

## ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЕ В КРИСТАЛЛАХ Gd<sub>3</sub>Al<sub>x</sub>Ga<sub>5-x</sub>O<sub>12</sub> (x = 1–3) и Gd<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub>:Ce

© 2023 г. В. М. Касимова<sup>1, \*</sup>, Н. С. Козлова<sup>1</sup>, Е. В. Забелина<sup>1</sup>,  
О. А. Бузанов<sup>2</sup>, А. С. Быков<sup>1</sup>, Е. А. Скрылева<sup>1</sup>, Д. А. Спасский<sup>1, 3, 4</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский технологический университет “МИСИС”,  
Ленинский пр., 4, стр. 1, Москва, 119049 Россия

<sup>2</sup>АО “Фомос-Материалы”, ул. Буженинова, 16, стр. 1, Москва, 107023 Россия

<sup>3</sup>Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, стр. 2, Москва, 119991 Россия

<sup>4</sup>Институт физики Тартуского университета, ул. Оствальди, 1, Тарту, 50411 Эстония

\*e-mail: kasimova.vm@misis.ru

Поступила в редакцию 15.03.2023 г.

После доработки 23.06.2023 г.

Принята к публикации 03.07.2023 г.

Представлены результаты комплексных исследований процессов дефектообразования и его влияния на оптические свойства кристаллов гадолиний-алюминий-галлиевых гранатов с частичным замещением галлия на алюминий в катионной подрешетке: Gd<sub>3</sub>AlGa<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (Al : Ga = 1 : 4), Gd<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (Al : Ga = 2 : 3) и Gd<sub>3</sub>Al<sub>3</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>12</sub> (Al : Ga = 3 : 2), а также кристаллов Gd<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup> (Al : Ga = 2 : 3, легированных церием). Результаты, полученные методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и рентгенофлуоресцентного анализа, свидетельствуют о дефиците галлия по отношению к стехиометрическому составу во всех исследованных кристаллах. На основе результатов исследований рассматриваются процессы возникновения ростовых структурных точечных дефектов в кристаллах гадолиний-алюминий-галлиевого граната. Преобладающими точечными дефектами являются F-центры, также показано образование дефектов типа Шоттки и V-центров. Показано, что при легировании гранатов ионами церия также возможно образование дополнительных F-центров за счет введения церия. Установлено изменение коэффициентов преломления и показателей ослабления в зависимости от соотношения Al : Ga и легирования церием.

**Ключевые слова:** гранат, степень окисления церия, точечные дефекты, F-центры, дефекты Шоттки, V-центры

**DOI:** 10.31857/S0002337X23080055, **EDN:** TYUMRY

### ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы со структурой граната известны с конца 70-х годов как среды для лазерных применений. Поиск оптимального стехиометрического состава для новых задач привел в 2011 году к синтезу кристалла Gd<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub>:Ce (GAGG:Ce). Такие кристаллы относятся к новому поколению сцинтилляторов и нашли применение в качестве материалов активных элементов детекторов высокоэнергетического излучения [1–5].

Важными параметрами GAGG:Ce для дальнейшего применения в качестве сцинтилляторов являются световой выход и время затухания сцинтилляций [6, 7]. По этой причине с целью получения кристаллов с коммерчески привлекательными свойствами подавляющее большинство работ посвящено исследованию сцинтилляционных свойств GAGG:Ce [3, 5, 8–10] и улучшению этих “рабо-

чих” характеристик [3, 10]. Наличие структурных точечных дефектов, в т.ч. вызванных присутствием легирующих примесей [11, 12], может негативно влиять на оптическое качество кристаллов и ухудшать как сцинтилляционные, так и генерационные характеристики [13]. Исследований по изучению дефектной структуры GAGG:Ce и Gd<sub>3</sub>Al<sub>x</sub>Ga<sub>5-x</sub>O<sub>12</sub> (x = 1–3) недостаточно [14–21].

Целью данной работы является изучение процессов дефектообразования в зависимости от изоморфного замещения алюминия и галлия в катионной подрешетке и легирования церием, а также их влияния на оптические свойства данных кристаллов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые кристаллы были выращены в компании АО “ФОМОС-МАТЕРИАЛЫ” в иридиевых тиглях методом Чохральского в атмосфере

ре Ag с 1–2% O<sub>2</sub> из исходной шихты составов Gd<sub>2,97</sub>Al<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sub>0,03</sub> и Gd<sub>3</sub>Al<sub>x</sub>Ga<sub>5-x</sub>O<sub>12</sub> (x = 1–3). Образцы представляли собой пластины с двухсторонней полировкой.

Элементный анализ проводился методами рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА) на спектрометре ARL Perform'X и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре PHI5500VersaProbeII (ULVAC-PHI) в ЦКП “Материаловедение и металлургия” НИТУ МИСИС.

Для возбуждения фотоэмиссии методом РФЭС использовали монохроматическое AlK<sub>α</sub>-излучение (hν = 1486.6 эВ) мощностью 50 Вт. Диаметр пучка составлял 200 мкм. Атомные концентрации определяли по обзорным спектрам методом факторов относительной элементной чувствительности (база данных PHI) по измеренным интегральным интенсивностям следующих линий: O 1s, Gd 4d, Ga 3p и Al 2p.

Методом РФЭС исследовали образец кристалла состава Gd<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup>. Для исключения поверхностных загрязнений кристалл скалывали на воздухе непосредственно перед загрузкой в спектрометр.

Данные элементного состава методом РФЛА получены при использовании источника мощностью 1.5 кВт в вакууме при давлении в камере 5 Па. Полученные результаты обработаны при использовании программного пакета Uniquant.

Оптические свойства изучали в аккредитованной испытательной лаборатории “Монокристаллы и заготовки на их основе” (ИЛМЗ) НИТУ МИСИС. На спектрофотометре Cary-5000 с приставкой УМА получены спектральные зависимости коэффициентов пропускания *T* при нормальном падении света естественной поляризации и спектрально-угловые зависимости коэффициентов отражения *R* *P*-поляризованного света для оценки коэффициента преломления *N* по методу Брюстера [22]. Экспериментальные результаты использовались для расчета показателей ослабления μ (см<sup>-1</sup>) с учетом отражения и преломления в соответствии с ГОСТ 3520-92 по формуле

$$\mu = -\frac{\ln \tau}{d} = -\frac{1}{d} \times \ln \left( \sqrt{\left[ \frac{1}{T(N-1)^4} \right]^2 + \left[ \frac{N+1}{N-1} \right]^4} - \frac{1}{T(N-1)^4} \right), \quad (1)$$

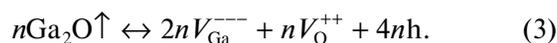
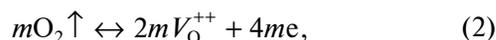
где τ – внутреннее пропускание с учетом отражения (отн. ед.), *d* – толщина (см).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При выращивании высокотемпературным методом Чохральского галлиевых кристаллов про-

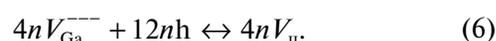
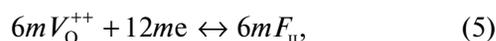
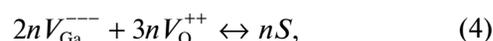
исходит испарение галлия в виде его оксидов [13, 19], что согласуется с данными [23] об активном испарении оксидов галлия, а также кислорода выше 1000°C. Как известно, температура плавления GAGG:Ce составляет 1850°C [24]. Летучесть компонентов определяется их парциальным давлением в ростовой камере. При этом основными процессами является испарение Ga<sub>2</sub>O и O<sub>2</sub>.

При этом могут проходить процессы дефектообразования, которые можно с учетом электронейтральности представить в виде квазихимических реакций, описывающихся следующими уравнениями:



Здесь для сохранения электронейтральности введены коэффициенты *m* для O<sub>2</sub> и *n* для Ga<sub>2</sub>O (*m* > *n*), которые характеризуют количество испарившихся компонентов.

Данные процессы приводят к созданию незаполненных узлов решетки в выращенном кристалле, т.е. к образованию вакансий галлия (*V*<sub>Ga</sub><sup>---</sup>) и вакансий кислорода (*V*<sub>O</sub><sup>++</sup>), которые, объединяясь со свободными электронами *e* и дырками *h*, могут сформировать точечные дефекты Шоттки (*S*), дефекты типа *F*-центров (*F*<sub>ц</sub>) и *V*-центров (*V*<sub>ц</sub>). Для сохранения целочисленности коэффициентов в уравнениях (2) и (3) они увеличены в три раза:



Поскольку *m* > *n* ростовых точечных дефектов типа *F*<sub>ц</sub> образуется больше, чем дефектов *S* и *V*<sub>ц</sub>.

В работе методами РФЛА и РФЭС (на сколе) была определена концентрация основных элементов Gd, Al, Ga, O, Ce во всех исследуемых кристаллах (табл. 1). Полученные результаты свидетельствуют об отклонении концентрации элементов в выращенных кристаллах от расчетных значений по шихте и подтверждают дефицит галлия во всех выращенных кристаллах.

Таким образом, процессы испарения оксида галлия и кислорода, влияющие на образование структурных ростовых точечных дефектов типа *F*<sub>ц</sub>, *V*<sub>ц</sub> и *S*, происходят во всех исследуемых кристаллах Gd<sub>3</sub>Al<sub>x</sub>Ga<sub>5-x</sub>O<sub>12</sub> (x = 1–3) и Gd<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup>.

Для оценки влияния замещения катионов и легирования церием на процессы дефектообразования необходимо рассмотреть размещение элементов по соответствующим позициям в структуре граната. На одну элементарную ячейку (ЭЯ) в структуре граната приходится 160 атомов, из ко-

**Таблица 1.** Концентрация катионов в кристаллах

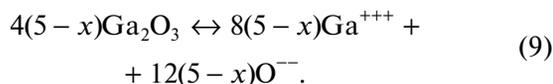
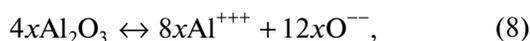
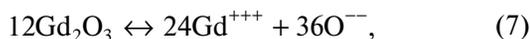
Элемент	w, ат. %							
	расчет по составу шихты				РФЛА/РФЭС*			
	GAGG:Ce <sup>3+</sup>	Al : Ga = 1 : 4	Al : Ga = 2 : 3	Al : Ga = 3 : 2	GAGG:Ce <sup>3+</sup>	Al : Ga = 1 : 4	Al : Ga = 2 : 3	Al : Ga = 3 : 2
Gd	14.85	15.00	15.00	15.00	14.78/16.00	15.15	15.86	13.95
Al	10.00	5.00	10.00	15.00	12.98/10.80	7.12	12.89	17.08
Ga	15.00	20.00	15.00	10.00	12.08/14.40	17.73	11.25	9.01
Ce	0.15	—	—	—	0.03/—	—	—	—

\* Со скола.

торых 96 являются анионами, формирующими координационные многогранники (КМ) (додекаэдр, октаэдр и тетраэдр), и 64 — катионами, которые делятся между КМ так: 24 в додекаэдрической, 16 в октаэдрической и 24 в тетраэдрической позициях [25, 26]. Ранее было показано [25–27], что Gd<sup>3+</sup> занимает преимущественно додекаэдрические позиции, но также может быть обнаружен в октаэдре [26, 28], а катионы Al<sup>3+</sup> и Ga<sup>3+</sup> распределены между октаэдрическими и тетраэдрическими позициями.

На основании экспериментальных результатов по элементному составу, полученных в данной работе, и данных [25–27] по размещению элементов в КМ можно предположить следующие вероятностные модели дефектообразования.

Для формирования одной ЭЯ, соответствующей составу Gd<sub>3</sub>Al<sub>x</sub>Ga<sub>5-x</sub>O<sub>12</sub>, необходимо вводить в шихту оксиды исходных элементов Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в количествах, представленных в уравнениях



В идеальном случае одну ЭЯ Gd<sub>3</sub>Al<sub>x</sub>Ga<sub>5-x</sub>O<sub>12</sub> формируют 24Gd<sup>3+</sup>, 8xAl<sup>3+</sup> и 8(5-x) Ga<sup>3+</sup>. Для вероятностной модели учтено, что гадолиний и алюминий полностью, без потерь, входят в одну ЭЯ, т.к. не образуют летучих соединений с кислородом. Для моделирования процессов дефектообразования, определяемого дефицитом галлия в идеальной кристаллической решетке, учтены результаты РФЛА по недостатку галлия Δ<sub>Ga</sub> в ЭЯ

$$\Delta_{\text{Ga}} = \frac{w_{\text{кр}} 8(5-x)}{w_{\text{ш}}}, \quad (10)$$

где w<sub>кр</sub> — концентрация галлия в выращенном кристалле, полученная с помощью РФЛА (табл. 1); w<sub>ш</sub> — концентрация галлия по шихте (табл. 1).

Для оценки степени отклонения реального состава элементарной ячейки от идеального введен специальный коэффициент β, который представляет собой отношение общей суммы катионов в идеальной ЭЯ (64 атома) к количеству катионов, которые реально вошли в ЭЯ

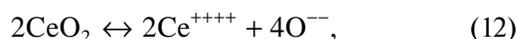
$$\beta = \frac{64}{\Delta_{\text{Ga}} + 8x + 24}. \quad (11)$$

Чем ближе β к единице, тем совершеннее структура кристалла и меньше отклонение от стехиометрического состава.

Для исследуемых нелегированных кристаллов наименьшая степень отклонения наблюдается у кристалла с соотношением Al : Ga = 3 : 2, что указывает на наличие меньшего количества точечных дефектов в выращенном кристалле (табл. 2).

При легировании церием кристалла Gd<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub> в шихту вводят CeO<sub>2</sub>. Для оценки степени окисления в выращенном кристалле был использован метод XANES-спектроскопии, который показал степень окисления церия в исследуемых кристаллах 3+ [29].

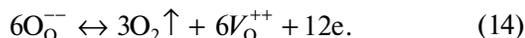
В уравнениях процессов дефектообразования необходимо учесть перезарядку вводимого в шихту церия



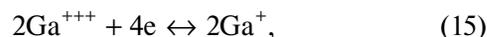
**Таблица 2.** Специальный коэффициент β для нелегированных кристаллов Gd<sub>3</sub>Al<sub>x</sub>Ga<sub>5-x</sub>O<sub>12</sub>

Кристалл	Al : Ga = 1 : 4	Al : Ga = 2 : 3	Al : Ga = 3 : 2
x	1	2	3
Δ <sub>Ga</sub>	27	17	14
β	1.08	1.12	1.03

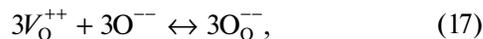
Для перезарядки церия необходимы свободные электроны  $e$ , которые можно получить из реакции (14), поскольку испарение кислорода велико



Согласно данным [9],  $\text{Ce}^{3+}$  может размещаться в додекаэдрических позициях. Однако ионный радиус  $\text{Ce}^{3+}$  позволяет ему разместиться также и в октаэдрической позиции с сохранением устойчивости КМ. Согласно [30], если соотношение ионного радиуса катиона ( $R_\text{к}$ ) к ионному радиусу аниона ( $R_\text{а}$ ) находится в пределах 0.41–0.73 (для октаэдра), то выбранный катион может занимать октаэдрическую позицию без искажения КМ. Соотношение  $R_\text{к}/R_\text{а} = 0.72$ , где, в соответствии с [31],  $R_\text{к} = 1.010 \text{ \AA}$  и  $R_\text{а} = 1.40 \text{ \AA}$ . Это свидетельствует о том, что при вхождении  $\text{Ce}^{3+}$  в октаэдр КМ сохраняет устойчивость. В таком случае перезаряженный церий в виде  $\text{Ce}^{3+}$  может вытеснить  $\text{Ga}^{3+}$  из его октаэдрической позиции, а освобожденный  $\text{Ga}^{3+}$  может захватить электроны, перезарядаясь до  $\text{Ga}^+$ , и затем, объединяясь с кислородом, образовать летучий  $\text{Ga}_2\text{O}$



Свободный кислород может занимать кислородную вакансию (17), а оставшиеся  $\text{V}_\text{O}^{++}$  и  $e$  могут сформировать  $F_\text{ц}$  (18)



Таким образом, показано, что в  $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  могут возникать дополнительные  $F_\text{ц}$  за счет введения в шихту  $\text{CeO}_2$ .

**Оптические свойства кристаллов.** В данной работе были получены показатели ослабления света с учетом ранее определенных коэффициентов преломления для всех исследуемых кристаллов [25, 29]. В работах [25, 29] наблюдается увеличение коэффициентов преломления при уменьшении содержания алюминия в катионной подрешетке. Спектральные зависимости показателей ослабления (рис. 1) всех исследуемых кристаллов являются немонотонными с максимумами в диа-

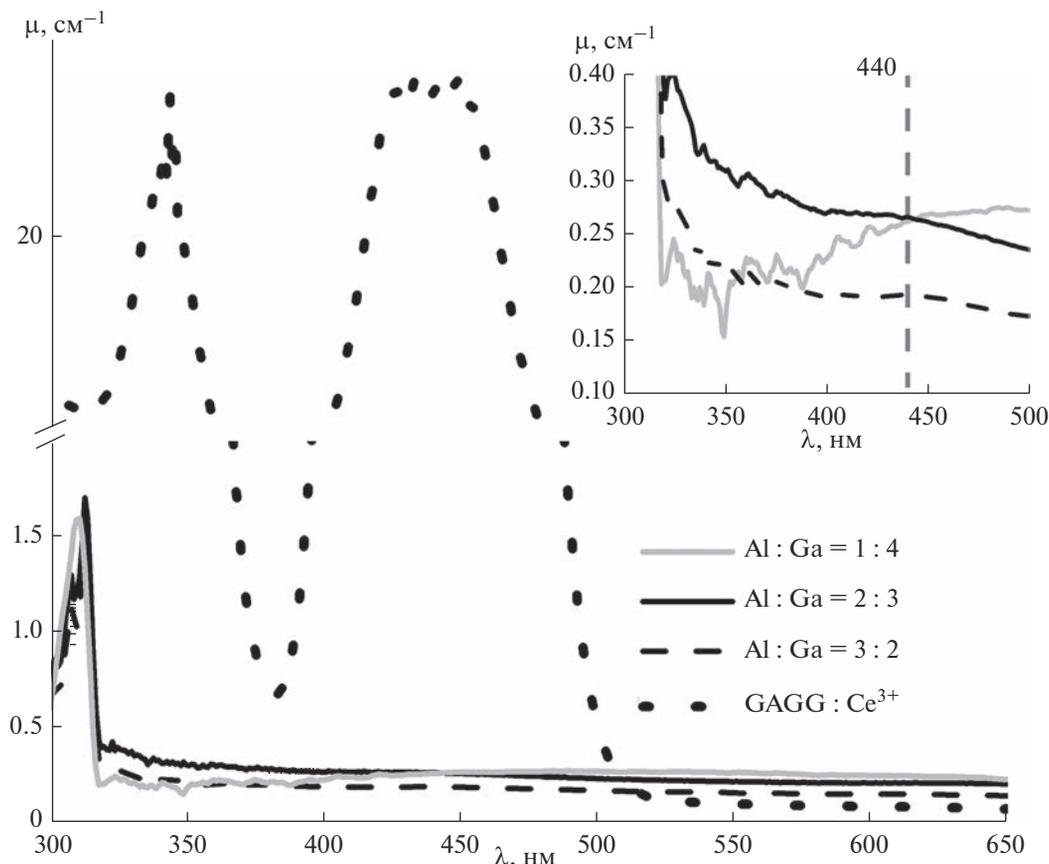


Рис. 1. Спектральные зависимости показателей ослабления кристаллов  $\text{GAGG}:\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Gd}_3\text{Al}_x\text{Ga}_{5-x}\text{O}_{12}$  ( $x = 1-3$ ).

пазоне  $\lambda = 300\text{--}310$  нм, относящимися к внутри-конфигурационным переходам ( $4f^7$ -конфигурации) в  $\text{Gd}^{3+}$  [9]. Кристалл с соотношением  $\text{Al} : \text{Ga} = 3 : 2$  характеризуется меньшим ослаблением, чем другие легированные кристаллы, что означает наличие меньшего количества структурных дефектов и хорошо согласуется с результатами предложенной модели.

Легирование церием приводит к увеличению поглощения во всем диапазоне, появляются интенсивные широкие полосы с  $\lambda_{\text{max}} \sim 340, 440$  нм. В литературных источниках [9] природу широкой интенсивной полосы поглощения с  $\lambda_{\text{max}} \sim 440$  нм, наблюдаемой в спектрах ослабления кристаллов  $\text{GAGG}:\text{Ce}$ , связывают только с межконфигурационными переходами  $4f\text{--}5d$   $\text{Ce}^{3+}$ . Однако эти полосы довольно интенсивные и широкие и не могут определяться только межконфигурационными переходами. Как показано в представленной нами вероятностной модели дефектообразования, при введении церия в кристалл образуются дополнительные  $F_{\text{II}}$  и их комплексы, которые являются центрами окраски и могут создавать дополнительные полосы в области  $400\text{--}500$  нм. Подобный эффект наблюдался и в родственных смешанных кристаллах со структурой граната  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , в т.ч. легированных церием [32–34]. В связи с этим полоса поглощения с  $\lambda_{\text{max}} \sim 440$  нм обусловлена двумя механизмами: межконфигурационными переходами  $4f\text{--}5d$  в  $\text{Ce}^{3+}$  и образованием структурных точечных дефектов типа  $F_{\text{II}}$  и их комплексов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние дефектообразования в кристаллах  $\text{Gd}_3\text{Al}_x\text{Ga}_{5-x}\text{O}_{12}$  ( $x = 1\text{--}3$ ) и легирования церием  $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  на спектральные зависимости показателей ослабления. Установлено, что наименьшее ослабление наблюдается для кристалла с соотношением  $\text{Al} : \text{Ga} = 3 : 2$ , что говорит о меньшей концентрации структурных дефектов.

Предложена вероятностная модель дефектообразования в кристаллах с изоморфным замещением галлия и алюминия в катионной подрешетке —  $\text{Gd}_3\text{Al}_x\text{Ga}_{5-x}\text{O}_{12}$  ( $x = 1\text{--}3$ ) и  $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ :

— в процессе выращивания образуются структурные точечные дефекты Шоттки,  $F_{\text{II}}$  и  $V_{\text{II}}$ . Преобладающими дефектами являются  $F_{\text{II}}$ ;

— в легированных  $\text{Ce}^{3+}$  кристаллах образуются дополнительные  $F_{\text{II}}$  за счет вытеснения галлия из октаэдрической позиции в виде сложных комплексов;

— легирование  $\text{Ce}^{3+}$  приводит к возникновению широкой полосы поглощения с  $\lambda_{\text{max}} \sim 440$  нм, которая имеет двойную природу, связанную с межконфигурационными переходами  $4f\text{--}5d$  в  $\text{Ce}^{3+}$  и образованием структурных точечных дефектов типа  $F_{\text{II}}$  и их комплексов.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования оптических свойств проводились в МУИЛ ППМиД “Монокристаллы и заготовки на их основе” НИТУ МИСИС при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам FSME-2023-0003.

Исследования элементного состава методами РФЛА и РФЭС выполнялись в ЦКП “Материаловедение и металлургия” НИТУ МИСИС при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № 075-15-2021-696).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kamada K., Yanagida T., Endo T., Tsutumi K., Usuki Y., Nikl M., Fujimoto Yu., Yoshikawa A. 2-inch Size Single Crystal Growth and Scintillation Properties of New Scintillator;  $\text{Ce}:\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$  // IEEE NSS/MIC. 2011. P. 1927–1929. <https://doi.org/10.1109/NSSMIC.2011.6154387>
2. Lecoq P. Development of New Scintillators for Medical Applications // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A. 2016. V. 809. P. 130. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2015.08.041>
3. Alenkov V., Buzanov O., Dosovitskiy G., Egorychev V., Fedorov A., Golutvin A., Guz Yu., Jacobsson R., Korjik M., Kozlov D., Mechinsky V., Schopper A., Semennikov A., Shatalov P., Shmanin E. Irradiation Studies of a Multi-Doped  $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$  // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A. 2019. V. 916. P. 226–229. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2018.11.101>
4. Martinazzoli L. Crystal Fibers for the LHCb Calorimeter Upgrade // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2020. V. 67. № 6. P. 1003–1008. <https://doi.org/10.1109/TNS.2020.2975570>
5. Dilillo G., Zampa N., Campana R., Fuschino F., Pauletta G., Rashevskaya I., Ambrosino F., Baruzzo M., Cauz D., Cirrincione D., Citossi M., Casa G. D., Di Ruzza B., Evangelista Y., Galgóczi G., Labanti C., Ripa J., Tommasino F., Verroi E., Fiore F., Vacchi A. Space Applications of GAGG:Ce Scintillators: a Study of Afterglow Emission by Proton Irradiation // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. 2022. V. 513. P. 33–43. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2021.12.006>
6. Лянишевский В.К. Сцинтилляционный метод детектирования излучений. М.: Изд-во МИФИ, 1981. 88 с.
7. Kitaura M., Sato A., Kamada K., Ohnishi A., Sasaki M. Phosphorescence of Ce-Doped  $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$  Crystals Studied Using Luminescence Spectroscopy //

- J. Appl. Phys. 2014. V. 115. № 8. P. 083517.  
<https://doi.org/10.1063/1.4867315>
8. *Kamada K., Yanagida T., Endo T., Tsutumi K., Usuki Y., Nikl M., Fujimoto Yu., Fukabori A., Yoshikawa A.* 2inch Diameter Single Crystal Growth and Scintillation Properties of Ce:Gd<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub> // J. Cryst. Growth. 2012. V. 352. № 1. P. 88–90.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2011.11.085>
  9. *Tyagi M., Meng F., Koschan M., Donnal S.B., Rothfuss H., Melcher C.L.* Effect of Codoping on Scintillation and Optical Properties of a Ce-Doped Gd<sub>3</sub>Ga<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>12</sub> Scintillator // J. Phys. D: Appl. Phys. 2013. V. 46. № 47. P. 475302.  
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/46/47/475302>
  10. *Babin V., Bohacek P., Grigorjeva L., Kučera M., Nikl M., Zazubovich S., Zolotarjovs A.* Effect of Mg<sup>2+</sup> Ions Co-Doping on Luminescence and Defects Formation Processes in Gd<sub>3</sub>(Ga,Al)<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce Single Crystals // Opt. Mater. 2017. V. 66. P. 48–58.  
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.01.039>
  11. *Теплякова Н.А., Смирнов М.В., Сидоров Н.В., Палатников М.Н.* Дефекты и некоторые физические свойства номинально чистых и легированных цинком кристаллов ниобата лития // Физика твердого тела. 2021. Т. 63. № 8. С. 1132–1140.  
<https://doi.org/10.21883/ФТТ.2021.08.51167.036>
  12. *Арсеньев П.А., Качук Г.Н.* Спектроскопические свойства ионов неодима в решетке кристаллов титаната гадолиния // Кристаллография. 2021. Т. 66. № 3. С. 458–460.  
<https://doi.org/10.31857/S0023476121030048>
  13. *Блистанов А.А.* Кристаллы квантовой и нелинейной оптики: учебное пособие. М.: МИСиС, 2007. 432 с.
  14. *Fujimori K., Kitaura M., Taira Y., Fujimoto M., Zen H., Watanabe S., Kamada K., Okano Y., Katoh M., Hosaka M., Yamazaki J., Hirade T., Kobayashi Y., Ohnishi A.* Visualizing Cation Vacancies in Ce:Gd<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub> Scintillators by Gamma-Ray-Induced Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy // Appl. Phys. Exp. 2020. V. 13. № 8. P. 085505.  
<https://doi.org/10.35848/1882-0786/aba0dd>
  15. *Meng F.* Development and Improvement of Cerium Activated Gadolinium Gallium Aluminum Garnets Scintillators for Radiation Detectors by Codoping: PhD diss. Knoxville, 2015. 159 p.
  16. *Bohacek P., Krasnikov A., Kučera M., Nikl M., Zazubovich S.* Defects Creation in the Undoped Gd<sub>3</sub>(Ga,Al)<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Single Crystals and Ce<sup>3+</sup>-Doped Gd<sub>3</sub>(Ga,Al)<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Single Crystals and Epitaxial Films under Irradiation in the Gd<sup>3+</sup>-Related Absorption Bands // Opt. Mater. 2019. V. 88. P. 601–605.  
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.12.033>
  17. *Yoshikawa A., Fujimoto Y., Yamaji A., Kurosawa S., Pejchal J., Sugiyama M., Wakahara S., Futami Y., Yokota Y., Kamada K., Yubuta K., Shishido T., Nikl M.* Crystal Growth and Characterization of Ce:Gd<sub>3</sub>(Ga,Al)<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Single Crystal Using Floating Zone Method in Different O<sub>2</sub> Partial Pressure // Opt. Mater. 2013. V. 35. № 11. P. 1882–1886.  
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2013.02.021>
  18. *Кузьмичева Г.М., Козликин С.Н., Жариков Е.В., Калитин С.П., Осико В.В.* Точечные дефекты в гадолиний-галлиевом гранате // Журн. неорган. химии. 1988. Т. 33. № 9. С. 2200–2204.
  19. *Жариков Е.В., Лантев В.В., Майер А.А., Осико В.В.* Конкуренция катионов в октаэдрических положениях галлиевых гранатов // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1984. Т. 20. № 6. С. 984–991.
  20. *Komar J., Solarz P., Jeżowski A., Głowacki M., Berkowski M., Ryba-Romanowski W.* Investigation of Intrinsic and Extrinsic Defects in Solid Solution Gd<sub>3</sub>(Al, Ga)<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Crystals Grown by the Czochralski Method // J. Alloys Compd. 2016. V. 688. P. 96–103.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.07.139>
  21. *Матковский А.О., Сугак Д.Ю., Урманис У.А., Савицкий В.Г.* Центры окраски в редкоземельных галлиевых гранатах. Саласпилс: ЛАФИ, 1987. 42 с.
  22. *Забелина Е.В., Козлова Н.С., Гореева Ж.А., Касимова В.М.* Многоугольные спектрофотометрические методы отражения для определения коэффициентов преломления // Изв. вузов. МЭТ. 2019. Т. 22. № 3. С. 168–178.  
<https://doi.org/10.17073/1609-3577-2019-3-168-178>
  23. *Lamoreaux R.H., Hildenbrand D.L., Brewer L.* High-temperature Vaporization Behavior of Oxide II. Oxides of Be, Mg, Ca, Sr, Ba, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Zn, Cd and Hg // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1987. V. 16. № 3. P. 419–443.  
<https://doi.org/10.1063/1.555799>
  24. Physical and Scintillation Properties Furukawa Co [Электронный ресурс]. – 2014. – URL: <http://furukawa-denshi.co.jp/cgi-bin/pdfdata/20140428162950.pdf> (дата обращения: 06.01.2022).
  25. *Spassky D., Fedyunin F., Rubtsova E., Tarabrina N., Morozov V., Dzhevakov P., Chernenko K., Kozlova N., Zabelina E., Kasimova V., Buzanov O.* Structural, Optical and Luminescent Properties of Undoped Gd<sub>3</sub>Al<sub>x</sub>Ga<sub>5-x</sub>O<sub>12</sub> (x = 0,1,2,3) and Gd<sub>2</sub>YAl<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub> Single Crystals // Opt. Mater. 2022. V. 25. P. 112079.  
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112079>
  26. *Li M., Meng M., Chen J.* Abnormal Site Preference of Al and Ga in Gd<sub>3</sub>Al<sub>2.3</sub>Ga<sub>2.7</sub>O<sub>12</sub>:Ce Crystals // Phys. Status Solidi B. 2021. V. 258. P. 2000603.  
<https://doi.org/10.1002/pssb.202000603>
  27. *Kanai T., Satoh M., Miura I.* Characteristics of a Non-stoichiometric Gd<sub>3+δ</sub>(Al,Ga)<sub>5-δ</sub>O<sub>12</sub>:Ce Garnet Scintillator // J. Am. Ceram. Soc. 2008. V. 91. № 2. P. 456–462.  
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.02123.x>
  28. *Krsmanovic R., Morozov V.A., Lebedev O.I., Polizzi S., Spighini A., Bettinelli M., Van Tendeloo G.* Structural and Luminescence Investigation on Gadolinium Gallium Garnet Nanocrystalline Powders Prepared by Solution Combustion Synthesis // Nanotechnology. 2007. V. 18. P. 325604.  
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/32/325604>

29. *Касимова В.М., Козлова Н.С., Бузанов О.А., Забелина Е.В., Таргонский А.В., Рогачев А.В.* Влияние частичного замещения галлия алюминием на свойства кристаллов гадолиний-алюминий-галлиевого граната // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 3. С. 302–308.  
<https://doi.org/10.31857/S0002337X2203006X>
30. *Шаскольская М.П.* Кристаллография. М.: Высш. шк., 1984. 376 с.
31. *Shannon R.D.* Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // Acta Crystallogr. 1976. V. 32. № 5. P. 751–767.  
<https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
32. *Pujats A., Springis M.* The F-type Centers in YAG Crystals // OPA. 2001. V. 155. № 1–4. P. 65–69.  
<https://doi.org/10.1080/10420150108214094>
33. *Полисадова Е.Ф., Тао Хан, Олешко В.И., Валиев Д.Т., Ваганов В.А., Шонши Д., Бураченко А.Г.* Влияние концентрации церия на люминесцентные свойства  $Y_3Al_5O_{12}:Ce$  при ультрафиолетовом возбуждении // Фундаментальные исследования. 2017. № 12-1. С. 103–109.  
<https://doi.org/10.17513/fr.41987>
34. *Зоренко Ю.В., Савчин В.П., Горбенко В.И., Возняк Т.И., Зоренко Т.Е., Пузиков В.М., Данько А.Я., Нижанковский С.В.* Люминесценция и сцинтилляционные свойства монокристаллов и монокристаллических пленок  $Y_3Al_5O_{12}:Ce$  // Физика твердого тела. 2011. Т. 53. № 8. С. 1542–1547. eLIBRARY ID: 20322140