

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020 年 12 月 17 日 (17.12.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/248987 A1

(51) 国际专利分类号:
C30B 29/14 (2006.01) *G02F 1/355* (2006.01)
C30B 15/00 (2006.01) *H01S 3/16* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2020/095244

(22) 国际申请日: 2020 年 6 月 10 日 (10.06.2020)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201910517507.7 2019年6月14日 (14.06.2019) CN
201910517509.6 2019年6月14日 (14.06.2019) CN

(71) 申请人: 山东大学 (SHANDONG UNIVERSITY)
[CN/CN]; 中国山东省济南市历城区山大南
路27号, Shandong 250199 (CN)。

(72) 发明人: 于法鹏(YU, Fapeng); 中国山东省济南市
历城区山大南路27号, Shandong 250199 (CN)。
武广达(WU, Guangda); 中国山东省济南市历
城区山大南路27号, Shandong 250199 (CN)。 樊
梦迪(FAN, Mengdi); 中国山东省济南市历城
区山大南路27号, Shandong 250199 (CN)。 李
妍璐(LI, Yanlu); 中国山东省济南市历城区山
大南路27号, Shandong 250199 (CN)。 程秀凤
(CHENG, Xiufeng); 中国山东省济南市历城区
山大南路27号, Shandong 250199 (CN)。 赵显
(ZHAO, Xian); 中国山东省济南市历城区山大
南路27号, Shandong 250199 (CN)。

(74) 代理人: 济南金迪知识产权代理有限公司(JINAN
JINDI INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO.,
LTD); 中国山东省济南市历城区山大南

(54) Title: PHOTOELECTRIC FUNCTIONAL CRYSTAL $M_3RE(PO_4)_3$, PREPARATION METHOD THEREFOR, AND APPLI-
CATION THEREOF

(54) 发明名称: 光电功能晶体 $M_3RE(PO_4)_3$ 及其制备方法与应用

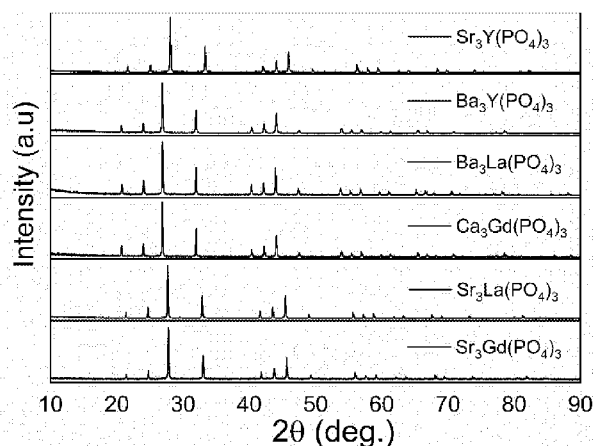


图 1

(57) Abstract: Provided are a photoelectric functional crystal $M_3RE(PO_4)_3$, a preparation method therefor, and an application thereof. The crystal has a non-centrosymmetric structure and belongs to the cubic system -43m point group, M is an alkaline earth metal, and RE is a rare earth element, the alkaline earth metal is Ba, Ca, or Sr, and the rare earth element is Y, La, Gd, or Yb. The method for growing the $M_3RE(PO_4)_3$ crystal comprises: (1) synthesizing a polycrystalline material, by using a stoichiometric ratio of MCO_3 , RE_2O_3 , and a phosphorus-containing compound, where there is an excess of the phosphorus-containing compound, and sintering the raw materials twice to obtain an $M_3RE(PO_4)_3$ polycrystalline material; (2) melting the polycrystalline material; and (3) growing the crystal by using a pulling method. The prepared $M_3RE(PO_4)_3$ crystal is a high-quality single crystal, which has a high optical transmittance and wide absorption edges, and also has no phase change from room temperature to melting point, does not deliquesce, and has piezoelectric activity and nonlinear frequency conversion

路 29 号 山大鲁能科技大厦 A 座 四楼 410 室, Shandong 250199 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则 4.17 的声明:

— 关于发明人身份 (细则 4.17(i))

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第 21 条 (3))。

characteristics.

(57) 摘要: 提供一种光电功能晶体 $M_3RE(PO_4)_3$ 及其制备方法与应用。所述晶体为非中心对称结构, 属于立方晶系 -43m 点群, 其中, M 为碱土金属, RE 为稀土元素; 碱土金属为 Ba、Ca 或 Sr; 稀土元素为 Y、La、Gd 或 Yb。 $M_3RE(PO_4)_3$ 晶体生长方法包括 (1) 多晶料合成, 采用化学计量比的 MCO_3 、 RE_2O_3 和含磷化合物并使含磷化合物过量, 将原料进行两次烧结, 得到 $M_3RE(PO_4)_3$ 多晶料; (2) 多晶料熔化, (3) 提拉法晶体生长。所制备的 $M_3RE(PO_4)_3$ 晶体是高品质单晶, 不仅具有较高的光学透过率和较宽的吸收边, 而且从室温到熔点无相变, 不潮解, 具有压电活性和非线性变频特性。

光电功能晶体 $M_3RE(PO_4)_3$ 及其制备方法与应用

技术领域

本发明涉及光电功能晶体 $M_3RE(PO_4)_3$ 及其制备方法与应用，属于光电功能晶体技术领域。

背景技术

光电功能晶体材料作为微电子、光电子、通信、航天及现代军事技术等高科技领域中的关键材料受到世界各国的重视。激光和光电子学的发展进一步促进了功能晶体的发展和应用。我国光电功能晶体的研究和应用处于国际前沿，特别是无机非线性光学晶体的研究处于国际领先地位。尽管如此，目前在光电功能晶体领域的国际竞争日益激烈，我国晶体材料领域的研究者仍在不断努力研发新的晶体材料。

光电功能晶体种类繁多，依据其功能主要包括非线性光学晶体、压电晶体、激光晶体、闪烁晶体等。目前可用的光电功能晶体材料有限，急需要探索新型功能晶体材料，以开发新型光电器件，拓展新应用。对于 $M_3RE(PO_4)_3$ 结构类型的化合物的研究，目前主要集中在掺杂不同稀土离子的纳米荧光粉的合成及发光性能研究方面。例如，2008 年同济大学 Xu Shuai 等采用溶液凝胶法制备 Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Ce^{3+} 掺杂的 $Sr_3Y(PO_4)_3$ 粉体，参见 Journal of Optoelectronics And Advanced Materials Vol.10, No10, October 2008, p2727-2731。再如，在荧光粉粉体合成方面，2013 年长春应化所 Guo Ning 等人采用高温固相法合成立方相硅铈石型 $Ba_3Gd(PO_4)_3$ 荧光粉，并研究了 Eu^{2+} 、 Mn^{2+} 掺杂后的发光性能。参见 Chem Phys Chem 2013, 14, 192-197。虽然部分 $M_3RE(PO_4)_3$ 类型的化合物粉体被成功制备，但有关 $M_3RE(PO_4)_3$ 构型的单晶及生长工艺尚鲜有报道。

关于磷酸钪镱晶体，迄今为止未见有研究报道。少量涉及 $Sr_3Y(PO_4)_3$ 的研究仅限于掺杂不同稀土离子的 $Sr_3Y(PO_4)_3$ 纳米荧光粉。在 $Sr_3Y(PO_4)_3$ 粉体合成方面，2008 年同济大学 Xu Shuai 等采用溶液凝胶法制备 Eu^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Ce^{3+} 掺杂的 $Sr_3Y(PO_4)_3$ ，其研究目的集中在掺杂稀土离子的纳米荧光粉发光性质中，并未进行单晶的生长与光电性质及应用研究。参见 Journal of Optoelectronics And Advanced Materials Vol.10, No10, October 2008, p2727-2731。

申请人为了开发一种新的光电功能晶体材料，特提出本发明。

发明内容

为了弥补现有技术的不足，本发明提供一种通式为 $M_3RE(PO_4)_3$ 的系列光电功能晶体及其制备方法。

本发明还提供一种磷酸钪锶晶体。

本发明还提供所述磷酸钪锶晶体的应用。

术语说明：

磷酸钪锶晶体，化学式为 $Sr_3Y(PO_4)_3$ ，本领域的习惯表达式简写为 SYP， $Sr_3Y(PO_4)_3$ 和 SYP 表达方式在本发明中具有相同的含义。

室温：具有本领域公知的含义，一般是指 $25 \pm 5^\circ\text{C}$ 。

提脱晶体：将晶体脱离熔液面。

发明概述

本发明首次采用提拉法生长出具有非中心对称结构的 $M_3RE(PO_4)_3$ 系列晶体。该 $M_3RE(PO_4)_3$ 晶体属于立方晶系-43m 点群，不仅具有较高的光学透过率和较宽的吸收边，而且从室温到熔点无相变，具有压电活性和非线性变频特性，在光电功能器件领域具有应用前景。

发明详述

本发明的技术方案如下：

通式为 $M_3RE(PO_4)_3$ 的光电功能晶体，所述晶体为非中心对称结构，属于立方晶系-43m 点群，其中，M 为碱土金属，RE 为稀土元素。

根据本发明优选的，所述的碱土金属为 Ba、Ca 或 Sr。

根据本发明优选的，所述的稀土元素为 Y、La、Gd 或 Yb。

本发明的稀土元素不仅限于 Y、La、Gd 或 Yb 这四种，对其他的稀土元素也同样适用，也同样具有良好的机械性质，不容易潮解和一致熔融的特点，由于其非中心对称结构特点，适用非线性光学晶体和压电晶体。作为非线性光学晶体和压电晶体的应用的优势在于晶体熔点高，且从室温到熔点无相变，化学性质稳定，不潮解，同时具有非中心对称结构且高熔点的化合物，在高温压电和宽温区非线性光学领域具有明显优势。

优选的，所述 $M_3RE(PO_4)_3$ 光电功能晶体选自下列之一种：

$\text{Ba}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3$ 晶体, $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$ 晶体, $\text{Ba}_3\text{Yb}(\text{PO}_4)_3$ 晶体, $\text{Ca}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3$ 晶体, $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3$ 晶体, $\text{Sr}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$ 晶体, $\text{Sr}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3$ 晶体; 对应的化学名称依次为: 磷酸钪钡晶体, 磷酸镧钡晶体, 磷酸铕钡晶体, 磷酸钪钒晶体, 磷酸镧钒晶体, 磷酸钪钒晶体, 磷酸镧钒晶体。

进一步的, 上述晶体结构参数如下:

$\text{Ba}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3$ 晶体: 立方晶系 $\bar{4}3m$ 点群; 空间群 $I-43d$; 晶胞参数为 $a=b=c=10.4655 \text{ \AA}$, 密度= 4.553 g/cm^3 ;

$\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$ 晶体: 立方晶系 $\bar{4}3m$ 点群; 空间群 $I-43d$; 晶胞参数为 $a=b=c=10.521 \text{ \AA}$, 密度= 4.77 g/cm^3 ;

$\text{Ba}_3\text{Yb}(\text{PO}_4)_3$ 晶体: 立方晶系 $\bar{4}3m$ 点群; 空间群 $I-43d$; 晶胞参数为 $a=b=c=10.459 \text{ \AA}$, 密度= 5.149 g/cm^3 ;

$\text{Ca}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3$ 晶体: 立方晶系 $\bar{4}3m$ 点群; 空间群 $I-43d$; 晶胞参数为 $a=b=c=9.857 \text{ \AA}$, 密度= 3.9 g/cm^3 ;

$\text{Sr}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3$ 晶体: 立方晶系 $\bar{4}3m$ 点群; 空间群 $I-43d$; 晶胞参数为 $a=b=c=10.0814 \text{ \AA}$, 密度= 4.093 g/cm^3 ;

$\text{Sr}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$ 晶体: 立方晶系 $\bar{4}3m$ 点群; 空间群 $I-43d$; 晶胞参数为 $a=b=c=10.192 \text{ \AA}$, 密度= 4.3 g/cm^3 ;

$\text{Sr}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3$ 晶体: 立方晶系 $\bar{4}3m$ 点群; 空间群 $I-43d$; 晶胞参数为 $a=b=c=10.114 \text{ \AA}$, 密度= 4.526 g/cm^3 。

根据本发明, 所述 $\text{M}_3\text{RE}(\text{PO}_4)_3$ 的光电功能晶体, 光谱分析测得 $\text{Ba}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3$ 晶体、 $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$ 晶体、 $\text{Ca}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3$ 晶体、 $\text{Sr}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$ 晶体、 $\text{Sr}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3$ 晶体在 325nm - 4302nm 波段分别各自有 $>70\%$ 的高光学透过率。

根据本发明, 所述 $\text{M}_3\text{RE}(\text{PO}_4)_3$ 的光电功能晶体, 采用阻抗法测得 $\text{Ba}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3$ 晶体、 $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$ 晶体、 $\text{Ba}_3\text{Yb}(\text{PO}_4)_3$ 晶体、 $\text{Ca}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3$ 晶体、 $\text{Sr}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$ 晶体、 $\text{Sr}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3$ 晶体分别各自的有效压电常数 $d_{\text{eff}} > 6 \text{ pC/N}$, 表明其具有压电活性。

一种磷酸钪钒晶体, 化学式为 $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3$, 该晶体为非中心对称结构, 属于立方晶系 $\bar{4}3m$ 点群, 晶胞参数为 $a=10.0814 \text{ \AA}$, $b=10.0814 \text{ \AA}$, $c=10.0814 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 。该晶体从室温到熔点无相变。

进一步的, 所述磷酸钪钒晶体熔点基本上在 1850°C , 且从室温到熔点无相变。

更进一步的, 所述的磷酸钪钒晶体, 光谱分析测得该晶体在 480nm - 4100nm 波段有 $>80\%$

的高光学透过率。

更进一步的,所述磷酸铋锆晶体,用阻抗法测得该晶体的有效压电常数为 $d_{14}=6-10\text{pC/N}$ 。

更进一步的,所述磷酸铋锆晶体,利用阻抗法测量并计算得到该晶体的有效机电耦合系数为 $k_{14}=10-30\%$ 。

本发明中,所述 $\text{M}_3\text{RE}(\text{PO}_4)_3$ 的光电功能晶体的生长方法,包括:

(1) 多晶料合成

根据化学式通式 $\text{M}_3\text{RE}(\text{PO}_4)_3$,采用化学计量比准确称取原料 MCO_3 、 RE_2O_3 和含磷化合物,在此基础上进一步使含磷化合物过量其总质量 1.5-10%质量百分比(以化学计量比的含磷化合物的质量计);

将上述称量好的原料进行研磨和混合均匀后进行一次烧结,优选装入陶瓷坩埚内进行烧结;烧结温度为 $800^\circ\text{C}-950^\circ\text{C}$ 并且恒温 10-15 小时,然后降温,将一次烧结的原料进行研磨细化并混合均匀,压成圆饼状料块进行二次烧结,烧结温度为 $1200-1400^\circ\text{C}$ 并且恒温 20-40 小时,经固相反应得到 $\text{M}_3\text{RE}(\text{PO}_4)_3$ 多晶料;

(2) 多晶料熔化

将步骤(1)合成的 $\text{M}_3\text{RE}(\text{PO}_4)_3$ 多晶料放入单晶生长炉内的铌金坩埚中,炉内抽真空并且充入保护气体氮气或者氩气,采用中频感应加热方式将 $\text{M}_3\text{RE}(\text{PO}_4)_3$ 多晶料升温至熔化,多晶料全熔后降温使其凝结,然后再次升温使其全部熔化,如此重复若干次,排净熔体中产生的气泡;然后再将熔体过热 $10-20^\circ\text{C}$,恒温 0.5-2 小时,得到熔化均匀的 $\text{M}_3\text{RE}(\text{PO}_4)_3$ 熔液;

(3) 提拉法晶体生长

采用铌金棒或 $\text{M}_3\text{RE}(\text{PO}_4)_3$ 晶体作为籽晶,将籽晶下到 $\text{M}_3\text{RE}(\text{PO}_4)_3$ 熔液液面,使籽晶底端与熔液垂直且刚好接触,开始进行单晶生长;单晶生长工艺条件如下:生长温度 $1800-1950^\circ\text{C}$;籽晶收颈时提拉速度 1-5mm/h、放肩时提拉速度降至 0.2-1mm/h,等径生长提拉速度为 0.5-1mm/h;晶体生长到所需尺寸时提脱晶体。

进一步优选的,提脱晶体后,将晶体在温场内恒温 0.5-1h,然后以 $5-30^\circ\text{C/h}$ 的速率降至室温,得到 $\text{M}_3\text{RE}(\text{PO}_4)_3$ 晶体。

更进一步的,从单晶生长炉内取出 $\text{M}_3\text{RE}(\text{PO}_4)_3$ 晶体后,将其进行退火处理,退火温度为 $1200-1400^\circ\text{C}$ 。优选退火时间为 24-48 小时,使 $\text{M}_3\text{RE}(\text{PO}_4)_3$ 晶体生长过程中产生的热应力得到充分释放。优选的,将 $\text{M}_3\text{RE}(\text{PO}_4)_3$ 晶体放到高温马弗炉内进行退火处理。

根据本发明优选的，步骤（1）中，所述含磷化合物为 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 或 P_2O_5 。进一步优选，使含磷化合物过量其总质量 3-6%质量百分比。本发明步骤（1）所述原料均采用纯度大于 99.9%的高纯度原料进行配料；这些原料均可通过常规途径购买。

根据本发明优选的，步骤（1）中，所述原料的一次烧结、二次烧结均在陶瓷坩埚内进行。其中，一次烧结的目的是分解和去除 CO_2 、 NH_3 和 H_2O ，提高合成多晶料的纯度。

本发明采用熔体提拉法进行晶体生长，当使用铌金坩埚时，为防止铌金在高温下发生氧化，因此需要在氮气或者氩气等惰性气体气氛保护下进行晶体的生长。特别地，氮气或者惰性气体的体积分数为 90%-95%。

根据本发明，步骤（2）中对多晶料熔化后，经反复多次降温凝结-升温熔化，使熔体中产生的气泡彻底排净，以降低晶体生长缺陷（气泡和包裹体等）提高晶体生长质量。优选所述降温凝结-升温熔化反复 3-4 次为宜。

根据本发明优选的，步骤（3）中晶体生长经过收颈、放肩、等径生长和提脱晶体四个阶段；其中，收颈过程中，提拉速度控制为 1-8mm/h，当籽晶直径收细至 0.5-2.0mm 时，开始以 0.5-5℃/h 缓慢降温，进行放肩；放肩阶段，将提拉速度降至 0.2-1mm/h；当晶体肩部的直径达到预定尺寸时，再以 0-5℃/h 的速度升温或降温，控制温度在 1800-1950℃，进行等径生长；当晶体提拉至所需高度时开始提脱晶体。

进一步优选的，所述提脱晶体工艺条件为：以 10-50℃/h 速率缓慢升高温度，当晶体底部有向内收缩的趋势时，将提拉速度提高至 5-20mm/h，提拉晶体使之与熔液脱离。

根据本发明优选的，晶体生长尺寸一般为直径 15-30mm，高度 20-50mm。该尺寸的 $\text{M}_3\text{RE}(\text{PO}_4)_3$ 晶体生长所需时间一般在 4-7 天。所述晶体的尺寸是指晶体常规直径和总高度。

本发明所述的磷酸铈镱晶体采用提拉法生长，其技术关键在于原料的配比，尤其是过量的磷酸根原材料的使用，以及多晶料的合成，并在适当的温度和特定的温场条件下获得满足非线性光学和压电功能材料应用需要的高光学质量单晶。

根据本发明，所述磷酸铈镱晶体的制备方法，包括：

将含 Sr 化合物、含 Y 化合物和含 P 化合物的原料混合、烧结，合成磷酸铈镱多晶料，升温使磷酸铈镱多晶料熔化，并经反复降温凝结、升温熔化若干次，得到熔化均匀的磷酸铈镱熔液；

其中，根据化学式 $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3$ ，所述原料中含 Sr 化合物、含 Y 化合物和含 P 化合物在化学计量比基础上，按含 P 化合物质量计使其过量 2.5-7.5%质量百分比；

采用铱金棒或磷酸铈锆晶体作为籽晶，使所述籽晶底端与所述磷酸铈锆熔液刚好接触，采用提拉法进行单晶生长，单晶生长温度 1700-1850℃，籽晶收颈时提拉速度 2-5mm/h，放肩时提拉速度降至 0.2-2mm/h，等径生长提拉速度为 0.2-1mm/h；晶体生长到所需尺寸时提脱晶体，并在温场内恒温 0.5-1h，再以不大于 30℃/h 的速率降至室温，得到磷酸铈锆晶体。

优选地，所述含 Sr 化合物、含 Y 化合物和含 P 化合物各自独立地选自相应的氧化物、碳酸盐、磷酸盐、卤化物、硝酸盐、草酸盐和硼酸盐中的至少一种，且含有 Sr、Y、P 元素的化合物不可以同时为卤化物。

进一步优选的，所述含 Sr 化合物选自相应的氧化物、碳酸盐、卤化物、硫酸盐或硝酸盐化合物；所述含 Y 化合物选自相应的氧化物、硝酸盐或磷酸盐；所述含 P 化合物选自相应的氧化物或磷酸盐。最优选的，所述含 Sr 化合物为 SrCO_3 ，含 Y 化合物为 Y_2O_3 ，含 P 化合物 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 或 P_2O_5 。

进一步优选的，上述原料中含 Sr 化合物、含 Y 化合物和含 P 化合物在化学计量比基础上，按含 P 化合物质量计使其过量 3-5% 质量百分比。

根据本发明优选的，制备磷酸铈锆多晶料时，原料混合后进行两次高温烧结，以保证晶体的生长质量。所述原料混合、烧结按以下方法进行：将称量好的原料进行研磨并混合均匀后进行一次烧结，烧结温度为 800℃-950℃，恒温 10-15 小时，以分解和去除 CO_2 、 NH_3 和 H_2O ；然后降至室温，将一次烧结的原料进行充分研磨细化并混合均匀，压成圆饼状料块进行二次烧结，烧结温度为 1200℃-1400℃，恒温 20-40 小时，原料经固相反应得到磷酸铈锆多晶料。进一步优选的，上述烧结是将原料置于陶瓷坩埚放入烧结炉中进行。

根据本发明优选的，所述磷酸铈锆多晶料熔化后，反复降温凝结、升温熔化 3-4 次。对多晶料多次升温熔化再降温凝结，如此反复多次，使熔体中产生的气泡彻底排净，以降低晶体生长缺陷（气泡和包裹体等）提高晶体生长质量。进一步的，所述磷酸铈锆多晶料熔化后反复降温凝结、升温熔化若干次后，再将熔体过热 10-20℃，恒温 0.5-2 小时，使其更进一步熔化均匀。

根据本发明优选的，当使用铱金坩埚时，需要在氮气或者氩气等惰性气氛保护下进行晶体的生长，以防止铱金在高温下发生氧化。特别地，单晶生长炉内氮气或者惰性气体的体积分数为 90%-95%。

由于磷酸铈锆晶体的熔点大于铂金熔点（1772℃），首次生长磷酸铈锆晶体时需采用熔点更高的铱金作为籽晶；制得磷酸铈锆晶体后，选用磷酸铈锆晶体作为籽晶即可。

根据本发明,所述晶体生长过程包括收颈、放肩、等径生长和提脱晶体四个阶段;优选的,收颈阶段中提拉速度控制为2-5mm/h,当籽晶直径收细至0.5-2.0mm时,开始以0.5-5℃/h缓慢降温,进行放肩;放肩阶段将提拉速度降至0.2-2mm/h,当晶体肩部的直径达到所需晶体直径时,再以0-5℃/h的速度升温或降温,进行等径生长,等径生长时提拉速度为0.4-0.7mm/h,转速为6-8r/min;当晶体提拉至所需晶体高度时进行提脱晶体。

进一步优选的,所述提脱晶体方法如下:以10-50℃/h的速率缓慢升高温度,当晶体底部有向内收缩的趋势时,将提拉速度提高至5-20mm/h,提拉晶体使之与熔液脱离。

根据本发明优选的,本发明的磷酸钇铈晶体生长方法还包括退火步骤;所述退火步骤包括:在磷酸钇铈晶体生长完成后,将磷酸钇铈晶体取出,置于高温马弗炉内进行退火,退火温度为1200-1400℃,退火时间为24-48小时。使 $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3$ 晶体生长过程中产生的热应力得到充分释放。

根据实际需要,本发明生长 $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3$ 晶体尺寸一般为:高度20-50mm,直径15-30mm。该尺寸的 $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3$ 晶体生长所需时间一般在4-5天。此处所述晶体的尺寸是指晶体常规直径和总高度。

一个优选的实施方案,所述磷酸钇铈晶体的制备方法,包括步骤如下:

(1) 配料

根据磷酸钇铈的化学式 $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3$,采用化学计量比称取原料 SrCO_3 、 Y_2O_3 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$,然后使 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 过量3-7%(以磷酸盐总质量计);

(2) 合成多晶料

将步骤(1)称量好的原料进行研磨和混合均匀后装入陶瓷坩埚内进行一次烧结,烧结温度为800℃-950℃并且恒温10-15小时;然后降至室温,将一次烧结的原料进行充分研磨细化并混合均匀,压成圆饼状料块,放入陶瓷坩埚内进行二次烧结,烧结温度为1200℃-1400℃并且恒温20-40小时,此阶段为固相反应,得到纯的磷酸钇铈多晶料;

(3) 多晶料熔化

将步骤(2)合成的磷酸钇铈多晶料放入单晶生长炉内的铱金坩埚中,炉内抽真空并充入保护气体氮气或者氩气,采用中频感应加热方式将磷酸钇铈多晶料升温至熔化,所述多晶料全熔后降温使其凝结,然后再次升温使其全部熔化,如此重复若干次,排净熔体中产生的气泡;然后再将熔体过热10-20℃,恒温0.5-2小时,使其得到熔化均匀的磷酸钇铈熔液;

(4) 提拉法晶体生长

采用铌金棒或磷酸铋锶晶体作为籽晶,将籽晶垂直下降到步骤(3)的磷酸铋锶熔液中,使籽晶的底端与熔液垂直且刚好接触,开始进行单晶生长,单晶生长温度 1700-1850°C;所述晶体生长过程包括收颈、放肩、等径生长和提脱晶体四个阶段;收颈阶段提拉速度为 2-5mm/h,当籽晶直径收细至 0.5-2.0mm 时开始以 0.5-5°C/h 缓慢降温,进行放肩;放肩阶段将提拉速度降至 0.2-2mm/h,当生长的晶体肩部的直径达到所需晶体直径时,再以 0-5°C/h 的速度升温或降温,进行等径生长;当晶体提拉至所需晶体高度时进行提脱晶体;提脱晶体后,将晶体在温场内恒温 0.5-1h,然后以 5-30°C/h 的速率降至室温,得到磷酸铋锶晶体;

(5) 退火处理

从单晶炉内取出磷酸铋锶晶体后,需要将其放到高温马弗炉内进行退火,退火温度为 1200-1400°C,退火时间为 24-48 小时。

根据本发明,进一步优选的,收颈阶段提拉速度为 3-5mm/h,转速为 8-15r/min;放肩阶段提拉速度降至 0.3-0.8mm/h,转速为 6-10r/min;等径生长时提拉速度为 0.5-0.6mm/h,转速为 8r/min。

根据本发明优选的,所述原料均采用纯度大于 99.9%的高纯度原料进行配料;晶体生长所需的原料均可通过常规途径购买。

本发明提供的磷酸铋锶 $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3$ 是一种新型光电功能晶体,属于立方晶系-43m 点群,具有非中心对称晶体结构特征,具有良好的机械性质和一致熔融的特点,不容易潮解,能够采用提拉法在较短时间内生长出大尺寸优质单晶;由于其非中心对称结构特点,适合用作非线性光学晶体和压电晶体。

本发明提供 $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3$ 晶体的如下用途:

本发明 $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3$ 晶体作为非线性光学晶体和压电晶体的应用。优选的,所述 $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3$ 晶体作为激光基质晶体、非线性频率变化晶体、高温压电晶体的用途。

根据本发明所述的 $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3$ 晶体作为非线性光学晶体和压电晶体的应用,进一步详细说明如下:

1、作为非线性光学晶体的应用:

采用 X 射线定向仪对 $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3$ 晶体的结晶学轴定向;将磷酸铋锶晶体通过 2090nm 激光时可以观察到倍频效应,该晶体能够实现对 2090nm 波长激光的有效倍频。其中,选用 AgGaS_2 晶体作为比较,如图 12 所示。

2、作为压电晶体的应用：

采用阻抗法，测得晶体的有效压电常数可达 $d_{14}=6-10\text{pC/N}$ ；利用阻抗分析法，测量计算得到晶体的有效机电耦合系数可达 $k_{14}=10-30\%$ 。将不同的 $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3$ 晶体切型从室温升至 1000°C ，观测得到该晶体依然具有压电活性，如图 14 所示，表明该晶体在压电领域特别是高温压电领域具有潜在应用。其中，所述 $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3$ 晶体切型是 XZ、XY 或 ZX 切型，或者 XZ、XY、ZX 切型，分别绕 X 或 Y 或 Z 旋转后得到的晶体切型。

进一步的，本发明所述的 $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3$ 晶体在制备非线性光学功能器件、压电器件中的应用；优选地，所述非线性光学功能器件包括激光频率变换器、光参量放大器、光参量振荡器或拉曼频率变换器；优选地，所述压电器件包括压电谐振器、振荡器、滤波器、压电换能器、压电式压力传感器、声换能器或超声波传感器。

上述方法中没有明确限定的，均按本领域现有技术即可。

本发明的技术特点和优良效果：

1、本发明人研究发现 $\text{M}_3\text{RE}(\text{PO}_4)_3$ 晶体区别于其他同构型化合物，其一致熔融区非常窄，必须采用磷酸盐或五氧化二磷过量其总质量的 1.5-10% 的方法补偿晶体生长中由于五氧化二磷的挥发造成的组分偏离，获得优质单晶，满足光学高质量晶体的要求。如果采用化学计量比配料，则无法长出晶体。

2、本发明的方法中制备多晶料时，将原料混合后进行两次高温烧结，先在低于熔点温度下进行一次烧结以分解和去除 CO_2 、 NH_3 和 H_2O ；然后在固相反应温度下进行二次烧结，制备出高纯度的多晶料，以保证晶体的生长质量。生长晶体时需在全熔点下籽晶，晶体生长阶段的技术关键为各阶段的提拉速度和转数需要特别加以控制，以获得高质量的单晶。本发明采用提拉法能够在较短时间内生长出大尺寸优质光电功能 $\text{M}_3\text{RE}(\text{PO}_4)_3$ 单晶。

3、本发明提供了新型系列光电功能 $\text{M}_3\text{RE}(\text{PO}_4)_3$ 晶体，具有良好的机械性质，不容易潮解和一致熔融的特点，由于其非中心对称结构特点，适用非线性光学晶体和压电晶体。作为非线性光学晶体和压电晶体的应用的优势在于晶体的熔点高，且从室温到熔点无相变，化学性质稳定，不潮解，是难得的同时具有非中心对称结构且高熔点的化合物，因此在高温压电和宽温区非线性光学领域具有明显优势。此外，该系列晶体熔体粘度小，晶体生长过程中容易排杂，生长速度快，便于获得高质量的单晶，有利于后续应用研发。

4、本发明人意外发现，磷酸钪晶体与其它同构型化合物不同，其一致熔融区非常窄。本发明创造性地采用含 P 化合物（磷酸盐或五氧化二磷）过量总质量的 2.5-7.5% 的方法，

获得优质磷酸钪锆单晶，满足光学高质量的要求。经研究发现如果按常规采用化学计量比配料的话则无法长出磷酸钪锆晶体，磷酸盐或五氧化二磷过量偏低时，所得磷酸钪锆晶体品质也达不到光学高质量的要求。

5、本发明提供了一种新型光电功能晶体 $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3$ 。 $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3$ 晶体作为一种非线性光学晶体和压电晶体的应用的优势在于晶体的熔点高于 1800°C ，且从室温到熔点无相变，化学性质稳定，不潮解，是难得的同时具有非中心对称结构且高熔点的化合物，因此在高温压电和宽温区非线性光学领域具有明显优势。此外，该晶体熔体粘度小，晶体生长过程中容易排杂，生长速度快，便于获得高质量的单晶，有利于后续应用研发。

附图说明

图 1 是 $\text{M}_3\text{R}(\text{PO}_4)_3$ 系列晶体的 XRD 物相图。

图 2 是实施例 1 生长得到的 $\text{Ba}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3$ 晶体照片，

图 3 是实施例 2 生长得到的 $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$ 晶体照片，

图 4 是实施例 3 生长得到的 $\text{Ca}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3$ 晶体照片。

图 5 是实施例 1 的 $\text{Ba}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3$ 晶体透过光谱。

图 6 是实施例 1 的 $\text{Ba}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3$ 晶体的介电谱

图 7 是对比例 1 所得产物的照片，按化学计量比配料得到的 $\text{Ba}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3$ 多晶。

图 8 是对比例 2 所得产物的照片，得到的 $\text{Ca}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3$ 晶体光学品质不好。

图 9 是实施例 5 生长得到的 $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3$ 晶体照片。

图 10 是 $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3$ 晶体的 X-射线衍射图谱。

图 11 是对比例 3 的方法长出的产物的照片。

图 12 是实施例 5 的 $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3$ 晶体 2090nm 倍频数据。 AgGaS_2 晶体作为对比。横坐标是磷酸钪锆晶体和硫镓银晶体样品的粉末粒径，纵坐标为相对强度。

图 13 是实施例 5 的 $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3$ 晶体透过光谱。

图 14 是实施例 7 的 $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3$ 晶体 XY 切型的介电谱。

图 15 是实施例 9 的 $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3$ 晶体 ZX 切型压电效应产生的阻抗相角图谱。

图 16 是对比例 4 生长的 $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3$ 晶体。

图 17 是实施例 11 生长得到的 $\text{Ba}_3\text{Yb}(\text{PO}_4)_3$ 晶体照片。

图 18 是实施例 11 的 $\text{Ba}_3\text{Yb}(\text{PO}_4)_3$ 晶体的 X-射线衍射图谱。

图 19 是实施例 11 的 $\text{Ba}_3\text{Yb}(\text{PO}_4)_3$ 晶体的介电谱。

图 20 是实施例 11 的 $\text{Ba}_3\text{Yb}(\text{PO}_4)_3$ 晶体的电阻率图谱。

具体实施方式

下面结合具体实施例和附图对本发明作进一步说明，但不局限于此。实施例中 1-6 的原料纯度大于 99.9%。

实施例 1、磷酸铈钡晶体的制备

(1) 以 BaCO_3 、 Y_2O_3 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 为原料，按照磷酸铈钡的化学式 $\text{Ba}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3$ ，采用化学计量比配料，所不同的是，磷酸盐过量磷酸二氢铵总质量的 5%；

(2) 将步骤(1)配好的原料充分混合均匀后装入氧化铝坩埚内，放在马弗炉内进行第一次烧结，烧结温度为 $850\pm 50^\circ\text{C}$ 并恒温 12 小时，去除原料中的 CO_2 、 NH_3 和 H_2O ；

降温，将第一次烧结的原料研磨细化后再次混合均匀，用圆柱形模具压成料块，放入氧化铝坩埚内进行固相反应，烧结温度为 1350°C 并恒温 40 小时，得到所述的磷酸铈钡多晶原料；

(3) 把步骤(2)中合成的磷酸铈钡多晶原料放入单晶炉内的铱金坩埚中，炉内抽真空并充入氮气作为保护气体，用中频感应加热将多晶原料升温至熔化，多晶料全熔后降温使其凝结，然后再次升温使其全部熔化，如此反复 3 次，以排除熔体中产生的气泡。之后将熔体过热 20°C ，恒温 0.5 小时后，得到熔化均匀的磷酸铈钡熔液；

(4) 将磷酸铈钡多晶棒作为籽晶，缓慢浸入到步骤(3)的多晶熔液中，使籽晶的顶端与熔液垂直且刚好接触为止，开始进行单晶的生长；

单晶生长工艺条件：温度 $1850\pm 50^\circ\text{C}$ ；籽晶收颈时控制提拉速度 5mm/h ，当籽晶直径收细至约 1mm 时，开始以 $1-4^\circ\text{C/h}$ 缓慢降温，进行放肩；放肩时提拉速度降至 $0.5-1\text{mm/h}$ ；当晶体肩部的直径达到预定尺寸 22mm 左右时，再以 $1-4^\circ\text{C/h}$ 的速度升降温，进行等径生长；等径生长时提拉速度 $0.5-0.7\text{mm/h}$ ，晶体生长至所需尺寸 40mm 左右高度时提脱晶体，先以 $15-20^\circ\text{C/h}$ 速率缓慢升高温度，当升高温度观察到晶体底部有向内收缩的趋势时，将拉速提高至 $10-15\text{mm/h}$ 提拉晶体使之与熔液脱离。

提脱晶体后，将晶体在温场中恒温 45min，然后以 10°C/h 速率降至室温，得到磷酸铈钡晶体。

(5) 取出晶体后，将其放到高温电阻炉内进行退火，退火温度为 1300°C ，退火时间为 24 小时，使 $\text{Ba}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3$ 晶体生长过程中产生的热应力充分释放。

所得 $\text{Ba}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3$ 晶体如图 2 所示，光学品质好。

实施例 2、磷酸镧钡晶体的制备

(1) 以 BaCO_3 、 La_2O_3 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 为晶体生长原料, 按照磷酸镧钡的化学式 $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$, 采用化学计量比进行配料, 进一步的使 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 过量磷酸盐总质量的 5%;

(2) 将步骤 (1) 配好的原料充分混合均匀后装入氧化铝坩埚内, 进行第一次烧结, 烧结温度为 900°C 并且恒温 10 小时, 分解并去除 CO_2 、 H_2O 和 NH_3 ;

降温, 将第一次烧结好的原料充分研磨再次混合均匀后, 压成料块, 放入氧化铝陶瓷坩埚内进行固相反应, 烧结温度为 1400°C 并且恒温 30h, 得到所述的磷酸镧钡多晶原料;

(3) 把步骤(2)中得到的磷酸镧钡多晶料放入单晶炉内的铱金坩埚中, 炉内抽真空并且充入氮气作为保护气体防止铱金坩埚氧化, 用中频感应加热将多晶原料升温至熔化, 多晶料全熔后降温使其凝结, 然后再次升温使其全部熔化, 如此反复 2-4 次, 排除熔体中产生的气泡。之后将熔体过热 15°C 左右, 恒温 1 小时后, 得到熔化均匀的磷酸镧钡熔液;

(4) 将铱金棒作为籽晶, 缓慢浸入到步骤 (3) 的多晶熔液中, 使籽晶的顶端与熔液垂直且刚好接触为止, 开始进行单晶的生长;

单晶生长工艺条件: 生长温度 $1850 \pm 50^\circ\text{C}$; 籽晶收颈时提拉速度控制 6 mm/h, 当籽晶直径收细至约 1.5mm 时, 开始以 5°C/h 缓慢降温, 进行放肩; 放肩时提拉速度降至 0.3mm/h; 当晶体肩部的直径达到预定尺寸 30mm 左右时, 再以 $0-5^\circ\text{C/h}$ 的速度进行升降温, 进行等径生长; 等径生长时提拉速度为 0.6mm/h, 晶体生长至所需尺寸 50mm 左右高度时准备提脱晶体; 其提脱过程如下: 以 20°C/h 速率缓慢升高温度, 当升高温度观察到晶体底部有向内收缩的趋势时, 将拉速提高至 15mm/h 提拉晶体使之与熔液脱离。

(5) 提脱晶体后, 将晶体在温场中恒温 1 小时, 然后以 10°C/h 速率降至室温, 得到磷酸镧钡晶体。所得 $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$ 晶体如图 3 所示, 光学品质好。

晶体退火处理同实施例 1。

实施例 3、磷酸钪钙晶体的制备

(1) 以 CaCO_3 、 Gd_2O_3 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 为原料, 按照磷酸钪钙的化学式 $\text{Ca}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3$, 采用化学计量比配料, 所不同的是, 磷酸盐过量磷酸二氢铵总质量的 3.5%;

(2) 将步骤(1)配好的原料充分混合均匀后装入氧化铝坩埚内, 放在马弗炉内进行第一次烧结, 烧结温度为 900°C 并恒温 13 小时, 去除原料中的 CO_2 、 NH_3 和 H_2O ;

降温, 将第一次烧结的原料研磨细化后再次混合均匀, 用圆柱形模具压成料块, 放入氧化铝坩埚内进行固相反应, 烧结温度为 1350°C /并恒温 30 小时, 得到所述的磷酸钪钙多

晶原料；

(3) 把步骤(2)中合成的磷酸钪钙多晶原料放入单晶炉内的钨金坩埚中，炉内抽真空并充入氮气作为保护气体，用中频感应加热将多晶原料升温至熔化，多晶料全熔后降温使其凝结，然后再次升温使其全部熔化，如此反复 3 次，以排除熔体中产生的气泡。之后将熔体过热 20℃，恒温 0.5 小时后，得到熔化均匀的磷酸钪钙熔液；

(4) 将钨金棒作为籽晶，缓慢浸入到步骤(3)的多晶熔液中，使籽晶的顶端与熔液垂直且刚好接触为止，开始进行单晶的生长；

单晶生长工艺条件：温度 $1800 \pm 50^\circ\text{C}$ ；籽晶收颈时提拉速度控制在 5mm/h，当籽晶直径收细至 1mm 左右时，开始以 3°C/h 缓慢降温，进行放肩；放肩时提拉速度降至 0.3-1mm/h；当晶体肩部的直径达到预定尺寸 15-25mm 时，再以 $1-4^\circ\text{C/h}$ 的速度升降温，进行等径生长；等径生长时提拉速度为 0.5mm/h，晶体生长至所需尺寸 30-50mm 高度时提脱晶体，先以 25°C/h 速率缓慢升高温度，当升高温度观察到晶体底部有向内收缩的趋势时，将拉速提高至 15-20mm/h 提拉晶体使之与熔液脱离。

提脱晶体后，将晶体在温场中恒温 45min，然后以 10°C/h 速率降至室温，得到磷酸钪钙晶体。所得 $\text{Ca}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3$ 晶体如图 4 所示，光学品质好。

晶体退火处理同实施例 1。

实施例 4、磷酸镧锶晶体的制备

(1) 以 SrCO_3 、 La_2O_3 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 为原料，按照磷酸镧锶的化学式 $\text{Sr}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$ ，采用化学计量比配料，所不同的是，磷酸盐过量磷酸二氢铵总质量的 3%；

(2) 将步骤(1)配好的原料充分混合均匀后装入氧化铝坩埚内，放在马弗炉内进行第一次烧结，烧结温度为 850°C 并恒温 15 小时，去除原料中的 CO_2 、 NH_3 和 H_2O ；

降温，将第一次烧结的原料研磨细化后再次混合均匀，用圆柱形模具压成料块，放入氧化铝坩埚内进行固相反应，烧结温度为 $1300-1400^\circ\text{C}$ 并恒温 20-30 小时，得到所述的磷酸镧锶多晶原料；

(3) 把步骤(2)中合成的磷酸镧锶多晶原料放入单晶炉内的钨金坩埚中，炉内抽真空并充入氮气作为保护气体，用中频感应加热将多晶原料升温至熔化，多晶料全熔后降温使其凝结，然后再次升温使其全部熔化，如此反复 3 次，以排除熔体中产生的气泡。之后将熔体过热 20℃，恒温 0.5 小时后，得到熔化均匀的磷酸镧锶熔液；

(4) 将钨金棒作为籽晶，缓慢浸入到步骤(3)的多晶熔液中，使籽晶的顶端与熔液垂

直且刚好接触为止，开始进行单晶的生长；

单晶生长工艺条件：温度 1800-1900℃；籽晶收颈时提拉速度控制在 6 mm/h，当籽晶直径收细至 1mm 左右时，开始以 1-3℃/h 缓慢降温，进行放肩；放肩时提拉速度降至 0.4mm/h；当晶体肩部的直径达到预定尺寸 15-25mm 时，再以 1-4℃/h 的速度升降温，进行等径生长；等径生长时提拉速度 0.6mm/h，晶体生长至所需尺寸 20-35mm 高度时提脱晶体，先以 20℃/h 速率缓慢升高温度，当升高温度观察到晶体底部有向内收缩的趋势时，将拉速提高至 10-15mm/h 提拉晶体使之与熔液脱离。

提脱晶体后，将晶体在温场中恒温 45min，然后以 10℃/h 速率降至室温，得到磷酸钇镱晶体。晶体退火处理同实施例 1。

对比例 1、按化学计量比配料进行磷酸钇钡晶体的制备

如实施例 1 所述，所不同的是，步骤（1）中的以 BaCO_3 、 Y_2O_3 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 为晶体生长原料，按照磷酸钇钡的化学式 $\text{Ba}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3$ ，采用化学计量比进行配料， $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 不过量。结果显示：因磷酸钇钡原料熔化后发生组分偏离出现分层现象，下籽晶提拉时无法长出 $\text{Ba}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3$ 单晶，生长产物照片如图 7 所示，该产物为 $\text{Ba}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3$ 多晶。

对比例 2、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 过量 0.5%，磷酸钇钙晶体的制备

如实施例 3 所述的方法，所不同的是：步骤（1）中 CaCO_3 、 Gd_2O_3 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 原料按照化学式 $\text{Ca}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3$ 化学计量比进行配料，进一步的使 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 原料过量 0.5% 质量百分比。所生长出的晶体品质差，如图 8 所示。经研究发现该例中磷酸盐仅过量 0.5% 不足以补偿晶体生长中由于磷的挥发造成的组分偏离，从而使得磷酸钇钙单晶结晶性差。

实施例 5、磷酸钇镱晶体的制备

（1）以 SrCO_3 、 Y_2O_3 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 为晶体生长原料，按照磷酸钇镱的化学式 $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3$ ，采用化学计量比进行配料，进一步的使 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 过量磷酸盐总质量的 3%；

（2）将步骤（1）配好的原料充分混合均匀后装入氧化铝坩埚内，进行第一次烧结，烧结温度为 900℃ 并且恒温 10 小时，分解并去除 CO_2 、 H_2O 和 NH_3 ；

降温，将一次烧结好的原料充分研磨再次混合均匀后，压成料块，放入氧化铝陶瓷坩埚内进行固相反应，烧结温度为 1250℃ 并且恒温 48h，得到所述的磷酸钇镱多晶原料；

（3）把步骤（2）中得到的磷酸钇镱多晶料放入单晶炉内的钽金坩埚中，炉内抽真空并且充入氮气作为保护气体防止钽金坩埚氧化，用中频感应加热将多晶原料升温至熔化，多晶料全熔后降温使其凝结，然后再次升温使其全部熔化，如此反复 3 次，排除熔体中产生的气

泡。之后将熔体过热 20℃ 左右，恒温 1 小时后，得到熔化均匀的磷酸钪镱熔液；

(4) 将铱金棒作为籽晶，缓慢浸入到步骤 (3) 的多晶熔液中，使籽晶的顶端与熔液垂直且刚好接触为止，开始进行单晶的生长；

单晶生长工艺条件：生长温度 1800℃；籽晶收颈时提拉速度控制 3~3.5mm/h，转速为 8-15r/min；当籽晶直径收细至 1mm 时，开始以 0.5℃/h 缓慢降温，进行放肩；放肩时提拉速度降至 0.3~0.4mm/h，转速为 6-8r/min；当晶体肩部的直径达到预定尺寸 20mm 时，再以 0.3℃/h 的速度进行升降温，进行等径生长；等径生长时提拉速度为 0.5mm/h，转速为 8r/min。晶体生长至高度 36mm 左右时准备提脱晶体；其提脱过程如下：以 20℃/h 速率升高温度，当升高温度观察到晶体底部有向内收缩的趋势时，将拉速提高至 5mm/h 提拉晶体使之与熔液脱离。提脱晶体后，将晶体在温场中恒温 1 小时，以 10℃/h 速率降至室温，得到磷酸钪镱晶体。

(5) 取出晶体后，将其放到高温电阻炉内进行退火，退火温度为 1300℃，退火时间为 24 小时，使 $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3$ 晶体生长过程中产生的热应力充分释放。

所得 $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3$ 晶体实物照片如图 9 所示，所得 $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3$ 晶体的 X-射线衍射图谱在 $2\theta=27.88^\circ$ 、 33.13° 和 45.74° 等处显示特征峰，如图 10 所示。

所得 $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3$ 晶体通过 2090nm 光时观察到有倍频效应，该晶体能够实现对 2090nm 波长激光的有效倍频。如图 12 所示，图中 AgGaS_2 晶体作为对比，说明该 $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3$ 晶体在红外波段能够实现有效倍频。

所述 $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3$ 晶体透过光谱如图 13 所示。在 480nm-4100nm 波段有 >80% 的透过率，表明了生长的晶体具有良好的光学均匀性，且吸收截止边低于 180nm，说明此晶体在深紫外波段有潜在的应用。

实施例 6、磷酸钪镱晶体的制备

(1) 以 SrCO_3 、 Gd_2O_3 和 P_2O_5 为晶体生长原料，按照磷酸钪镱的化学式 $\text{Sr}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3$ ，采用化学计量比进行配料，进一步的使 P_2O_5 过量总质量的 5%；

(2) 将步骤 (1) 配好的原料充分混合均匀后装入氧化铝坩埚内，进行第一次烧结，烧结温度为 900℃ 并且恒温 15 小时，分解并去除 CO_2 和 H_2O ；

降温，将一次烧结好的原料充分研磨再次混合均匀后，压成料块，放入氧化铝陶瓷坩埚内进行固相反应，烧结温度为 1300℃ 并且恒温 48h，得到所述的磷酸钪镱多晶原料；

(3) 把步骤(2)中得到的磷酸钪镱多晶料放入单晶炉内的铱金坩埚中，炉内抽真空并且充

入氮气作为保护气体防止铋金坩埚氧化，用中频感应加热将多晶原料升温至熔化，多晶料全熔后降温使其凝结，然后再次升温使其全部熔化，如此反复 3 次，排除熔体中产生的气泡。之后将熔体过热 20℃ 左右，恒温 1 小时后，得到熔化均匀的磷酸钪镱熔液；

(4) 取磷酸钪镱晶体作为籽晶，缓慢浸入到步骤 (3) 的多晶熔液中，使籽晶的顶端与熔液垂直且刚好接触为止，开始进行单晶的生长；

单晶生长工艺条件：生长温度 1800℃；籽晶收颈时提拉速度控制 4~4.5mm/h，转速为 8-15r/min；当籽晶直径收细至 1mm 时，开始以 0.8 °C /h 缓慢降温，进行放肩；放肩时提拉速度降至 0.4~0.5mm/h，转速为 6-8r/min；当晶体肩部的直径达到预定尺寸 20mm 时，再以 0.2°C/h 的速度进行升降温，进行等径生长；等径生长时提拉速度为 0.6mm/h，转速为 8r/min。晶体生长至高度 30mm 时准备提脱晶体；其提脱过程如下：以 20 °C/h 速率升高温度，当升高温度观察到晶体底部有向内收缩的趋势时，将拉速提高至 6mm/h 提拉晶体使之与熔液脱离。提脱晶体后，将晶体在温场中恒温 1 小时，以 15°C/h 速率降至室温，得到磷酸钪镱晶体。

(5) 取出晶体后，将其放到高温电阻炉内进行退火，退火温度为 1300℃，退火时间为 24 小时，使 $\text{Sr}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3$ 晶体生长过程中产生的热应力充分释放。

所得 $\text{Sr}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3$ 晶体尺寸为直径 20mm、高度 30mm；通过 2090nm 光时观察到有倍频效应。经测试该晶体透光性在 480nm-4100nm 波段有 >80% 的透过率，光学均匀性好。

对比例 3：如实施例 5 所述，所不同的是步骤 (1) 中 SrCO_3 、 Y_2O_3 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 原料按照化学式 $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3$ 化学计量比进行配料， $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 不过量。结果显示：因磷酸钪镱原料熔化后发生组分偏离出现分层现象，下籽晶提拉时无法长出 $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3$ 单晶，生长产物照片如图 3 所示，该产物为 $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3$ 多晶。

对比例 4：如实施例 5 所述的方法，所不同的是：步骤 (1) 中 SrCO_3 、 Y_2O_3 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 原料按照化学式 $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3$ 化学计量比进行配料，进一步的使 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 原料过量 0.5%。

所生长出的晶体品质很差且形状不规则，如图 8 所示。经研究发现该例中磷酸盐仅过量 0.5% 不足以补偿晶体生长中由于磷的挥发造成的组分偏离，从而使得磷酸钪镱单晶结晶性差。

实施例 7、

将实施例 5 制备的 $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3$ 晶体参考压电物理轴定向后，沿物理轴 X 和 Y 方向加工晶片，其厚度方向为 X，长度方向为 Y，宽度方向为 Z，晶片尺寸为：厚×宽×长

=1.2mm×3.5mm×10.0mm，厚度方向晶面镀导电电极。利用阻抗分析仪检测到所述晶片样品的压电谐振和反谐振峰，说明该晶体在该切向具有压电效应。特别的，当温度升高至 1000°C 时，依然观测到压电谐振和反谐振峰，说明该晶体可作为高温压电晶体应用。如图 14 所示。

实施例 8、

将实施例 6 制备的 $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3$ 晶体参考压电物理轴定向，沿物理轴 X 和 Z 方向加工晶片，其厚度方向为 X，长度方向为 Z，宽度方向为 Y，晶片尺寸为：厚×宽×长= (0.5-1.5) mm× (3.0-4.0) mm× (8.0-12.0) mm，厚度方向晶面镀导电电极。

利用阻抗分析仪检测到所述晶片样品的压电谐振和反谐振峰，说明该晶体在该切向具有压电效应。同实施例 5，当温度升高至 1000°C 时，还可观测到压电谐振峰和反谐振峰，说明该晶体可作为高温压电晶体应用。所述样品的谐振频率和反谐振频率分别出现在 881.8kHz 和 887.8kHz 处。

实施例 9、

将实施例 5 制备的 $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3$ 晶体参考压电物理轴定向，沿物理轴 Z 和 X 方向加工晶片，其厚度方向为 Z，长度方向为 X，宽度方向为 Y，晶片尺寸为：厚×宽×长=1.0mm×3.5mm×10.0mm，厚度方向晶面镀导电电极。

利用阻抗分析仪检测到晶片样品的压电谐振和反谐振峰，说明该晶体在该方向具有压电效应。升温到 1000°C 温度下，晶体切型依然具有压电活性，因此可作为高温压电晶体应用。将不同的 $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3$ 晶体切型从室温升至 1000°C，观测得到该晶体依然具有压电活性，所得阻抗分析图谱如图 15 所示。

实施例 10、

将实施例 6 制备的 $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3$ 晶体参考压电物理轴 X、Y 和 Z 轴定向后，沿物理轴 X、Y 和 Z 任意旋转 θ 角度， θ 取值为 0-180°，制成不同的 $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3$ 晶体切型。然后参考实施例 5 加工晶片样品，晶片尺寸为：厚×宽×长= (0.5-1.5) mm× (3.0-4.0) mm× (8.0-12.0) mm，厚度方向晶面镀导电电极。

利用阻抗分析仪均能检测到上述不同 $\text{Sr}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3$ 晶体切型的系列晶片样品的压电谐振和反谐振峰，说明该晶体在空间任意方向上具有压电效应。所述晶体切型在 1000°C 温度下，同样具有压电活性，因此可作为高温压电晶体应用。

实施例 11、磷酸镱钡晶体的制备

(1)以 BaCO_3 、 Yb_2O_3 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 为晶体生长原料，按照磷酸镱钡的化学式 $\text{Ba}_3\text{Yb}(\text{PO}_4)_3$ ，

采用化学计量比进行配料，进一步的使 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 过量磷酸盐总质量的 5%；

(2) 将步骤(1)配好的原料充分混合均匀后装入氧化铝坩埚内，进行第一次烧结，烧结温度为 900°C 并且恒温 10 小时，分解并去除 CO_2 、 H_2O 和 NH_3 ；

降温，将一次烧结好的原料充分研磨再次混合均匀后，压成料块，放入氧化铝陶瓷坩埚内进行固相反应，烧结温度为 1250°C 并且恒温 48h，得到所述的磷酸镱钡多晶原料；

(3) 把步骤(2)中得到的磷酸镱钡多晶料放入单晶炉内的铱金坩埚中，炉内抽真空并且充入氮气作为保护气体防止铱金坩埚氧化，用中频感应加热将多晶原料升温至熔化，多晶料全熔后降温使其凝结，然后再次升温使其全部熔化，如此反复 3 次，排除熔体中产生的气泡。之后将熔体过热 20°C 左右，恒温 1 小时后，得到熔化均匀的磷酸镱钡熔液；

(4) 将铱金棒作为籽晶，缓慢浸入到步骤(3)的多晶熔液中，使籽晶的顶端与熔液垂直且刚好接触为止，开始进行单晶的生长；

单晶生长工艺条件：生长温度 1800°C ；籽晶收颈时提拉速度控制 $1\sim 3.5\text{mm/h}$ ，转速为 $6\sim 12\text{r/min}$ ；当籽晶直径收细至 1mm 时，开始以 0.5°C/h 缓慢降温，进行放肩；放肩时提拉速度降至 $0.3\sim 0.5\text{mm/h}$ ，转速为 $6\sim 8\text{r/min}$ ；当晶体肩部的直径达到预定尺寸 15mm 时，再以 0.3°C/h 的速度进行升降温，进行等径生长；等径生长时提拉速度为 0.5mm/h ，转速为 5r/min 。晶体生长至高度 30mm 左右时准备提脱晶体；其提脱过程如下：以 15°C/h 速率升高温度，当升高温度观察到晶体底部有向内收缩的趋势时，将拉速提高至 5mm/h 提拉晶体使之与熔液脱离。提脱晶体后，将晶体在温场中恒温 1 小时，以 $10\sim 30^\circ\text{C/h}$ 速率降至室温，得到磷酸镱钡晶体。

(5) 取出晶体后，将其放到高温电阻炉内进行退火，退火温度为 1300°C ，退火时间为 48 小时，使 $\text{Ba}_3\text{Yb}(\text{PO}_4)_3$ 晶体生长过程中产生的热应力充分释放。

所得 $\text{Ba}_3\text{Yb}(\text{PO}_4)_3$ 晶体实物照片如图 17 所示，所得 $\text{Ba}_3\text{Yb}(\text{PO}_4)_3$ 晶体的 X-射线衍射图谱在 $2\theta=26.93^\circ$ 、 31.99° 和 44.10° 等处显示特征峰，如图 18 所示。

所述 $\text{Ba}_3\text{Yb}(\text{PO}_4)_3$ 晶体的介电谱和电阻率特性如图 19 和 20 所示。在 900°C 时不仅具有低的介电损耗 (<1.1)，而且具有高的电阻率 ($\rho > 10^7 (\text{Ohm} \cdot \text{cm})$)，表明了 $\text{Ba}_3\text{Yb}(\text{PO}_4)_3$ 晶体在高温压电领域具有潜在的应用。

权利要求书

1、通式为 $M_3RE(PO_4)_3$ 的光电功能晶体，所述晶体为非中心对称结构，属于立方晶系 $-43m$ 点群，其中，M 为碱土金属，RE 为稀土元素。

2、根据权利要求 1 所述的光电功能晶体，其特征在于，所述的碱土金属为 Ba、Ca 或 Sr。

3、根据权利要求 1 所述的光电功能晶体，其特征在于，所述的稀土元素为 Y、La、Gd 或 Yb。

4、根据权利要求 1 所述的光电功能晶体，其特征在于，所述 $M_3RE(PO_4)_3$ 光电功能晶体选自下列之一种：

$Ba_3Y(PO_4)_3$ 晶体， $Ba_3La(PO_4)_3$ 晶体， $Ba_3Yb(PO_4)_3$ ， $Ca_3Gd(PO_4)_3$ 晶体， $Sr_3Y(PO_4)_3$ 晶体， $Sr_3La(PO_4)_3$ 晶体， $Sr_3Gd(PO_4)_3$ 晶体。

5、根据权利要求 4 所述的光电功能晶体，其特征在于，所述晶体结构参数如下：

$Ba_3Y(PO_4)_3$ 晶体：立方晶系 $-43m$ 点群；空间群 $I-43d$ ；晶胞参数为 $a=b=c=10.4655 \text{ \AA}$ ，密度= 4.553 g/cm^3 ；

$Ba_3La(PO_4)_3$ 晶体：立方晶系 $-43m$ 点群；空间群 $I-43d$ ；晶胞参数为 $a=b=c=10.521 \text{ \AA}$ ，密度= 4.77 g/cm^3 ；

$Ba_3Yb(PO_4)_3$ 晶体：立方晶系 $-43m$ 点群；空间群 $I-43d$ ；晶胞参数为 $a=b=c=10.459 \text{ \AA}$ ，密度= 5.149 g/cm^3 ；

$Ca_3Gd(PO_4)_3$ 晶体：立方晶系 $-43m$ 点群；空间群 $I-43d$ ；晶胞参数为 $a=b=c=9.857 \text{ \AA}$ ，密度= 3.9 g/cm^3 ；

$Sr_3Y(PO_4)_3$ 晶体：立方晶系 $-43m$ 点群；空间群 $I-43d$ ；晶胞参数为 $a=b=c=10.0814 \text{ \AA}$ ，密度= 4.093 g/cm^3 ；

$Sr_3La(PO_4)_3$ 晶体：立方晶系 $-43m$ 点群；空间群 $I-43d$ ；晶胞参数为 $a=b=c=10.192 \text{ \AA}$ ，密度= 4.3 g/cm^3 ；

$Sr_3Gd(PO_4)_3$ 晶体：立方晶系 $-43m$ 点群；空间群 $I-43d$ ；晶胞参数为 $a=b=c=10.114 \text{ \AA}$ ，密度= 4.526 g/cm^3 。

6、一种磷酸钪锆晶体，化学式为 $Sr_3Y(PO_4)_3$ ，该晶体为非中心对称结构，属于立方晶

系-43m 点群，晶胞参数为 $a=10.0814 \text{ \AA}$, $b=10.0814 \text{ \AA}$, $c=10.0814 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 。该晶体从室温到熔点无相变。

7、如权利要求 6 所述磷酸铋锆晶体，其特征在于，所述磷酸铋锆晶体熔点基本上在 1850°C ，且从室温到熔点无相变；光谱分析测得该晶体在 480nm - 4100nm 波段有 $>80\%$ 的高光学透过率；或者，用阻抗法测得该晶体的有效压电常数为 $d_{14}=6\text{-}10\text{pC/N}$ ；或者，利用阻抗法测量计算得到该晶体的有效机电耦合系数为 $k_{14}=10\text{-}30\%$ 。

8、权利要求 1 所述 $\text{M}_3\text{RE}(\text{PO}_4)_3$ 的光电功能晶体的生长方法，包括步骤：

(1) 多晶料合成

根据化学式通式 $\text{M}_3\text{RE}(\text{PO}_4)_3$ ，采用化学计量比准确称取原料 MCO_3 、 RE_2O_3 和含磷化合物，在此基础上进一步使含磷化合物过量其总质量 $1.5\text{-}10\%$ 质量百分比（以化学计量比的含磷化合物的质量计）；

将上述称量好的原料进行研磨和混合均匀后进行一次烧结，优选装入陶瓷坩埚内进行烧结；烧结温度为 800°C - 950°C 并且恒温 $10\text{-}15$ 小时，然后降温，将一次烧结的原料进行研磨细化并混合均匀，压成圆饼状料块进行二次烧结，烧结温度为 $1200\text{-}1400^\circ\text{C}$ 并且恒温 $24\text{-}48$ 小时，经固相反应得到 $\text{M}_3\text{RE}(\text{PO}_4)_3$ 多晶料；

(2) 多晶料熔化

将步骤 (1) 合成的 $\text{M}_3\text{RE}(\text{PO}_4)_3$ 多晶料放入单晶生长炉内的铱金坩埚中，炉内抽真空并且充入保护气体氮气或者氩气，采用中频感应加热方式将 $\text{M}_3\text{RE}(\text{PO}_4)_3$ 多晶料升温至熔化，多晶料全熔后降温使其凝结，然后再次升温使其全部熔化，如此重复若干次，排净熔体中产生的气泡；然后再将熔体过热 $10\text{-}20^\circ\text{C}$ ，恒温 $0.5\text{-}2$ 小时，得到熔化均匀的 $\text{M}_3\text{RE}(\text{PO}_4)_3$ 熔液；

(3) 提拉法晶体生长

采用铱金棒或 $\text{M}_3\text{RE}(\text{PO}_4)_3$ 晶体作为籽晶，将籽晶下到 $\text{M}_3\text{RE}(\text{PO}_4)_3$ 熔液液面，使籽晶底端与熔液垂直且刚好接触，开始进行单晶生长；单晶生长工艺条件如下：生长温度 $1800\text{-}1950^\circ\text{C}$ ；籽晶收颈时提拉速度 $1\text{-}8\text{mm/h}$ 、放肩时提拉速度降至 $0.2\text{-}1\text{mm/h}$ ，等径生长提拉速度为 $0.5\text{-}1\text{mm/h}$ ；晶体生长到所需尺寸时提脱晶体。

9、如权利要求 8 所述 $\text{M}_3\text{RE}(\text{PO}_4)_3$ 的光电功能晶体的生长方法，其特征在于，提脱晶体后，将晶体在温场内恒温 $0.5\text{-}1\text{h}$ ，然后以 $5\text{-}30^\circ\text{C/h}$ 的速率降至室温，得到 $\text{M}_3\text{RE}(\text{PO}_4)_3$ 晶体；从单晶生长炉内取出 $\text{M}_3\text{RE}(\text{PO}_4)_3$ 晶体后，将其进行退火处理，退火温度为 $1200\text{-}1400^\circ\text{C}$ 。

退火时间为 24-48 小时。

10、如权利要求 8 所述 $M_3RE(PO_4)_3$ 的光电功能晶体的生长方法，其特征在于，步骤(1)中，所述含磷化合物为 $NH_4H_2PO_4$ 或 P_2O_5 ；使含磷化合物过量其总质量 3-6%质量百分比。

11、如权利要求 8 所述 $M_3RE(PO_4)_3$ 的光电功能晶体的生长方法，其特征在于，步骤(1)中，氮气或者惰性气体的体积分数为 90%-95%；步骤(3)中晶体生长经过收颈、放肩、等径生长和提脱晶体四个阶段；其中，收颈过程中，提拉速度控制为 1-8mm/h，当籽晶直径收细至 0.5-2.0mm 时，开始以 0.5-5℃/h 缓慢降温，进行放肩；放肩阶段，将提拉速度降至 0.2-1mm/h；当晶体肩部的直径达到预定尺寸时，再以 0-5℃/h 的速度升温或降温，控制温度在 1800-1950℃，进行等径生长；当晶体提拉至所需高度时开始提脱晶体。

12、如权利要求 8 所述 $M_3RE(PO_4)_3$ 的光电功能晶体的生长方法，其特征在于，所述提脱晶体工艺条件为：以 10-30℃/h 速率缓慢升高温度，当晶体底部有向内收缩的趋势时，将提拉速度提高至 5-20mm/h，提拉晶体使之与熔液脱离。

13、权利要求 6 所述的磷酸钪镱晶体的制备方法，包括：

将含 Sr 化合物、含 Y 化合物和含 P 化合物的原料混合、烧结，合成磷酸钪镱多晶料，升温使磷酸钪镱多晶料熔化，并经反复降温凝结、升温熔化若干次，得到熔化均匀的磷酸钪镱熔液；

其中，根据化学式 $Sr_3Y(PO_4)_3$ ，所述原料中含 Sr 化合物、含 Y 化合物和含 P 化合物在化学计量比基础上，按含 P 化合物质量计使其过量 2.5-7.5%质量百分比；

采用铌金棒或磷酸钪镱晶体作为籽晶，使所述籽晶底端与所述磷酸钪镱熔液刚好接触，采用提拉法进行单晶生长，单晶生长温度 1700-1850℃，籽晶收颈时提拉速度 2-5mm/h，放肩时提拉速度降至 0.2-2mm/h，等径生长提拉速度为 0.2-1mm/h；晶体生长到所需尺寸时提脱晶体，并在温场内恒温 0.5-1h，再以不大于 30℃/h 的速率降至室温，得到磷酸钪镱晶体。

14、如权利要求 13 所述的磷酸钪镱晶体的制备方法，其特征在于，所述含 Sr 化合物、含 Y 化合物和含 P 化合物各自独立地选自相应的氧化物、碳酸盐、磷酸盐、卤化物、硝酸盐、草酸盐和硼酸盐中的至少一种，且含有 Sr、Y、P 元素的化合物不可以同时为卤化物；优选的，所述含 Sr 化合物选自相应的氧化物、碳酸盐、卤化物、硫酸盐或硝酸盐化合物；所述含 Y 化合物选自相应的氧化物、硝酸盐或磷酸盐；所述含 P 化合物选自相应的氧化物或磷酸盐。

15、如权利要求 13 所述的磷酸钪镱晶体的制备方法，其特征在于，制备磷酸钪镱多晶

料时，原料混合后进行两次高温烧结，所述原料混合、烧结按以下方法进行：将称量好的原料进行研磨并混合均匀后进行一次烧结，烧结温度为 800°C-950°C，恒温 10-15 小时，以分解和去除 CO₂、NH₃ 和 H₂O；然后降至室温，将一次烧结的原料进行充分研磨细化并混合均匀，压成圆饼状料块进行二次烧结，烧结温度为 1200°C-1400°C，恒温 20-40 小时，原料经固相反应得到磷酸钪镱多晶料。

16、如权利要求 13 所述的磷酸钪镱晶体的制备方法，其特征在于，所述磷酸钪镱多晶料熔化后，反复降温凝结、升温熔化 3-4 次；优选的，所述磷酸钪镱多晶料熔化后反复降温凝结、升温熔化若干次后，再将熔体过热 10-20°C，恒温 0.5-2 小时。

17、如权利要求 13 所述的磷酸钪镱晶体的制备方法，其特征在于，所述晶体生长过程包括收颈、放肩、等径生长和提脱晶体四个阶段；优选的，收颈阶段中提拉速度控制为 2-5mm/h，当籽晶直径收细至 0.5-2.0mm 时，开始以 0.5-5°C/h 缓慢降温，进行放肩；放肩阶段将提拉速度降至 0.2-2mm/h，当晶体肩部的直径达到所需晶体直径时，再以 0-5°C/h 的速度升温或降温，进行等径生长，等径生长时提拉速度为 0.4-0.7mm/h，转速为 6-8r/min；当晶体提拉至所需晶体高度时进行提脱晶体；所述提脱晶体方法如下：以 10-30°C/h 的速率缓慢升高温度，当晶体底部有向内收缩的趋势时，将提拉速度提高至 5-20mm/h，提拉晶体使之与熔液脱离。

18、如权利要求 13 所述的磷酸钪镱晶体的制备方法，其特征在于，本发明的磷酸钪镱晶体生长方法还包括退火步骤；所述退火步骤包括：在磷酸钪镱晶体生长完成后，将磷酸钪镱晶体取出，置于高温马弗炉内进行退火，退火温度为 1200-1400°C，退火时间为 24-48 小时。

19、权利要求 6 所述的 Sr₃Y(PO₄)₃ 晶体作为非线性光学晶体和压电晶体的应用，作为激光基质晶体、非线性频率变化晶体、高温压电晶体的用途。

20、如权利要求 9 所述的 Sr₃Y(PO₄)₃ 晶体作为非线性光学晶体和压电晶体的应用，其特征在于，所述非线性光学功能器件包括激光频率变换器、光参量放大器、光参量振荡器或拉曼频率变换器；所述压电器件包括压电谐振器、振荡器、滤波器、压电换能器、压电式压力传感器、声换能器或超声波传感器。

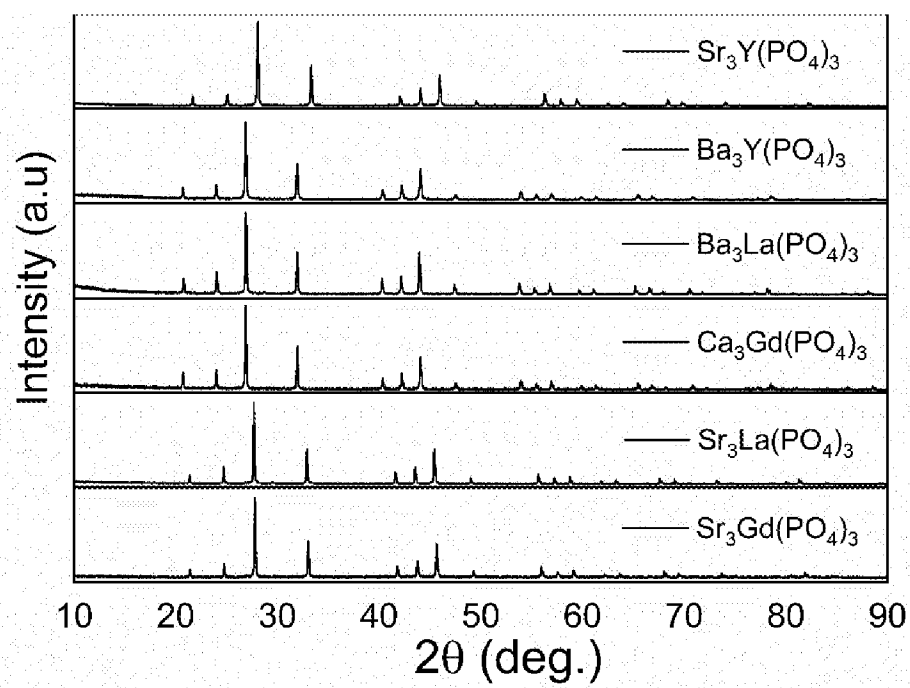
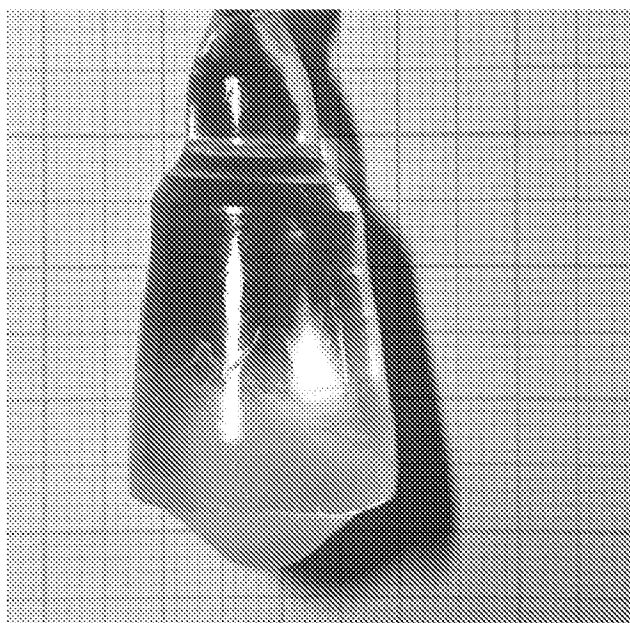


图 1

图 2 $\text{Ba}_3\text{Y}(\text{PO}_4)_3$

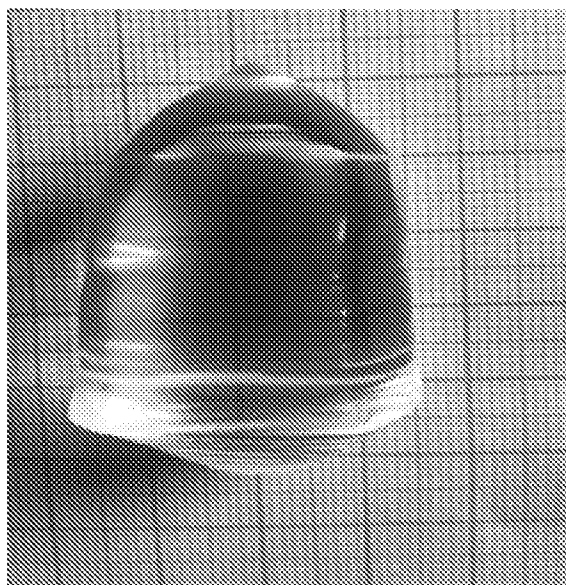


图 3 $\text{Ba}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$



图 4 $\text{Ca}_3\text{Gd}(\text{PO}_4)_3$

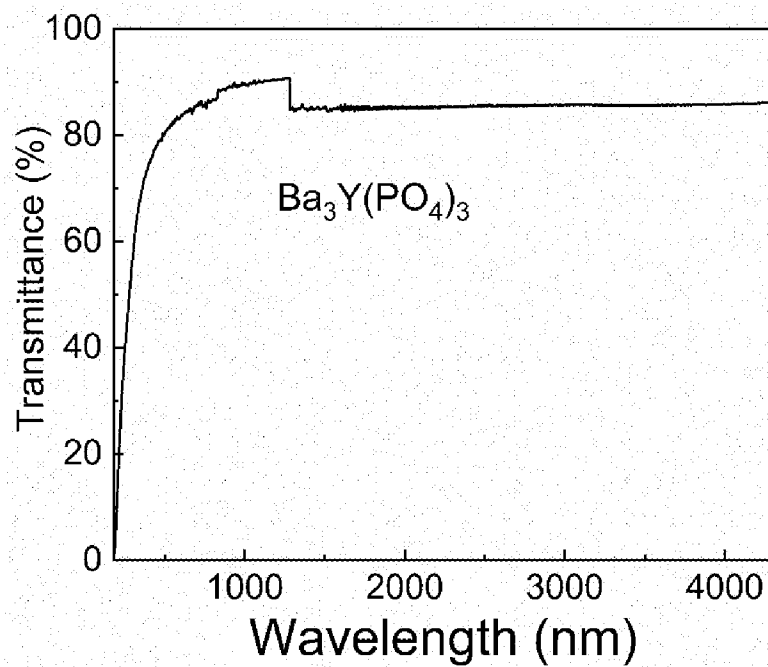


图 5

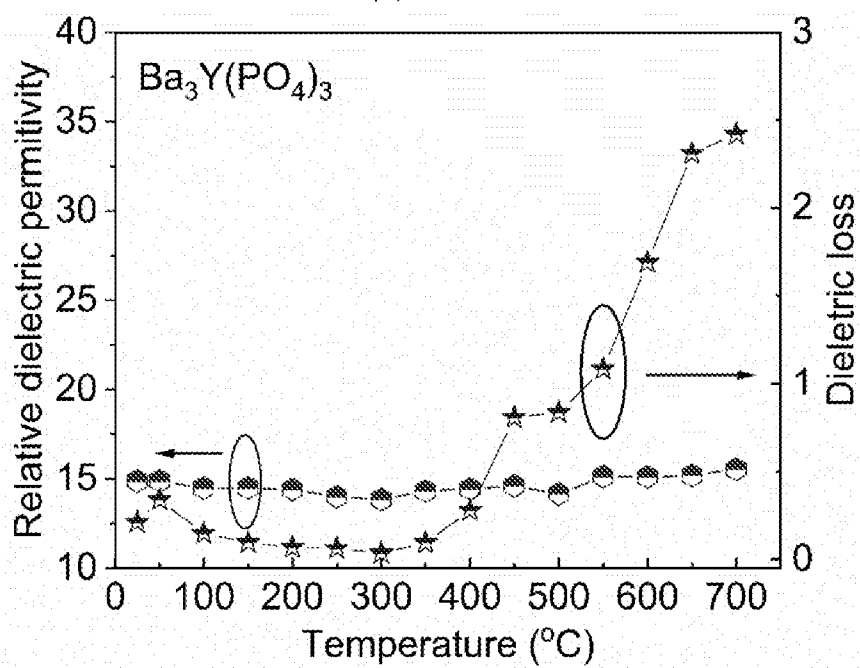


图 6

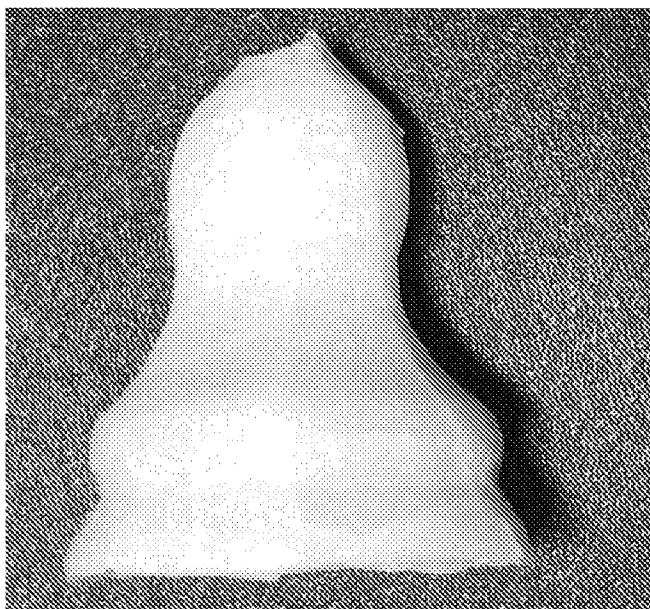


图 7



图 8

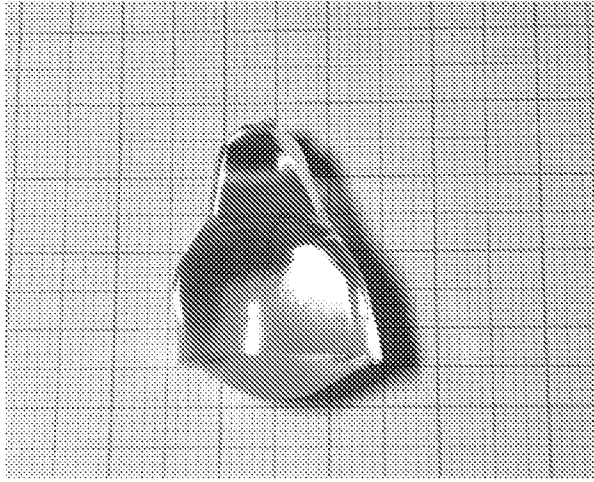


图 9

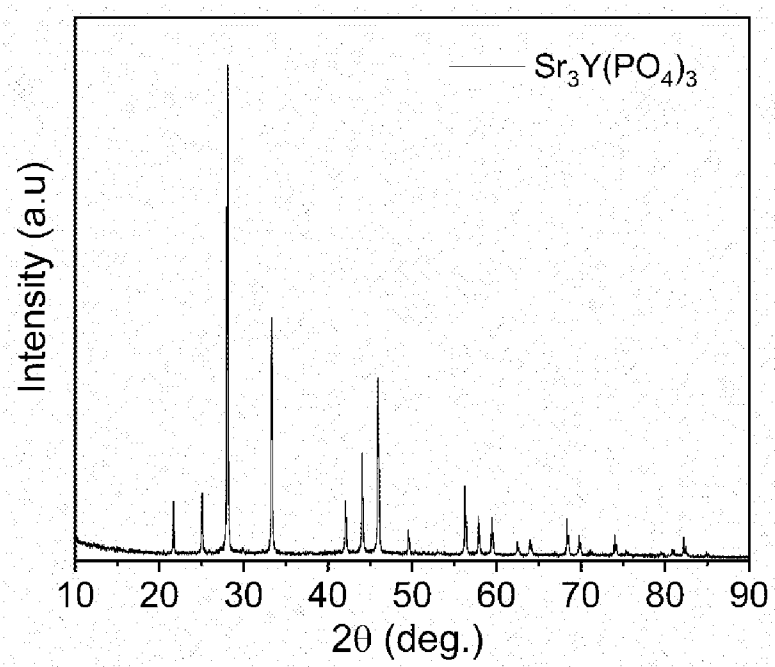


图 10

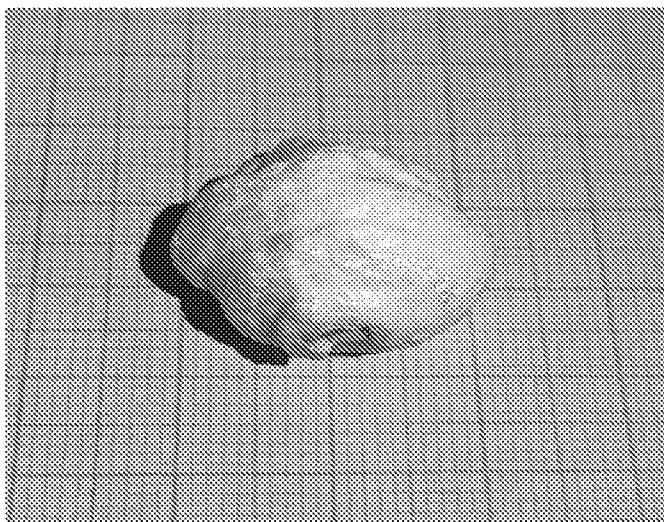


图 11

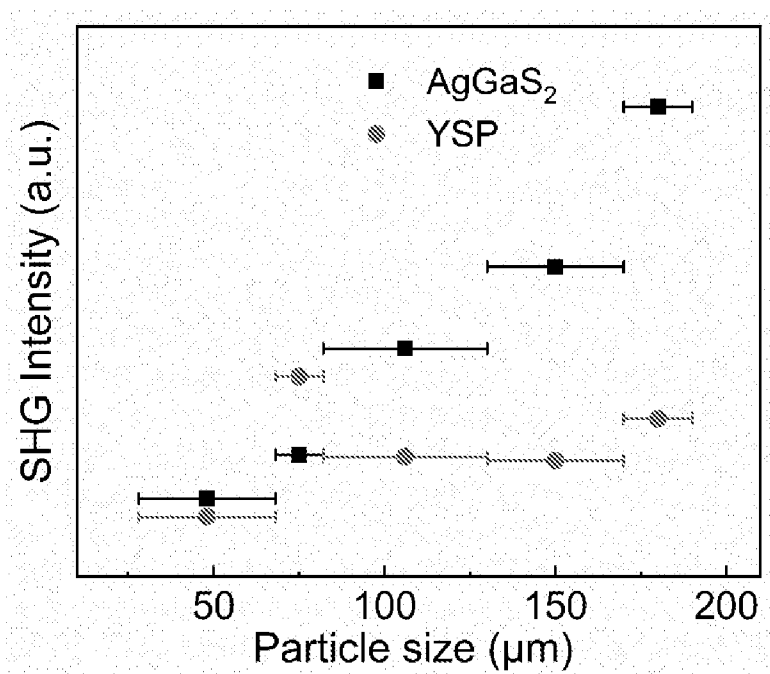


图 12

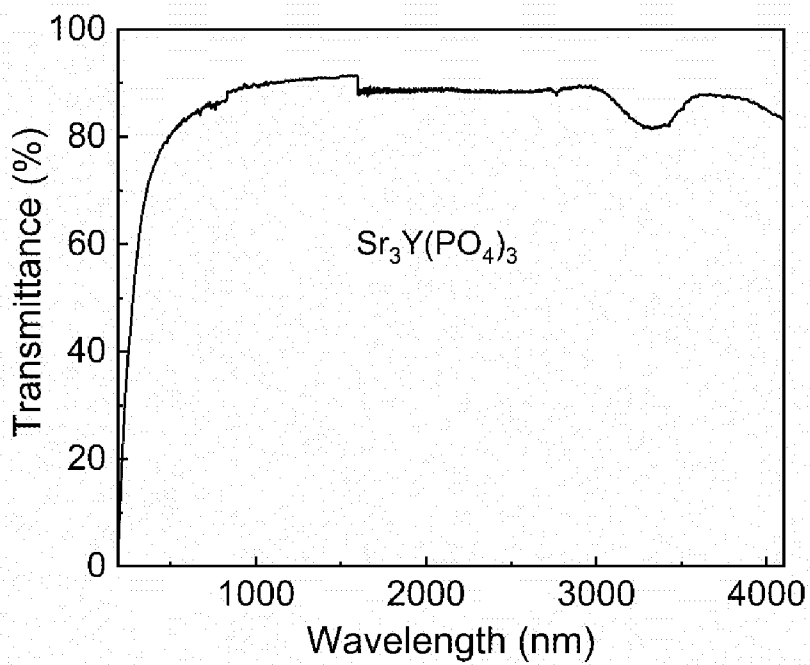


图 13

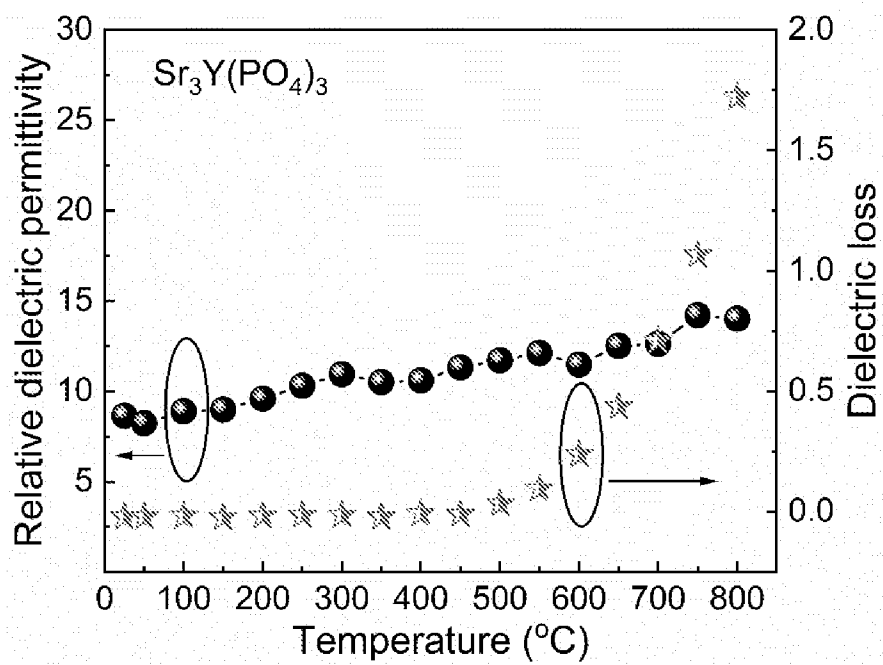


图 14

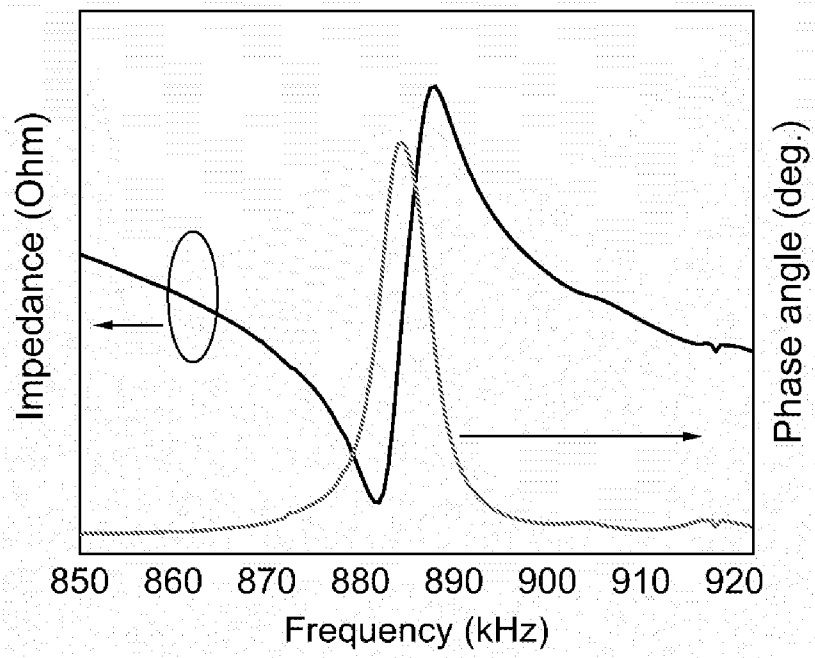


图 15

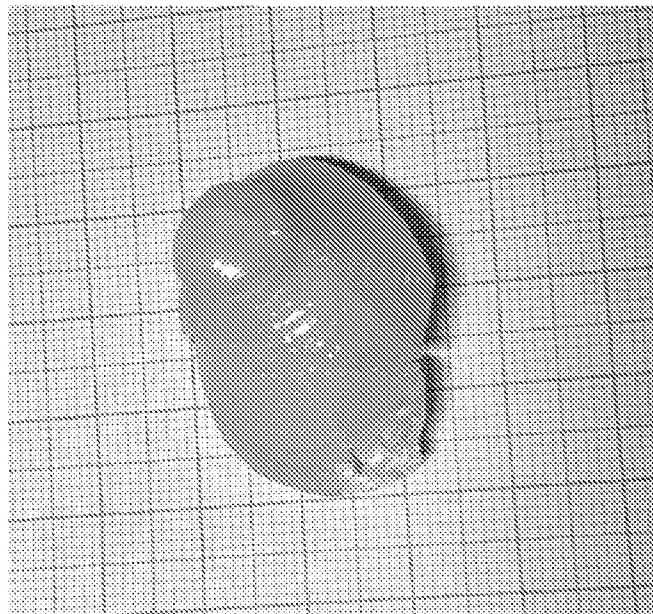


图 16

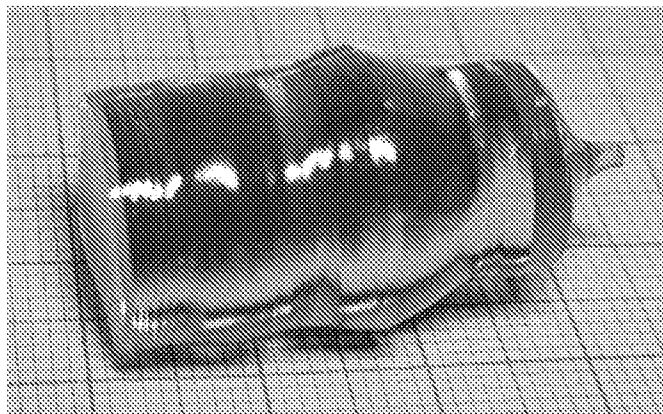


图 17

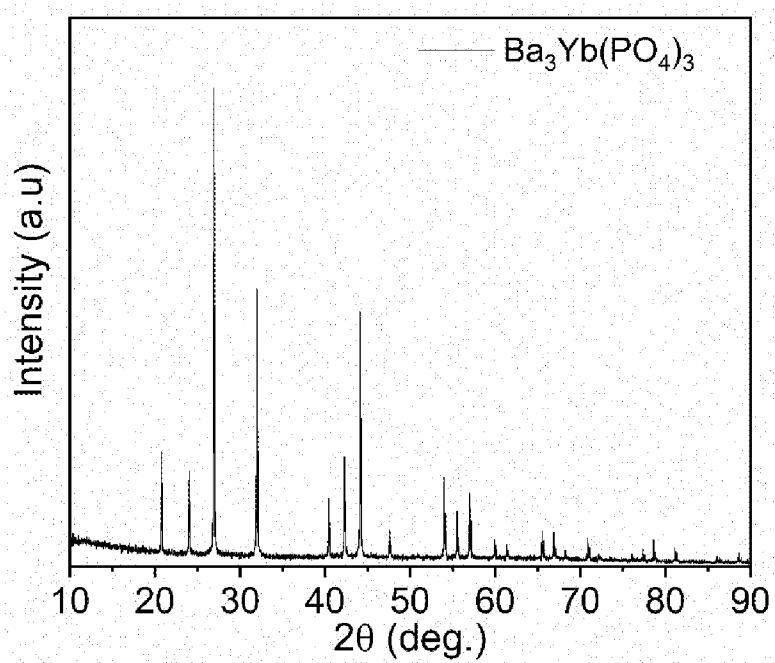


图 18

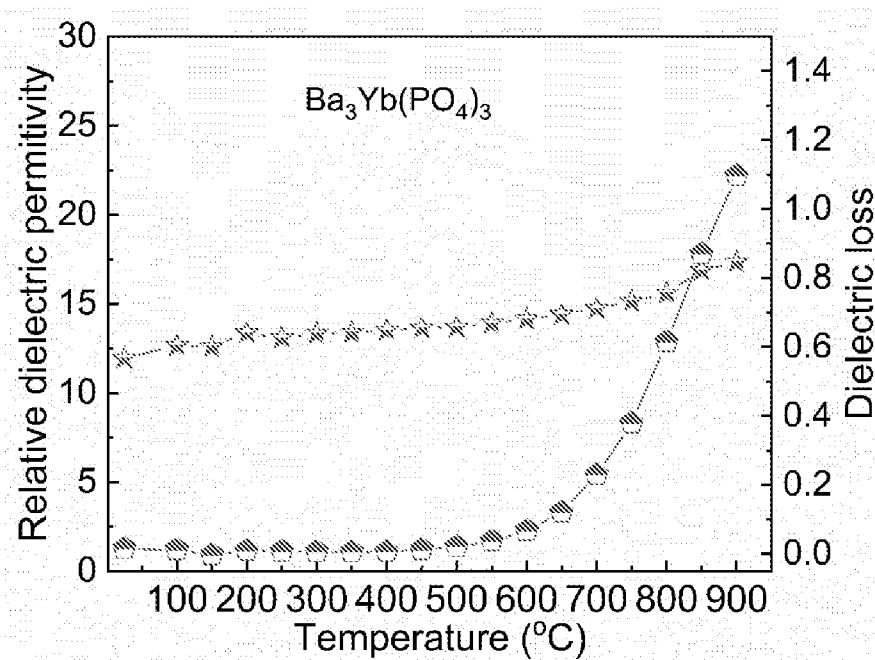


图 19

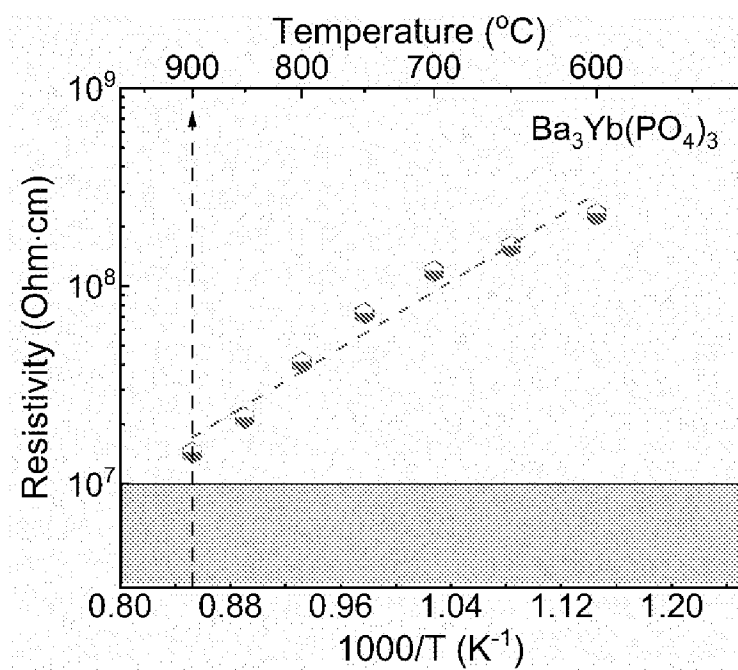


图 20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/095244

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C30B 29/14(2006.01)i; C30B 15/00(2006.01)i; G02F 1/355(2006.01)i; H01S 3/16(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C30B29/-; C30B15/-; G02F1/-; H01S3/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNPAT, WPI, EPODOC, CNKI: 磷酸盐, 锶, 碱土, 钡, 镁, 钙, 稀土, 钇, 镧, 镱, 提拉, 退火, 激光, 光学, 压电, phosphate, Sr, strontium, alkali earth, Ba, barium, Mg, magnesium, Ca, calcium, rare earth, RE, Y, yttrium, La, lanthanum, Gd, gadolinium, Yb, ytterbium, Cz, Czochralski, anneal+, laser, optical, piezoelectric+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEN Hengjun et al. "Optical spectroscopic investigation of Ba ₃ Tb(PO ₄) ₃ single crystals for visible laser applications" <i>Journal of Alloys and Compounds</i> , Vol. 740, 11 December 2017 (2017-12-11), ISSN: 0925-8388, page 1134, left-hand column, line 11- right-hand column, line 4, page 1137, right-hand column, line 37- page 1138, right-hand column, line 12, figures 1-8	1-20
X	CHEN Xin et al. "Ba ₃ Tb(PO ₄) ₃ :Crystal growth, structure, magnetic and magneto-optical properties" <i>Optical Materials</i> , Vol. 44, 18 May 2015 (2015-05-18), ISSN: 0925-3467, page 48, right-hand column, line 20- page 49, right-hand column, line 10, figure 1, table 1	1-20
A	CN 102086530 A (FUJIAN INSTITUTE OF RESEARCH ON THE STRUCTURE OF MATTER, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 08 June 2011 (2011-06-08) entire description	1-20
A	CN 101104950 A (SHANDONG UNIVERSITY) 16 January 2008 (2008-01-16) entire description	1-20

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

05 August 2020

Date of mailing of the international search report

01 September 2020

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/095244**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 101514491 A (SHANGHAI INSTITUTE OF CERAMICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 26 August 2009 (2009-08-26) entire description	1-20
PX	CN 110067024 A (SHANDONG UNIVERSITY) 30 July 2019 (2019-07-30) description, paragraphs 0004-0042	1-20
PX	CN 110079861 A (SHANDONG UNIVERSITY) 02 August 2019 (2019-08-02) description, paragraphs 0004-0062	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2020/095244

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
CN	102086530	A	08 June 2011	CN	102086530	B 15 July 2015
CN	101104950	A	16 January 2008	CN	100494513	C 03 June 2009
CN	101514491	A	26 August 2009	None		
CN	110067024	A	30 July 2019	None		
CN	110079861	A	02 August 2019	None		

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2020/095244

A. 主题的分类 C30B 29/14(2006.01)i; C30B 15/00(2006.01)i; G02F 1/355(2006.01)i; H01S 3/16(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C30B29/-; C30B15/-; G02F1/-; H01S3/- 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNPAT, WPI, EPDOC, CNKI: 磷酸盐, 锶, 碱土, 钡, 镁, 钙, 稀土, 钇, 镧, 镨, 镱, 提拉, 退火, 激光, 光学, 压电, phosphate, Sr, strontium, alkali earth, Ba, barium, Mg, magnesium, Ca, calcium, rare earth, RE, Y, yttrium, La, lanthanum, Gd, gadolinium, Yb, ytterbium, Cz, Czochralski, anneal+, laser, optical, piezoelectric+		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CHEN Hengjun et al. "Optical spectroscopic investigation of Ba3Tb(P04)3 single crystals for visible laser applications" Journal of Alloys and Compounds, 第740卷, 2017年 12月 11日 (2017 - 12 - 11), ISSN: 0925-8388, 第1134页左栏第11行-右栏第4行, 第1137页右栏第37行-第1138页右栏第12行, 图1-8	1-20
X	CHEN Xin et al. "Ba3Tb(P04)3:Crystal growth, structure, magnetic and magne-to-optical properties" Optical Materials, 第44卷, 2015年 5月 18日 (2015 - 05 - 18), ISSN: 0925-3467, 第48页右栏第20行-第49页右栏第10行, 图1, 表1	1-20
A	CN 102086530 A (中国科学院福建物质结构研究所) 2011年 6月 8日 (2011 - 06 - 08) 说明书全文	1-20
A	CN 101104950 A (山东大学) 2008年 1月 16日 (2008 - 01 - 16) 说明书全文	1-20
A	CN 101514491 A (中国科学院上海硅酸盐研究所) 2009年 8月 26日 (2009 - 08 - 26) 说明书全文	1-20
☒ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: "A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 "E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 "L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) "O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 "P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 "T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 "X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 "Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 "&" 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期		国际检索报告邮寄日期
2020年 8月 5日		2020年 9月 1日
ISA/CN的名称和邮寄地址		授权官员
中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		王富强 电话号码 86-(10)-53962328

C. 相关文件		
类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 110067024 A (山东大学) 2019年 7月 30日 (2019 - 07 - 30) 说明书第0004-0042段	1-20
PX	CN 110079861 A (山东大学) 2019年 8月 2日 (2019 - 08 - 02) 说明书第0004-0062段	1-20

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/095244

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	102086530	A	2011年 6月 8日	CN 102086530 B	2015年 7月 15日
CN	101104950	A	2008年 1月 16日	CN 100494513 C	2009年 6月 3日
CN	101514491	A	2009年 8月 26日	无	
CN	110067024	A	2019年 7月 30日	无	
CN	110079861	A	2019年 8月 2日	无	