

ВЫРАЩИВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЕГИРОВАННОГО ИОНАМИ Li⁺ ГРАНАТА Tm₃Al₅O₁₂

Г.Ц. ХАРАТЯН

Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак, Армения

*e-mail: gor.kharatyan@rau.am

(Поступила в редакцию 20 ноября 2025 г.)

Введение ионов Li⁺ в кристаллические материалы позволяет направленно изменять их физические свойства, однако эффективность процесса определяется механизмом внедрения и компенсации заряда, который зависит от многих факторов и не всегда однозначен. В настоящем исследовании в качестве модельной системы выбран тулий алюминиевый гранат, Tm₃Al₅O₁₂ (TmAG). Методом Бриджмена выращены монокристаллы TmAG, TmAG:Li и TmAG:Ce, Li с концентрацией Li 50 и 150 ppm, а также синтезированы поликристаллические образцы TmAG и TmAG:Li с концентрацией Li до 600 ppm с использованием методов твердофазных реакций и закалки расплава. Параметры элементарной ячейки образцов измерены и сопоставлены с расчетными значениями, полученными по теоретическим моделям. Зарегистрированы спектры поглощения монокристаллов TmAG:Li и TmAG:Ce, Li до и после γ -облучения. Экспериментальные результаты показали, что по крайней мере часть ионов Li⁺ занимает в TmAG узлы кристаллографической решетки, аналогично поведению ионов Li⁺ в лютеций алюминиевом гранате. Предполагается, что ионы Li⁺ с большей вероятностью замещают ионы Al³⁺.

1. Введение

Неорганические материалы на основе гранатов, активированные редкоземельными ионами, широко используются в качестве сцинтилляторов для детектирования ионизирующего излучения во многих областях, включая физику высоких энергий, медицину, экологический мониторинг, геологию и астрономию, а также в лазерах [1, 2]. Создание многокомпонентных гранатов позволило путем изменения состава целенаправленно изменять ширину запрещенной зоны, а также характеристики ловушек, такие как их глубина и эффективность захвата. Применение данного подхода привело к созданию высокоэффективного сцинтиллятора Gd₃Al₂Ga₃O₁₂:Ce с рекордным световыходом [3]. Другим эффективным методом является введение на места трехвалентных ионов матрицы двухвалентных примесей (Ca²⁺, Mg²⁺) с целью стабилизации состояний Ce⁴⁺. При этом, в механизме сцинтилляции исключается этап захвата ионами Ce³⁺ дырки и уменьшается вероятность захвата электронов из зоны проводимости на электронных ловушках, что приводит к существенному ускорению сцинтилляции [4, 5].

Одновалентные примеси также приводят к существенным изменениям физических свойств, однако в отличие двухвалентных механизмы внедрения и компенсации заряда зависят от многих факторов и не всегда однозначны. Улучшение

световыхода и временных параметров наблюдалось в оптической керамике $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce},\text{Li}$ [6]. Улучшение временных параметров наблюдалось и в кристалле $\text{Gd}_3(\text{Ga},\text{Al})_5\text{O}_{12}:\text{Ce},\text{Li}$, однако в зависимости от концентрации Li^+ в оптических спектрах наблюдались либо полосы Ce^{4+} , либо полосы связанные с O^- центрами [7]. В работе [8] показано, что в кристалле $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce},\text{Li}$ ионы Li^+ замещают узлы решетки с компенсацией заряда за счет переходов $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$ и создания дырочных центров O^- , а в $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce},\text{Li}$ ионы Li^+ находятся в междоузлиях и компенсация заряда происходит за счет снижения концентрации анионных вакансий. В [9] показано, что ионы Li^+ в кристалле $\text{YAG}:\text{Ce}$ практически не изменяют концентрацию ионов Ce^{3+} , однако приводят к перераспределению дырок и электронов между дырочными O^- и электронными F^+ центрами. При малых концентрациях ионы Li^+ замещают ионы Y^{3+} , а при высоких (1 ат%) замещают также ионы Al^{3+} . Ионы Li^+ в гранате $\text{Gd}_3\text{Sc}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}(\text{Pr})$ [10–13], несмотря на практически одинаковые ионные радиусы Sc^{3+} и Li^+ , занимают междоузельные пространства и существенно повышают радиационную стойкость [14, 15].

Таким образом, в зависимости от механизма внедрения, ионы Li^+ могут иметь различную функциональную роль. Несмотря на некоторые несоответствия и неполноту литературных данных, можно заключить, что механизм внедрения ионов Li^+ зависит прежде всего от его концентрации и объема элементарной ячейки основы, однако граница, разделяющая преобладание того или иного механизма, до настоящего времени не установлена. В этом контексте изучение тулий алюминиевого граната с ионами Li^+ представляет особый интерес, поскольку параметр его элементарной ячейки a_0 находится между параметрами ячеек $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (LuAG) ($a_0 = 11.910 \text{ \AA}$) и $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ($a_0 = 12.001 \text{ \AA}$).

TmAG относится к семейству редкоземельных алюминиевых гранатов ($\text{RE}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Re} = \text{Y}, \text{Gd-Lu}$); структура кубическая (пр. гр. $Ia\bar{3}d$), $a_0 = 11.957 \text{ \AA}$ [16]. TmAG имеет богатый инфракрасный и рамановский спектры с предсказанными 17 ИК-активными и 25 рамановскими активными колебательными модами [17]. В кристалле $\text{TmAG}:\text{Ho}$ возбуждено стимулированное излучение в импульсном режиме при 300 К на переходе $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$ ионов Ho^{3+} ($\lambda = 2.0995 \text{ мкм}$), где в качестве сенситизатора выступают матричные ионы Tm^{3+} [18]. В работе [19] получена высокопрозрачная оптическая керамика TmAG ($T = 80.5\%$ на 2000 нм). Данных по легированию ионами Ce^{3+} , Li^+ , Ca^{2+} , а также о получении сцинтилляции в кристаллах на основе TmAG на сегодняшний день нет.

С целью анализа возможных механизмов внедрения в настоящей работе получена серия TmAG с ионами Li^+ , Ca^{2+} и Ce^{3+} в виде поликристаллов и монокристаллов. Проведён анализ a_0 (измеренных и рассчитанных) и спектров оптического поглощения, в том числе после γ -облучения.

2. Экспериментальные методы

Для синтеза поликристаллов и выращивания монокристаллов использовались оксиды Tm_2O_3 , Al_2O_3 , CeO_2 чистотой 99.99% и Li_2CO_3 , CaO чистотой 99.95%. Поликристаллические образцы гранатов $\text{TmAG}:\text{Li}$ ($\text{Li} = 0\text{--}600 \text{ ppm}$) были синтезированы методами твердофазных реакций и закалки расплава. Для получения образцов твердофазным синтезом перемешанные исходные оксиды прессовали в таблетки и обжигали на воздухе при 1300°C в течение 12 часов. Для

полноты реакции процесс проводился повторно при тех же условиях. Для получения поликристаллов методом заковки расплава перемешанные оксиды плавил в атмосфере Ar/H_2 (10%) и после выдержки в течение 10 минут охлаждали до комнатной температуры.

Монокристаллы TmAG:Li , TmAG:Ce,Li и TmAG:Ce,Ca выращивали методом Бриджмена (вертикальная направленная кристаллизация) [20]. Номинальные концентрации примесей составляли: 0.5 ат% Ce, 0 и 125 ppm Li, и 50 ppm Ca. Кристаллизация проводилась при скоростях 1.5–2.0 мм/час в атмосфере Ar/H_2 (10%) с использованием затравок, ориентированных по оси $\langle 100 \rangle$. Полученные монокристаллы имели длину 60–70 и диаметр 13 мм и зеленую окраску. Для оптических измерений были изготовлены полированные пластины толщиной 2 мм, выбранные из средних участков кристаллов.

Параметры элементарной ячейки поликристаллов и монокристаллов были измерены с точностью 1×10^{-4} Å методом рентгеновской дифракции на дифрактометре DRF-2.0 с использованием излучения $\text{CuK}\alpha$. Дифракционные спектры были проанализированы на соответствие структуре граната и наличие вторичных фаз. Оптические спектры поглощения измерены на спектрофотометре Specord 200+. Облучение кристаллов проведено на кольцевом источнике γ -излучения ^{60}Co с энергией фотонов 1.25 МэВ, с дозой 1 кГр при скорости дозы 219.6 Гр/ч. Измерения оптических спектров выполнены в непосредственно после γ -облучения.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Параметр элементарной ячейки

Результаты измерений a_0 образцов TmAG:Li ($\text{Li} = 0\text{--}600$ ppm), полученных различными методами, а также вычисленные по эмпирической формуле [21] значения приведены в табл.1 и на рис.1. В поликристаллических образцах, полученных методом твердофазных реакций, наблюдается тенденция увеличения a_0 с повышением концентрации Li. Сравнение ионных радиусов катионов матрицы и Li^+ в различных координациях ($r_{\text{Tm}}^{\text{VIII}} = 0.994$ Å, $r_{\text{Al}}^{\text{VI}} = 0.535$ Å, $r_{\text{Al}}^{\text{IV}} = 0.39$ Å, $r_{\text{Li}}^{\text{VIII}} = 0.92$ Å, $r_{\text{Li}}^{\text{VI}} = 0.76$ Å, $r_{\text{Li}}^{\text{IV}} = 0.59$ Å) [22] показывает, что увеличение a_0 возможно при замещении ионами Li^+ октаэдрических или тетраэдрических узлов

Табл.1. Концентрация лития, экспериментальные и расчётные значения a_0 в поликристаллах и монокристаллах TmAG:Li

Li, ppm	Твердофазный синтез	Заковка расплава	Кристалл (эксп.)	Кристалл (расчёт)
	a_0 , Å/фазы	a_0 , Å/фазы	a_0 , Å	a_0 , Å
0	11.9560/G	11.9563/G	11.9571	11.9551
125	11.9562/G	11.9570/G	11.9578	11.9573*, 11.9575**
300	11.9568/G+ LiAlO_2 (следы)	11.9570/G+ LiAlO_2		11.9606*, 11.9610**
600	11.9573/G+ LiAlO_2 (следы)	11.9570/G+ LiAlO_2		11.9660*, 11.9669**

Для замещений в октаэдрах* и тетраэдрах** (G – гранат)

решетки граната, но не додекаэдрических. При вхождении ионов Li^+ в междоузлия параметр a_0 предположительно сохраняется неизменным. При введении концентраций Li в количествах 300 и 600 ppm в образцах присутствует в следовых количествах вторичная фаза LiAlO_2 , что свидетельствует об ограниченной растворимости ионов Li^+ в структуре этого граната. Следует отметить, что коэффициент распределения Li^+ в кристаллах гранатов, выращиваемых из расплава, много меньше единицы [23]. При более быстром процессе закалки расплава количество выделенной вторичной фазы увеличивается. Расчеты a_0 по формуле [21], приведенные в табл.1, проведены с учетом замещений ионами Li^+ только октаэдрических ($x = 0, y \neq 0, z = 0$) или тетраэдрических узлов ($x = 0, y = 0, z \neq 0$).

На рис.1b представлены зависимости a_0 от концентрации Li, рассчитанные по формуле [21] для замещений в трех позициях кристаллической решетки TmAG и экспериментальные значения:

$$a = b_1 + b_2 r^{\text{VIII}} + b_3 r^{\text{VI}} + b_4 r^{\text{IV}} + b_5 r^{\text{VIII}} r^{\text{VI}} + b_6 r^{\text{VIII}} r^{\text{IV}}, \quad (1)$$

$$r^{\text{VIII}} = r_{\text{Tm}}^{\text{VIII}} + \frac{x}{3} (r_{\text{Li}}^{\text{VIII}} - r_{\text{Tm}}^{\text{VIII}}), \quad (2)$$

$$r^{\text{VI}} = r_{\text{Al}}^{\text{VI}} + \frac{y}{2} (r_{\text{Li}}^{\text{VI}} - r_{\text{Al}}^{\text{VI}}), \quad (3)$$

$$r^{\text{IV}} = r_{\text{Al}}^{\text{IV}} + \frac{z}{3} (r_{\text{Li}}^{\text{IV}} - r_{\text{Al}}^{\text{IV}}), \quad (4)$$

где $b_1 = 7.02954$; $b_2 = 3.31277$; $b_3 = 2.49398$; $b_4 = 3.34124$; $b_5 = -0.87758$; $b_6 = -1.38777$; x, y, z – доля ионов лития; $r_{\text{Tm}}^{\text{VIII}}, r_{\text{Al}}^{\text{VI}}, r_{\text{Al}}^{\text{IV}}$ – радиусы ионов матрицы; $r_{\text{Li}}^{\text{VIII}}, r_{\text{Li}}^{\text{VI}}, r_{\text{Li}}^{\text{IV}}$ – ионный радиус лития в трех координациях.

Как следует из данных табл.1 и рис.1a, в случае твердофазного синтеза параметр a_0 монотонно возрастает с увеличением концентрации примеси, тогда как при методе закалки расплава параметр a_0 увеличивается до определенной концентрации 125 ppm, а далее остается на постоянном уровне, что связано с высокой скоростью процесса и образованием вторичных фаз.

На рис.1b при наложении теоретических зависимостей видна разница между экспериментальными и расчетными данными. При малых концентрациях ионы

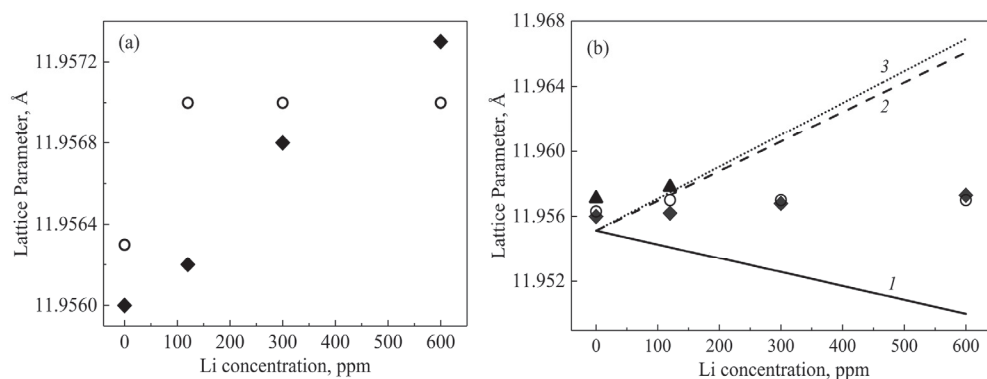


Рис.1. (а) Экспериментальные значения a_0 для поликристаллов, (б) линейные зависимости параметра решетки a_0 от концентрации ионов Li^+ , рассчитанные для замещений в трех различных узлах кристаллической решетки, (1 – в додекаэдрах ($x \neq 0, y = 0, z = 0$), 2 – октаэдрах ($x = 0, y \neq 0, z = 0$), 3 – тетраэдрах ($x = 0, y = 0, z \neq 0$); $\blacktriangle$ – монокристалл, $\blacklozenge$ – твердофазный синтез, $\circ$ – закалка).

Li^+ во всех образцах практически не замещают ионы Tm^{3+} , а частично замещают ионы Al^{3+} . При высоких концентрациях различие между экспериментальными и расчетными значениями увеличивается, что в первую очередь следует отнести к выпадению фазы LiAlO_2 , не исключая при этом одновременное замещение додекаэдрических узлов.

Из рис.1b также видно, что для нелегированных образцов параметр a_0 монокристаллов больше, чем у поликристаллов. Это различие для твердофазных образцов составляет $0.0011 \text{ \AA}$, что можно отнести к образованию в монокристаллах неэквивалентных замещений, антисайт-дефектов $\text{Tm}_{\text{Al(VI)}}$ (крупные ионы Tm_{3+} на местах Al^{3+} в октаэдрах), которые образуются в редкоземельных гранатах при выращивании из высокотемпературных расплавов [24]. В предположении, что различие в параметрах a_0 обусловлено только этим фактором, рассчитана концентрация антисайт-дефектов $\text{Tm}_{\text{Al(VI)}}$. Совпадение с экспериментальными данными достигается при $y = 0.0072$, то есть формулу кристалла можно записать в виде $\text{Tm}_3[\text{Tm}_{0.0072}\text{Al}_{0.99628}]_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$. Количество антисайт-дефектов составляет 0.24%. Отметим, что в кристалле YAG число антисайт-дефектов по спектроскопическим данным [23] составляет около 1.5%, а в одной из последних работ [25] рассчитано, что 6.2% от общего количества иттербия в оптической керамике YAG:Yb (10 ат%), синтезируемой при температурах близких к температуре плавления, локализуется в октаэдрах.

3.2. Спектры поглощения

На рис.2а представлены спектры поглощения беспримесного TmAG и TmAG:Li (30 и 150 ppm). Пики на длинах волн около 262, 357 и 460 нм соответствуют переходам $^3H_6 \rightarrow ^1P_2$, $^3H_6 \rightarrow ^1D_2$, $^3H_6 \rightarrow ^1G_4$ ионов Tm^{3+} . По сравнению с беспримесным, поглощение в кристаллах с ионами Li^+ в области 200–300 нм увеличивается, что свидетельствует об увеличении дефектов и связанных с ними центров окраски. Основной вклад в поглощение в этой области дают F-центры (кислородные вакансии, захватившие электроны). Спектры указывают на то, что ионы Li^+ замещают узлы решётки с компенсацией заряда за счёт увеличения числа кислородных вакансий. Отметим, что увеличение поглощения в этой области наблюдалось в кристалле LuAG при введении ионов Li^+ , в котором ионы Li^+

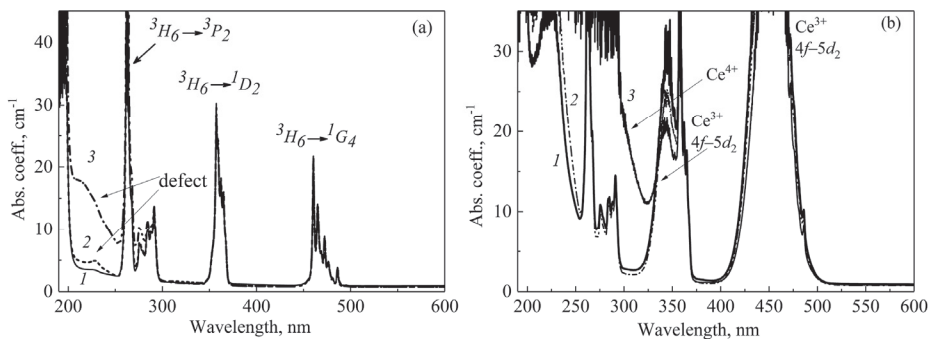


Рис.2. Спектры поглощения кристаллов (а) TmAG с концентрациями Li 0, 30 и 150 ppm (1 – TmAG, 2 – TmAG:Li 30 ppm, 3 – TmAG:Li 150 ppm), (b) TmAG:Ce с примесями ионов Li^+ (30 ppm) и Ca^{2+} (50 ppm) (1 – TmAG:Ce, 2 – TmAG:Ce, Li 30 ppm, 3 – TmAG:Ce, Ca 50 ppm).

замещают узлы решетки [11].

На рис.2b представлены спектры поглощения кристаллов TmAG:Ce, TmAG:Ce,Li и TmAG:Ce,Ca ($d = 2$ мм) при концентрации Ce, равной 0.3 ат%, и концентрациях примесей Li и Ca 30 и 50 ppm, соответственно. В области 300–500 нм на полосы поглощения Tm^{3+} накладываются полосы поглощения ионов Ce^{3+} на 340 и 450 нм (переходы $4f-5d_2$ и $4f-5d_1$). Замещение ионов Tm^{3+} ионами Ca^{2+} сопровождается компенсацией заряда за счёт переходов $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$. Об этом свидетельствует появление широкой интенсивной полосы переноса заряда ионов Ce^{4+} в области длин волн ниже 350 нм, которая аналогична полосе, наблюдаемой и в других Ce-содержащих гранатах с двухвалентными примесями (LuAG:Ce,Mg [26], GSAG:Ce,Ca [12]). При введении ионов Li^+ в TmAG:Ce спектры изменяются незначительно, что свидетельствует о низкой эффективности переходов $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$ при данной (30 ppm) концентрации ионов Li^+ (рис.2b).

На рис.3 представлены спектры поглощения кристаллов TmAG, TmAG:Li (30 ppm) и TmAG:Li (150 ppm) до и после γ -облучения дозой 1 кГр. γ -облучение кристалла TmAG с 30 ppm Li (рис 3b), по сравнению с беспримесным (рис.3a), приводит к увеличению поглощения в области 200–250 нм, что указывает на увеличение концентрации F-центров из-за роста кислородных вакансий и подтверждает замещение ионами Li^+ узлов решетки. При увеличении концентрации Li до 150 ppm поглощение в необлученном кристалле в области ниже 290 нм, обусловленное дефектами, резко возрастает (рис.2a и рис.3c). После γ -облучения в спектрах (рис.3c) наблюдается перераспределение интенсивностей полос поглощения (уменьшение в области 200–260 нм и увеличение в области выше 280 нм), что свидетельствует о переносе заряда между различными дефектными центрами в процессе облучения.

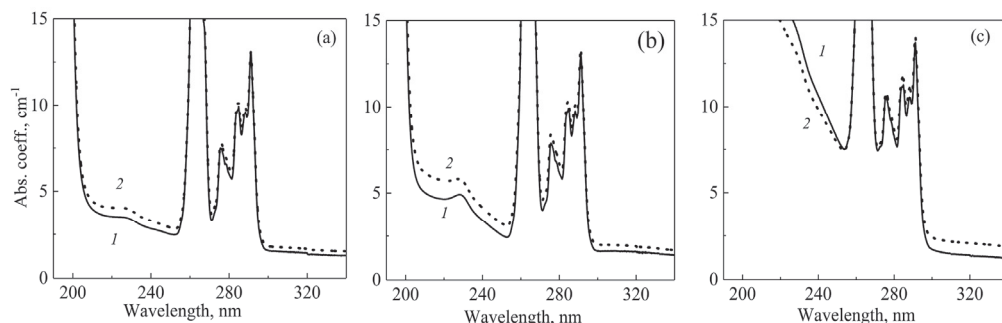


Рис.3. Спектры поглощения кристаллов (a) TmAG, (b) TmAG:Li (30 ppm) и (c) TmAG:Li (150 ppm). (1 – исходный кристалл, 2 – после γ -облучения).

4. Заключение

Для анализа механизма замещения и компенсации заряда ионов Li^+ в TmAG синтезированы поликристаллы методами твердофазных реакций и закалки расплава, а также монокристаллы с различным примесным составом (Li^+ , Ca^{2+} , Ce^{3+}) с использованием метода Бриджмена. Параметр a_0 поликристаллов TmAG:Li в области концентраций Li до 125 ppm увеличивается с концентрацией Li, указывая на замещение меньших по размеру ионов Al^{3+} . При концентрациях выше 300 ppm в поликристаллах выпадает фаза $LiAlO_2$, свидетельствуя об ограниченной

растворимости Li в этой матрице. По сравнению с TmAG поглощение в спектрах кристаллов TmAG:Li в УФ области увеличивается, указывая на рост концентрации кислородных вакансий и связанных с ними F-центров. Наведенное γ -облучением поглощение в кристалле TmAG:Li (30 ppm) также выше, чем в TmAG. Эти данные подтверждают механизм замещения ионами Li^+ кристаллографических узлов решетки. По сравнению с легированием ионами $\text{Ce}^{3+}:\text{Ca}^{2+}$ спектры поглощения кристаллов TmAG:Ce, Li, показывают малую эффективность перевода ионов Ce^{3+} в состояния Ce^{4+} . Результаты исследований позволяют заключить, что граница объема элементарной ячейки гранатов, разделяющая два механизма замещения (замещение узлов и локализация в междоузлиях), лежит выше объема элементарной ячейки кристалла TmAG. Результаты могут быть учтены при анализе механизма замещения в других гранатах, например при изменении соотношения Lu/Al в твердых растворах $(\text{Lu}, \text{Y})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, имеющих важное прикладное значение.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета по высшему образованию и науке РА (проект 21AG-1C130).

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Dujardin, E. Auffray, E. Bourret, P. Dorenbos, P. Lecoq, M. Nikl, A.N. Vasil'ev, A. Yoshikawa, R. Zhu. IEEE Trans. Nucl. Sci., **65**, 1977 (2018).
2. A.A. Kaminskii. Laser Crystals: Their Physics and Properties. Berlin–Heidelberg, Springer–Verlag, 2013.
3. K. Kamada, S. Kurosawa, P. Prusa, M. Nikl, V.V. Kochurikhin, T. Endo, K. Tsutumi, H. Sato, Y. Yokota, K. Sugiyama, A. Yoshikawa. Optical Materials, **36**, 1942 (2014).
4. S. Blahuta, A. Bessiere, B. Viana, P. Dorenbos, V. Ouspenski. IEEE Trans. Nucl. Sci., **60**, 3134 (2013).
5. M. Nikl, K. Kamada, V. Babin, J. Pejchal, K. Pilarova, E. Mihokova, A. Beitlerova, K. Bartosiewicz, S. Kurosawa, A. Yoshikawa. Cryst. Growth Des., **14**, 4827 (2014).
6. S. Liu, X. Feng, J.A. Mares, V. Babin, C. Hu, H. Kou, C. D'Ambrosio, J. Li, Y. Pan, M. Nikl. Opt. Materials, **64**, 245 (2017).
7. S. Zazubovich, V.V. Laguta, P. Machek, K. Kamada, A. Yoshikawa, M. Nikl. J. Lumin., **242**, 118548 (2022).
8. M.V. Derdzian, K.L. Hovhannesian, A.V. Yeganyan, R.V. Sargsyan, A. Novikov, A.G. Petrosyan, C. Dujardin. Cryst. Eng. Comm., **20**, 1520 (2018).
9. V. Laguta, M. Buryi, V. Babin, P. Machek, S. Zazubovich, K. Bartosiewicz, S. Kurosawa, A. Yamaji, A. Yoshikawa, K. Ulic'na, V. Chlan, H. Stepankova, M. Nikl. J. Mater. Chem. C, **11**, 1346 (2023).
10. A. Kling, D. Kollwe, D. Mateika. Phys. Res. Sec. A, **20**, 205 (1994).
11. O. Zapadlik, J. Pejchal, R. Kucerkova, A. Beitlerová, M. Nikl. Cryst. Growth Des., **21**, 7139 (2021).
12. K.L. Hovhannesian, M.V. Derdzian, G. Badalyan, G. Kharatyan, J. Pejchal, M. Nikl, C. Dujardin, A.G. Petrosyan. Cryst. Eng. Comm., **26**, 4812 (2024).
13. Т.И. Бутаева, А.В. Еганян. Известия НАН Армении, Физика, **60**, 268 (2025).
14. K.L. Hovhannesian, M.V. Derdzian, I.A. Ghambaryan, T.I. Butaeva, C. Dujardin, A.G. Petrosyan. Phys. Stat. Sol. (a), **220**, 2300386 (2023).

15. M.V. Derdzyan, K.L. Hovhannesyan, I.A. Ghambaryan, G. Kharatyan, C. Dujardin, A.G. Petrosyan. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **72**, 1988 (2025).
16. А.Г. Петросян, Г.О. Ширинян. *Неорганические Материалы*, **29**, 258 (1991).
17. K. Papagelis, G. Kanellis, T. Zorba, S. Ves, G.A. Kourouklis. *J. Physics: Condensed Matter*, **14**, 915 (2002).
18. A.A. Kaminskii, A.G. Petrosyan, B.A. Fedorov, V.V. Ryabchenkov, A.A. Pavlyuk, V.V. Ljubchenko, A.V. Lukin. *Inorganic Materials*, **17**, 1430 (1981).
19. W.X. Zhang, J. Li, W.B. Liu, Y.B. Pan, J.K. Guo. *Ceramics International*, **35**, 2927 (2009).
20. A.A. Chernov, E.I. Givargizov, K.S. Bagdasarov, V.A. Kuznetsov, L.N. Demianets, A.N. Lobachev. *Modern Crystallography III: Crystal Growth*, Berlin–Heidelberg–New York–Tokyo, Springer–Verlag, 1984.
21. B. Strocka, P. Holst, W. Tolksdorf. *Philips J. Res.*, **33**, 166 (1978).
22. R.D. Shannon. *Found. Crystallography*, **32**, 751 (1976).
23. M. Yoshino, K. Bartosiewicz, T. Horiai, K. Kamada, A. Yamaji, Y. Shoji, Y. Yokota, S. Kurosawa, Y. Ohashi, H. Sato, S. Toyoda, R. Kucerkova, V. Jary, M. Nikl, A. Yoshikawa. *Phys. Stat. Sol. (b)*, **257**, 1900504 (2020).
24. M.K. Ashurov, Y. Voronko, V.V. Osiko, A.A. Sobol, M.I. Timoshechkin. *Phys. Stat. Sol. (a)*, **42**, 101 (1977).
25. G. Demirkhanyan, B. Patrizi, G. Toci, M. Vannini, J. Li, A. Pirri, R. Kostanyan, Y. Feng, T. Xie, L.Wu, D. Zargaryan, P. Muzhikyan. *J. Sol. St. Chem.*, **316**, 123577 (2022).
26. M. Nikl, K. Kamada, V. Babin, J. Pejchal, K. Pilarova, E. Mihokova, A. Beitlerova, K. Bartosiewicz, S. Kurosawa, A. Yoshikawa. *Cryst. Growth Des.*, **14**, 4827 (2014).

GROWTH AND INVESTIGATION OF $\text{Tm}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ GARNET DOPED WITH Li^+ IONS

G.TS. KHARATYAN

Incorporation of Li^+ ions into crystalline materials enables controlled modification of their physical properties; however, the efficiency of this process is determined by the mechanism of incorporation and charge compensation, which depends on many factors and is not always straightforward. In the present study, thulium aluminum garnet $\text{Tm}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (TmAG) was chosen as a model system. Single crystals of TmAG, TmAG:Li, and TmAG:Ce, Li with Li concentrations of 50 and 150 ppm were grown by the Bridgman method, and polycrystalline samples of TmAG and TmAG:Li with Li concentrations up to 600 ppm were synthesized using solid-state reaction and melt-quenching techniques. The unit cell parameters of the samples were measured and compared with calculated values obtained from theoretical models. Absorption spectra of TmAG:Li and TmAG:Ce, Li single crystals were recorded before and after γ -irradiation. Experimental results have shown that at least a portion of the Li^+ ions in TmAG occupy crystallographic lattice sites, like the behavior of Li^+ ions in lutetium aluminum garnet. It is suggested that Li^+ ions are most likely to replace Al^{3+} ions.