

ЛАЗЕРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Селективная лазерная спектроскопия кристалла SrF_2 , легированного ионами Pr^{3+}

О.К.Алимов, М.Е.Дорошенко, В.А.Конюшкин, А.Г.Папашвили, В.В.Осико

Методом селективного лазерного возбуждения исследованы кристаллы SrF_2 , легированные ионами Pr^{3+} с концентрациями 0.5, 1.0 и 2.0 вес. % PrF_3 . При температуре 77 К измерены спектры поглощения и люминесценции ионов Pr^{3+} . Обнаружены три типа тетрагональных центров (С, Е, S) с точечной группой симметрии C_{4v} и три типа кластеризованных центров (K_1 , K_2 , K_3). Построена диаграмма итарковских уровней термов 3H_4 , 3P_1 , 3P_2 ионов Pr^{3+} в кристалле SrF_2 для тетрагонального (С) и кластеризованных оптических центров. Впервые измерены времена жизни для тетрагонального С-центра ($\tau(300\text{ К}) \sim 112\text{ мкс}$, $\tau(77\text{ К}) \sim 108\text{ мкс}$) и кластеризованных центров K_1 ($\sim 43\text{ мкс}$), K_2 ($\sim 7\text{ мкс}$), K_3 ($\sim 48\text{ мкс}$) при 77 К.

Ключевые слова: люминесценция, $\text{SrF}_2:\text{Pr}^{3+}$, время жизни, кинетика затухания люминесценции, тетрагональный центр, итарковского расщепление.

1. Введение

Работы по изучению спектрально-кинетических характеристик фторидных кристаллов (CaF_2 , SrF_2 , CdF_2 , PbF_2 и BaF_2), легированных трехвалентными редкоземельными ионами (RE^{3+}), ведутся уже более 50 лет. Результаты исследования [1–8] показали, что во фторидных средах формируются различные типы оптических центров ($\text{RE}^{3+}\text{-F}_i^-$)_m. Это одиночные и кластеризованные центры (где m – число редкоземельных и междоузельных ионов фтора в кластере), различающиеся оптическими свойствами.

Среди перечисленных фторидных кристаллов кристалл SrF_2 , легированный ионами Pr^{3+} , обладает коротким фоновым спектром ($\hbar\omega_{\text{max}} = 380\text{ см}^{-1}$) и является одним из перспективных лазерных материалов для красно-зелено-синей (RGB) области спектра при использовании лазерной диодной накачки в синей области ($\lambda \approx 445\text{ нм}$), а также хорошим люминофором для дисплеев нового поколения. Поэтому в связи с прикладной значимостью кристалла SrF_2 , легированного ионами Pr^{3+} , исследование спектроскопических свойств данной матрицы, несомненно, представляет особый интерес.

В одном из основополагающих исследований спектроскопических характеристик ионов Pr^{3+} в кристалле SrF_2 при 4.2 К [9] был обнаружен одиночный оптический С-центр иона Pr^{3+} и проведена идентификация набора люминесцирующих кластеризованных центров. Влияние зарядового компенсатора (F^- , T^- и D^-) на формирование тетрагонального центра (C_{4v}) в кристаллах $\text{SrF}_2:\text{Pr}^{3+}$ и $\text{CaF}_2:\text{Pr}^{3+}$ рассмотрено в работе [10]. В [11] было показано, что введение ионов Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} в кристаллы

$\text{SrF}_2:\text{Pr}^{3+}$ и $\text{CaF}_2:\text{Pr}^{3+}$ в качестве примеси приводит к возникновению совершенно новых типов оптических центров с ионами Pr^{3+} . В работе [12] в кристалле $\text{SrF}_2:\text{Pr}^{3+}$ (0.05 вес. %) с соактиватором LaF_3 (1.0 вес. %) был обнаружен один тип кластеризованного парного оптического центра $\text{La}^{3+}\text{-Pr}^{3+}$, который формируется в результате замещения иона Pr^{3+} оптически неактивным ионом La^{3+} в паре $\text{Pr}^{3+}\text{-Pr}^{3+}$.

В настоящей работе исследуется природа формирования оптических центров ионов Pr^{3+} в кристалле SrF_2 путем изучения спектрально-кинетических характеристик иона празеодима методами лазерной спектроскопии.

2. Методика исследований

Кристаллы фторида стронция были синтезированы методом Бриджмена–Стокбаргера. Концентрации ионов празеодима в кристалле SrF_2 были равны 0.5, 1.0 и 2.0 вес. % PrF_3 . Кристалл SrF_2 имеет структуру простых фторидов и относится к классу кубических кристаллов с пространственной группой $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ и параметром элементарной ячейки $a = 0.578\text{ нм}$ [13].

Спектры оптического поглощения регистрировались с помощью спектрофотометра Cary-5000 при 77 и 300 К. В качестве источника возбуждения ионов празеодима в кристалле SrF_2 использовалось излучение второй гармоники перестраиваемого лазера на F_2^+ -центрах окраски ($\lambda_{\text{ген}} = 870\text{--}980\text{ нм}$). Преобразование излучения осуществлялось нелинейным кристаллом LiIO_3 в спектральной области 435–490 нм. Накачка лазера на F_2^+ -центрах окраски проводилась излучением второй гармоники ($\lambda_{\text{exc}} = 532\text{ нм}$) импульсно-периодического YAG:Nd-лазера ($\Delta t = 15\text{ нс}$, $f = 1.0\text{--}25\text{ Гц}$).

Люминесценция фокусировалась конденсором на щель монохроматора МДР-23, фотоприемником служил фотомножитель ФЭУ-79. Для регистрации спектров люминесценции и кинетики затухания использовался широкополосный осциллограф Tektronix-TDS 3052B, сопряженный с компьютером.

О.К.Алимов, М.Е.Дорошенко, В.А.Конюшкин, А.Г.Папашвили, В.В.Осико. Научный центр лазерных материалов и технологий при Институте общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: olim@lst.gpi.ru

Поступила в редакцию 13 июля 2015 г.

3. Результаты и их обсуждение

На рис.1 представлены спектры оптического поглощения кристалла SrF₂:Pr³⁺ с различными концентрациями ионов празеодима (0.5, 1.0 и 2.0 вес. % PrF₃), измеренные при 77 К. В спектрах поглощения на переходах ³H₄(1) → ³P₀, ³P₁(1) наблюдаются две узкие спектральные линии с максимумами на 465 и 476.6 нм, принадлежащие одиночному С-центру; другая группа линий, расположенная в спектральной области 480–481.5 нм, принадлежит кластеризованным К₁-, К₂-, К₃-центрам [9]. Широкая полоса поглощения на длине волны 482.6 нм обусловлена переходами ³H₄(2, 3, 4) → ³P₀ с возбужденных штарковских уровней термина ³H₄ основного состояния, которые при температуре 77 К ($kT = 51 \text{ см}^{-1}$) заселены.

Рост концентрации ионов Pr³⁺ в кристалле SrF₂ в соответствии с ростом концентрации PrF₃ от 0.5 вес. % до 1.0 вес. % приводит к увеличению коэффициентов поглощения для одиночного С-центра на $\lambda = 465$ и 476.6 нм в 1.27 раза, а при концентрации PrF₃ 2.0 вес. % – к их уменьшению в 1.14 раза. В случае кластеризованных К₁-, К₂-, К₃-центров увеличение концентрации ионов Pr³⁺ в кристалле SrF₂ в соответствии с ростом концентрации PrF₃ от 0.5 вес. % до 2.0 вес. % приводит к их увеличению в 6.8 раза.

Полосы поглощения ионов Pr³⁺ в кристалле SrF₂ на переходе ³H₄ → ³P₂ уширены (рис. 1) по сравнению полосами на переходах ³H₄(1) → ³P₁(1) и ³H₄(1) → ³P₀. Это обусловлено рядом факторов. Во-первых, электрон-фононным взаимодействием, приводящим к уширению штарковских линий ионов Pr³⁺ и к перекрытию штарковских линий, принадлежащих различным оптическим центрам празеодима. Во-вторых, симметрией оптического центра, определяющего число штарковских уровней (в случае центров с низкой симметрией число штарковских уровней для термина ³P₂ равно пяти), величинами расщепления термов ³H₄, ³P₂, а также заселением возбужденных штарковских уровней основного состояния ³H₄ при заданной температуре (77 К).

На рис.2,а представлены спектры люминесценции кристалла SrF₂:Pr³⁺, измеренные при широкополосном ламповом возбуждении (лампа КГМ-12-100) и температу-

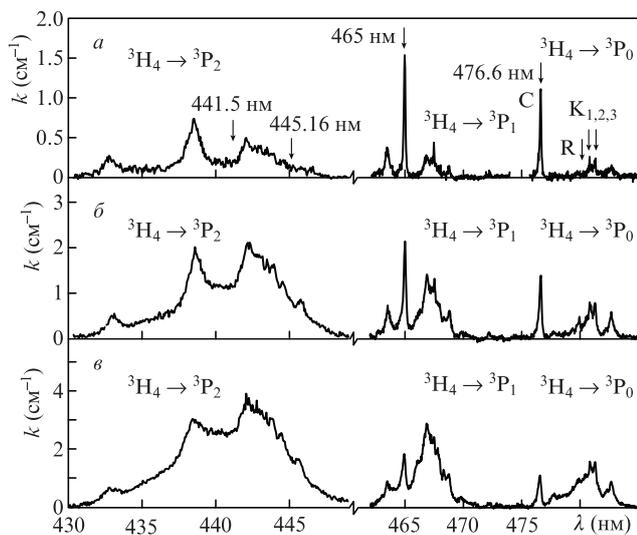


Рис.1. Спектры поглощения кристалла SrF₂:Pr³⁺ с концентрациями ионов празеодима, соответствующими 0.5 (а), 1.0 (б) и 2.0 вес. % PrF₃ (в), измеренные при 77 К (стрелками указаны длины волн возбуждения λ_{exc} и спектральное положение С-, К₁-, К₂-, К₃-центров).

ре 77 К. Светофильтром УФС-6 из излучения лампы выделялась спектральная область 260–440 нм, необходимая для возбуждения ионов Pr³⁺ на переходе ³H₄(1) → ³P₂. Наблюдаемые спектральные полосы люминесценции с максимумами на 487, 536 и 605 нм расположены в синей (переход ³P₀ → ³H₄), зеленой (переход ³P₀ → ³H₅) и красной (переход ³P₀ → ³H₆) областях спектра. Широкополосное ламповое излучение позволяет возбуждать все типы оптических центров ионов Pr³⁺ в кристалле SrF₂:Pr³⁺ и наблюдать полную картину люминесценции всех оптических центров. Число линий в спектре люминесценции определяется набором оптических центров ионов Pr³⁺ в кристалле SrF₂, вносящих вклад в суммарную люминесценцию, числом штарковских уровней для термов ³H₅, ³P₀, ответственных за люминесценцию, и температурой.

Анализ результатов работы [9] показал, что число штарковских уровней, ответственных за спектры возбуждения (переход ³H₄ → ³P₁) и люминесценции (³P₀ → ³H₄), измеренные при 4.2 К, не совпадает с расчетными значениями даже для одного отдельно взятого оптического типа С-центра. Это обусловлено как точечной группой симметрии оптических центров (С, К₁, К₂, К₃), так и малыми величинами штарковских расщеплений термов, от которых зависит перекрытие штарковских линий, принадлежащих оптическим центрам различных типов.

Определение состава центров ионов Pr³⁺ в кристалле SrF₂ осуществлялось методом селективного лазерного возбуждения [14]. В качестве источника возбуждения использовалось излучение второй гармоники перестраиваемого лазера на F₂⁺-центрах окраски. На рис.2,б представлены спектры люминесценции кристалла SrF₂:Pr³⁺

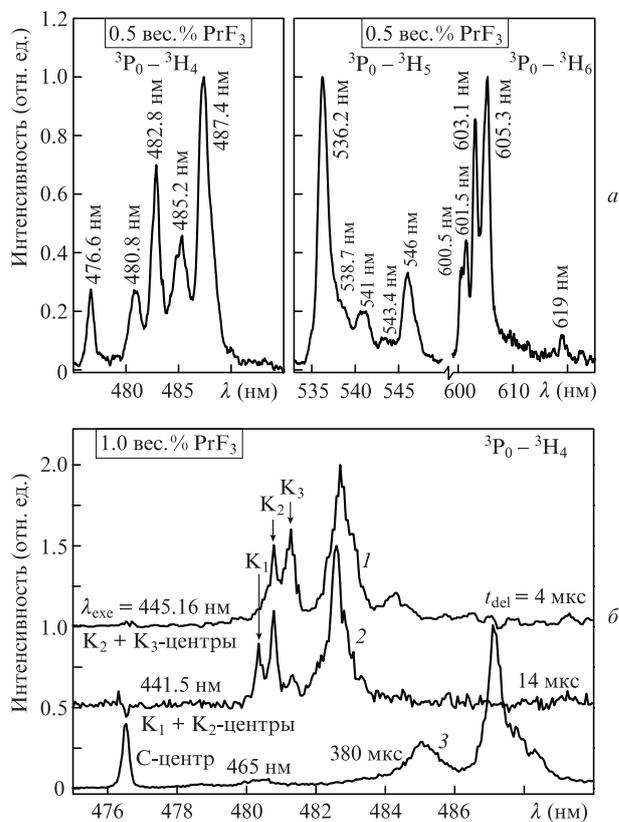


Рис.2. Спектры люминесценции кристалла SrF₂:Pr³⁺ (переходы ³P₀ → ³H₄, ³H₅, ³H₆), измеренные при ламповом возбуждении и T = 77 К (а), а также спектры люминесценции перехода ³P₀ → ³H₄ для трех длин волн возбуждения λ_{exc} и разных времен задержки t_{del} (б).

(1.0 вес. % PrF₃), измеренные при 77 К. Возбуждение ионов Pr³⁺ проводилось на переходах ³H₄(1) → ³P₀, ³P₁, ³P₂ с последующей регистрацией спектров люминесценции на переходе ³P₀ → ³H₄.

Из рис.2,б видно, что положение линий в спектрах люминесценции на переходе ³P₀ → ³H₄ зависит от длины волны возбуждения. Для трех длин волн возбуждения, 445.16 нм (кривая 1), 441.5 нм (кривая 2) и 465 нм (кривая 3), наблюдаются отличающиеся друг от друга спектры люминесценции. Различие в спектрах люминесценции проявляется в разном положении спектральных линий (или группы линий) и в их зависимости как от длины волны возбуждения, так и от временной задержки регистрации t_{del} относительно момента лазерного возбуждения, что позволяет говорить о присутствии в кристалле SrF₂:Pr³⁺ оптических центров различных типов. Положения спектральных линий люминесценции с максимумами на длинах волн 480.4, 480.8 и 481 нм (рис.2,б, кривые 1, 2) совпадают с результатами работы [9]. Эти линии соответствуют переходам ³P₀ → ³H₄(1), принадлежащим кластеризованным оптическим центрам K₁, K₂, K₃. Интенсивная широкая полоса люминесценции со сложной структурой и максимумом на длине волны 482.6 нм (рис. 2,б, кривые 1, 2) обусловлена переходами с терма ³P₀ на возбужденные штарковские уровни терма ³H₄(2,3,...) основного состояния.

При возбуждении ионов празеодима на переходе ³H₄ → ³P₁ с $\lambda_{exc} = 465$ нм в спектре люминесценции перехода ³P₀ → ³H₄ (рис.2,б, кривая 3) наблюдаются спектральные линии, принадлежащие одиночному оптическому С-центру. Авторы работ [10, 11] данный тип центра приписывают тетрагональному центру с точечной группой симметрии C_{4v} (линии кластеризованных K₁-, K₂-, K₃-центров в спектре люминесценции одиночного С-центра не наблюдаются). Поскольку тетрагональный центр относится к средней группе симметрии, то воздействие локального кристаллического поля данной симметрии на ионы Pr³⁺ приводит лишь к частичному снятию вырождения с терма ³H₄, и в спектре люминесценции (рис.2,б, кривая 3) на переходе ³P₀ → ³H₄ проявляются всего четыре штарковских уровня. В случае кластеризованных низосимметричных K₁-, K₂-, K₃-центров должно полностью сниматься вырождение с терма ³H₄ и в спектрах люминесценции перехода ³P₀ → ³H₄ должны проявляться все девять штарковских уровней. Однако в работе [9] при температуре 4.2 К в спектре проявлялось лишь шесть уровней. Отсутствие соответствующего расчета полного набора штарковских уровней, ответственных за спектры люминесценции на переходе ³P₀ → ³H₄, по-видимому, связано с малыми величинами штарковского расщепления терма ³H₄ из-за слабого локального внутрискристаллического поля, воздействующего на ионы Pr³⁺ и приводящего к спектральному перекрытию штарковских линий. При повышении температуры до 77 К подключается дополнительный фактор – уширение спектральных линий из-за электрон-фононного взаимодействия, следствием чего является их перекрытие, а значит, ограничение числа линий.

Спектры люминесценции на переходе ³P₀ → ³H₄ кристалла SrF₂:Pr³⁺ (0.5 вес. % PrF₃), измеренные при 77 К и длине волны возбуждения 463.5 нм (переход ³H₄ → ³P₁), представлены на рис.3,а. Видно, что при малой временной задержке ($t_{del} = 33$ мкс) форма спектра люминесценции (рис.3,а, кривая 1) схожа с формой спектра при ламповом возбуждении (см. рис.2,а, кривая 1). Увеличение временной задержки относительно момента лазерного

возбуждения ($t_{del} = 110$ мкс) приводит к уменьшению интенсивности полос люминесценции с максимумами на длинах волн 480.8 и 483 нм, принадлежащих кластеризованным центрам K₁, K₂, K₃ (положение полос указано на рис.3,а). С падением интенсивности полос люминесценции K₁-, K₂-, K₃-центров (рис.3,а, кривая 2) спектр становится очень схожим со спектром люминесценции одиночного оптического С-центра (см. рис.2,б, кривая 3).

На рис.3,а (вставка) представлен фрагмент полосы люминесценции в спектральной области 475.5–477.5 нм, состоящий по крайней мере из трех линий люминесценции на переходе ³P₀ → ³H₄. Аппроксимация данной полосы функцией Гаусса позволила выделить три линии люминесценции с максимумами на длинах волн 476.36, 476.65 и 476.9 нм. По-видимому, они принадлежат трем различным тетрагональным центрам с точечной группой симметрии C_{4v}. Сложный характер полосы люминесценции в области 476.65 нм обусловлен искажением локального окружения тетрагонального центра, как следствие, приводящим к изменению силы внутрискристаллического поля данной симметрии и к формированию трех типов тетрагональных центров. В работе [9] эти центры обозначены С, Е и S (рис.3,а).

Анализ спектров поглощения, возбуждения люминесценции (переходы ³H₄ → ³P₀, ³P₁) и люминесценции (переход ³P₀ → ³H₄) позволил построить диаграмму штарков-

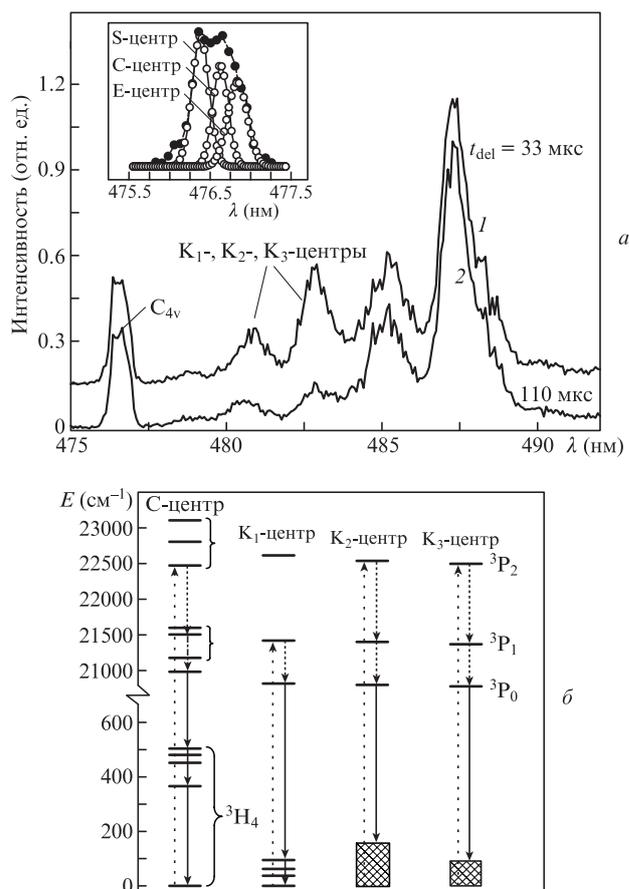


Рис.3. Спектры люминесценции кристалла SrF₂:Pr³⁺, измеренные при $\lambda_{exc} = 463.5$ нм и $T = 77$ К (на вставке – результат аппроксимации полосы люминесценции в области 475.5–477 нм тремя гауссовыми линиями) (а), и диаграмма штарковских уровней (термы ³P₀, ³P₁, ³P₂, ³H₄) для С- и K₁-, K₂-, K₃-центров ионов Pr³⁺ в кристалле SrF₂:Pr³⁺ (заштрихованная область соответствует положению штарковских уровней K₁-, K₂-, K₃-центров [9]) (б).

ских уровней для термов ³P₂, ³P₁, ³P₀, ³H₄ ионов Pr³⁺ в кристалле SrF₂:Pr³⁺ (1.0 вес. % PrF₃), приведенную на рис.3,б. Стрелками показаны каналы возбуждения и люминесценции одиночного (С) и кластеризованных (К₁, К₂, К₃) центров ионов Pr³⁺. Диаграмма содержит неполный набор штарковских уровней для термов ³P₂, ³P₁, ³H₄ ионов Pr³⁺ для одиночного и кластеризованных центров. Полосы люминесценции, за которые ответственны штарковские уровни основного состояния (терм ³H₄) для низкосимметричных К₁-, К₂-, К₃-центров, в основном сконцентрированы в спектральной области 482.5 нм (переход ³P₀ → ³H₄) и трудноразрешимы. Положение этих уровней на диаграмме показано заштрихованной областью. Авторам работы [9] даже при T = 4.2 К не удалось определить положение всех штарковские уровни для кластеризованных К₁-, К₂-, К₃-центров. Энергии штарковских уровней для термов ³P₀, ³P₁, ³H₄, полученные при 4.2 и 77 К, совпадают с точностью до ±5 см⁻¹.

Методом двойной селекции [14] измерены времена жизни одиночного С-центра и кластеризованных К₁-, К₂-, К₃-центров ионов Pr³⁺ в кристалле SrF₂:Pr³⁺ (0.5 вес. % PrF₃) при температурах 77 и 300 К. Кинетика затухания люминесценции С-центра при возбуждении ионов Pr³⁺ (λ_{exc} = 465 нм) на переходе ³H₄ → ³P₁(1) и регистрации в максимуме люминесценции (переход ³P₀ → ³H₄) на длине волны 487.4 нм при комнатной температуре имеет экспоненциальный вид с временем жизни 122 мкс. Понижение температуры до 77 К приводит к уменьшению времени жизни до τ ~ 108 мкс, и кривая затухания люминесценции также описывается экспоненциальным законом. Различие между временами жизни ионов Pr³⁺ в кристалле SrF₂, измеренными при 300 К (τ ~ 122 мкс) и 77 К (τ ~ 108 мкс), составило около 9%. Наблюдаемое тушение люминесценции одиночных С-центров при понижении температуры до 77 К, вероятно, обусловлено миграцией энергии электронного возбуждения по донорной (Pr³⁺) подсистеме и описывается диффузионным механизмом [14,15].

На рис.4,а представлена кинетика затухания люминесценции на переходе ³P₀ → ³H₄ (λ_{lum} = 487.4 нм) при T = 77 К одиночного С-центра (рис.4,а, кривая 1) при возбуждении на длине волны λ_{exc} = 438.5 нм ионов Pr³⁺ на переходе ³H₄ → ³P₂. Затухание люминесценции описывается экспоненциальным законом с τ = 108 мкс, таким же, как и при возбуждении с λ_{exc} = 465 нм (переход ³H₄ → ³P₁(1)). При возбуждении на переходе ³H₄ → ³P₂ с λ_{exc} = 442 нм и регистрации люминесценции в области кластеризованных центров с λ_{lum} = 482.8 нм (переход ³P₀ → ³H₄) кинетика затухания люминесценции также имеет экспоненциальный вид с τ ~ 43 мкс (рис.4,а, кривая 2). Измеренные времена жизни ионов Pr³⁺ в кристалле SrF₂ при разных длинах волн возбуждения и регистрации различаются в 2.5 раза, что говорит о присутствии в кристалле SrF₂:Pr³⁺ по крайней мере двух типов оптических центров (рис.4,а, кривые 1, 2), один из которых – одиночный С-центр, другой (с τ ~ 43 мкс) соответствует одному из кластеризованных центров К₁, К₂, К₃.

Времена жизни кластеризованных К₁-, К₂-, К₃-центров измерялись для кристалла SrF₂:Pr³⁺ с концентрацией 1.0 вес. % PrF₃ при 77 К. Длины волн регистрации определялись из спектра люминесценции перехода ³P₀ → ³H₄(1) (см. рис.2,б). Кинетика затухания люминесценции в кристалле SrF₂:Pr³⁺ (1.0 вес. % PrF₃) представлена на рис.4,б. Возбуждение ионов Pr³⁺ осуществлялось на переходе ³H₄ → ³P₂ (λ_{exc} = 445.15 нм), а регистрация кривых затухания люминесценции – на λ_{lum} = 480.3 и 481.28 нм, соответствующих максимумам линий люминесценции кластеризованных К₁-, К₃-центров. (Отметим, что на этих длинах волн люминесцируют и К₂-центры (см. рис.2,б).) Кривая затухания люминесценции на λ_{lum} = 480.3 нм аппроксимируется двумя экспонентами с временами жизни τ ~ 7 и 43 мкс (рис.4,б, кривая 1). При регистрации люминесценции на λ_{lum} = 481.28 нм кривая затухания также аппроксимируется двумя экспонентами с τ ~ 7 и 48 мкс (рис.4,б, кривая 2). За люминесценцию с τ = 7 мкс (кривые 1 и 2) отвечает К₂-центр, а с τ = 43 и 48 мкс – К₁- и К₃-центры соответственно.

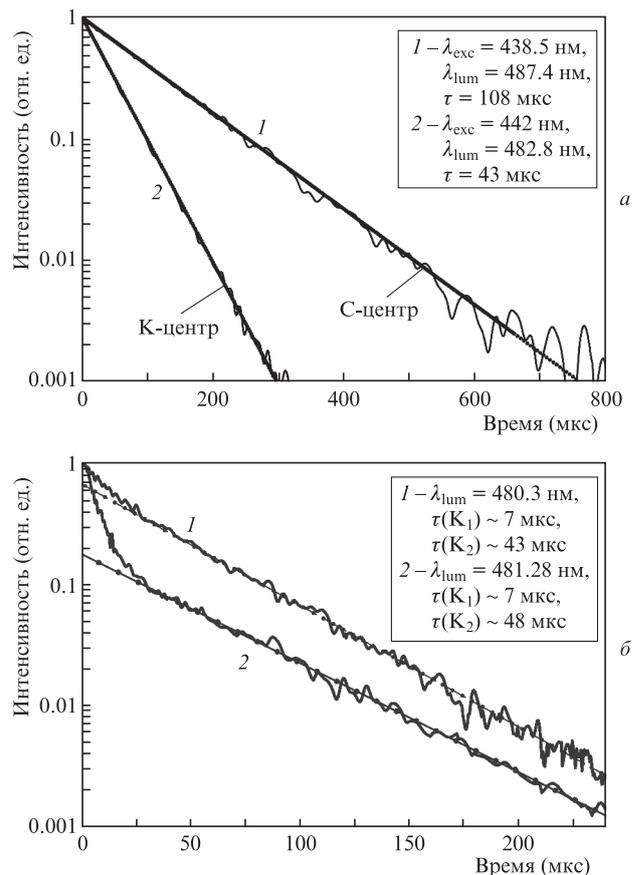


Рис.4. Кинетика затухания люминесценции ионов Pr³⁺ в кристалле SrF₂:Pr³⁺ (0.5 вес. %) для длин волн возбуждения λ_{exc} = 438.5, 442 нм и регистрации люминесценции λ_{lum} = 487.4, 482.8 нм (а), а также кривые затухания люминесценции ионов Pr³⁺ в кристалле SrF₂:Pr³⁺ (1.0 вес. % PrF₃) при возбуждении на λ_{exc} = 445.15 нм и регистрации на λ_{lum} = 480.3 и 481.28 нм (б).

хания люминесценции – на λ_{lum} = 480.3 и 481.28 нм, соответствующих максимумам линий люминесценции кластеризованных К₁-, К₃-центров. (Отметим, что на этих длинах волн люминесцируют и К₂-центры (см. рис.2,б).) Кривая затухания люминесценции на λ_{lum} = 480.3 нм аппроксимируется двумя экспонентами с временами жизни τ ~ 7 и 43 мкс (рис.4,б, кривая 1). При регистрации люминесценции на λ_{lum} = 481.28 нм кривая затухания также аппроксимируется двумя экспонентами с τ ~ 7 и 48 мкс (рис.4,б, кривая 2). За люминесценцию с τ = 7 мкс (кривые 1 и 2) отвечает К₂-центр, а с τ = 43 и 48 мкс – К₁- и К₃-центры соответственно.

Рассмотрим влияние кросс-релаксационного канала тушения на времена жизни кластеризованных центров К₁, К₂, К₃ ионов Pr³⁺ в кристалле SrF₂. Была измерена кинетика затухания люминесценции ионов Pr³⁺ в кристалле SrF₂, содержащем 3 вес. % LaF₃ и 1 вес. % PrF₃ при 77 К. Известно [4, 5, 12], что введение LaF₃ в кристалл SrF₂ приводит к полному или частичному замещению ионов Pr³⁺ оптически неактивными ионами La³⁺ и к изменению времени жизни кластеризованных оптических центров ионов Pr³⁺, а также влияет на соотношение концентраций между различными оптическими центрами К₁, К₂, К₃. При возбуждении ионов Pr³⁺ на переходе ³H₄ → ³P₂ (λ_{exc} = 442 нм) в кристалле SrF₂, содержащем 3 вес. % LaF₃ и 1 вес. % PrF₃, кинетика затухания люминесценции на переходе ³P₀ → ³H₄ (λ_{lum} = 482 нм) описывается суммой двух

экспонент с временами жизни $\tau(K_2) \sim 17.5$ мкс и $\tau(K_3) \sim 47.5$ мкс. Сопоставление времен жизни ионов Pr^{3+} для кластеризованных центров в кристалле $SrF_2:Pr^{3+}$ (1.0 вес. % PrF_3) ($\tau(K_2) \sim 7$ мкс, $\tau(K_3) \sim 48$ мкс) с временами жизни этих же центров, но в кристалле SrF_2 , содержащем 3 вес. % LaF_3 и 1 вес. % PrF_3 ($\tau(K_2) \sim 17.5$ и $\tau(K_3) \sim 47.5$ мкс), показало, что время жизни иона Pr^{3+} в K_2 -центре в кристалле, содержащем ионы La^{3+} , растет до $\tau(K_2) \sim 17.5$ мкс, а $\tau(K_3)$ меняется слабо и находится в пределах ошибки эксперимента. Увеличение времени жизни K_2 -центра с $\tau \sim 7$ мкс в кристалле $SrF_2:Pr^{3+}$ (1.0 вес. % PrF_3) до $\tau \sim 17.5$ мкс в этом же кристалле, содержащем 3 вес. % LaF_3 и 1 вес. % PrF_3 , позволяет судить об уменьшении кросс-релаксационного канала тушения внутри K_2 -центра в смешанном кристалле. Изменения времен жизни кластеризованных оптических центров K_1 и K_3 не наблюдалось.

4. Выводы

Методом селективного лазерного возбуждения впервые при температуре 77 К в кристалле SrF_2 , легированном ионами Pr^{3+} , обнаружены три типа тетрагональных С-, Е-, S-центров с точечной группой симметрии C_{4v} , и три низкосимметричных кластеризованных центра K_1 , K_2 , K_3 . Построена диаграмма штарковских уровней термов 3H_4 , 3P_1 , 3P_2 ионов Pr^{3+} в кристалле SrF_2 для тетрагонального и кластеризованных оптических центров. Впервые измерены времена жизни для тетрагонального С-центра ($\tau(300\text{ К}) \sim 122$ мкс, $\tau(77\text{ К}) \sim 108$ мкс) и для кластеризованных центров при температуре 77 К: $\tau(K_1) \sim 43$ мкс, $\tau(K_2) \sim 7$ мкс, $\tau(K_3) \sim 48$ мкс. Показано, что время жизни K_2 -центра в кристалле SrF_2 определяется кросс-релаксационным каналом тушения. Замещение ионов Pr^{3+} опти-

чески неактивными ионами La^{3+} в кристалле SrF_2 не приводит к изменению времен жизни кластеризованных центров K_1 и K_3 , а сказывается лишь на увеличении времени жизни K_2 -центра ($\tau \sim 17.5$ мкс), что обусловлено подавлением канала кросс-релаксационного тушения.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект №14-02-00591).

1. Осико В.В. *ФТТ*, **7**, 1047 (1965).
2. Воронько Ю.К., Осико В.В., Щербаков И.А. *ЖЭТФ*, **56**, 86 (1969).
3. Han T.P.J., Jones G.D., Syme R.W.G. *Phys. Rev. B*, **47**, 14706 (1993).
4. Orlovskii Yu.V., Basiev T.T., Vorob'ev I.N., Osiko V.V., Papashvili A.G., Prokhorov A.M. *Laser Phys.*, **6**, 448 (1996).
5. Orlovskii Yu.V., Basiev T.T., Abalakin S.A., Vorob'ev I.N., Alimov O.K., Papashvili A.G., Pukhov K.K. *J. Luminesc.*, **76/77**, 371 (1998).
6. Alimov O.K., Basiev T.T., Doroshenko M.E., Fedorov P.P., Konyushkin V.A., Nakladov A.N., Osiko V.V. *Opt. Mater.*, **34**, 799 (2012).
7. Evisque P., Kliava J., Duran J. *J. Phys. C: Sol. State Phys.*, **11**, 3357 (1978).
8. Kliava J., Evisque P., Duran J. *J. Luminesc.*, **18-19**, 646 (1979).
9. Gurtis D. Cleven, Steven H. Lee, John C. *Wright Phys. Rev. B*, **44**, 23 (1991).
10. Reeves R.J., Jones G.D., Syme R.W.G. *Phys. Rev. B*, **46**, 5939 (1992).
11. Khong Yoon Loong, Jones G.D., Syme R.W.G. *J. Luminesc.*, **53**, 503 (1992).
12. Wells J.-P.R., Heron R.J., Jones G.D., Manson N.B., Martin J.P.D. *J. Luminesc.*, **78**, 213 (1998).
13. Партэ Э. *Некоторые главы структурной неорганической химии* (М.: Мир, 1993, с. 144).
14. Alimov O.K., Basiev T.T., Mirov S.B., Ashurov M., Kirpichenkova E., Murav'ev V.V. *Nova Sci. Publ.*, **9**, 208 (1991).
15. Басиев Т.Т., Воронько Ю.К., Щербаков И.А. *ЖЭТФ*, **66**, 2118 (1974).