

ՀՀ ԿՐԹՈՒԹՅԱՆ, ԳԻՏՈՒԹՅԱՆ, ՄՇԱԿՈՒՅԹԻ ԵՎ ՍՊՈՐՏԻ ՆԱԽԱՐԱՐՈՒԹՅՈՒՆ
ԵՐԵՎԱՆԻ ՊԵՏԱԿԱՆ ՀՎԱՄԱՍԱՐԳԱՆ

ԽՄԱՌԱՏՅԱՆ ԳՈՌ ՑՈՒԱԿԻ

ՈՉ ԻԶՈՎԱԼՆՆՑ ԽԱՈՆՈՒՐՆԵՐԻ ՖՈՒՆԿՑԻՈՆԱԼ ՂԵՐԸ ՆՈՆԼԱԶԱՐԻ
ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔՈՎ ՍՑԻՆՏԻՅԱՏՈՐՆԵՐՈՒՄ

Ա.04.05 – «Օպտիկա» մասնագիտությամբ
ֆիզիկամաթեմատիկական գիտությունների բեկնաժուլի գիտական առարկանի
հայցման առնչությամբ

ՄԵՂՍՄԳԻՐ

ԵՐԵՎԱՆ – 2026

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ, НАУКИ, КУЛЬТУРЫ И СПОРТА РА

ЕРЕВАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ХАРАТЯН ГОР ЦОЛАКОВИЧ

ФУНКЦИОНАЛЬНАЯ РОЛЬ НЕИЗОВАЛЕНТНЫХ ПРИМЕСЕЙ В
СЦИНТИЛЛЯТОРАХ СО СТРУКТУРОЙ ГРАНАТА

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по
специальности А.04.05 – «Оптика»

ЕРЕВАН – 2026

уменьшения концентрации кислородных вакансий [15], снижая концентрацию ловушек электронов. Исследования в этой области актуальны и активно ведутся во многих центрах по выращиванию скнтилляционных кристаллов [16,17]. В диссертационной работе в качестве объектов исследований выбраны несколько типов гранатов: GSAG, YAG, TmAG, TmAG:Ce с активаторными ионами Ce^{3+} или Pr^{3+} и неизоэлектронными примесями Ca^{2+} , Mg^{2+} , Li^+ . Для выращивания кристаллов использован вертикальный метод Бриджмена с нагревательными элементами и контейнерами, изготовленными из молибдена.

Основные цели диссертации

Основные цели диссертации заключались в экспериментальном исследовании механизмов вхождения и компенсации заряда при введении неизоэлектронных примесей в кристаллы гранатов, отличающихся по катионному составу и объему элементарной ячейки, некоторые из которых в последние годы активно исследуются для создания эффективных и быстрых скнтилляторов. Исследования включали (1) определение реального состава, структурных, оптических и скнтилляционных свойств кристаллов для оценки их перспективности, а также получение информации о дефектной структуре кристаллов в зависимости от примесного состава, (2) определение функциональной роли неизоэлектронных примесей в зависимости от их концентрации. В основе работы лежит изучение солегируемых ионами Ca^{2+} , Mg^{2+} , Li^+ кристаллов гранатов GSAG:Ce, GSAG:Pr, YAG:Pr и TmAG:Ce.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Оптимизация условий выращивания и получение оптически совершенных кристаллов GSAG:Ce с дополнительными примесями Ca^{2+} , Mg^{2+} , Li^+ ; оптимизация примесного состава кристаллов на основе измерений структурных, оптических и скнтилляционных характеристик.
2. Исследование возможностей повышения радиационной стойкости кристаллов YAG:Pr и GSAG:Pr к γ -облучению путем введения неизоэлектронных примесей.
3. Исследование механизмов вхождения неизоэлектронных примесей в решетку TmAG в зависимости от их концентрации по данным структурных и оптических измерений.

Научная новизна полученных результатов

1. Впервые выращены кристаллы GSAG:Ce с различной концентрацией ионов Ce^{3+} , солегируемые неизоэлектронными ионами Ca^{2+} , Mg^{2+} и Li^+ , установлены закономерности изменения оптических и скнтилляционных характеристик в зависимости от состава кристаллов.
2. Впервые выращены кристаллы YAG:Pr и GSAG:Pr, солегируемые ионами Ca^{2+} и Li^+ в широком интервале концентраций. Исследованы процессы переноса заряда

между различными дефектными центрами и образования центров окраски в области полосы излучения, протекающие при γ -облучении кристаллов.

3. Впервые получены моно- и поликристаллические образцы TmAG и TmAG:Ce, солегируемые ионами Ca^{2+} и Li^+ . Измерены структурные и радиационно-оптические свойства кристаллов, на основе которых установлен механизм внедрения ионов Li^+ .
4. Установлена функциональная роль неизоэлектронных примесей в исследованных гранатах, которая определяется механизмом их вхождения и компенсации заряда.

Защищаемые положения

1. Критическим фактором для воспроизводимого получения кристаллов GSAG:Ce высокого оптического качества для надежной диагностики их скнтилляционных характеристик, является начальный состав расплава. Стехиометрический состав снижает склонность кристалла к растрескиванию, при этом обеспечивая постоянство концентрации гадолиния и допустимое изменение концентраций скандия и алюминия вдоль кристалла.
2. Солегирирование кристаллов GSAG:Ce ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} стабилизирует состояние Ce^{4+} и в сочетании с высокой концентрацией ионов Ce^{3+} ведет к существенному ускорению времени затухания скнтилляции и рекордному уменьшению послесвечения. По совокупности параметров скнтилляции оптимальный состав кристалла, среди серии из 19 изученных кристаллов, соответствует составу GSAG:Ce (1.3 ат.%), Mg (200 ppm): $\tau_1 - \tau_2 = 27 - 91$ нс, $\tau_r = 16$ нс, $\tau @ 1/e = 91.4$ нс, световыход 9320 фот/МэВ, послесвечение 0.05 %.
3. Солегирирование кристаллов YAG:Pr ионами Li^+ в оптимальной концентрации (40 ppm) обеспечивает трехкратное улучшение радиационной стойкости, а в кристалле GSAG:Pr близкий к нулю наведенный коэффициент поглощения. Несмотря на различный катионный состав двух матриц, ионы Li^+ в обоих кристаллах локализуются в междоузлиях и положительный эффект достигается за счет уменьшения концентрации кислородных вакансий.
4. Ионы Li^+ в гранате TmAG замещают узлы Al^{3+} кристаллической решетки с компенсацией заряда за счет увеличения концентрации кислородных вакансий.

Практическая ценность

Кристаллы граната GSAG:Ce с дополнительными примесями, благодаря достигнутому в работе быстродействию, имеют потенциал для практического использования в физике высоких энергий. Дополнительными преимуществами являются высокая радиационная стойкость и возможность выращивания кристаллов с использованием молибденовой технологии. Улучшение радиационной стойкости Pr-

содержащих кристаллов расширяет возможности их применения в новых областях, в том числе в физике высоких энергий. Полученные данные по локализации неизоэлектронных примесей в различных гранатах и контроле дефектности могут быть использованы при разработке других типов быстродействующих сцинтилляторов.

Апробация работы

Основные результаты, полученные в рамках данной диссертационной работы, обсуждались на научных семинарах Института физических исследований НАС РА, а также были представлены на международных научных конференциях 17th International Conference on Scintillating Materials and Their Applications (SCINT 2024), 8-12 July 2024, Milan, Italy и "Laser Physics 2025", 16-19 September 2025, Ashisarak, Armenia.

Структура диссертации

Содержание диссертации изложено на 100 страницах, работа включает 25 рисунков, 7 таблиц и 109 библиографических ссылок.

Во введении обосновываются актуальность темы и выбор объектов исследования диссертационной работы, сформулированы цели и задачи, научная новизна и практическая ценность полученных результатов и защищаемые положения.

Первая глава посвящена краткой истории развития сцинтилляторов, характеристикам современных материалов, основным областям их практического применения, механизмам сцинтилляции, актуальным проблемам, достижениям и тенденциям в развитии работ по созданию материалов с улучшенными характеристиками. Основное внимание уделено кристаллам со структурой граната, активированным ионами Ce^{3+} и Pr^{3+} , а также солегирированным неизоэлектронными примесями Ca^{2+} , Mg^{2+} и Li^+ . В главе рассмотрены физические механизмы сцинтилляции при различном валентном состоянии церия, имеющиеся данные по механизмам вхождения и компенсации заряда при неизоэлектронном солегирировании. Отдельный раздел посвящён вопросам радиационной стойкости кристаллов, важной для применения в высоких радиационных полях. В заключительной части главы подробно обоснован выбор объектов исследования, сформулированы основные цели и задачи диссертационной работы. Для выращивания кристаллов использован модифицированный метод Бриджмена, разработанный Х. С. Багдасаровым для выращивания тугоплавких оксидных монокристаллов с температурой плавления вблизи 2000 °С.

Вторая глава посвящена исследованиям кристаллов GSAG:Ce. Как сцинтиллятор, GSAG:Ce(0.3 ат.%) известен с 1994 года [18], который был выращен методом

Чохральского и показал световыход 30 % по отношению к NaI(Tl), ($\tau_r = 60$ нс, $\tau_1 = 120$ нс). Кристаллы, полученные недавно методом микровытягивания, также с низкой концентрацией активатора, показали световыход 10 160 фот/MeV, $\tau_1 - \tau_2 = 70-239$ нс [19]. В следующей работе этих авторов [20] показано, что термический отжиг повышает световыход на 50 %, но в ущерб временным параметрам. В настоящей работе методом Бриджмена выращены кристаллы GSAG:Ce, активированные ионами Ce^{3+} до высоких (1.3 ат. %) концентраций и солегирированные ионами Ca^{2+} (50 ppm), Mg^{2+} (200 ppm) и Li (35-200 ppm). Всего получено 17 кристаллов различного состава. Проанализировано влияние примесей на их оптические и сцинтилляционные характеристики, включая спектры поглощения и радиолуминесценции, световой выход, времена нарастания и спада, характеристическое время затухания ($1/\epsilon$) и уровень послесвечения.

В разделе 2.1 приведены условия выращивания кристаллов GSAG с различным примесным составом (восстановительная среда аргон/водород, молибденовые контейнеры, ориентация по $<100>$, скорость кристаллизации 1-1.5 мм/ч), а также использованные методы для их структурной и спектральной характеристики.

В разделе 2.2 приведены результаты исследования реального состава кристаллов. Данные EDX-анализа показали, что при росте из стехиометрического расплава концентрация Gd постоянна вдоль кристалла, а соотношение Sc/Al меняется незначительно. С учетом меньшей тенденции к растрескиванию, для выращивания всех кристаллов выбран стехиометрический состав. Примеры образцов кристаллов и пластин для оптических измерений показаны на Рис. 1.

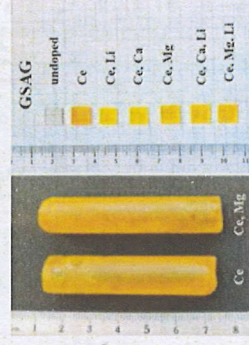


Рисунок 1. Фотография кристаллов GSAG и пластин с различным примесным составом.

В разделе 2.3 приведены результаты исследования влияния легирующих примесей на спектры поглощения. На Рис. 2 представлены спектры поглощения серии кристаллов GSAG. В спектрах поглощения GSAG:Ce (Рис. 2а) отчетливо проявляются линии $4f-4f$ -переходов ионов Gd^{3+} (~250, ~275 и ~310 нм, соответствующие переходам $8S_{7/2} \rightarrow 6D_j$, $8S_{7/2} \rightarrow 6F_j$), а также полосы $4f-5d$ -переходов Ce^{3+} (широкий максимум ~235 нм и полосы при 341 и 449 нм, соответствующие переходам $4f-5d_{3,4,5}$, $4f-5d_1$ и $4f-5d_2$ ионов Ce^{3+}). С увеличением концентрации Ce^{3+} наблюдается рост интенсивности полос поглощения ионов Ce^{3+} , обусловленный увеличением числа активных центров. На Рис. 2б и 2в представлены спектры кристаллов GSAG:Ce с ионами Ca^{2+} , Mg^{2+} и Li^+ . В согласии с

данными по другим гранатам, при солегировании двухвалентными ионами наблюдается увеличение поглощения в спектральной области ниже 330 нм, связанное со стабилизацией центров Ce^{4+} (для компенсации заряда) и появлением полосы переноса заряда от кислорода к Ce^{4+} . При солегировании ионами Li^+ спектры практически не меняются, что указывает на отсутствие взаимодействия между ионами Li^+ и Ce^{3+} и преимущественную междоузельную локализацию ионов Li^+ . В разделе 2.4 приведены спектры радиoluminesценции, которые показали наличие в кристалле GSAG остаточных примесей Tb, Eu, Fe, Cr).

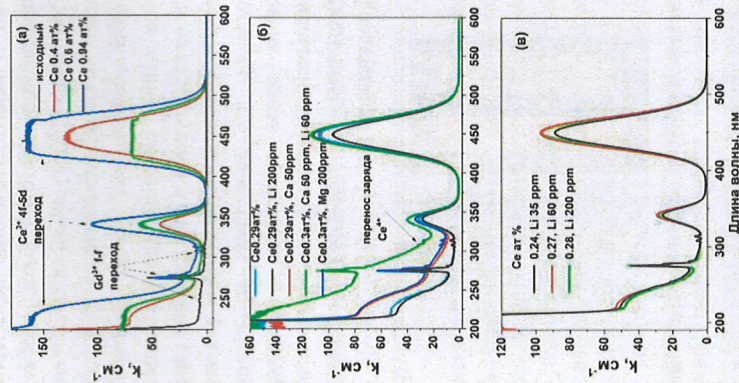


Рисунок 2. Спектры поглощения кристаллов: (а) GSAG:Ce с различными измеренными концентрациями Ce; (б) GSAG:Ce с близкими концентрациями Ce^{3+} и солегированными ионами Ca^{2+} , Mg^{2+} и Li^+ ; (в) GSAG:Ce с различной концентрацией Li^+ .

В разделе 2.5 приведены результаты измерений сцинтилляционных характеристик кристаллов GSAG:Ce с различными солегированными примесями. Обобщенные результаты измерений сцинтилляционных параметров кристаллов различных составов представлены на Рис. 3. Измерения проведены в Лионском университете (Prof. C. Dujardin) и в Институте

физики Чешской Академии Наук (Dr. M. Nikl, Dr. J. Rejchla). Анализ данных на Рис. 3а–е показывает, что временные характеристики улучшаются с повышением концентрации ионов Ce^{3+} и в сочетании с двухвалентными примесями. При этом световыход (Рис. 3д) практически не зависит от концентрации Ce, что указывает на отсутствие тушения и на эффективный перенос энергии к центрам Ce^{3+} . Введение солегированных примесей дополнительно снижает уровень последействия до рекордных значений (Рис. 3е). Оптимальное сочетание быстрого действия, световыхода и минимального последействия достигается в кристалле с максимальной концентрацией ионов Ce^{3+} (1.3 ат.%) и при солегировании ионами Mg^{2+} .

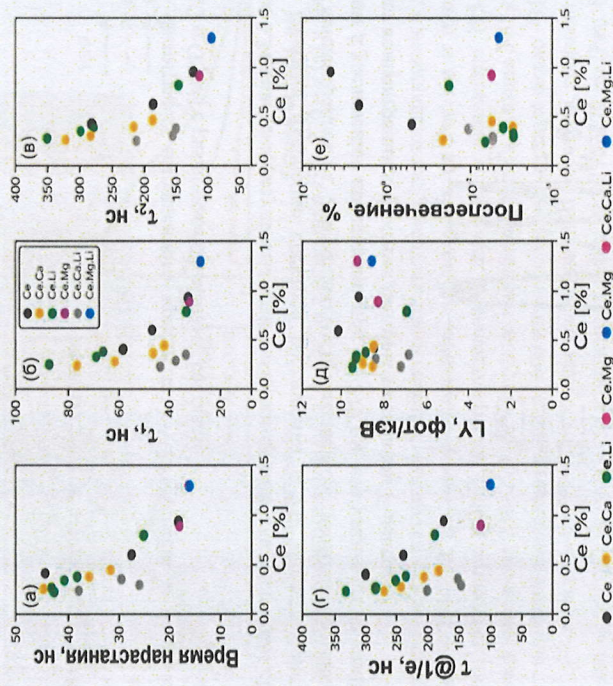


Рисунок 3. Временные параметры и световыход кристаллов GSAG различного состава в функции концентрации ионов Ce^{3+} .

В разделе 2.6 обобщены результаты второй главы.

Третья глава посвящена исследованию радиационной стойкости кристаллов YAG и GSAG, активированных ионами Pr^{3+} .

В разделе 3.1 обоснована актуальность изучения Pr-содержащих гранатов, рассмотрены основные причины их низкой радиационной стойкости, одной из которых является наличие кислородных вакансий, которые под воздействием ионизирующего излучения трансформируются в F-центры окраски и снижают пропускание в области

излучения ионов Pr^{3+} . Для повышения радиационной стойкости выбран метод солегирования неэквивалентными примесями.

В разделе 3.2 приведены условия выращивания методом Бриджмена кристаллов YAG:Pr и GSAG:Pr (Pr:0.11–0.41 ат.%), а также кристаллов, солегированных ионами Li^+ (40–200 ppm) и, для сравнения, ионами Ca^{2+} (50–100 ppm). Образцы кристаллов показаны на Рис. 4.

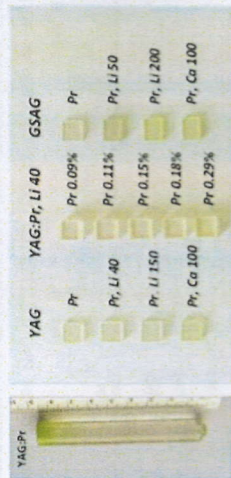


Рисунок 4. Фотографии выращенного кристалла YAG:Pr (слева) и изготовленных пластин YAG и GSAG с различным примесным составом.

В разделе 3.3 приведены результаты оптических измерений кристаллов YAG:Pr, Li(Ca) . На Рис. 5 показано изменение спектров поглощения в УФ области кристаллов с одинаковой концентрацией Pr^{3+} , но различным примесным составом. Легирование ионами Ca^{2+} приводит к увеличению поглощения при $\lambda < 270$ нм, что указывает на компенсацию заряда за счет концентрации дефектных центров, в основном F-центров.

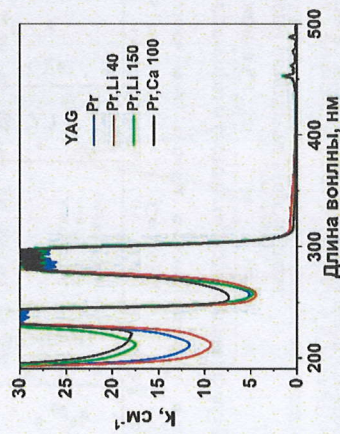


Рисунок 5. Спектры поглощения кристаллов YAG:Pr (0.25±0.03 ат.%) с дополнительными ионами Li^+ и Ca^{2+} .

Низкие концентрации ионов Li^+ (40 ppm) уменьшают поглощение в этой области, что указывает на их локализацию в междоузлиях, снижая концентрацию кислородных

вакансий. При высоких концентрациях (150 ppm) поглощение возрастает уже из-за частичного замещения узлов решетки, ведущего к увеличению числа дефектов за счет механизма компенсации заряда.

В разделе 3.4 представлены результаты по влиянию солегирующей примеси на радиационно-индуцированное поглощение $\mu(\text{ind})$ в кристаллах YAG:Pr . На Рис. 6 приведены спектры индуцированного поглощения после облучения дозой 1 кГр.

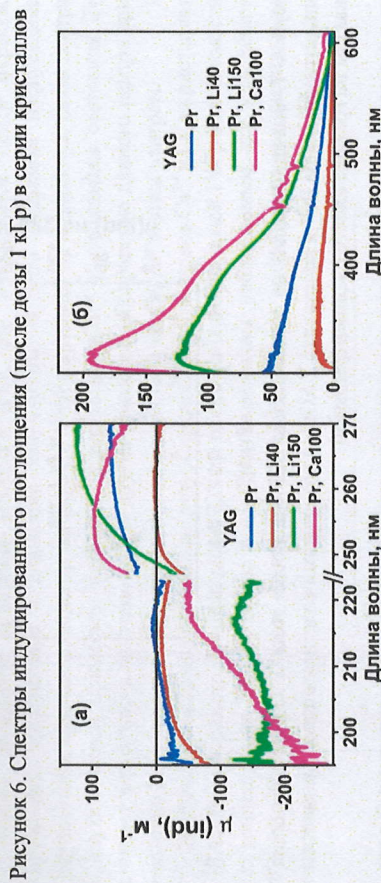


Рисунок 6. Спектры индуцированного поглощения (после дозы 1 кГр) в серии кристаллов YAG:Pr с дополнительными ионами Li^+ и Ca^{2+} в диапазонах 195–270 нм (а) и 300–600 нм (б).

Перенос заряда между различными дефектными центрами, поглощающими в диапазонах 195–220 нм и 230–270 нм при γ -облучении, наблюдается на Рис. 6а и проявляется в уменьшении параметра $\mu(\text{ind})$ до отрицательных значений в диапазоне 195–220 нм и увеличении в диапазоне 230–270 нм. Индуцированное поглощение выше 300 нм (Рис. 6б) охватывает широкий диапазон от 300 до 600 нм с основными пиками около 310 и 380 нм (центры F^+ и F -типа соответственно). Среди исследованных образцов, кристалл YAG:Pr, Li (40 ppm) демонстрирует наименьшие изменения в диапазоне 195–270 нм (Рис. 6а), а также в интересующем нас диапазоне длин волн выше 300 нм (Рис. 6б), где параметр $\mu(\text{ind})$ при 323 нм составляет 11 м^{-1} . Полученные результаты, вместе со спектрами поглощения в УФ-области для исходных кристаллов (Рис. 5), подтверждают уменьшение концентрации дефектов в образце, солегированном ионами Li^+ (40 ppm), по сравнению с YAG:Pr . В образцах, солегированных ионами Ca^{2+} и ионами Li^+ (150 ppm), значение $\mu(\text{ind})$ превышает 100 м^{-1} , что указывает на существенное увеличение числа ловушек вследствие солегирования. Таким образом, показана прямая корреляция между уровнем поглощения в УФ области в выращенных кристаллах (который ниже при солегировании 40 ppm Li^+) и $\mu(\text{ind})$ в области излучения.

На Рис. 7 представлены обобщенные результаты в виде зависимости коэффициента $\mu(\text{ind})$ на длине волны 323 нм от концентрации Pr^{3+} для кристаллов с различными солегирующими примесями.

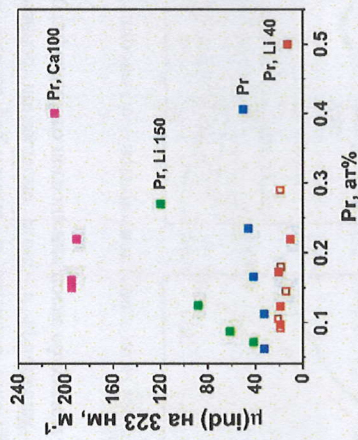


Рисунок 7. Значения $\mu(\text{ind})$ на длине волны 323 нм после дозы 1 кГр как функция концентрации ионов Pr^{3+} в кристаллах YAG:Pr с различными солегирующими примесями указаны на графике вместе с концентрациями).

Для кристаллов YAG:Pr с увеличением содержания Pr^{3+} наблюдается монотонный рост $\mu(\text{ind})$ от 33 до 50 m^{-1} . В образцах YAG:Pr, Li⁺ (40 ppm) существенно ниже ($11\text{--}20\text{ m}^{-1}$) и практически не зависят от концентрации Pr^{3+} . Напротив, при более высоких концентрациях Li⁺ (150 ppm), а также в кристалле с Ca²⁺ (100 ppm) коэффициент $\mu(\text{ind})$ высокий и возрастает с увеличением содержания Pr^{3+} . В разделе 3.5 приведены результаты излучения кристаллов GSAG:Pr(Ca, Li). На Рис. 8 представлены спектры пропускания кристаллов GSAG:Pr (0.27±0.03 ат.%) с различными примесными ионами до и после облучения дозами 1 и 10 кГр.

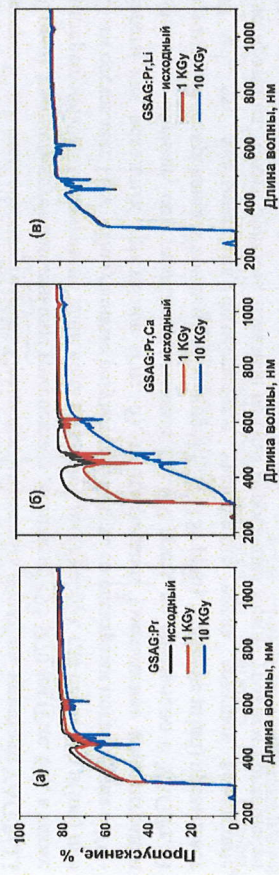


Рисунок 8. Спектры пропускания кристаллов GSAG:Pr (а), GSAG:Pr,Ca 100 ppm (б) GSAG:Pr,Li 50 ppm (в) при близких значениях Pr 0.27±0.03 ат.%. до и после γ -облучения дозами 1 и 10 кГр.

В кристалле GSAG:Pr после облучения наблюдается значительное снижение пропускания (Рис. 8а), причём этот эффект гораздо сильнее выражен в GSAG:Pr,Ca (Рис. 8б), что связано с увеличением концентрации кислородных вакансий и связанных с ними дефектов, создаваемых для компенсации заряда, как это наблюдалось ранее для YAG:Pr,Ca. В случае солегирувания ионами Li⁺ (Рис. 8в), изменений в спектре пропускания после облучения обеими дозами не наблюдается, что указывает на локализацию ионов Li⁺ в междоузлиях и снижение концентрации кислородных вакансий. В спектре исходного кристалла GSAG:Pr (Рис. 8а) наблюдается центр окраски, снижающий пропускание в диапазоне 300–430 нм. В этом диапазоне пропускание улучшается в кристалле, солегируванном Ca²⁺, что указывает на возможную связь центра с двухвалентной примесью, поскольку присутствие Ca²⁺ в стабильном состоянии 2+ снижает вероятность восстановления других примесей. Сохранение данного центра при введении Li⁺ указывает на отсутствие взаимодействия между Li⁺ и этим центром.

На Рис. 9 приведены обобщенные результаты по влиянию ионов Ca²⁺ и Li⁺ в кристаллах GSAG:Pr на параметр $\mu(\text{ind})$ на длине 323 нм после γ -облучения дозой 1 кГр в зависимости от концентрации Pr^{3+} . Общие тенденции аналогичны наблюдаемым для кристаллов YAG:Pr (Рис. 6), однако в случае GSAG:Pr,Li (50 ppm) эффект выражен значительно сильнее.

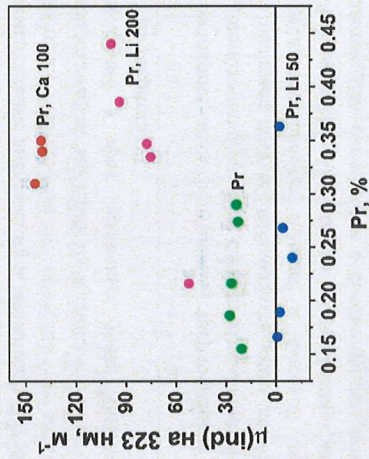


Рисунок 9. Параметр $\mu(\text{ind})$ на длине 323 нм после дозы 1 кГр в зависимости от концентрации Pr^{3+} в кристаллах GSAG:Pr с ионами Li⁺ (50 ppm), Li⁺ (200 ppm) и Ca²⁺ (100 ppm).

В разделе 3.6 обобщены результаты третьей главы.

Четвертая глава посвящена исследованию моно- и поликристаллов TmAG, активированных ионами Ce³⁺ и солегируванных ионами Li⁺ и Ca²⁺. В разделе 4.1 описаны методы получения моно- и поликристаллов TmAG и обобщен интерес к изучению данной системы. Известно, что в гранате YAG ионы Li⁺ преимущественно локализованы в междоузельных позициях, тогда как в LuAG они склонны замещать узлы кристаллической

решётки [15]. Параметр элементарной ячейки a_0 TmAG занимает промежуточное положение между YAG и LuAG, что делает этот кристалл удобной моделью для анализа механизма вхождения ионов Li^+ и определяет интерес к исследованию граната TmAG как промежуточной системы.

В разделе 4.2 приведены результаты измерений параметра a_0 моно- и поликристаллов TmAG, в сравнении с теоретически рассчитанными значениями по эмпирической формуле, а также оценено содержание вторичных фаз. Результаты показаны на Рис. 10.

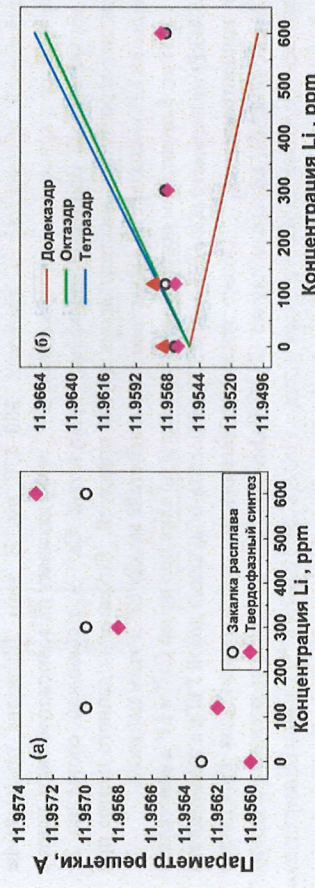


Рисунок 10. (а) Экспериментальные значения a_0 в зависимости от концентрации лития в поликристаллах, полученных твердофазным синтезом и закалкой расплава, (б) экспериментальные и теоретические значения a_0 в зависимости от концентрации лития, рассчитанные для замещений в трех различных узлах кристаллической решетки (сплошные линии), (▲) – монокристалл).

Согласно Рис. 10а, в поликристаллах, полученных твердофазным методом и которые однофазны, параметр a_0 монотонно возрастает с увеличением концентрации Li^+ от нуля до 600 ppm. При закалке расплава рост a_0 наблюдается лишь до ~125 ppm, после чего параметр стабилизируется, что следует отнести к высокой скорости процесса и образованию вторичной фазы LiAlO_2 . При низких концентрациях замещения ионами Li^+ узлов Tm^{3+} не наблюдается, что согласуется с соотношением ионных радиусов. При повышении концентрации Li^+ расхождение между экспериментальными и расчётными данными увеличивается, что следует отнести прежде всего к выпадению фазы LiAlO_2 и возможному замещению додекаэдрических узлов.

В разделе 4.3 представлены спектры поглощения полученных кристаллов. Из Рис. 11а следует, что поглощение в TmAG:Li в области 200–250 нм увеличивается с увеличением концентрации лития. На Рис. 11б приведены спектры поглощения кристаллов TmAG:Ce, солегированных ионами Li^+ и Ca^{2+} , в количестве 30 и 50 ppm, соответственно. В спектральном диапазоне 300–500 нм наблюдается перекрытие полос поглощения, обусловленных переходами ионов Tm^{3+} , с характерными полосами ионов Ce^{3+} на длинах волн около 340 и 450 нм, соответствующих переходам 4f-5d₂ и 4f-5d₁. Введение ионов Li^+

оказывает лишь незначительное влияние на форму спектров, что свидетельствует о низкой эффективности переходов $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$.

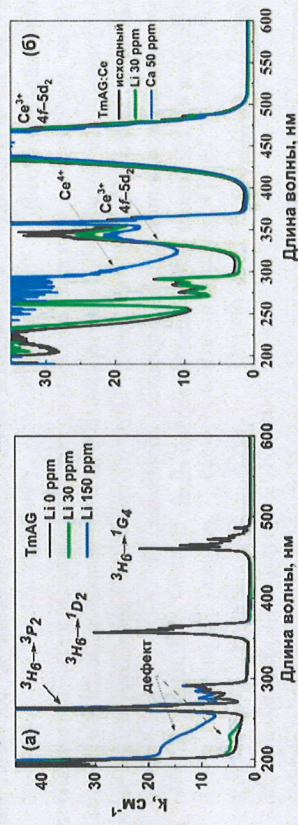


Рисунок 11. Спектры поглощения кристаллов: (а) TmAG при концентрациях Li^+ (0, 30 и 150 ppm); (б) TmAG:Ce с ионами Li^+ (30 ppm) и Ca^{2+} (50 ppm).

В отличие от этого, введение ионов Ca^{2+} , в согласии с другими гранатами с ионами Ce^{3+} и Ca^{2+} , приводит к появлению интенсивной широкой полосы переноса заряда в области длин волн ниже 350 нм и свидетельствует об эффективности переходов $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$.

В разделе 4.4 представлено влияние γ -облучения на спектры поглощения кристаллов в УФ-области. На Рис. 12 представлены спектры оптического поглощения кристаллов TmAG, а также образцов TmAG:Li с концентрациями Li 30 и 150 ppm, зарегистрированные до и после γ -облучения дозой 1 кГр.

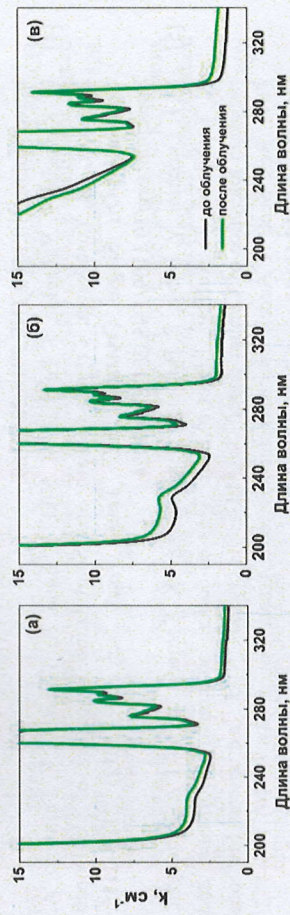


Рисунок 12. Спектры поглощения кристаллов TmAG (а), TmAG:Li (30 ppm) (б) и TmAG:Li (150 ppm) (в) до и после γ -облучения дозой 1 кГр.

Как видно из этих спектров, γ -облучение кристалла TmAG, содержащего 30 ppm Li (Рис. 12б), по сравнению с нелегированным образцом (Рис. 12а), приводит к заметному увеличению интенсивности поглощения в области 200–250 нм. Это свидетельствует о росте концентрации F-центров, связанных с увеличением числа кислородных вакансий, что дополнительно подтверждает вхождение ионов Li^+ в узловые позиции

кристаллической решётки. При повышении концентрации Li до 150 ppm (Рис. 12в) в необлучённом кристалле наблюдается резкое увеличение поглощения в области длин волн ниже 290 нм (связанного с увеличением кислородных вакансий и, соответственно, концентрации F-центров).

После γ -облучения спектры демонстрируют перераспределение интенсивностей полос: уменьшение поглощения в интервале 200–260 нм сопровождается его ростом на длинах волн выше 280 нм, что может быть обусловлено переносом заряда между различными дефектными центрами в процессе облучения.

В разделе 4.5 обобщены результаты четвертой главы.

Цитируемая литература

- [1] P. Lecoq, Development of new scintillators for medical applications, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* 809 (2016) 130–139. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2015.08.041>.
- [2] V. Alenkov, O. Buzanov, G. Dosovitskiy, V. Egorov, A. Fedorov, A. Golurvin, Y. Guz, R. Jacobsson, M. Korjik, D. Kozlov, V. Mechinsky, A. Schopper, A. Semennikov, P. Shatalov, E. Shmanin, Irradiation studies of a multi-doped $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ scintillator, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* 916 (2019) 226–229. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2018.11.101>.
- [3] C. Dujardin, E. Auffray, E. Bourret-Courchesne, P. Dorenbos, P. Lecoq, M. Nikl, A.N. Vasil'ev, A. Yoshikawa, R.-Y. Zhu, Needs, Trends, and Advances in Inorganic Scintillators, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 65 (2018) 1977–1997. <https://doi.org/10.1109/TNS.2018.2840160>.
- [4] K. Kamada, T. Yanagida, J. Pejchal, M. Nikl, T. Endo, K. Tsutsumi, Y. Fujimoto, A. Fukabori, A. Yoshikawa, Crystal Growth and Scintillation Properties of Ce Doped $Gd_3(Ca,Al)_5O_{12}$ Single Crystals, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 59 (2012) 2112–2115. <https://doi.org/10.1109/TNS.2012.2197024>.
- [5] M.T. Lucchini, V. Babin, P. Bohacek, S. Gundacker, K. Kamada, M. Nikl, A. Petrosyan, A. Yoshikawa, E. Auffray, Effect of Mg^{2+} ions co-doping on timing performance and radiation tolerance of Cerium doped $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ crystals, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* 816 (2016) 176–183. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2016.02.004>.
- [6] K. Sreebunpeng, W. Chewpraditkul, V. Babin, M. Nikl, K. Nejezchleb, Scintillation response of $Y_3Al_5O_{12}:Pr^{3+}$ single crystal scintillators, *Radiat. Meas.* 56 (2013) 94–97. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2013.04.013>.
- [7] W. Drozdowski, K. Brylew, A.J. Wojtowicz, J. Kistelewski, M. Świrkowicz, T. Łukasiewicz, J.T.M. de Haas, P. Dorenbos, 33000 photons per MeV from mixed $(Lu_{0.75}Y_{0.25})_3Al_5O_{12}:Pr$ scintillator crystals, *Opt. Mater. Express* 4 (2014) 1207. <https://doi.org/10.1364/OME.4.001207>.
- [8] H. Ogino, A. Yoshikawa, M. Nikl, K. Kamada, T. Fukuda, Scintillation characteristics of

Pr-doped $Lu_3Al_5O_{12}$ single crystals, *J. Cryst. Growth* 292 (2006) 239–242. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.04.021>.

- [9] M. Nikl, E. Mihokova, V. Laguta, J. Pejchal, S. Bassaro, A. Vedda, Radiation damage processes in complex-oxide scintillators, in: 2007: p. 65860E. <https://doi.org/10.1117/12.724737>.
- [10] E. Mihoková, M. Nikl, J. Pejchal, S. Bassaro, A. Cecilia, K. Nejezchleb, A. Vedda, Luminescence and scintillation properties of $Y_3Al_5O_{12}:Pr$ single crystal, *Phys. Status Solidi C* 4 (2007) 1012–1015. <https://doi.org/10.1002/pssc.2006073710>.
- [11] M.V. Derdzyan, K.L. Ovanesyan, A.G. Petrosyan, A. Belsky, C. Dujardin, C. Pedrini, E. Auffray, P. Lecoq, M. Lucchini, K. Pauwels, Radiation hardness of $LuAG:Ce$ and $LuAG:Pr$ scintillator crystals, *J. Cryst. Growth* 361 (2012) 212–216. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2012.09.046>.
- [12] S. Blahuta, A. Bessiere, B. Viana, P. Dorenbos, V. Ouspenski, Evidence and Consequences of Ce in $LYSO:Ce,Ca$ and $LYSO:Ce,Mg$ Single Crystals for Medical Imaging Applications, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 60 (2013) 3134–3141. <https://doi.org/10.1109/TNS.2013.2269700>.
- [13] M. Korzhik, V. Alenkov, O. Buzanov, G. Dosovitskiy, A. Fedorov, D. Kozlov, V. Mechinsky, S. Nargelas, G. Tamulaitis, A. Vaitkevicius, Engineering of a new single-crystal multi-ionic fast and high-light-yield scintillation material $(Gd_{0.5}Y_{0.5})_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce,Mg$, *CrystEngComm* 22 (2020) 2502–2506. <https://doi.org/10.1039/D0CE00105H>.
- [14] L. Martinazzoli, S. Nargelas, P. Boháček, R. Calá, M. Dušek, J. Rohlíček, G. Tamulaitis, E. Auffray, M. Nikl, Compositional engineering of multicomponent garnet scintillators: towards an ultra-accelerated scintillation response, *Mater. Adv.* 3 (2022) 6842–6852. <https://doi.org/10.1039/D2MA00626J>.
- [15] M. V. Derdzyan, K.L. Hovhannesyan, A. V. Yeganyan, R. V. Sargsyan, A. Novikov, A.G. Petrosyan, C. Dujardin, Dissimilar behavior of $YAG:Ce$ and $LuAG:Ce$ scintillator garnets regarding Li^+ co-doping, *CrystEngComm* 20 (2018) 1520–1526. <https://doi.org/10.1039/C7CE02194A>.
- [16] V. Laguta, M. Buryi, V. Babin, P. Machek, S. Zazubovich, K. Bartosiewicz, S. Kurosawa, A. Yamaji, A. Yoshikawa, K. Uličná, V. Chlan, H. Štěpánková, M. Nikl, Li^+ incorporation and defect-creation processes imposed by X-ray and UV irradiation in Li-codoped $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ scintillation crystals, *J. Mater. Chem. C* 11 (2023) 1346–1359. <https://doi.org/10.1039/D2TC04520F>.
- [17] C.L. Wu, Y. Yang, G. Han, D. Liu, M., Hawari, A., Du, M.-H., Peng, J., Foster, C., Chen, S., Koschan, M., & Melcher, Role of lithium codoping in enhancing the scintillation yield of aluminate garnets, *Phys. Rev. Appl.* 13 (2020) 064606.
- [18] A. Kling, D. Kollwe, D. Mateika, Scintillation properties of cerium-doped gadolinium-scandium-aluminum garnets, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* 346 (1994) 205–212. [https://doi.org/10.1016/0168-9002\(94\)90705-6](https://doi.org/10.1016/0168-9002(94)90705-6).
- [19] M. Nikl, K. Kamada, V. Babin, J. Pejchal, K. Pilarova, E. Mihokova, A. Beitlerova, K.

Bartosiewicz, S. Kurosawa, A. Yoshikawa, Defect Engineering in Ce-Doped Aluminum Garnet Single Crystal Scintillators, *Cryst. Growth Des.* 14 (2014) 4827–4833. <https://doi.org/10.1021/cg501005s>.

[20] M. Nikl, J. Pejchal, J. Ježek, D. Sedmidubský, V. Laguta, V. Babin, A. Beitlerová, R. Kučerková, GSAG:Ce scintillator: material optimization and intrinsic bottlenecks, *Mater. Adv.* 6 (2025) 3596–3604. <https://doi.org/10.1039/D5MA000095E>.

Заключение

Основные результаты и выводы диссертации.

1. Определены условия выращивания однородных кристаллов GSAG:Ce с различными неэквивалентными примесями (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Li^+). Показано, что стехиометрический состав расплава обеспечивает постоянство концентрации гадолиния по длине кристалла, а изменение соотношения Sc/Al лежит в приемлемых пределах. В отличие от конгруэнтного расплава, стехиометрический состав расплава обеспечивает меньшую тенденцию к растрескиванию и позволяет получать крупные кристаллы.

2. Установлено, что введение ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в кристаллы GSAG:Ce приводит к стабилизации состояний Ce^{4+} , что проявляется в увеличении оптического поглощения в ультрафиолетовой области ($\lambda < 300$ нм). В отличие от этого, легирование ионами Li^+ не вызывает существенных изменений спектров поглощения, что свидетельствует о слабом взаимодействии между ионами Li^+ и Ce^{3+} .

Сделан вывод о локализации ионов Li^+ в междоузлиях.

3. Временные параметры сцинтилляции кристаллов GSAG:Ce определяются главным образом концентрацией ионов Ce^{3+} и улучшаются при её увеличении. Уровень послеосвещения существенно зависит от солегирующих примесей и в оптимальных составах снижается в 20 раз. Оптимальное сочетание всех сцинтилляционных параметров достигается в образцах, солегированных ионами Mg^{2+} , при максимальной концентрации ионов Ce^{3+} равной 1.3 %.

4. Установлено, что введение ионов Li^+ в малых концентрациях (< 50 ppm) в кристаллы YAG:Pr и GSAG:Pr приводит к повышению радиационной стойкости. Данный эффект обусловлен преимущественной локализацией Li^+ в междоузельных позициях кристаллической решётки. После γ -облучения дозой 1 кГр значения коэффициента индуцированного поглощения для образцов YAG:Pr, Li составляют 11–20 м^{-1} . В кристалле GSAG:Pr, Li значения $\mu(\text{ind})$ близки к нулю. Увеличение концентрации Li^+ (> 100 ppm), а также солегирирование двухвалентными ионами Ca^{2+} ведет к увеличению $\mu(\text{ind})$. Это связано с формированием дополнительного числа кислородных вакансий и дефектных центров, возникающих при замещении примесями узлов кристаллической решётки.

5. В поликристаллических образцах TmAG:Li, полученных методом твердофазного синтеза, параметр a_0 увеличивается с ростом концентрации Li и указывает на замещение ионами Li^+ узлов Al^{3+} . Значительное отклонение от рассчитанных

значений связано с ограниченной растворимостью Li^+ в этой матрице и выпадением вторичной фазы LiAlO_2 . Легирование монокристаллов TmAG ионами Li^+ приводит к увеличению оптического поглощения в УФ области спектра, что также подтверждает включение Li^+ преимущественно в узлы решётки, так как в таком случае компенсация заряда идет за счёт увеличения концентрации кислородных вакансий. Аналогичное поведение наблюдается в кристаллах TmAG:Ce, Li, но состояния Ce^{3+} не выражены, т. е. эффективность переходов $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$ мала. В отличие от этого, солегирирование ионами Ca^{2+} , по аналогии с другими гранатами, приводит к эффективной стабилизации центров Ce^{4+} .

6. Таким образом, функциональная роль неэквивалентных примесей (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Li^+) различна в исследованных гранатах и определяется механизмом вхождения и компенсации заряда. Двухвалентные примеси в гранатах GSAG:Ce и TmAG:Ce замещают узлы решетки и для компенсации заряда стимулируют валентные переходы $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$, а в гранатах YAG:Pr и GSAG:Pr компенсируют заряд, осуществляются за счет повышения концентрации анионных вакансий. Одновалентные ионы Li^+ , при концентрациях ≤ 50 ppm, в гранатах GSAG:Ce, YAG:Pr и GSAG:Pr локализуются в междоузлиях и для компенсации заряда снижают концентрацию анионных вакансий. Ионы Li^+ , при более высоких концентрациях, занимают также узлы решетки и увеличивают анионные вакансии. В гранате TmAG, независимо от концентрации, ионы Li^+ замещают узлы Al^{3+} и приводят к увеличению анионных вакансий за счет механизма компенсации заряда. Различная функциональная роль примесей выражается в существенных отличиях оптических и сцинтилляционных свойств, а также радиационной стойкости кристаллов.

Публикации по теме диссертации

По теме диссертации опубликованы 3 научные работы:

1. K.L. Hovhannesian, M. V. Derdzyan, G. Badalyan, G. Kharatyan, J. Pejchal, M. Nikl, S. Dujardin, A.G. Petrosyan, Growth of GSAG:Ce scintillation crystals by the Bridgman method: influence of Ce concentration and codoping, *CrystEngComm* 26 (2024) 4812–4819. <https://doi.org/10.1039/D4CE00599F>.
2. M. V. Derdzyan, K.L. Hovhannesian, I.A. Ghambaryan, G. Kharatyan, S. Dujardin, A.G. Petrosyan, Improvement of the Radiation Resistance of YAG:Pr and GSAG:Pr Garnets by Li^+ Co-Doping, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 72 (2025) 1988–1993. <https://doi.org/10.1109/TNS.2025.3528989>.
3. G. Ts. Kharatyan, Growth and Investigation of $\text{Tm}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ Garnet Doped with Li^+ Ions, *J. Contemp. Phys. (Armenian Acad. Sci.)* 60 (2025) 412–417. <https://doi.org/10.1134/S106833722670009X>.

Цитирование

Цитирование в научных работах и базах данных

1. Մասնանվել են տարբեր ոչ իզովալենտ խառնուրդներով (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Li^{+}) համասեռ GSAG:Ce բյուրեղների անճեման պայմանները: Ցուցադրվել է, որ հարյուրի ստեխիոմետրիկ կազմը ապահովում է գաղտնիմուսի կոնցենտրացիայի հաստատունություն բյուրեղի երկարությամբ, իսկ Sc/Al հարաբերակցության փոփոխությունը գտնվում է թույլատրելի սահմաններում: Ի տարբերություն կոնցրունտ հարյուրի, ստեխիոմետրիկ կազմով հարյուրը ցուցաբերում է ճարակալման ալիքի փոքր միատուն և հնարավորություն է տալիս ստանալ խոշոր չափերի բյուրեղներ:

2. Մասնանվել է, որ Ca^{2+} և Mg^{2+} իոնների ներմուծումը GSAG:Ce բյուրեղներում հանգեցնում է Ce^{4+} վիճակների կայունացմանը, ինչը դրսևորվում է ուլտրամանուշակագույն տիրույթում ($\lambda < 300$ նմ) օպտիկական կլանման աճով: Ի տարբերություն դրա, Li^{+} իոններով լեզիրումը չի առաջացնում կլանման սպեկտրների էական փոփոխություններ, ինչը վկայում է Li^{+} և Ce^{3+} իոնների միջև թույլ փոխազդեցության մասին: Եզրակացվել է, որ Li^{+} իոնները տեղակալվում են միջհանգույցներում:

3. Մասնանվել է, որ GSAG:Ce բյուրեղների սցինտիլյացիայի ժամանակային պարամետրերը հիմնականում որոշվում են Ce^{3+} իոնների կոնցենտրացիայով և բարելավվում են դրա աճին գույառն: Հետաքրքիր է մակարդակը էալես կախված է համալեզիրով խառնուրդներից և օպտիկալ կազմերում նվազում է 20 անգամ: Սցինտիլյացիան պարամետրերի օպտիկալ համադրությունը ձեռք է բերվում Mg^{2+} իոններով համալեզիրված նմուշներում Ce^{3+} իոնների առավելագույն 1.3 % կոնցենտրացիայի դեպքում:

4. Մասնանվել է, որ փոքր կոնցենտրացիաներով (< 50 ppm) Li^{+} իոնների ներմուծումը YAG:Pr և GSAG:Pr բյուրեղներում հանգեցնում է ճառագայթային կայունության բարձրացման: Տվյալ ազդեցությունը պայմանավորված է Li^{+} իոնների գերակշռող տեղակայմամբ բյուրեղական ցանցի միջհանգույցներում: 1 կԳր որոգս γ -ճառագայթումից հետո YAG:Pr, Li նմուշների համար ինդուկցված կլանման գործակցի արժեքները կազմում են 11–20 մ⁻¹, իսկ GSAG:Pr, Li բյուրեղում $\mu(\text{in d})$ -ի արժեքները մոտ են գրոյին: Li^{+} իոնների կոնցենտրացիայի աճը (> 100 ppm), ինչպես նաև երկվալենտ Ca^{2+} իոններով համալեզիրումը հանգեցնում են $\mu(\text{in d})$ -ի աճին: Մա պայմանավորված է թթվածնային վականսիաների և արատային կենտրոնների լրացուցիչ ձևավորմամբ, որոնք առաջանում են խառնուրդների բյուրեղական ցանցի հանգույցների փոխարինման արդյունքում:

5. TmAG:Li բազմաբյուրեղային նմուշներում, որոնք ստացվել են պինդ ֆազային պինթեզի մեթոդով a_0 պարամետրը աճում է Li^{+} -ի կոնցենտրացիայի աճին գույառն և վկայում է Li^{+} իոնների կողմից Al^{3+} հանգույցների փոխարինման մասին: Հաշվարկված արժեքներից զգալի շեղումը պայմանավորված է այս մատրիցայում Li^{+} իոնների առանձնահատկ լուծնություններով և $LiAlO_2$ երկրորդային փուլի առաջացմամբ: TmAG միաբյուրեղների Li^{+} իոններով լեզիրումը հանգեցնում է սպեկտրի ուլտրամանուշակագույն տիրույթում օպտիկական կլանման աճին, ինչը նույնպես հաստատում է Li^{+} իոնների հիմնականում բյուրեղացանցի հանգույցային դիրքերում

տեղակայումը, քանի որ այդ դեպքում լիցքի փոխհատուցումը իրականացվում է թթվածնային վականսիաների կոնցենտրացիայի աճի հաշվին: Նմանապիսի վարքագիծ դիտվում է նաև TmAG:Ce, Li բյուրեղներում, սակայն Ce^{4+} վիճակները արտահայտված չեն, այսինքն $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$ անցումների արդյունավետությունը փոքր է: Ի տարբերություն դրա, Ca^{2+} իոններով համալեզիրումը, այլ նմաբարերի նմանությամբ, հանգեցնում է Ce^{4+} կենտրոնների արդյունավետ կայունացման:

6. Այսպիսով, ուսումնասիրված նմաբարերում ոչ իզովալենտ խառնուրդների (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Li^{+}) փունցիոնալ դերը տարբեր է և որոշվում է դրանց ներթափանցման ու լիցքի փոխհատուցման մեխանիզմներով: GSAG:Ce և TmAG:Ce նմաբարերում երկվալենտ խառնուրդները փոխարինում են բյուրեղական ցանցի հանգույցները և լիցքի փոխհատուցման համար խթանում են $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$ վալենտային անցումները, իսկ YAG:Pr և GSAG:Pr նմաբարերում լիցքի փոխհատուցումը իրականացվում է անիոնային վականսիաների կոնցենտրացիայի աճի հաշվին: Միակալենտ Li^{+} իոնները, ≤ 50 ppm կոնցենտրացիաների դեպքում, GSAG:Ce, YAG:Pr և GSAG:Pr նմաբարերում տեղակալվում են միջհանգույցներում և լիցքի փոխհատուցման համար նվազեցնում են անիոնային վականսիաների կոնցենտրացիան: Ալիքի բարձր կոնցենտրացիաների դեպքում Li^{+} իոնները զբաղեցնում են նաև բյուրեղացանցի հանգույցներ և մեծացնում են անիոնային վականսիաների քանակը: TmAG նմաբարերում, անկախ կոնցենտրացիայից, Li^{+} իոնները փոխարինում են Al^{3+} հանգույցները և լիցքի փոխհատուցման մեխանիզմի պատճառով հանգեցնում են անիոնային վականսիաների աճին: Խառնուրդների տարբեր փունցիոնալ դերը արտահայտվում է բյուրեղների օպտիկական և սցինտիլյացիոն հատկությունների, ինչպես նաև ճառագայթային կայունության էական տարբերություններով:

Conclusion

Main Results and Conclusions of the Dissertation

1. The conditions for the growth of homogeneous GSAG:Ce crystals with various aliovalent impurities (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Li^{+}) have been established. It is shown that a stoichiometric melt composition ensures the constancy of the gadolinium concentration along the crystal length, while variations in the Sr/Al ratio remain within acceptable limits. In contrast to a congruent melt, the use of a stoichiometric melt composition reduces the tendency toward cracking and enables the growth of larger crystals.
2. It has been established that the incorporation of Ca^{2+} and Mg^{2+} ions into GSAG:Ce crystals leads to the stabilization of Ce^{4+} states, as evidenced by an increase in optical absorption in the ultraviolet region ($\lambda < 300$ nm). In contrast, co-doping with Li^{+} ions does not result in significant changes in the absorption spectra, indicating weak interaction between Li^{+} and Ce^{3+} ions. It is concluded that Li^{+} ions are localized in interstitial positions.
3. The scintillation timing characteristics of GSAG:Ce crystals are primarily determined by the concentration of Ce^{3+} ions and improve with increasing concentration. The afterglow level strongly depends on co-doping impurities and, in optimized compositions, is reduced

by a factor of 20. The optimal combination of scintillation parameters is achieved in samples co-doped with Mg^{2+} ions at a maximum Ce^{3+} concentration of 1.3 %.

It has been established that the incorporation of Li^+ ions at low concentrations (<50 ppm) into YAG:Pr and GSAG:Pr crystals lead to an increase in radiation hardness. This effect is attributed to the preferential localization of Li^+ ions in interstitial positions of the crystal lattice. After γ -irradiation with a dose of 1 kGy, the induced absorption coefficient values for YAG:Pr, Li samples are 11–20 m^{-1} , while in GSAG:Pr, Li crystals the $\mu(ind)$ values are close to zero. An increase in Li^+ ion concentration (>100 ppm), as well as co-doping with divalent Ca^{2+} ions, leads to an increase in $\mu(ind)$. This is associated with the formation of additional oxygen vacancies and defect centers arising from the substitution of lattice sites by impurity ions.

In polycrystalline TmAG:Li samples obtained by the solid-state synthesis method, the lattice parameter a_0 increases with increasing Li concentration, indicating the substitution of Al^{3+} lattice sites by Li^+ ions. A significant deviation from the calculated values is attributed to the limited solubility of Li^+ in this matrix and the formation of a secondary $LiAlO_2$ phase. Doping of TmAG single crystals with Li^+ ions leads to an increase in optical absorption in the UV spectral region, which also confirms that Li^+ ions predominantly occupy lattice sites, since in this case charge compensation occurs via an increase in the concentration of oxygen vacancies. Similar behavior is observed in TmAG:Ce, Li crystals; however, Ce^{4+} states are not pronounced, i.e., the efficiency of $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$ transitions is low. In contrast, co-doping with Ca^{2+} ions, similarly to other garnets, results in efficient stabilization of Ce^{4+} centers.

Thus, the functional role of aliovalent impurities (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Li^+) differs among the investigated garnets and is determined by the mechanisms of incorporation and charge compensation. Divalent impurities in GSAG:Ce and TmAG:Ce garnets substitute lattice sites and, for charge compensation, promote transitions $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$, whereas in YAG:Pr and GSAG:Pr garnets charge compensation occurs via an increase in the concentration of anion vacancies. Monovalent Li^+ ions, at concentrations ≤ 50 ppm, in GSAG:Ce, YAG:Pr, and GSAG:Pr garnets are localized in interstitial positions and reduce the concentration of anion vacancies during charge compensation. At higher concentrations, Li^+ ions also occupy lattice sites and increase the concentration of anion vacancies. In TmAG garnet, regardless of concentration, Li^+ ions substitute Al^{3+} sites and lead to an increase in anion vacancies via charge compensation mechanisms. The different functional roles of impurities result in significant differences in the optical and scintillation properties, as well as in the radiation resistance of the crystals.

Handwritten signature