**文章编号:** 0253-2239(2010)08-2333-05

# 掺 Fe 铝酸锂晶体的光谱性能研究

滕 浩<sup>1,2</sup> 周圣明<sup>1</sup> 林 辉<sup>1,2</sup> 贾婷婷<sup>1,2</sup> 侯肖瑞<sup>1,2</sup> 王 军<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>中国科学院上海光学精密机械研究所强激光材料科学与技术重点实验室,上海 201800) <sup>2</sup>中国科学院研究生院,北京 100049

**摘要** 采用提拉法生长了质量较高的掺 Fe 铝酸锂(LiAlO<sub>2</sub>:Fe)晶体,并用吸收光谱、光致激发与发射光谱以及 X 射线激发发射(XEL)光谱测试等方法对晶体的光谱性质及结构进行了研究。结果表明,晶体对可见光与近红外光 具有较高的透过,而在深紫外波段存在与 Fe 离子相关的吸收。以 266 nm 光激发得到 710 nm 的 Fe<sup>3+</sup>离子的特征 发射峰,分析表明晶体中 Fe<sup>3+</sup>离子代替 Li<sup>+</sup>离子而处于 8 面体格位。比较不同晶体样品的 XEL 光谱发现,空气退 火后的 γ-LiAlO<sub>2</sub> 晶体出现了 318 nm 处较强的缺陷发光,而同样条件退火后的 LiAlO<sub>2</sub>:Fe 晶体与未退火的 γ LiAlO<sub>2</sub>晶体均未观察到相应的发光。分析得出此发光应与晶体退火后形成的 F<sup>+</sup> 心有关,而 Fe 掺杂可抑制晶体中 Li<sub>2</sub>O 的挥发,提高晶体的热稳定性。

关键词 光学材料;衬底;LiAlO<sub>2</sub>:Fe 晶体;提拉法;光谱;X 射线激发发射 中图分类号 O73 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS20103008.2333

# Spectroscopic Study of Iron Doped LiAlO<sub>2</sub> Single Crystal

Teng Hao<sup>1,2</sup> Zhou Shengming<sup>1</sup> Lin Hui<sup>1,2</sup> Jia Tingting<sup>1,2</sup> Hou Xiaorui<sup>1,2</sup> Wang Jun<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Key Laboratory of Material Science and Technology for High Power Lasers,

Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China <sup>2</sup> Graduate University of Chinese Academy of Science, Beijing 100049, China

**Abstract** A novel LiAlO<sub>2</sub> : Fe single crystal with good quality was grown by Czochralski method. The spectroscopic characteristics and structure of the crystal were studied by absorption spectrum, photoexcitation and emission spectra, and X-ray excited luminescence (XEL) spectra. The results show that the crystal is transparent in the visible-infrared range, while has absorption band related to the Fe doping in deep ultraviolet range, and the crystal shows the 710 nm typical Fe<sup>3+</sup> peak when it is exited by 266 nm light. For the similarity of excitation and emission spectra to LiAlO<sub>2</sub> : Fe phosphor, the Fe<sup>3+</sup> ions occupied the octahedral sites of Li<sup>+</sup> in  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> crystal. The XEL spectra show a strong emission band peaked at 318 nm for  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> crystal. It was concluded that the emission band at 318 nm should be related to  $F^+$  centers resulted from the loss of Li<sub>2</sub>O, whereas the Fe doping could restrain the evaporation of Li<sub>2</sub>O and improve the thermal stability of  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> crystal.

Key words optical materials; substrate; LiAlO<sub>2</sub> : Fe crystal; Czochralski method; spectra; X-ray excited luminescence (XEL)

### 1 引 言

GaN 基蓝光发光二极管(LED)、激光二极管 (LD)及短波长光探测器件以其巨大的市场前景成 为研究 热点<sup>[1~5]</sup>。目前 在 通 用衬 底 蓝 宝 石 (αAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)或者碳化硅(6H-SiC)上生长(0001)取向的 GaN基半导体异质结已经成为比较成熟的商用技术,然而由于异质结两侧元素电负性的不同而产生 的自发极化效应和由于晶格失配应力而产生的压电

**导师简介:**周圣明(1965—),男,研究员,博士生导师,主要从事宽禁带半导体薄膜及衬底、纳米宽带隙功能材料等方面的 研究。E-mail: zhousm@siom. ac. cn(通信联系人)

收稿日期: 2009-09-08; 收到修改稿日期: 2009-12-07

基金项目:国家自然科学基金(60676004)资助课题。

作者简介:滕 浩(1981—),男,博士研究生,主要从事衬底晶体及宽禁带半导体材料等方面的研究。

E-mail: tengh\_p@hotmail.com

极化效应,限制了材料的发光效率<sup>[6,7]</sup>。与这些常 用的衬底相比,铝酸锂  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub>)衬底与 GaN 之间 的晶格失配很小<sup>[8]</sup>,可以在 γ-LiAlO<sub>2</sub>(100)面上制 备出非极性 M 面的 GaN 薄膜<sup>[9,10]</sup>;同时  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> 衬底可被酸腐蚀,容易与其上生长出的 M 面 GaN 厚膜剥离,获得非极性面 GaN 自支撑衬底<sup>[11,12]</sup>,而 目前在常用衬底上只在能获得极性 c 面的 GaN 自 支撑衬底,要想从沿 c 向生长的 GaN 晶体中切出非 极性的 M 面造价极其昂贵, 而且获得 M 面 GaN 的 尺寸较小。然而, $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> 晶体中的锂组分十分活 泼,其组分 Li₂O 在 750 ℃左右就开始挥发<sup>[13]</sup>,在化 学汽相反应环境中不耐高温且易被还原性气氛侵 蚀,易导致衬底表面被破坏而降低外延膜的质量,如 果能解决其热稳定性和化学稳定性问题, $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> 就可成为制备 GaN 薄膜及自支撑衬底的优选材料。 Kück <sup>[14]</sup> 报 道 了 在  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> 晶 体 中 掺 杂 四 价 Cr<sup>4+</sup>, V<sup>4+</sup>离子。虽然四价离子取代三价 Al<sup>3+</sup>离子 而产生一定数量的 Li 空位,在不改变晶体结构的情 况下可提高晶体的热稳定性,但是晶体中 Li<sup>+</sup> 明显 要比 Al<sup>3+</sup>活泼,在离子半径相差不大的情况下掺杂 离子应更容易取代 Li<sup>+</sup>离子。因此考虑掺杂与 Li<sup>+</sup> 离子半径相当的  $Fe^{3+}$  离子,希望在  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> 晶体 生长过程中通过熔体中 Li 组分挥发进入晶体的 Li 格位,同时电荷补偿形成 Li 空位,从而强化晶体场, 提高  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> 晶体的热稳定性。

本文采用提拉法生长了大尺寸的新型 LiAlO<sub>2</sub>: Fe 晶体,采用 X 射线衍射对其结构及结晶质量进行 了表征,采用光谱测试对其发光特性以及对应的发光 机理进行了分析,通过 X 射线激发发射光谱(XEL)并 结合退火实验对晶体中存在的缺陷以及热稳定性进 行了分析。

### 2 实 验

采用干燥高纯的氧化铝[质量分数  $w(Al_2O_3) =$  99.999%]、碳酸锂[质量分数  $w(Li_2CO_3) =$  99.999%]和氧化铁[质量分数  $w(Fe_2O_3) =$  99.99%]为原料,按摩尔比 x(Al):x(Li):x(Fe) = 1:1:0.003 称量,然后在混料机上充分混合均匀。将混合后的原料压成圆柱状,放入刚玉坩埚中并加上坩埚盖,在马弗炉中加热升温至1200 ℃保温 10 h 烧结。将烧结后的料块放入铱坩埚中,采用中频感应加热提拉法生长晶体。采用欧陆818 调节器作为温控仪,控温精度为±0.5 ℃。单晶炉内升温前先抽真空,然后充入高纯氮气作为保护性气体。晶体的生长温度约为1730~1750 ℃。生长中可采

用纯  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> 作籽晶,籽晶方向为[100]。生长过程中 提拉速率控制在 1~3 mm/h,晶转速率为 15~ 30 r/min。提拉结束后晶体缓慢降至室温,降温速率为 20~30 °C/h。生长出的晶体如图 1 所示。切取晶体的 顶部并用电感耦合离子发射光谱(ICP-OES, IRIS Intrepid)分析了 Fe 在晶体中的含量。将晶体定向后, 沿垂直于晶体 a 轴的方向切割,得到了(100)LiAlO<sub>2</sub>:Fe 晶片,再将晶片双面化学机械抛光以备测试。



图 1 提拉法生长的 LiAlO2:Fe 晶体 Fig. 1 LiAlO2:Fe single crystal grown by Czochralski pulling method

采用 X 射线衍射(XRD)仪(CuK<sub>a</sub>, Ultima Ⅳ, Rigaku)对晶体的物相进行了分析,并用高分辨 XRD(Bruker D8 Discover)对(100)晶片进行了摇摆 曲线测试。吸收光谱采用 JASCO 公司 V-570 型 UV-vis-NIR 光谱仪,测试范围为 190~1500 nm。 室温下光致激发与发射光谱采用 JASCO 公司 FP-6500/6600 荧光光谱仪,其光源为 150 W 的 Xe 灯。 X 射线激发发射光谱(XEL)是在自主搭建的室温 X 射线激发光谱仪上进行的,主要结构包括 X 射线发 射器(30 kV,20 mA)、SBP300 单色仪与单色仪控制 系统、光电倍增管(滨松光子的 CR131,探测波长 185~900 nm)与光电倍增管高压、数据采集系统与 处理软件。

# 3 结果与讨论

图 1 为生长的 LiAlO<sub>2</sub>:Fe 晶体的照片。可以看出 晶体没有裂纹,除了在肩部出现了团状包裹物外,晶 体大部分都透明且从上到下呈均匀的淡黄褐色。晶 体直径  $\phi = 54$  mm,长为 120 mm,其中透明的等径部 分约 80 mm,用绿色激光照射晶体基本上看不见光路 的散射,而在纯  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> 晶体中由气泡、包裹物等缺 陷引起的散射或多或少会被发现,很难完全消除,说 明所得的 LiAlO<sub>2</sub>:Fe 晶体具有较高的质量。ICP-OES 测试得到 Fe<sup>3+</sup>在 LiAlO<sub>2</sub> 基质中的分凝系数为0.122, 分凝系数低说明 Fe<sup>3+</sup>离子不易进入 LiAlO<sub>2</sub> 晶格,此

2335

外 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 是按化学剂量比配料,Fe<sup>3+</sup>离子 替代 Li<sup>+</sup>离子应与 Li 的挥发程度有关,而且还需要形 成 Li 空位来进行电荷补偿。

图 2(a)为 LiAlO<sub>2</sub>: Fe 晶体的 X 射线粉末衍射 图谱,可以看出此晶体的物相为 γ-LiAlO<sub>2</sub> 相。 图 2(b)为(100)晶片的ω摇摆曲线,对应的(200)晶 面衍射峰的半峰全宽(FWHM)仅为 12.9″,表明晶 体具有较高的结晶质量,这也比报道过的纯γ-LiAlO2 晶体的 FWHM 最小值更低<sup>[15]</sup>。然而所得 晶体的上部存在明显的包裹物以及从晶体的底部来 看晶体在提拉过程中为轻微的凹固液界面,我们认 为通过进一步优化工艺,晶体的整体质量可进一步 提高。



图 2 LiAlO<sub>2</sub>:Fe 晶体的 XRD 图谱。(a) γ相 LiAlO<sub>2</sub>:Fe 晶体的粉末 XRD 图谱; (b) (200)晶面取向的 X 射线 ω 摇摆曲线 Fig. 2 XRD pattern of LiAlO<sub>2</sub>:Fe crystal. (a) XRD pattern of powders of LiAlO<sub>2</sub>:Fe single crystal; (b) X-ray ω rocking curve of (200) orientation

晶体在紫外/可见/近红外波段(200~1500 nm) 的吸收光谱如图 3 所示。用来测试的晶片取自晶体 中部,晶片双面化学机械抛光。可以看出,晶体在深 紫外 220~260 nm 波段存在较强的吸收,而纯  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub>晶体吸收边约为 191 nm,对应的光学带隙为 6.5 eV<sup>[15]</sup>,因此该波长范围内的吸收应与 Fe<sup>3+</sup>离子 的掺杂有关。此外在 400~600 nm 可见光波段范围, LiAlO<sub>2</sub>: Fe 晶体较纯  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> 晶体的吸收略大。 比较抛光好的晶片的颜色发现,纯  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> 晶片完 全无色透明,在这一波段范围的透射率在 80%以 上<sup>[15]</sup>,而 LiAlO<sub>2</sub>: Fe 晶片基本上接近无色透明但仍 呈很弱的黄褐色,较纯  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> 晶片整体偏暗,因 此其透射率在上述可见光波段范围有所下降,从约



图 3 LiAlO<sub>2</sub>:Fe 晶体的吸收光谱

Fig. 3 UV-vis-NIR absorption spectrum of the LiAlO<sub>2</sub>:Fe crystal

80%(在 600 nm 处)下降至 65%(在 400 nm 处)。 然而 LiAlO<sub>2</sub>:Fe 晶体在可见光至近红外光波段范 围未见有与  $Fe^{3+}$ 离子有关的特征吸收峰,很可能是 与较低的掺杂浓度下离子跃迁的宇称禁止和自旋禁 止特性有关。

图 4 为 LiAlO<sub>2</sub>:Fe 晶体在室温下的光致激发与 发射光谱。从图 4 可以看出, LiAlO2: Fe 晶体的激发 谱包含了266 nm 附近的较强的激发带和 370~ 560 nm较宽的激发带。在短波长区的较强的激发带 应属于 Fe<sup>3+</sup> ←O<sup>2-</sup> 电荷转移带<sup>[16]</sup>,这也解释了在吸收 光谱中 220~260 nm 存在吸收的原因。LiAlO<sub>2</sub>:Fe 晶体在266 nm 波长光的激发下出现了 710 nm 附近 的单一的发光峰,属于 Fe<sup>3+</sup> 离子<sup>4</sup> T<sub>1g</sub>(<sup>4</sup>G)→<sup>6</sup>A<sub>1g</sub>(<sup>6</sup>S) 跃迁<sup>[16]</sup>。Kutty 等<sup>[16]</sup>用核磁共振(NMR)技术分析得 出  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> 中的 Li<sup>+</sup>离子为 8 面体配位而 Al<sup>3+</sup>离子 为4面体配位,并用电子自旋共振(EPR)证实了 γ-LiAlO<sub>2</sub>:Fe荧光粉中 Fe<sup>3+</sup>离子取代 Li<sup>+</sup>离子而处于 8 面体中心。由于与 LiAlO2:Fe 荧光粉具有基本相 同的激发和发射光谱,在 $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub>晶体中 Fe<sup>3+</sup>离子 也应该取代 Li<sup>+</sup>离子而占据 8 面体中心。此外,Fe<sup>3+</sup> 离子具有 3d<sup>5</sup> 电子组态,电偶极跃迁是自旋和宇称 禁戒的,而晶体场的作用使电子组态和具有相反字 称的态混杂后会背离跃迁洗择定则,离子处于中心 对称位置比缺少反演对称的位置具有更弱的光学跃 迁。 $Fe^{3+}$ 离子在  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> 基质中处于 8 面体中心 时 d-d 跃迁缺乏较强的激发带,但 Fe<sup>3+</sup>离子所处的 晶体场并不是规则的 8 面体场,当 Fe<sup>3+</sup>离子取代 Li<sup>+</sup>离子时需要形成 Li 空位来进行电荷补偿,这会 导致晶体场发生畸变和格位的对称性降低,跃迁的 禁戒部分解除,因此以 410 nm 或 470 nm 作为激发 波长,晶体也能出现 710 nm 附近的发光,但是比以 266 nm 电荷转移带激发产生的发光要弱得多。



图 4 LiAlO<sub>2</sub>:Fe 晶体的光致激发与发射光谱 Fig. 4 Photoexcitation and emission spectra of the LiAlO<sub>2</sub>:Fe single crystal

图5为纯 γ-LiAlO<sub>2</sub> 晶体与 LiAlO<sub>2</sub>:Fe 晶体的 XEL 光谱。其中图 5 中  $a \sim c$  曲线分别为  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> 晶体、空气气氛下 900 ℃退火 30 min 的 LiAlO<sub>2</sub>:Fe 晶体与 γ-LiAlO<sub>2</sub> 晶体的 XEL 光谱,由图可以看出 未退火的 γ-LiAlO<sub>2</sub> 晶体在整个测试波长范围内未 见到明显的发光带,而经过退火的 γ-LiAlO<sub>2</sub> 晶体在 318 nm 附近出现了较强的发光带,从 b 曲线可以看 出 LiAlO2: Fe 晶体在720 nm 附近存在发光带,这与 从图 4 观察到的在 266 nm 激发下的发光基本相同, 此外经过了与 $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub>晶体相同条件的退火, LiAlO<sub>2</sub>:Fe 晶体并未出现318 nm 处的发光。由于 X射线激发发射光谱是 X射线经过发光材料时,发 光材料从 X 射线那里获得能量产生二次电子,二次 电子激发发光材料的发光中心,然后发光中心退激 所产生的发光,二次电子具有不同的能量,理论上所 有可能的发光成分都可以被探测到,而且整个发光 体都被激发,检测的是物体的体发光。从 a 曲线来 看完好的γ-LiAlO<sub>2</sub>晶体本身并不具有发光中心,可 以推测退火后的 γ-LiAlO<sub>2</sub> 晶体在 318 nm 附近的发 光只可能与退火后晶体中产生大量的缺陷有关。由 于  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> 晶体高温退火时会产生组分 Li<sub>2</sub>O 的挥 发,从而导致在晶体中形成了一定量的 Li<sup>+</sup> 离子和 O离子空位,Li<sup>+</sup>离子空位多出电子显负电,而氧离 子空位带正电可捕获这些多出的电子生成 F<sup>+</sup>心或 F心,这一过程可表示为

$$V_{
m Li} - e = V_{
m Li}^+; \quad V_{
m O} + e = F^+$$
 .

而对于 LiAlO<sub>2</sub>: Fe 晶体, Fe<sup>3+</sup>离子掺杂代替 Li<sup>+</sup>离子也需要 Li<sup>+</sup>离子空位来进行电荷补偿, 因此 LiAlO<sub>2</sub>: Fe 晶体本身就存在相当数量的 Li<sup>+</sup>离子空 位, 但是退火后的 LiAlO<sub>2</sub>: Fe 晶体并未出现318 nm 处的发光, 说明  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> 晶体此处的发光很可能是 由本身的  $F^+$  心引起, 而 Fe 掺杂有明显抑制  $F^+$  心 的产生, 即抑制 Li<sub>2</sub>O 挥发, 提高了晶体热稳定性的 作用。



图 5 XEL 光谱 Fig. 5 XEL spectra

## 4 结 论

采用提拉法生长出了质量较高的 LiAlO2: Fe 新型晶体,其(200)晶面的ω摇摆曲线半峰全宽仅 为12.9"。吸收光谱显示晶体对可见至近红外光有 较高的透过,而在深紫外 220~260 nm 波段存在与 Fe<sup>3+</sup>离子相关的吸收。从晶体的光致激发与发射 光谱得出,晶体在 266 nm 附近存在 Fe<sup>3+</sup> ←O<sup>2-</sup> 电荷 转移带,以 266 nm 的光激发可以得到 710 nm 的 Fe<sup>3+</sup>离子的特征发射峰。分析表明在 LiAlO<sub>2</sub>:Fe 晶体中 Fe<sup>3+</sup>离子代替 Li<sup>+</sup>离子而处于 8 面体格位。 通过比较未退火的γ-LiAlO₂晶体、空气气氛下900 ℃ 退火 30 min 后的 γ-LiAlO2 晶体以及 LiAlO2:Fe 晶体 的 XEL 光谱,发现退火后的 γ-LiAlO<sub>2</sub> 晶体出现了 318 nm 处较强的缺陷发光,此处的发光应与晶体退 火后形成的  $F^+$  心有关,而同样退火条件下的LiAlO<sub>2</sub>: Fe 晶体基本观察不到相应的缺陷发光,表明 Fe 掺杂 可抑制晶体中 Li<sub>2</sub>O 的挥发,提高晶体的热稳定性。

#### 参考文献

- Nakamura, T. Mukai, M. Senoh. High-power GaN p-n junction blue-light-emitting diodes [J]. Jpn. J. Appl. Phys., 1991, 30(2A): 1998~2001
- 2 S. Nakamura, M. Senoh, S. Nagahama *et al.*, InGaN-based multi-quantum-well-structure laser diodes [J]. Jpn. J. Appl. Phys., 1996, **35**(1B): 74~76

- 3 E. J. Tarsa, P. Kozodoy, J. Ibbetson *et al.*. Solar-blind AlGaN-based inverted heterostructure photodiodes [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, 77(3): 316~318
- 4 X. Jin, B. Zhang, T. Dai *et al.*. Optimization of top polymer gratings to improve GaN LEDs light transmission [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2008, 6(10): 788~790
- 5 S. Thahab, H. Hassan, Z. Hassan. InGaN/GaN laser diode characterization and quantum well number effect [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2009, 7(3): 226~230
- 6 T. Takeuchi, S. Sota, M. Katsuragawa *et al.*. Quantumconfined Stark effect due to piezoelectric fields in GaInN strained quantum wells [J]. Jpn. J. Appl. Phys., 1997, 36 (4A): 382~385
- 7 F. Bernardini, V. Fiorentini, D. Vanderbilt. Spontaneous polarization and piezoelectric constants of III-V nitrides [J]. *Phys. Rev. B*, 1997, **56**(16): 10024~10027
- 8 M. D. Reed, O. M. Kryliouk, M. A. Mastro *et al.*. Growth and characterization of single-crystalline gallium nitride using (100) LiAlO<sub>2</sub> substrates [J]. *J. Crystal Growth*, 2005, 274(1-2): 14~20
- 9 K. Xu, J. Xu, P. Deng et al. . γ-LiAlO<sub>2</sub> single crystal: a novel substrate for GaN epitaxy [J]. J. Crystal Growth, 1998, 193(1-2): 127~132

- 10 Y. J. Sun, O. Brandt, H. K. Ploog. Growth of M-plane GaN films on γ-LiAlO<sub>2</sub>(100) with high phase purity [J]. J. Vac. Sci. Technol. B, 2003, 21(4): 1350~1356
- 11 A. B. Haskell, J. T. Baker, B. M. Mclaurin *et al.*. Defect reduction in (1 100) m-plane gallium nitride via lateral epitaxial overgrowth by hydride vapor phase epitaxy [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 86(11): 111917
- 12 E. Richter, Ch. Hennig, U. Zeimer *et al.*. Freestanding two inch c-plane GaN layers grown on (100) γ-lithium aluminium oxide by hydride vapour phase epitaxy [J]. *Phys. Status Solidi*(c), 2006, **3**(6): 1439~1443
- 13 A. Novoselov, A. Pajaczkowska. Dissociation of LiAlO<sub>2</sub> and LiGaO<sub>2</sub>[J]. Cryst. Res. Technol., 1998, **33**(6): 949~953
- 14 S. Kück, S. Hartung. Comparative study of the spectroscopic properties of Cr<sup>4+</sup>-doped LiAlO<sub>2</sub> and LiGaO<sub>2</sub>[J]. Chem. Phys., 1999, 240(3): 387~401
- 15 T. Huang, S. Zhou, H. Teng *et al.*. Growth and characterization of high-quality LiAlO<sub>2</sub> single crystal [J]. J. *Mater. Sci. Technol.*, 2008, 24(2): 145~148
- 16 T. R. N. Kutty, M. Nayak. Cation coordination and Fe<sup>3+</sup> luminescence in LiAlO<sub>2</sub> polymorphs prepared by a hydrothermal method [J]. *Mater. Res. Bull.*, 1999, **34**(2): 249~262