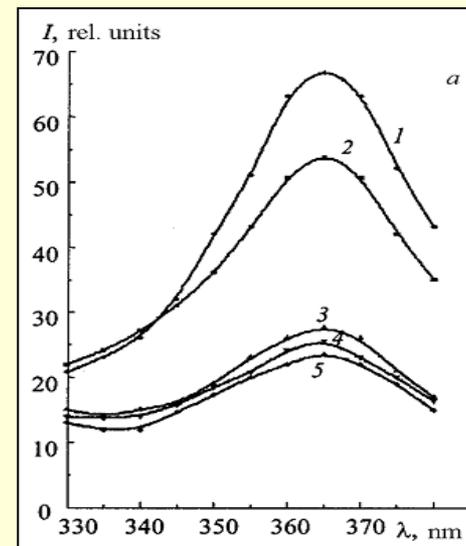


Absorption of NaI-I<sub>2</sub> and NaI(Tl) crystals, grown in melt hydrolysis conditions

- 1 - as grown;
- 2 - annealed at 550°C;
- 3 - difference (2) from (1)
- 4 - NaI-I<sub>2</sub> crystal



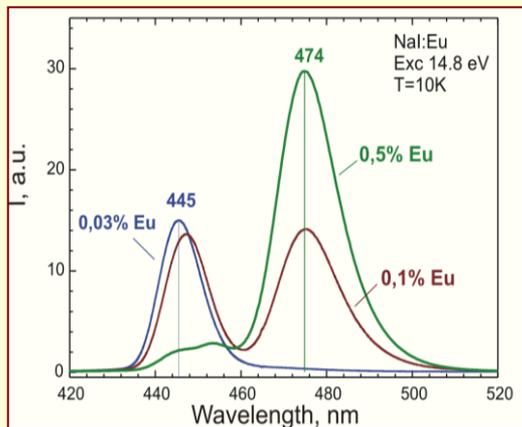
Absorption of NaI solutions (6M).



Excitation spectra of the additional luminescence for NaI and NaI(Tl) crystals

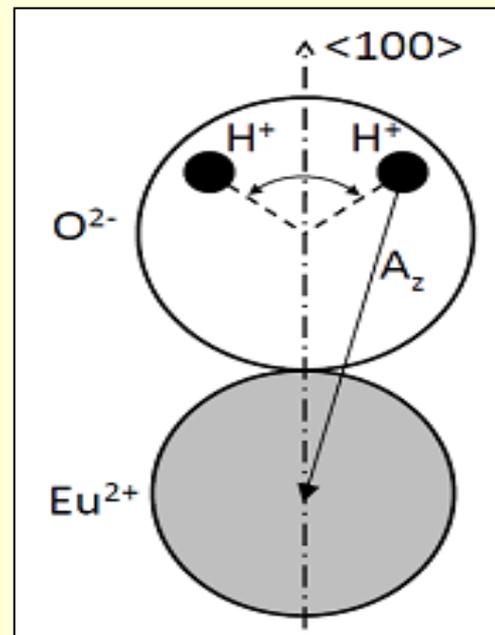
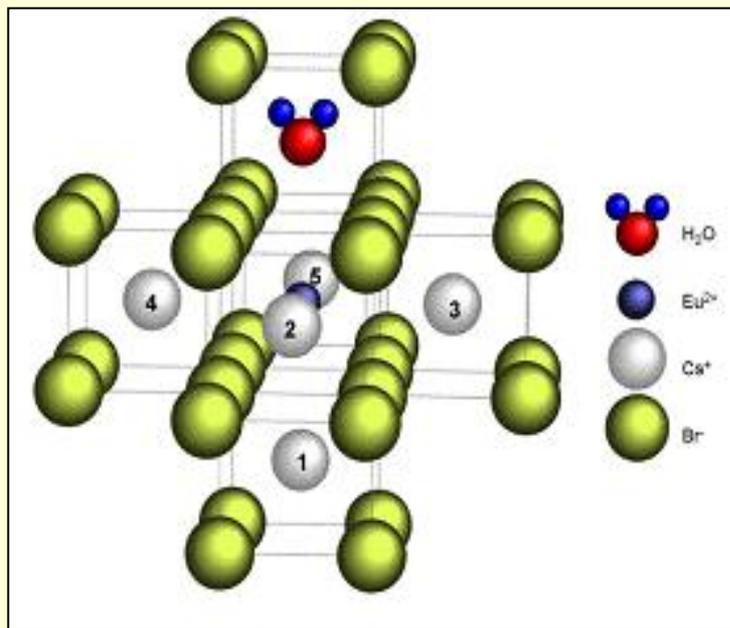
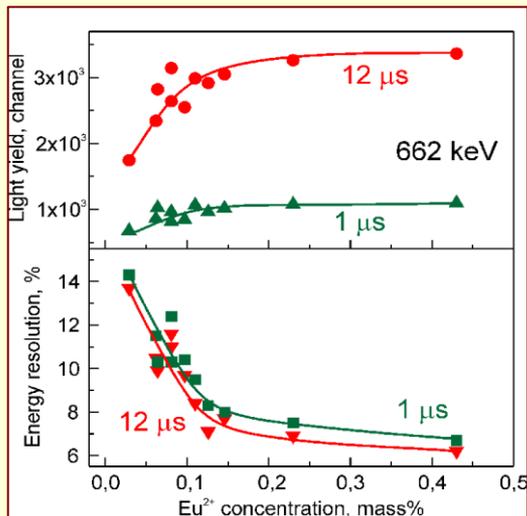
[Udovichenko et al., 2002]

# О структуре центров свечения в сцинтилляторе NaI:Eu



Есть два типа центров свечения (пики 445 и 474 нм)  
Сцинтилляционный процесс в кристаллах в NaI:Eu определяется люминесценцией 474 нм.

Модель основного центра свечения – комплекс  $\text{Eu}^{2+}$ , молекула  $\text{H}_2\text{O}^-$  ( $/\text{OH}^-$ ) и катионная вакансия.



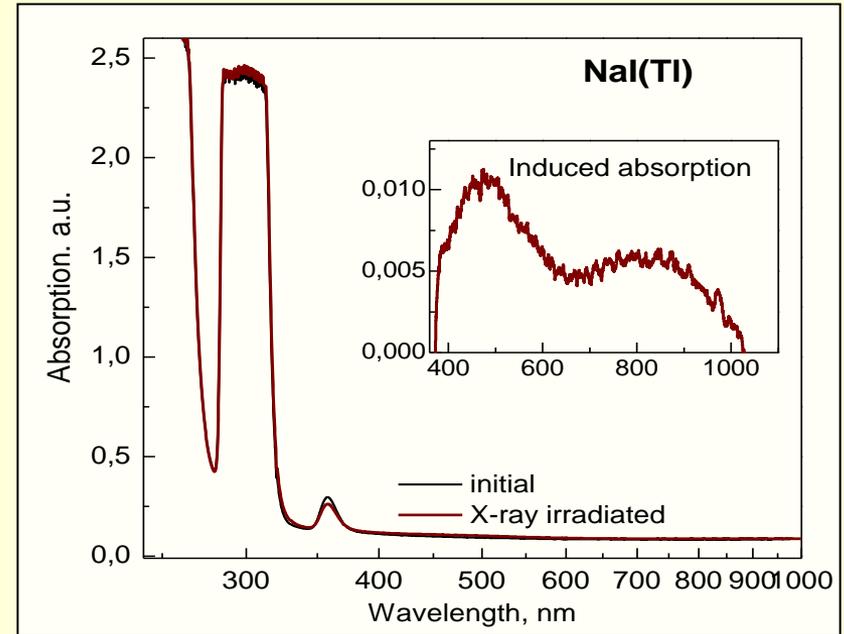
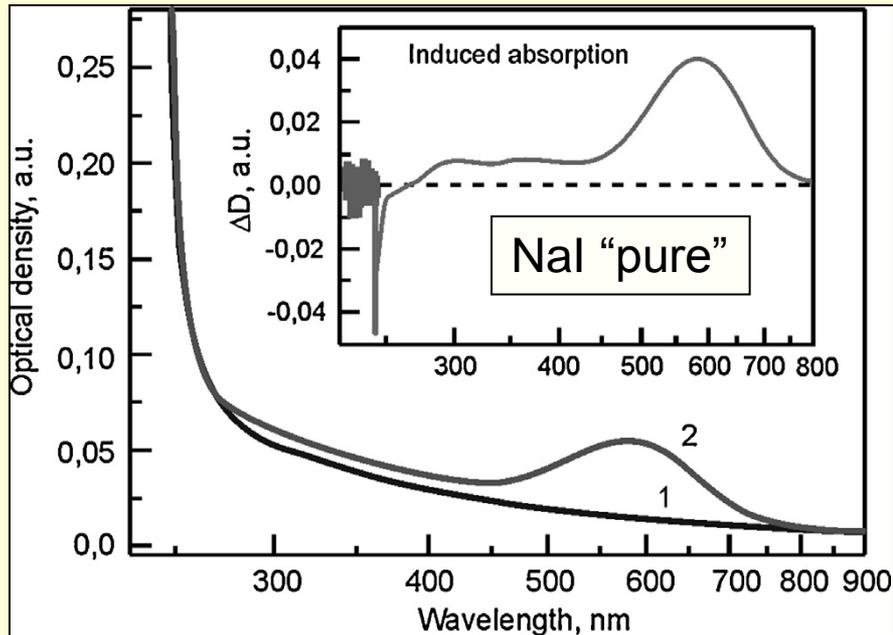
LY and R vs. Eu-concentration

Схема предложена для  $\text{CsBr:Eu}^{2+}$  на основании данных ЭПР и ЯМР [Leblans et al., 2012]. Аналогичная модель возможна и для  $\text{CsI:Eu}$ .

# Роль гидроксила, воды и кислорода в структуре центров свечения

- Структура центров люминесценции связана с гигроскопичностью базовой матрицы и активирующей добавки.
- Детальное изучение структуры свечения в регистрирующих рентгеновское излучение экранах CsBr:Eu показало, что в состав активаторных центров свечения входит вода, гидроксил и катионные вакансии. Аналогичный эффект выявлен в кристаллах CsI:Eu.
- Предположительно именно центрами такого типа определяется сцинтилляционная пригодность кристалла NaI:Eu.

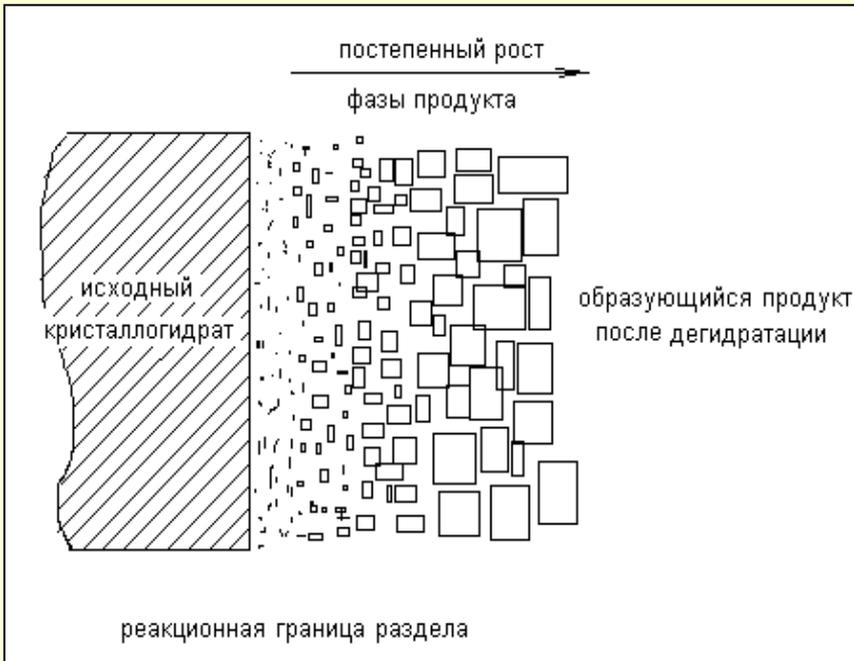
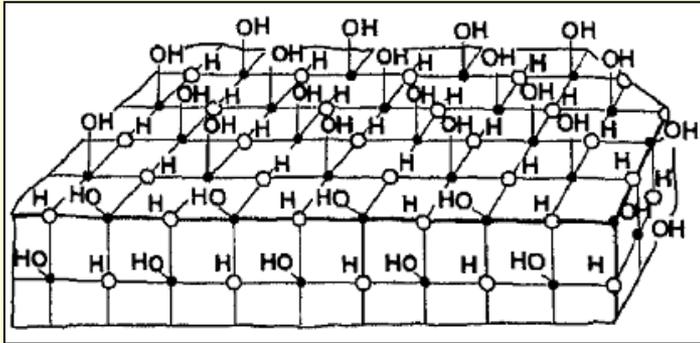
# Радиационное окрашивание NaI и NaI(Tl) в случае наличия гидроксила



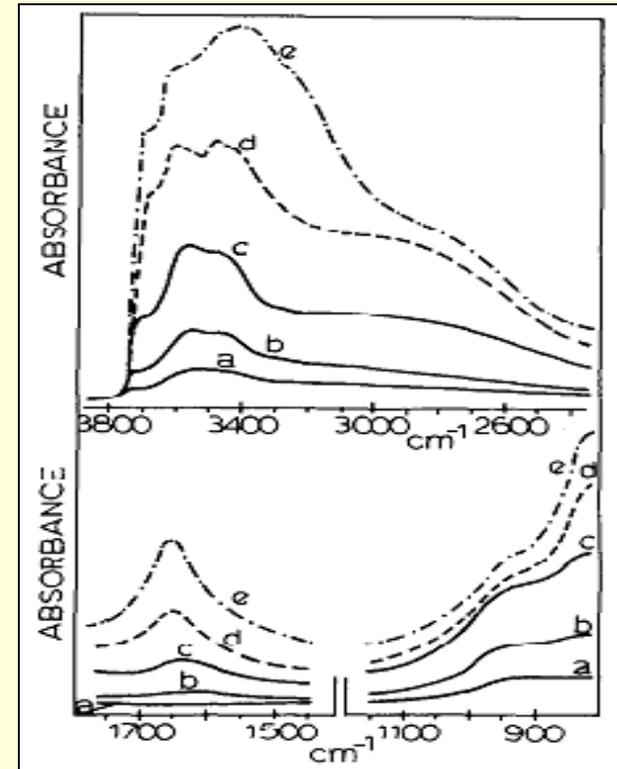
- Чистые кристаллы NaI не поддаются окрашиванию.
- Радиационная чувствительность является индикатором присутствия следов ионов  $\text{OH}^-$  (поглощение 240 нм).
- При УФ- и X- облучении происходят превращения  $\text{OH}^- \rightarrow \text{U}$  и  $\text{U} \rightarrow \text{F}$ .
- В результате образования F - центров (590 нм) кристалл приобретает зеленоватую окраску. Аналогичные процессы проявляются в NaI(Tl).

# Гидратация поверхности

## Модели гидратации



[А.Кудин, 2011]



ИК спектры гидратированного слоя

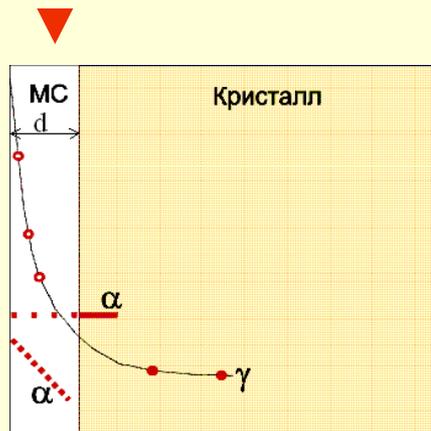
Peak  $\sim 3740 \text{ cm}^{-1}$  OH

bands  $3600\text{-}3300 \text{ cm}^{-1}$  - perturbed OH

Peak  $1650 \text{ cm}^{-1}$  - un-dissociated  $\text{H}_2\text{O}$  molecules.

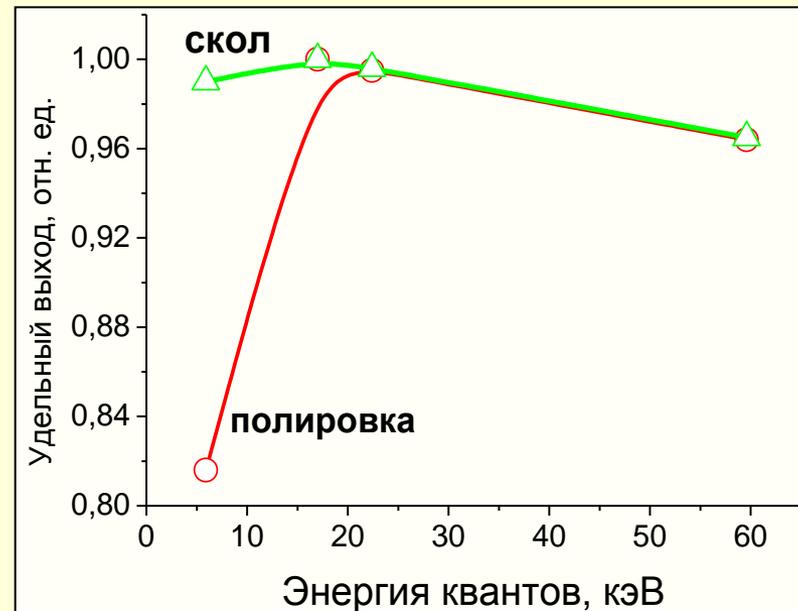
# Регистрация короткопробежных излучений гигроскопичными кристаллами NaI

«Мертвый» слой связан с диффузией вакансий к поверхности из нарушенного слоя и обратным проникновением воды и ионов  $\text{OH}^-$



[А.Кудин, 2012]

Мягкое рентгеновское излучение (5,9 кэВ) проникает в кристалл на глубину  $\sim 8$  мкм. Пробег альфа-частицы 5,15 МэВ  $\sim 32$  мкм.



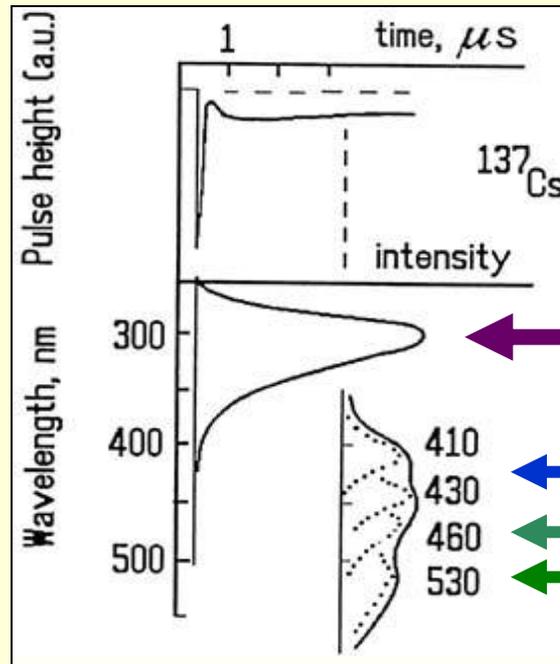
Зависимость выхода  $L/E$  от энергии квантов для NaI:TI

Влияние мертвого слоя особенно важно учитывать при изучении светового выхода, разрешения и энергетической пропорциональности гигроскопичных материалов.

# Чистый CsI. Причины появления нежелательной длительной люминесценции.



вид детекторов CsI для калориметра Belle, размер 50 x 50x 300 мм, вес 5-6 кг

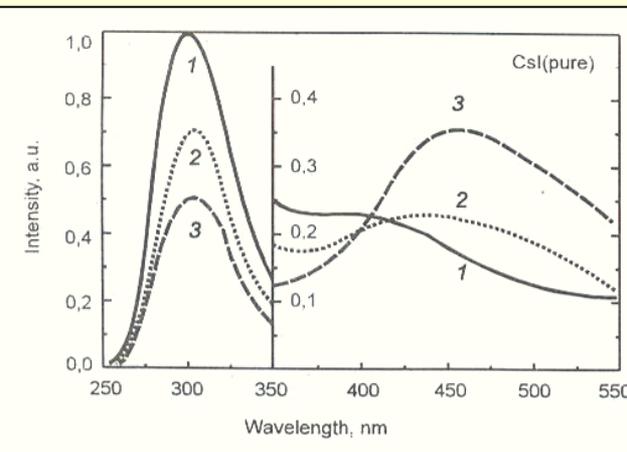


CsI. Scintillation kinetics and  $\gamma$ -luminescence RT

FAST - intrinsic UV emission

$\text{Na}^+$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{V}_a^+$

$\text{O}_2^{2-}$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{V}_a^+$



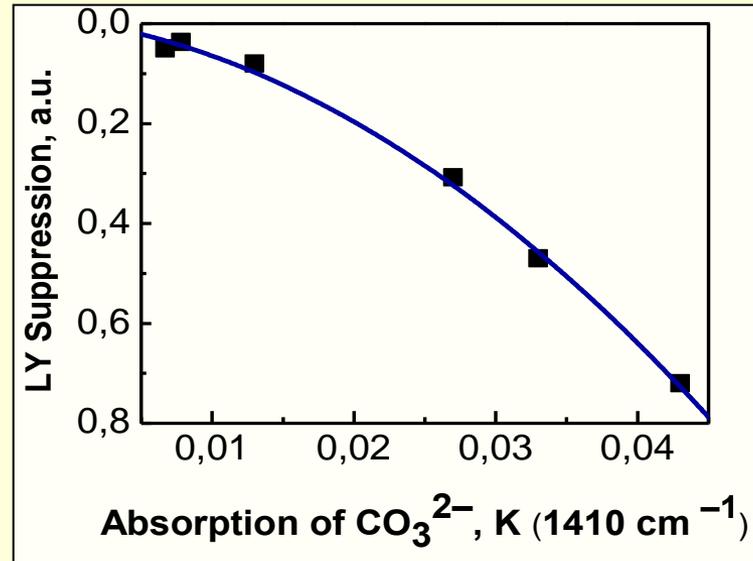
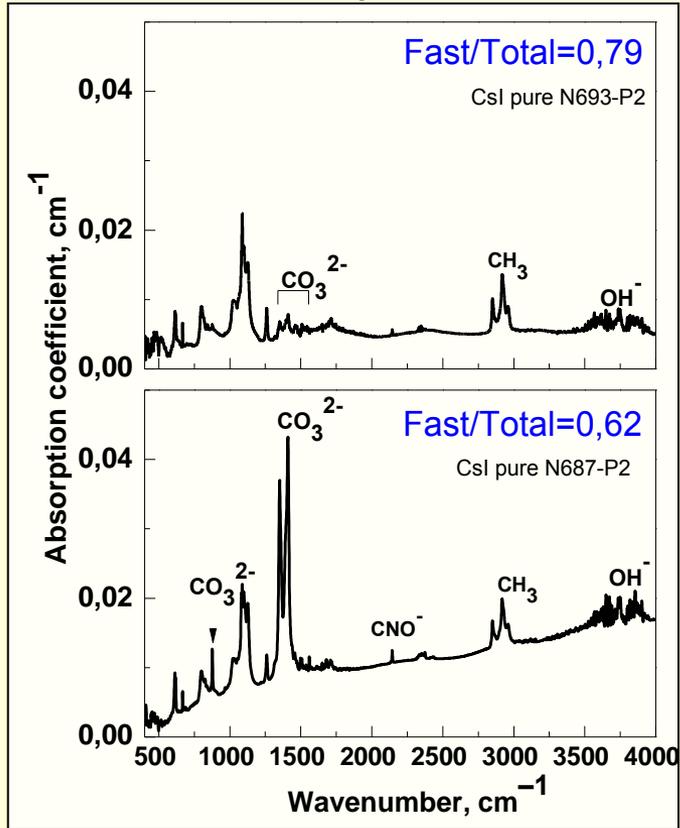
FAST - intrinsic emission (307 nm, 10 ns)

TOTAL - all, including slow (400 - 600 nm, 3  $\mu$ sec)

**FAST/ TOTAL ratio has to be close ~ 1**

# Радиационная стойкость кристаллов CsI

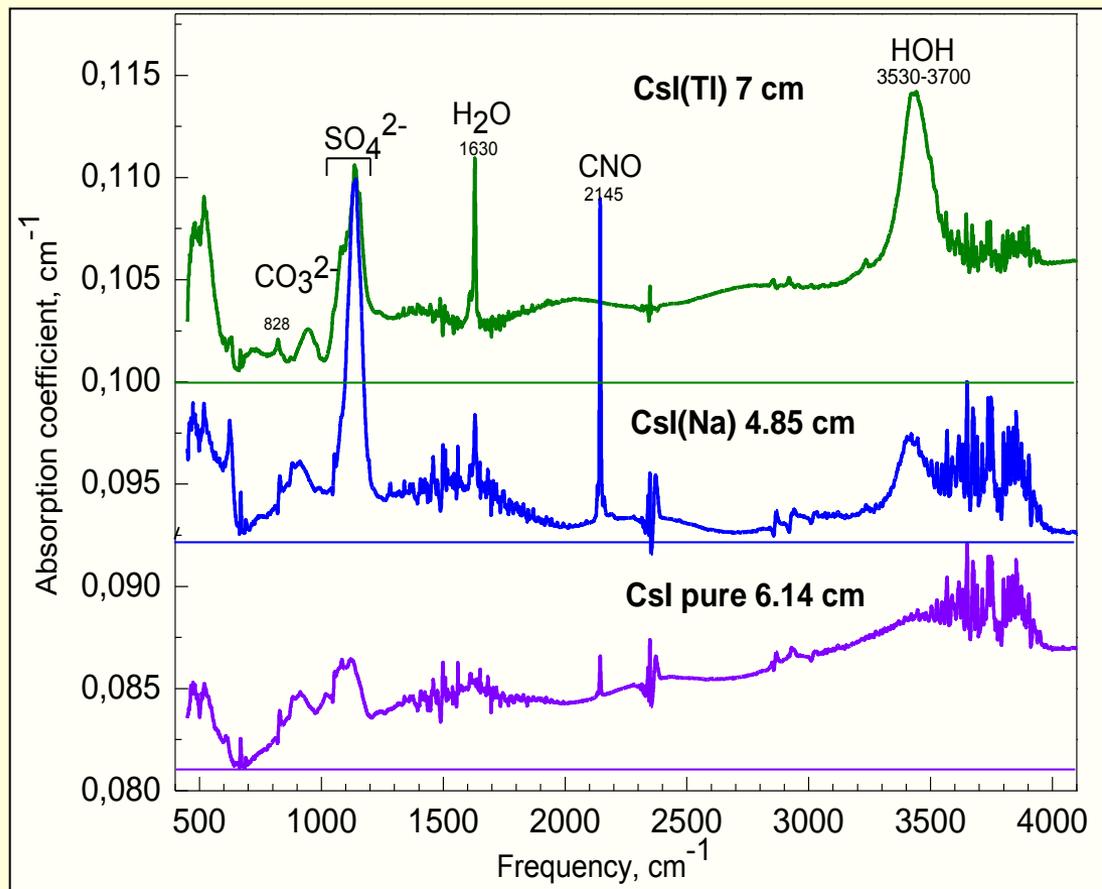
Радиационная нагрузка от электромагнитных ливней в калориметре Belle-2 составит 2-10 крад.



Степень деградации световых выходов кристаллов CsI в зависимости от концентрации карбонат-ионов при дозе  $\gamma$ -облучения  $10^4$  Рад.

Примеси  $\text{H}_2\text{O}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CH}_3^-$ ,  $\text{CNO}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  ухудшают F/T и радиационную стойкость CsI при суммарном содержании  $\geq 2 \cdot 10^{-2} \%$

# ИК спектры коммерческих кристаллов CsI, CsI:TI и CsI:Na



- В кристаллах присутствуют ионы **H<sub>2</sub>O<sup>-</sup>**, **OH<sup>-</sup>**, **SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>**, **CH<sub>3</sub><sup>-</sup>**, **CNO<sup>-</sup>**, **CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>**.
- Общее содержание варьируется в интервале  $4 \cdot 10^{-3}$  –  $2 \cdot 10^{-2}$  mol.%

# Новые сцинтилляторы на базе гигроскопичных материалов

<i>Crystal</i>	$\rho$ <i>g/cm<sup>3</sup></i>	<i>Lum</i> $\lambda$ , <i>nm</i>	<i>LY</i> <i>ph/Mev</i>	<i>R</i> , % <i>Cs<sup>137</sup></i>	<i>Decay, ns</i>	<i>Hygroscopicity</i>
<b>CaI<sub>2</sub> :Eu<sup>2+</sup></b>	<b>3.96</b>	<b>467</b>	<b>110.000</b>	<b>5,2</b>	<b>1000</b>	<b>strong</b>
<b>SrI<sub>2</sub> :Eu<sup>2+</sup></b>	<b>4.55</b>	<b>435</b>	<b>115.000</b>	<b>2.6</b>	<b>1500</b>	<b>strong</b>
<b>Ba<sub>2</sub>CsI<sub>5</sub> :Eu<sup>2+</sup></b>	<b>4.9</b>	<b>435</b>	<b>102.000</b>	<b>2.55</b>	<b>383; 1500</b>	<b>medium</b>
<b>SrCsI<sub>3</sub> :Eu<sup>2+</sup></b>	<b>4,25</b>	<b>458</b>	<b>73.000</b>	<b>3.9</b>	<b>2.200</b>	<b>medium</b>
<b>BaBrI :Eu<sup>2+</sup></b>	<b>5.2</b>	<b>413</b>	<b>97.000</b>	<b>3,4</b>	<b>500</b>	<b>low</b>
<b>LaBr<sub>3</sub>:Ce<sup>3+</sup></b>	<b>5.3</b>	<b>356, 387</b>	<b>75.000</b>	<b>2,6</b>	<b>16</b>	<b>strong</b>

*See, the values of LY and R are varied  $\pm 20\%$  in different samples*

# Гигроскопичность как источник загрязнений щелочноземельных кристаллов анионными примесями

MeI<sub>2</sub> crystal (CaI<sub>2</sub>, SrI<sub>2</sub>, BaI<sub>2</sub>)

## Hydrolysis

- 1) MeI<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O → MeI<sub>2</sub> x H<sub>2</sub>O
- 2) MeI<sub>2</sub> x nH<sub>2</sub>O → Me(OH)<sub>2</sub> + HI + H<sub>2</sub>O

## Oxidation

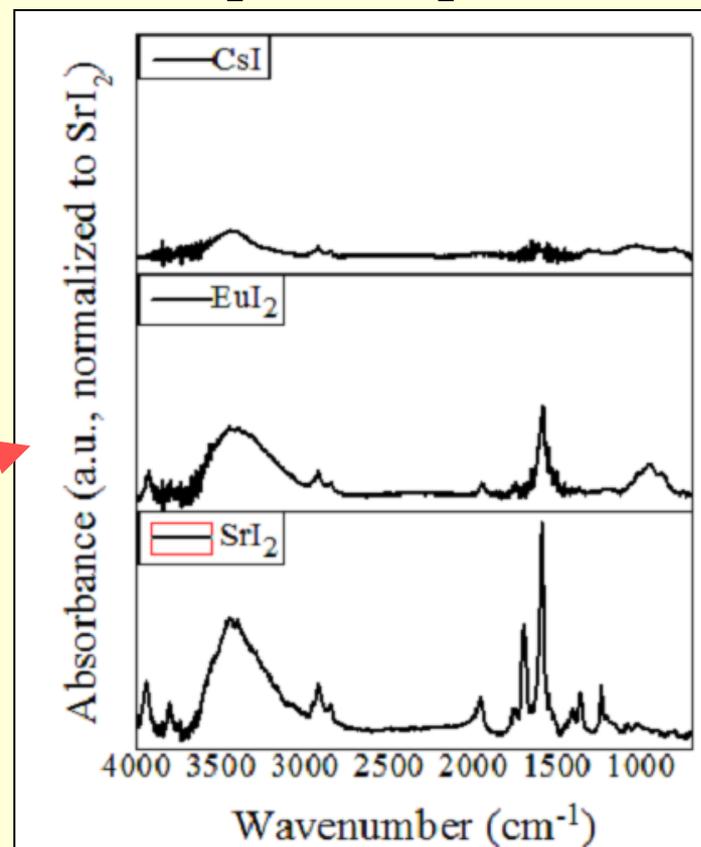
- 2MeI<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> → 2MeO + I<sub>2</sub>

## Carbonization

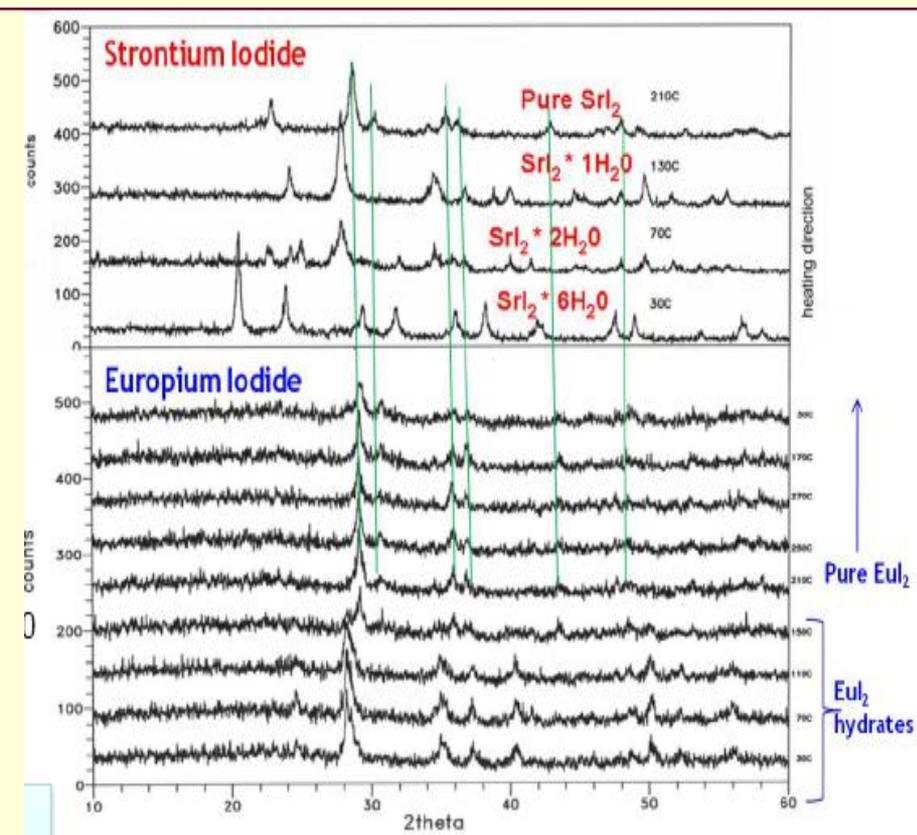
- MeO + CO<sub>2</sub> → MeCO<sub>3</sub>

~3550 cm<sup>-1</sup> (HOH stretching),  
2950-2840 cm<sup>-1</sup> (C-H bond);  
1630-1600 cm<sup>-1</sup> (H<sub>2</sub>O<sup>-</sup>)

IR spectra of the starting  
CsI, SrI<sub>2</sub>, and EuI<sub>2</sub> materials

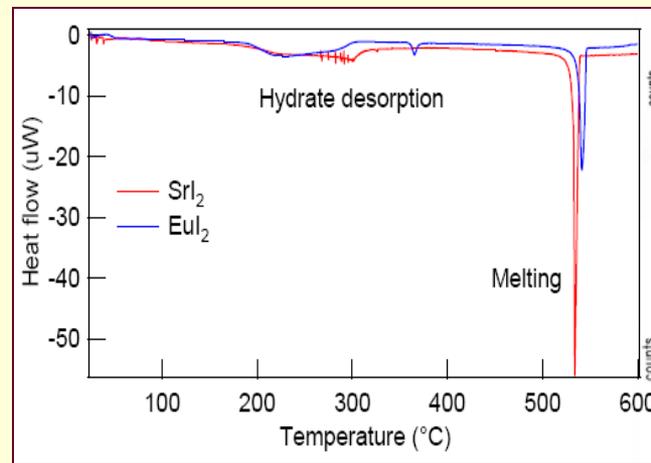


# Сцинтиллятор $\text{SrI}_2:\text{Eu}$ . Гигроскопичность



X-ray spectra for  $\text{SrI}_2$  and  $\text{EuI}_2$  revealing formation of hydrates and their removal with heating.

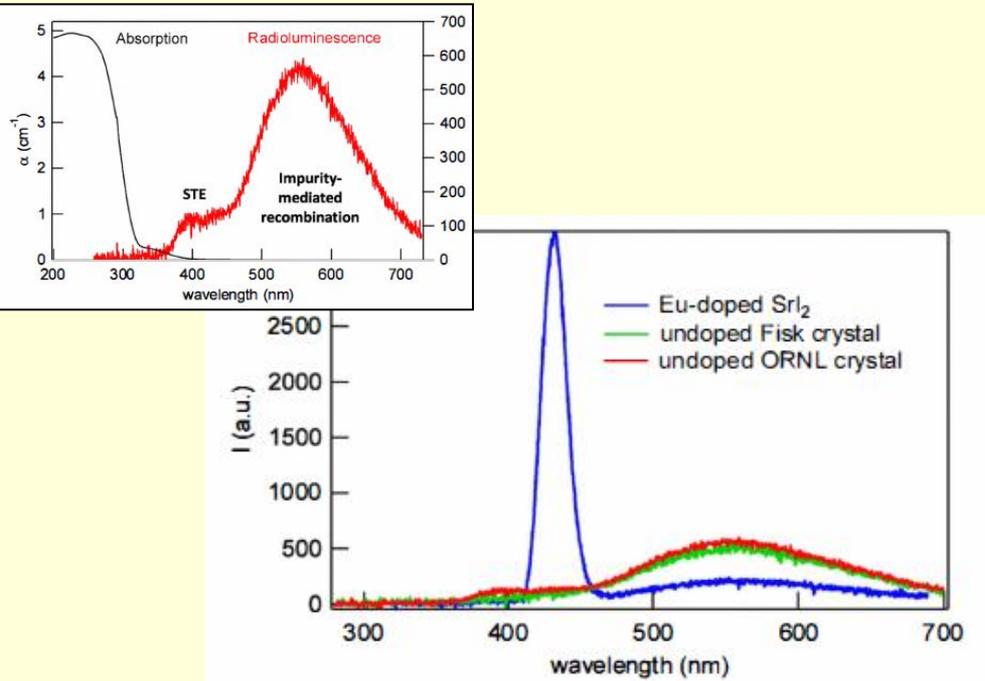
With heating in vacuum  $\text{SrI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SrI}_2$



- ✓ Высокая гигроскопичность  $\text{SrI}_2$  и  $\text{EuI}_2$
- ✓ Необходимость оптимизации процессов обработки сырья и метода роста
- ✓ Усовершенствованная технология обработки и упаковки детекторов

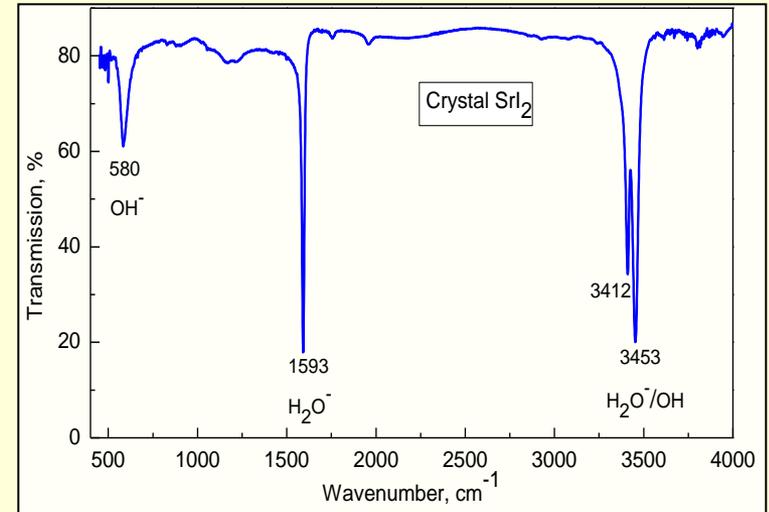
# Кристалл $\text{SrI}_2:\text{Eu}$

## Радиолюминесценция



[Sturm, Cherepy, 2011]

## ИК пропускание кристалла



В кристалле  $\text{SrI}_2:\text{Eu}$  доминируют примеси  $\text{H}_2\text{O}$  – (1593, 3412 и 3453  $\text{cm}^{-1}$ ) и  $\text{OH}^-$  (570  $\text{cm}^{-1}$ )

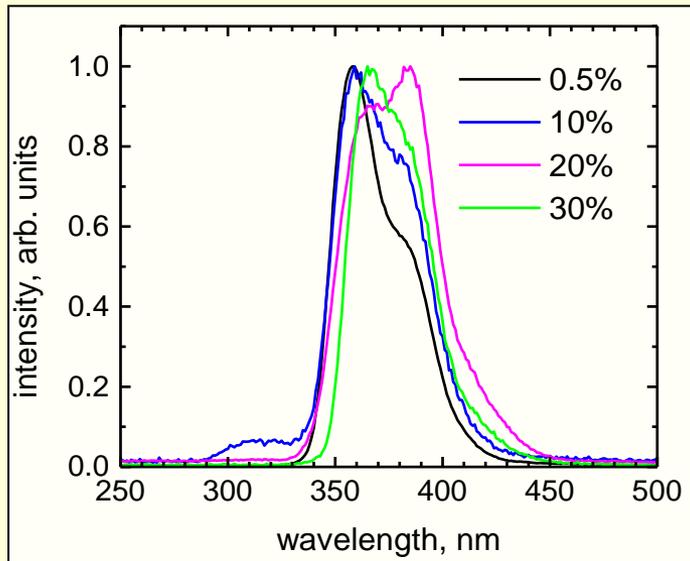
Специальная очистка от анионов позволила улучшить параметры сцинтиллятора  $\text{SrI}_2:\text{Eu}$  от исходных 50.000 ph/MeV; R=4% до 115.000 ph/MeV; R=2%.

(подробно см. доклад Е. Галенина)

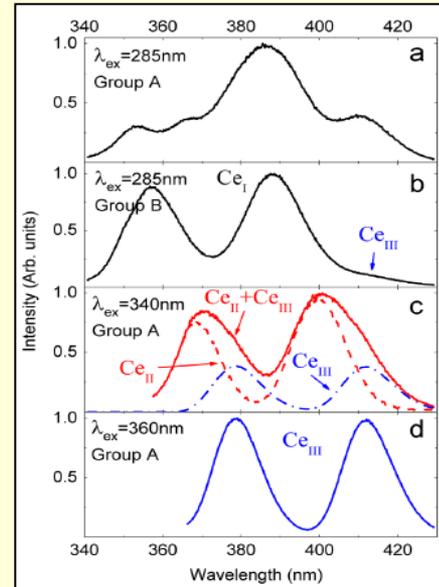
# Сцинтиллятор $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$

**Properties.** The scintillator was discovered in 2001.

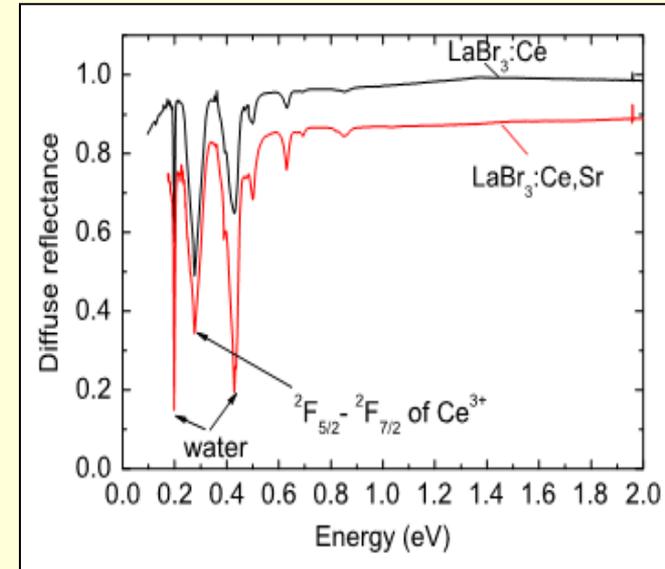
It has a density  $5.3 \text{ g/cm}^3$ , light yield of 75,000 ph/MeV, excellent energy resolution of 2.6 % at 662 keV, and a very fast decay time of 16 ns.



Radioluminescence



Photoluminescence



Diffuse reflectance spectra

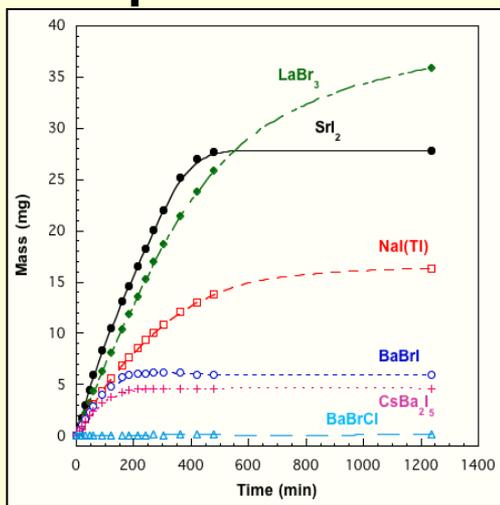
In  $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$  crystal were found :

- IR absorption bands of  $\text{H}_2\text{O}^-$  ( $1613, 3468 \text{ cm}^{-1}$ ) and  $\text{OH}^-$  ( $700, 570 / 3550, 3525 \text{ cm}^{-1}$ )
- Three different  $\text{Ce}^{3+}$  sites: unperturbed and two perturbed ones

[Alekhin, Dorenbos, 2014]

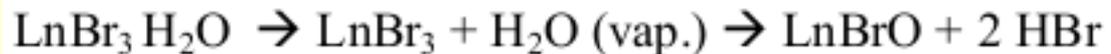
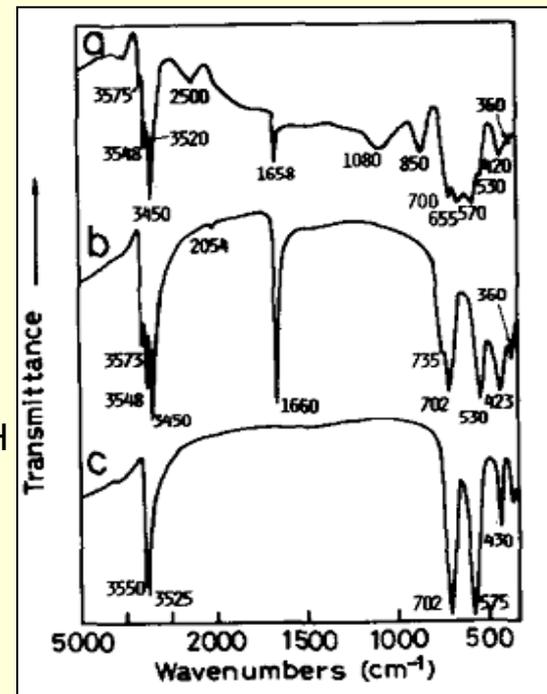
# Сцинтиллятор LaBr<sub>3</sub>:Ce

Гигроскопичность очень высокая



Infrared spectra of  
 (a) La(OH)<sub>2</sub>Br x 1.5 H<sub>2</sub>O,  
 (b) La(OH)<sub>2</sub>Br x H<sub>2</sub>O,  
 (c) La(OH)<sub>2</sub>Br.

1613 and 3468 cm<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O;  
 700, 570 / 3550, 3525 cm<sup>-1</sup> OH



## Сцинтилляционные параметры

<i>Crystal</i>	$\rho$ <i>g/cm<sup>3</sup></i>	<i>Lum</i> $\lambda$ , <i>nm</i>	<i>LY</i> <i>ph/MeV</i>	<i>R</i> , % <i>Cs<sup>137</sup></i>	<i>Decay</i> , <i>ns</i>	<i>Hygroscopicity</i>	<i>Price</i>
LaBr <sub>3</sub> :Ce <sup>3+</sup>	5.3	356, 387	75.000	2,6	16	<b>Extremely strong</b>	<b>Extremely high</b>
NaI :Tl <sup>+</sup>	3.67	415	45.000	5.6	230	<i>strong</i>	<i>low</i>

Размеры LaBr<sub>3</sub>:Ce коммерческого детектора до 80 x 80 мм

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

- Анализ показывает, что в общем случае даже следы молекулярных анионов ведут к снижению эффективности сцинтилляторов, поскольку они образуют вредные центры свечения и захвата, вклад которых отличается от образца к образцу. Кислородные радикалы ухудшают характеристики как чистых сцинтилляторов NaI и CsI, так и активированных кристаллов NaI:Tl, CsI :Tl и CsI:Na.
- Структура центров свечения в Eu - содержащих щелочных галогенидов связана с гигроскопичностью не только матрицы, но и активирующей добавки. При этом в некоторых соединениях (NaI:Eu, CsI:Eu, CsBr:Eu) в состав «полезных» центров входят как ионы  $\text{Eu}^{2+}$ , так и  $\text{H}_2\text{O}^-/\text{OH}^-$  радикалы.
- Эффективность новых сцинтилляторов  $\text{SrI}_2:\text{Eu}$ ,  $\text{Ba}_2\text{CsI}_5:\text{Eu}$ ,  $\text{SrCsI}_3:\text{Eu}$ ,  $\text{BaBrI}:\text{Eu}$  и  $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$  также зависит от качества кристаллов. Значительно усложняет задачу гигроскопичность (как и в щелочных иодидах).
- Совершенствование ЩЗ детекторов возможно путем дегидратации сырья, многократной перекристаллизации, выращивания в реактивной атмосфере, введения в расплав скавангеров.

- **Благодарю за внимание !**



# Тенденции поиска и разработки спектроскопических сцинтилляторов (заключение)

## Общие комментарии

Сцинтилляционный рынок – движущая сила поиска новых детекторов. Направления разработок:

- поиск новых материалов с параметрами, близкими к теоретическим
- модификация и усовершенствование коммерческих

## Достижения сцинтилляторов

Новые Eu-содержащие иодиды с исключительно высокими спектрометрическими параметрами. Недостатки – гигроскопичность, трудности выращивания, реабсорбция.

## Перспективы

Высокая эффективность выхода чистых кристаллов NaI и CsI при низких температурах указывает на перспективность их как базовых матриц

- **Введение.** «Старые» и новые легированные европием высокоэффективные сцинтилляторы.
- **1 слайд Эффективность сцинтиллятора.** Для целей радиационного контроля и медицины в наше время требуются крупноразмерные детекторы, но с эффективностью более высокой, чем традиционные кристаллы на основе NaI и CsI.
- Высокая сцинтилляционная эффективность щёлочноземельных иодидов была выявлена в 60-х годах прошлого века. Возможность применения соединений с затянутым временем высвечивания ( $\geq 1\mu\text{sec}$ ) стимулировала новый виток поиска и привлекла внимание к легированным европием щелочноземельным галогенидам.
- **слайд Таблица 1.** За последние годы разработан целый ряд новых щелочноземельных иодидов, обладающих предельно достижимой сцинтилляционной эффективностью. Это кристаллы  $\text{SrI}_2$ ,  $\text{CaI}_2$ ,  $\text{CsBa}_2\text{I}_5$ , и  $\text{BaBrI}$ , легированные Европием. Как видно из приведенных в Таблице 1 данных, результативность поиска в этом плане очевидна.
- **слайд Достоинства и недостатки.** К недостаткам щелочноземельных иодидов относится их *гигроскопичность*, что осложняет технологию выращивания, обработки и упаковки больших и совершенных кристаллов.
- **2 слайд Степень гигроскопичности.**
- **слайд ВОПРОСЫ** Молекулярные анионы в кристаллах: причины и выявление
- Источники появления, Контроль: химический анализ, абсорбционная и люминесцентная
- спектроскопия
- «Чистые» кристаллы NaI и CsI.
- Активированные кристаллы NaI и CsI
- Анионные примеси в NaI:Eu и CsI:Eu
- Вклад гигроскопичности в свечение  $\text{SrI}_2:\text{Eu}$ ,  $\text{CsBa}_2\text{I}_5:\text{Eu}$  и др.
- **Выводы**

# ТЕЗИСЫ.

## Введение

### Прежде всего я хотела бы обратить внимание на несколько общих вопросов

\* Известный сцинтиллятор **Nal:Ti**. **Размерная неизоморфность** катионов очень высока (>29%). Это нарушение закона Гольдшмита об ограничении возможности образования твердого раствора при различии в выше 15%. Каким образом огромный ион Ti встраивается в узел в решетке Nal? И какова структура активаторного центра?

\* Далее, почему для создания сцинтилляторов наиболее эффективными оказываются матрицы, обладающие **высокой гигроскопичностью**? Примеры: Nal, Srl<sub>2</sub>, Cal<sub>2</sub>, Ba<sub>2</sub>Csl<sub>5</sub>, SrCsl<sub>3</sub>, LaBr<sub>3</sub> и др.

Какова структура центров и роль гидроксила и кислорода в люминесценции таких кристаллов?

\* И вот ещё вопрос. Почему введение в ничтожных концентраций гидроксила и кислорода резко изменяет свойства иодидов. Возникают новые центры свечения и захвата, появляется послесвечение и окрашивания. Каков механизм таких преобразований?

Все эти и многие другие подобные вопросы остаются пока без ответа. Однако понятно, что в большинстве случаев наблюдаемые эффекты определяются сочетанием собственных и примесных дефектов кристаллической решетки.

**1. Основные виды микро и макро дефектов** в галоидных соединениях.

**1А.** Прежде всего это **собственные точечные дефекты** типа Шоттки и Френкеля (вакансии, дивакации, междоузлия, антисайты). Разнообразие дефектов определяется структурой матрицы. Чем сложнее структура кристалла, тем шире спектр имеющихся в нем дефектов. **РИС.**

**1В.** Для реальных кристаллов особую роль играет **степень чистоты кристалла и тип вводимого активатора**. В этом случае проявляются дополнительные вакансии и междоузлия, а также примесные ионы (напр. кислород), компенсирующие напряжения решетки и избыточный заряд добавки. **РИС.** What is the role of point defects in detection efficiency? Internal point defect always are the reason for decrease of useful luminescence. **РИС. Csl deformation.**

More complex lattice gives more diversity of defects and make change in emission efficiency. Defects are usually the cause of the addition traps that lead to the energy storage, coloration, afterglow and suppression of activator emission.

**1С.** Одним из видов структурных дефектов являются **дислокации и границы зерен**. Облегчается диффузия примесей (и в частности гидроксила и кислорода) по границам блоков. Способы управления дислокационной структурой? Количество дислокаций увеличивается при росте содержания ОН (Цаль)? Влияние на механические и оптические свойства? **РИС.**

**2. Примесные и активаторные дефекты.**

**2А.** Основные примеси в чистых кристаллах обусловлены наличием кислород- и водород- содержащих анионов, что обусловлено взаимодействием соли с атмосферой при выращивании и при последующей обработке. **РИС.**

**2Б.** В легированных кристаллах в зависимости от типа легирующей добавки, кроме одиночных ионов активатора, могут возникать диполи, ди- и тримеры, а также их скопления в виде наноструктурных образований, фаз Сузуки и других преципитатов. Еще одним видом являются центры, состоящие из иона активатора и соседствующего с ним кислородного соединения. **РИС.**