

# Cr<sup>3+</sup> 掺杂的 Cd<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 光谱特性及 晶场参数计算\*

袁剑辉<sup>1)†</sup> 杨昌虎<sup>1)</sup> 张振华<sup>1)</sup> 袁晓博<sup>2)</sup>

1) 长沙理工大学物理与电子科学学院, 长沙 410076)

2) 长沙理工大学电气与信息工程学院, 长沙 410076)

(2007 年 12 月 16 日收到, 2008 年 2 月 21 日收到修改稿)

采用高温固相法合成了 Cd<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub>:Cr<sup>3+</sup> 多晶材料, 利用 X 射线衍射对其结构进行了分析, 通过 Cr<sup>3+</sup> 的室温吸收光谱、室温和 77 K 发射光谱分别对其光谱特性和晶场参数进行了分析和计算. 结果表明: 在 450 nm 的蓝光激发下, Cd<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub>:Cr<sup>3+</sup> 室温发射光谱主要由三个宽带及附加其上的弱 R 线构成, 分别对应于 Cr<sup>3+</sup> 的 <sup>4</sup>T<sub>1</sub>, <sup>2</sup>T<sub>2</sub>, <sup>4</sup>T<sub>2</sub> 到 <sup>4</sup>A<sub>2</sub> 能级跃迁. 低温时宽带发射变弱, 而 R 线变得强而锐. Cr<sup>3+</sup> 在 Cd<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 中晶场强度 D<sub>q</sub>/B 为 2.32, Stokes 位移 ΔE<sub>S</sub> 为 1919 cm<sup>-1</sup>, 黄昆-里斯因子 S 为 5.58. 表明在 Cd<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 中 Cr<sup>3+</sup> 处于弱的中等晶场强度, 电子-声子耦合较强. <sup>4</sup>T<sub>2</sub> 零声子能级与 <sup>2</sup>E 能级的间距 ΔE 仅为 325.5 cm<sup>-1</sup>, 对 Cr<sup>3+</sup> 可调谐激光的输出非常有利.

关键词: Cd<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub>:Cr<sup>3+</sup>, 荧光光谱, 晶场参数, 可调谐激光

PACC: 7855, 7845

## 1. 引 言

近年来, 可调谐固体激光器在工业、军事和科研等许多领域已经得到广泛的应用, 人们越来越重视这一领域的研究工作, 尤其受到人们关注的是以 Cr<sup>3+</sup> 作为激活离子的激光晶体. 自从金绿宝石 (BeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Cr) 作为室温可调谐激光的成功实现<sup>[1,2]</sup>, 引导人们对潜在的可调谐激光材料的宽带发射产生了强烈兴趣. 具有 3d 电子组态的 Cr<sup>3+</sup> 是目前研究最多的可调谐固体激光介质的激活离子, 由于处于近八面体配位离子的 3d 电子外围没有闭壳层的屏蔽, 电子运动受到晶体的晶场和晶格振动的影响很大, 导致掺杂 Cr<sup>3+</sup> 的晶体有着很宽的发射谱带, 选择合适的基质可以获得尖锐发射线或者宽带可调谐发射峰<sup>[3]</sup>.

自 20 世纪 70 年代末以来, 人们发现在具有中、低晶场强度的基质中, 由于电子-声子耦合作用很强, Cr<sup>3+</sup> 可以发射强的位于红光—近红外区的宽谱带, 这是实现终端声子可调谐激光的基本条件. 因

此, 近年来人们在不同基质中(特别是石榴石体系中)竞相研究掺 Cr<sup>3+</sup> 的光学光谱性质<sup>[4-10]</sup>. 引人注目的基质有 Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (YAG), BeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Gd<sub>3</sub>Sc<sub>2</sub>Ga<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 等材料. 稀土和过渡族离子掺杂并和 YAG 具有相同晶体结构的钨酸盐石榴石的发光和激光性质研究也备受重视.

我们曾对 Er<sup>3+</sup> 在 Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 中具有高效蓝色三光子上转换效应与 Cr<sup>3+</sup> 在 Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 石榴石中的光谱性质及晶场参数进行过分析与计算<sup>[11-13]</sup>. 在此基础上, 本文进一步报道 Cr<sup>3+</sup> 掺杂于同类多晶材料 Cd<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 石榴石 (CAGG) 的晶体结构、吸收光谱、发射光谱及有关晶场参数的计算等最新成果.

## 2. 实 验

按化学配比 Cd<sub>3</sub>(Al<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Ge<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 精确称取高纯原材料 CdO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, GeO<sub>2</sub> 及 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 在玛瑙研钵中研磨混合均匀后装入刚玉坩埚, 在空气氧化气氛环境下于 800—1300 °C 范围内由低温到高温分步灼烧数小时. 每次灼烧后取出坩埚, 让其自然冷却, 然后

\* 国家自然科学基金(批准号 60771059)资助的课题.

† E-mail: yuanjianhui2003@163.com

在研钵中对样品继续混合、磨均,再行灼烧<sup>[11-13]</sup>.最终可得到体色为淡绿色的产物,并可发现多晶粉末样品随  $\text{Cr}$  含量的增加,其体色由浅绿逐渐加深.

样品的晶体结构由 D/Max-rA 型转靶 X 射线衍射仪检测.为减小单次漫反射光谱对计算结果的影响,本文采用多次漫反射法来测定多晶粉末样品的吸收光谱<sup>[14]</sup>,在室温下使用 PE lambda 900 型分光光度计测量吸收光谱.具体做法是将长度各为 45 和 75 mm、宽度为 25 mm 的两片涂有粉末样品的漫反射片平行放置,间隙为 15 mm.粉末样品的涂布使用 2% 的聚乙烯醇水溶液作为粘结剂,单色光从左边以  $45^\circ$  角入射到其中一较长的漫反射片,在两片漫反射片之间经多次内表反射后的光线从右端输出经单色仪后进行相对强度测量.室温发射光谱采用 MPF-AA 型分光光度计测量.采用 171 型  $\text{Ar}^+$  激光器产生的 457.9 nm 激光激发样品,由带有 RCAC3134-04 光电倍增管的 JT-T800 型激光喇曼光谱仪记录发射光谱.激光器最大功率为 18 W,光斑直径为 2 mm.用压机将样品压成片状,由导热胶粘到低温恒温铜板上,带热电偶的控制仪自动控制到 77 K.

## 3. 结果及讨论

### 3.1. CAGG :Cr 晶体结构

CAGG :1% Cr 样品的 X 射线衍射图谱如图 1 所示.通过对照 CAGG 的国际晶相衍射卡可以发现, CAGG :1% Cr 样品的各条衍射谱线均能一一对应,符合相当好,没有杂相生成.这表明我们制备的 CAGG :1% Cr 多晶材料的晶体结构非常好,所合成的晶体为立方晶系石榴石,微量掺杂没有影响其晶

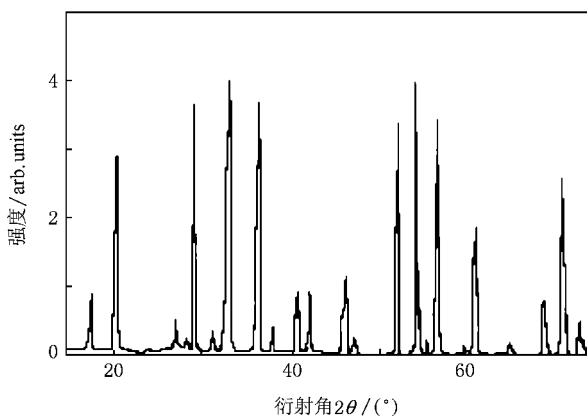


图 1 CAGG :1% Cr 样品的 X 射线衍射谱

体结构.同时得到本实验中获得的 CAGG :1% Cr 的晶格常数  $a_0 = 1.2075$  nm,与 CAGG 的晶格常数 (1.2077 nm) 基本一致.由于引入的  $\text{Cr}$  离子浓度很低,掺杂对晶格常数  $a_0$  也基本没有造成影响.

### 3.2. CAGG :1% Cr 的光谱

一般而言,固体中  $\text{Cr}^{3+}$  在可见区内的吸收光谱存在两个宽吸收带,分别归因于  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ ,  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ , 图 2 是 CAGG :1% Cr 的吸收光谱.从图 2 可以看出,光谱主要由两个宽吸收带组成,吸收峰分别位于 448 和 638 nm,分别对应于  $\text{Cr}^{3+}$  的  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$  和  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$  能级的吸收跃迁.这与  $\text{Cr}^{3+}$  在其他一些晶体中的吸收光谱一致.随  $\text{Cr}^{3+}$  浓度的增加吸收增强.淡绿色体的 CAGG :Cr 样品,随  $\text{Cr}^{3+}$  浓度增加体色逐渐加深,这正是典型  $\text{Cr}^{3+}$  对自然光吸收的结果.

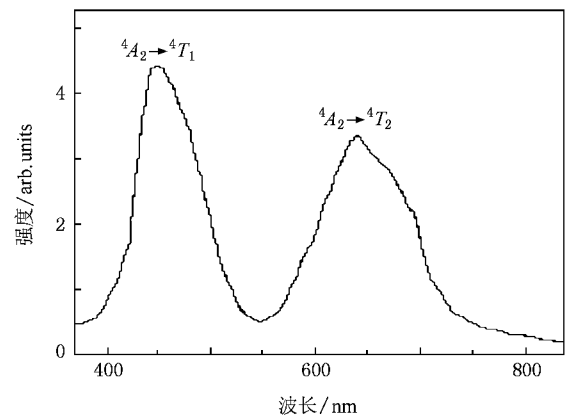


图 2 CAGG :1% Cr 的吸收光谱

采用对应于  $\text{Cr}^{3+}$  的  ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$  吸收带的 450 nm 蓝光对样品进行激发,测得室温下 CAGG :1% Cr 在 500—850 nm 范围的发射光谱如图 3 所示.从图 3 可以明显看到,光谱主要由三个宽发射带组成.一个位于红—近红外区很强的宽带,发射波长范围约从 620 到 850 nm,峰值位于 727 nm,它是  $\text{Cr}^{3+}$  的  ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$  能级跃迁结果.另一个较弱的绿发射带 (500—560 nm),归因于  ${}^4T_1 \rightarrow {}^4A_2$  跃迁.还有一个位于橙红区 (560—620 nm) 很弱的发射带,按晶场强度理论推算,应归属于  ${}^2T_2 \rightarrow {}^4A_2$  跃迁.同时也可明显看到,在最强的宽带短波侧 695 nm 处,伴现一个较小峰,它是在 CAGG 中  $\text{Cr}^{3+}$  的 R 线 ( ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ ),发现这条 R 线在低温下变得强而锐,而其宽带发射强度大大减弱 (图 4).这表明在 CAGG :1% Cr 晶体中,  $\text{Cr}^{3+}$  处于较弱的晶场环境中.

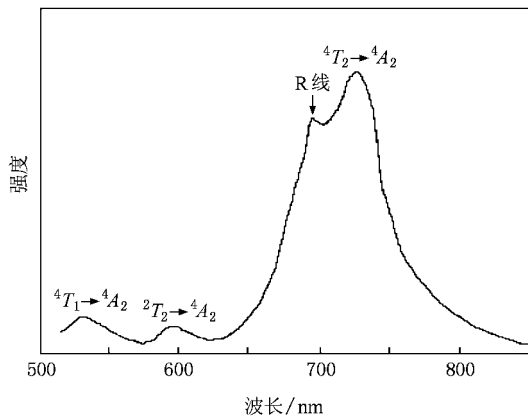


图3 CAGG:1%Cr在室温下的发射光谱  $\lambda_{\text{ex}} = 450 \text{ nm}$

### 3.3. $\text{Cr}^{3+}$ 在 CAGG 中的晶场参数

在 CAGG 结构中,  $\text{Cr}^{3+}$  取代 CAGG 中的部分  $\text{Al}^{3+}$ , 处于八面体格位( $O_h$ )晶场环境. 同时,  $\text{Cr}^{3+}$  外层的 3d 电子直接受晶场的作用, 旋轨耦合对总能量的贡献比其他的要小得多, 所以在解释光谱特性时可以忽略不计.

在  $O_h$  晶场近似下, 利用以上所获得的一些光谱数据, 采用 Tanabe-Sugano 理论的结果<sup>[15]</sup>, 可利用下列方程求得晶场强度参数  $D_q$  及 Racah 参数  $B, C$ :

$$10D_q = E_a[{}^4T_2] - E_a[{}^4A_2], \quad (1)$$

$$11D_q + \frac{15}{2}B = E_a[{}^4T_1] - E_a[{}^4A_2], \quad (2)$$

$$9B + 3C = E({}^2E) - E({}^4A_2). \quad (3)$$

(1)式中的  $E_a$  表示在吸收光谱中  $\text{Cr}^{3+}$  的 3d 电子组态对应的能级位置,  ${}^4A_2$  和  ${}^4T_2$  分别为基态和激发态. (1)式等号右端表示在吸收光谱中  ${}^4T_2$  能级吸收峰的能量位置. 由  $\lambda[{}^4T_2] = 638 \text{ nm}$  ( $15674 \text{ cm}^{-1}$ ) 得到  $D_q = 1567.4 \text{ cm}^{-1}$ . 代入  ${}^4T_1$  能级吸收峰波长  $448 \text{ nm}$  ( $22321 \text{ cm}^{-1}$ ) 和  $D_q$  值, 由(2)式可得到 Racah 参数  $B = 677.2 \text{ cm}^{-1}$ , 且不需再拟合<sup>[16]</sup>. 因而晶场强度  $D_q/B = 2.32$ .

(3)式中的  $E$  表示在发射光谱中  $\text{Cr}^{3+}$  的 3d 电子组态对应的能级. (3)式等号左端表示在发射光谱中  ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$  电子发射的能级, 即 R 线峰值对应的能级. 代入  $E({}^2E) = 14389 \text{ cm}^{-1}$  ( $695 \text{ nm}$ ),  $C = 2765 \text{ cm}^{-1}$ . 另外,  $\text{Cr}^{3+}$  在 CAGG 中的 Stokes 位移  $\Delta E_s$  可由  $\text{Cr}^{3+}$  的  ${}^4T_2$  能级的荧光发射光谱  $E_e[{}^4T_2] = 13755 \text{ cm}^{-1}$  ( $727 \text{ nm}$ ) 和吸收光谱  $E_a[{}^4T_2]$  值计算得到  $\Delta E_s = 1919 \text{ cm}^{-1}$ .

在波长为  $457.9 \text{ nm}$  的  $\text{Ar}^+$  激光激发下, CAGG:  $\text{Cr}^{3+}$  的  $77 \text{ K}$  低温发射光谱如图 4 所示. 从图 4 可明显看到,  $\text{Cr}^{3+}$  的宽带发射大为减弱, R 线变得强而锐, 并呈现 R 线的一些精细振动光谱, 这是电偶极跃迁时伴随着声子同时湮没或产生的电子跃迁的振动光谱. 从 R 线的声子边带测得平均声子能量  $\hbar\omega = 189 \text{ cm}^{-1}$ , 该值与  $\text{Cr}^{3+}$  掺杂的同类型基质材料  $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  及  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  石榴石在  $4 \text{ K}$  下测得的平均声子能量  $195 \text{ cm}^{-1}$  比较接近<sup>[7]</sup>. 根据公式  $\Delta E_s = (2S - 1)\hbar\omega$  和以上得到的 Stokes 位移  $\Delta E_s$ , 可得 CAGG:  $\text{Cr}^{3+}$  中黄昆-里斯因子  $S = 5.58$ .

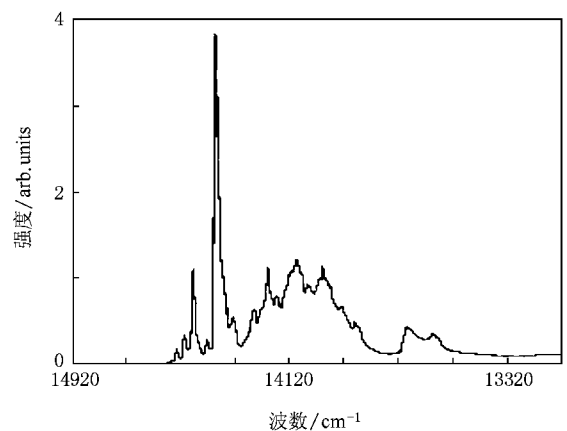


图4 CAGG:1%Cr在77 K下的发射光谱  $\lambda_{\text{ex}} = 457.9 \text{ nm}$

在简谐近似范围内, 由吸收光谱与发射光谱关于  ${}^4T_2$  零声子线位置的对称关系, 可求得  ${}^4T_2$  零声子线位置  $E_0({}^4T_2) = \frac{1}{2}[E_a({}^4T_2) + E_e({}^4T_2)] = 14714.5 \text{ cm}^{-1}$ . 这里  $E_0, E_a$  和  $E_e$  分别表示各电子组态的零声子线及其吸收和发射峰的能级. 由此可得到  ${}^4T_2$  零声子能级与  ${}^2E$  能级的间距  $\Delta E = E_0({}^4T_2) - E({}^2E) = 325.5 \text{ cm}^{-1}$ , 表明  $\text{Cr}^{3+}$  处在较弱的晶场中, 电子与声子耦合较强, 有利于  ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$  的宽带跃迁.

对于终端声子激光基质, 一般都希望  $\Delta E$  值比较小, 这样有利于通过热激发使得  ${}^4T_2$  受激发射容易从  ${}^2E$  能级获得足够数量的粒子, 从而获得较低阈值和较高的发射强度. 由实验结果可知, CAGG:  $\text{Cr}^{3+}$  的  $\Delta E$  值比  $\text{BeAl}_2\text{O}_4$ : Cr 的  $800 \text{ cm}^{-1}$  小<sup>[12]</sup>, 也小于我们已报道的  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ : Cr 的  $463 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[13]</sup>. 根据 Kenyon 等<sup>[17]</sup> 对激光晶体材料按场强的分类, CAGG:  $\text{Cr}^{3+}$  晶体的  $D_q/B = 2.32$ , 其值略小于我们已报道的  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ : Cr 晶场强度<sup>[13]</sup>, 因此 CAGG:  $\text{Cr}^{3+}$

晶体应该属于较弱的晶场介质,其室温发射宽谱带与较弱的荧光峰并存也证明了这一点<sup>[18]</sup>。相对  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}$  而言,  $\text{CAGG}:\text{Cr}^{3+}$  晶体的晶场强度将更有利于产生宽带可调谐激光<sup>[19]</sup>。

从微观角度看,导致  $\Delta E$  变小的主要原因应与位于十二面体格位上阳离子  $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  的离子半径及八面体格位  $\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{Al}^{3+}$  的离子半径有关。我们知道,在石榴石结构中位于八面体上  $\text{Al}(\text{Cr})$  是由 6 个氧原子配位。若原子间的间距发生变化,可以使  $\text{Cr}^{3+}$  的晶场环境产生变化,致使荧光光谱呈现出差异。由于  $\text{Cr}^{3+}$  的离子半径(0.063 nm)远大于  $\text{Al}^{3+}$  的离子半径(0.051 nm),所以当  $\text{Cr}^{3+}$  取代八面体配位的  $\text{Al}^{3+}$  位置时,其周边容易形成较强的晶体场。另一方面,位于十二面体格位上  $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$  的离子半径分别为 0.121 和 0.126 nm<sup>[20]</sup>,  $\text{Cd}^{2+}$  的离子半径小于  $\text{Ca}^{2+}$  的离子半径。这样,晶体体积可得到补偿。同时  $\text{Cd}^{2+}$  与  $\text{Ca}^{2+}$  的电荷相同、离子半径相近,但电子构型不同,  $\text{Cd}^{2+}$  为 18 电子构型,其极化作用和变形性都比  $\text{Ca}^{2+}$  离子强,同样也可消除  $\text{Cr}^{3+}$  掺入对晶体极化作用和变形性的影响。所以,处于八面体格位的  $\text{Cr}^{3+}$  在

$\text{CAGG}:\text{Cr}^{3+}$  中的晶场强度小于  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ , 根据  $\text{Cr}^{3+}$  在八面体配位场中的 Tanabe-Sugano 能级图<sup>[15,21]</sup>可知,  $\text{Cr}^{3+}$  的  ${}^4T_2$  能级能量位置下降,光谱向长波方向移动,致使  $\text{Cr}^{3+}$  的红—近红外宽发射带向低能长波方向移动。

## 4. 结 论

采用高温固相法合成了  $\text{Cr}^{3+}$  掺杂的 CAGG 多晶材料,其室温发射光谱由以  $\text{Cr}^{3+}$  的  ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$  宽带发射为主的三个宽带及附加其上的弱 R 线构成,而在低温 77 K 时  $\text{Cr}^{3+}$  宽带发射明显减弱, R 线变得强而锐并伴有声子参与的振动边带发射。晶场强度  $D_q/B = 2.32$ , Stokes 位移  $\Delta E_s = 1919 \text{ cm}^{-1}$ , 黄昆-里斯因子  $S = 5.58$ ,  ${}^4T_2$  零声子位置与  ${}^2E$  能级的间距  $\Delta E = 325.5 \text{ cm}^{-1}$ 。这些参数表明在 CAGG 中  $\text{Cr}^{3+}$  处于较弱的晶场强度,电子-声子耦合较强,有利于  ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$  的可调谐激光的输出, CAGG: $\text{Cr}^{3+}$  晶体材料很有可能成为一种新的可调谐激光工作物质。

- [1] Walling J C, Peterson O G, Jensen H P 1980 *IEEE J. Quantum Electron.* **16** 1302
- [2] Wang Y, Wang X R, Liu B L 2003 *Laser J.* **24** 58 (in Chinese) [王艳、王学荣、刘博林 2003 激光杂志 **24** 58]
- [3] Nikolov I, Mateos X, Guell F, Massons J, Nikolov V, Peshev P, Diaz F 2004 *Opt. Mater.* **25** 53
- [4] Yankov P 1994 *J. Phys. D* **27** 1118
- [5] Zhou S, Lee K K, Chen Y C 1993 *Opt. Lett.* **18** 511
- [6] Chen W, Spariosu K, Stultz R 1993 *Opt. Commun.* **104** 71
- [7] Struve B, Huber G 1985 *Appl. Phys. B* **36** 195
- [8] O'Donnell K P, Marshall A, Yamaga M, Henderson B 1989 *J. Lumin.* **42** 365
- [9] Hömmerich U, Bray K L 1995 *Phys. Rev. B* **51** 8595
- [10] Hömmerich U, Bray K L 1995 *Phys. Rev. B* **51** 12133
- [11] Zhang X, Yuan J H, Liu X R, Jouart J P, Mary G 1997 *Chem. Phys. Lett.* **273** 416
- [12] Zhang X, Yuan J H, Liu X R, Jouart J P, Mary G 1997 *J. Appl. Phys.* **82** 3987
- [13] Yuan J H, Cheng Y M, Zhang Z H 2005 *Acta Phys. Chim. Sin.* **21** 1059 (in Chinese) [袁剑辉、程玉民、张振华 2005 物理化学学报 **21** 1059]
- [14] Zhang Z L, Jiang X Y, Xu S H 1991 *Acta Opt. Sin.* **11** 312 (in Chinese) [张志林、蒋雪茵、许少鸿 1991 光学学报 **11** 312]
- [15] Tanabe Y, Sugano S 1954 *J. Phys. Soc. Jpn.* **9** 753
- [16] Tang H G, Li Y K, Miu M H, Hang Y 1986 *Acta Opt. Sin.* **6** 155 (in Chinese) [汤洪高、李运奎、缪明华、杭寅 1986 光学学报 **6** 155]
- [17] Kenyon P T, Andrews L, McCollum B 1982 *IEEE J. Quantum Electron.* **18** 1189
- [18] Cavalli E, Zamoni E, Belletti A 1996 *Opt. Mater.* **6** 153
- [19] Wu C J 1993 *J. Syn. Cryst.* **22** 384 (in Chinese) [邬承就 1993 人工晶体学报 **22** 384]
- [20] Shannon R D, Prewitt C T 1969 *Acta Cryst. B* **25** 925
- [21] Zeng Z J, Yang Q H, Xu J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5445 (in Chinese) [曾智江、杨秋红、徐军 2005 物理学报 **54** 5445]

# Spectral characteristics and crystal field parameters of the $\text{Cr}^{3+}$ doped $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ \*

Yuan Jian-Hui<sup>1)†</sup> Yang Chang-Hu<sup>1)</sup> Zhang Zhen-Hua<sup>1)</sup> Yuan Xiao-Bo<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> *School of Physics and Electronic Science, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410076, China*

<sup>2)</sup> *School of Electrical and Information Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410076, China*

( Received 16 December 2007 ; revised manuscript received 21 February 2008 )

## Abstract

Polycrystalline  $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$  was synthesized by high temperature solid-state method. Its crystal structure was analyzed by X-ray diffraction. Based on its absorption spectrum at room temperature and the emission spectra at room temperature and 77 K, the spectral properties were investigated and the crystal field parameter was calculated. The results show that under the excitation of 450 nm light, the emission spectrum of  $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$  at room temperature mainly consists of three broad bands with a weak R line. The three broad bands correspond to  ${}^4T_1 \rightarrow {}^4A_2$ ,  ${}^2T_2 \rightarrow {}^4T_2$ , and  ${}^4T_2 \rightarrow {}^4A_2$  transitions of  $\text{Cr}^{3+}$ , respectively. The broad band emissions weaken and the R line becomes stronger and sharper at low temperature. The calculated results showed the crystal field strength  $D_q/B = 2.32$ , Stokes displacement  $\Delta E_S = 1919 \text{ cm}^{-1}$  and Huang-Rhys factor  $S = 5.58$ , which indicates that  $\text{Cr}^{3+}$  in  $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  garnet are located in a weak crystal field strength and the coupling between the electrons and the phonons is strong, The distance  $\Delta E$  between  ${}^4T_2$  zero phonon energy level and  ${}^2E$  energy level is only  $326.5 \text{ cm}^{-1}$ , which is beneficial to the output of  $\text{Cr}^{3+}$  tunable laser.

**Keywords** :  $\text{Cd}_3\text{Al}_2\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Cr}^{3+}$ , fluorescent spectrum, crystal field parameters, tunable laser

**PACC** : 7855, 7845

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 60771059 ).

† E-mail : yuanjianhui2003@163.com