

(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
2024 年 2 月 22 日 (22.02.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/036655 A1

- (51) 国际专利分类号:
G02F 1/355 (2006.01) **C01G 35/00** (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2022/114468
- (22) 国际申请日: 2022 年 8 月 24 日 (24.08.2022)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
202210986346.8 2022年8月17日 (17.08.2022) CN
- (71) 申请人: 山东大学 (SHANDONG UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国山东省济南市山大南路 27 号, Shandong 250100 (CN)。
- (72) 发明人: 于浩海 (YU, Haohai); 中国山东省济南市山大南路 27 号, Shandong 250100 (CN)。路大治 (LU, Dazhi); 中国山东省济南市山大南路 27 号, Shandong 250100 (CN)。王玉周 (WANG, Yuzhou); 中国山东省济南市山大南路 27 号, Shandong 250100 (CN)。张怀金 (ZHANG, Huaijin); 中国山东省济南市山大南路 27 号, Shandong 250100 (CN)。王继扬 (WANG, Jiyang); 中国山东省济南市山大南路 27 号, Shandong 250100 (CN)。

- (74) 代理人: 北京慕达星云知识产权代理事务所 (特殊普通合伙) (MUDA INTELLECTUAL PROPERTY FIRM); 中国北京市西城区红莲南路 28 号 6-1 幢 B521 室, Beijing 100000 (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, 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, SC, 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)。

(54) Title: EFFECTIVE NONLINEAR OPTICAL COEFFICIENT OPTIMIZATION METHOD FOR LANTHANUM GALLIUM SILICATE SOLID SOLUTION CRYSTAL

(54) 发明名称: 硅酸镓钽族固溶体晶体的有效非线性光学系数优化方法

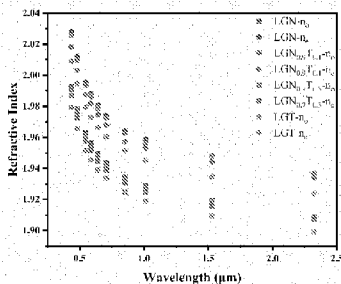


图 1

(57) Abstract: An effective nonlinear optical coefficient optimization method for a lanthanum gallium silicate solid solution crystal. Lanthanum gallium silicate crystals $A_3BC_3D_2O_{14}$ mainly comprise a lanthanum gallium niobate LGN crystal, a lanthanum gallium tantalate LGT crystal, a lanthanum gallium silicate LGS crystal and the like, and a solid solution crystal is formed by adjusting the proportions of the lanthanum gallium silicate crystal components having a same structure, so that different ions are mixed in polyhedral groups, the polyhedral lattice structure, the distortion degree, the refractive index and the refractive dispersion of the solid solution crystal are changed, thus the phase matching angle is reduced, the nonlinear optical coefficient is improved, and the effective nonlinear optical coefficient is finally optimized.

(57) 摘要: 一种硅酸镓钽族固溶体晶体的有效非线性光学系数优化方法, 硅酸镓钽族晶体 $A_3BC_3D_2O_{14}$ 主要包括铌酸镓钽 LGN 晶体、钽酸镓钽 LGT 晶体、硅酸镓钽 LGS 晶体等, 通过调节同结构的硅酸镓钽族晶体组分比例形成固溶体晶体, 使得不同的离子在多面体基团中进行混占, 改变固溶体晶体的多面体格位结构、畸变程度、折射率和折射色散, 实现相位匹配角度的降低和非线性光学系数的提高, 最终优化有效非线性光学系数。



本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

硅酸镓钽族固溶体晶体的有效非线性光学系数优化方法

技术领域

本发明涉及非线性光学晶体和激光技术领域，更具体的说是涉及一种硅酸镓钽族固溶体晶体的有效非线性光学系数优化方法。

背景技术

硅酸镓钽族晶体（结构通式为 $A_3BC_3D_2O_{14}$ ，包含 AO_8 、 BO_6 、 CO_4 和 DO_4 四种多面体基团）主要包括铌酸镓钽（LGN）晶体、钽酸镓钽（LGT）晶体和硅酸镓钽（LGS）晶体等。前期研究表明该族晶体中铌酸镓钽（LGN）晶体兼具宽透过范围和高激光损伤阈值的特点，是综合性能优秀的中红外非线性光学材料，已实现飞秒及纳秒的差频中红外激光有效输出。在非线性频率变换过程中，非线性晶体材料的有效非线性系数决定了其转换效率，有效非线性系数的大小依赖于材料的非线性系数和折射率色散方程，现有的硅酸镓钽族晶体的相位匹配条件决定了该类晶体中红外频率变换的有效非线性系数较小，限制了其频率变换效率。

因此，基于硅酸镓钽族固溶体晶体，在保持该族晶体优秀性能的基础上提升有效非线性光学系数是本领域技术人员亟需解决的问题。

发明内容

有鉴于此，本发明提供了一种硅酸镓钽族固溶体晶体的有效非线性光学系数优化方法；通过调节同结构的硅酸镓钽族晶体组分比例形成固溶体晶体，并在 B 位基团和 D 位基团采用不同离子进行混占，调控晶体的多面体格位结构和畸变程度，以及调节固溶体晶体的折射率和折射率色散，实现相位匹配角度的降低和非线性光学系数的提高，最终优化有效非线性光学系数。

为了实现上述目的，本发明采用如下技术方案：

一种硅酸镓钽族固溶体晶体的有效非线性光学系数优化方法，其特征在于，硅酸镓钽族晶体 $A_3BC_3D_2O_{14}$ 主要包括铌酸镓钽（LGN）晶体、钽酸镓钽（LGT）晶体、硅酸镓钽（LGS）晶体等，通过调节同结构的硅酸镓钽族晶体组分比例形成固溶体晶体，使得不同的离子在多面体基团中进行混占，改变固溶体晶体的多面体格位结构、畸变程度、折射率和折射率色散。

优选的，通过将晶体结构相同、组分相近的铌酸镓钽晶体、钽酸镓钽晶体或硅酸镓钽晶体按不同比例进行互溶，形成固溶体晶体，使得硅酸镓钽族晶体的 B 位和/或 D 位结构改变。

优选的，B 位基团采取 Ga^{3+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Hf^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Sb^{5+} 等离子混占，调控折射率，不同离子的电子云结构不同，调控折射率和折射率色散，进而降低相位匹配角度，增大有效非线性光学系数，将晶体结构相同、组分相近的铌酸镓钽（LGN）晶体和钽酸镓钽（LGT）晶体按不同比例进行互溶，形成钽铌酸镓钽（LGNT）固溶体晶体；B 位基团采取镓离子（ Ga^{3+} ）、铌离子（ Nb^{5+} ）和钽离子（ Ta^{5+} ）三种离子共占，调控 B 位多面体基团畸变大小，具体的，晶体为钽铌酸镓钽（LGNT）固溶体晶体，硅酸镓钽族晶体组分

比例为 0.9:0.1 或 0.7:0.3，其具体的 La_2O_3 ， Ga_2O_3 ， Nb_2O_5 ， Ta_2O_5 四种原料的摩尔比为 0.3:0.55:0.045:0.005 或 0.3:0.55:0.035:0.015；该系列固溶体晶体保持了铈酸镓镧（LGN）和钽酸镓镧（LGT）的晶体结构，可以连续地调节该族晶体的折射率，进而改变相位匹配角度，增大有效非线性光学系数。

优选的，D 位基团采取 Ga^{3+} 、 Ge^{4+} 、 Si^{4+} 等离子混占，调控 D 位多面体畸变大小，同时不同离子的电子云结构不同，可以调控折射率和折射率色散，进而降低相位匹配角度，增大有效非线性光学系数。

优选的，同时在 B 位和 D 位两类多面体基团中采取不同离子进行混占，在 B 位采取 Ga^{3+} 、 Zr^{4+} 离子混占，D 位采取 Ga^{3+} 、 Si^{4+} 离子混占，进而形成锆硅酸镓镧固溶体晶体，同时调控 B 位和 D 位多面体畸变，增大非线性光学系数，同时调控晶体折射率和折射率色散，进而降低相位匹配角度，增大有效非线性光学系数。

经由上述的技术方案可知，与现有技术相比，本发明公开提供了一种硅酸镓镧族固溶体晶体的有效非线性光学系数优化方法；通过调节同结构的硅酸镓镧族晶体组分比例形成固溶体晶体，并在 B 位基团和 D 位基团采用不同离子进行混占，调控晶体的多面体格位结构和畸变程度，以及调节固溶体晶体的折射率和折射率色散，实现相位匹配角度的降低和非线性光学系数的提高，最终优化有效非线性光学系数。

附图说明

为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案，下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图仅仅是本发明的实施例，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据提供的附图获得其他的附图。

图 1 附图为本发明实施例 2 提供的 $\text{Nb}^{5+}/\text{Ta}^{5+}$ 比例为 0.9:0.1, 0.7:0.3 的钽铌酸镓镧 (LGNT) 固溶体晶体与铌酸镓镧 (LGN) 晶体和钽酸镓镧 (LGT) 晶体的折射率对比。

图 2 附图为本发明实施例 2 提供的 $\text{Nb}^{5+}/\text{Ta}^{5+}$ 比例为 0.9:0.1, 0.7:0.3 的钽铌酸镓镧 (LGNT) 固溶体晶体的非线性光学系数对比。

图 3 附图为本发明实施例 2 提供的 $\text{Nb}^{5+}/\text{Ta}^{5+}$ 比例为 0.9:0.1, 0.7:0.3 的钽铌酸镓镧 (LGNT) 固溶体晶体与铌酸镓镧 (LGN) 晶体和钽酸镓镧 (LGT) 晶体的 I 类相位匹配调谐曲线对比。

图 4 附图为本发明实施例 2 提供的 $\text{Nb}^{5+}/\text{Ta}^{5+}$ 比例为 0.9:0.1, 0.7:0.3 的钽铌酸镓镧 (LGNT) 固溶体晶体与铌酸镓镧 (LGN) 晶体和钽酸镓镧 (LGT) 晶体的 II 类相位匹配调谐曲线对比。

图 5 附图为本发明提供的硅酸镓镧族晶体 $\text{A}_3\text{BC}_3\text{D}_2\text{O}_{14}$ 的结构示意图。

具体实施方式

下面将结合本发明实施例中的附图，对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例，而

不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。

本发明实施例公开了一种硅酸镓钽族固溶体晶体的有效非线性光学系数优化方法，其特征在于，硅酸镓钽族晶体 $A_3BC_3D_2O_{14}$ 主要包括铌酸镓钽(LGN)晶体、钽酸镓钽(LGT)晶体、硅酸镓钽(LGS)晶体等，通过调节同结构的硅酸镓钽族晶体组分比例形成固溶体晶体，使得不同的离子在多面体基团中进行混占，改变固溶体晶体的多面体格位结构、畸变程度、折射率和折射色散。

为进一步优化上述技术方案，通过将晶体结构相同、组分相近的铌酸镓钽晶体、钽酸镓钽晶体或硅酸镓钽晶体按不同比例进行互溶，形成固溶体晶体，使得硅酸镓钽族晶体的 B 位和/或 D 位结构改变。

为进一步优化上述技术方案，B 位基团采取 Ga^{3+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Hf^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Sb^{5+} 等离子混占。

为进一步优化上述技术方案，D 位基团采取 Ga^{3+} 、 Ge^{4+} 、 Si^{4+} 等离子混占。

为进一步优化上述技术方案，同时在 B 位和 D 位两类多面体基团中采取不同离子进行混占，在 B 位采取 Ga^{3+} 、 Zr^{4+} 离子混占，D 位采取 Ga^{3+} 、 Si^{4+} 离子混占，进而形成锆硅酸镓钽固溶体晶体。

提供的非线性光学晶体为硅酸镓钽族的钽铌酸镓钽固溶体晶体，其化学式为 $La_3Ga_{5.5}(Nb_{1-x}Ta_x)_{0.5}O_{14}$ ，属于三方晶系，32 点群，存在一类（入射的两束光偏振方式一致，均为 e 光）及二类相位匹配（入射的两束光偏振方向不一致，一束为 o 光，一束为 e 光），相对应的有效二阶非线性系数为

$d_{eff}=d_{11}\cos^2\theta\sin3\varphi$ （一类位相匹配）及 $d_{eff}=d_{11}\cos\theta\cos\varphi$ （二类位相匹配）， θ 为相位匹配角度， φ 为方位角。B 位基团容纳 Ga^{3+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Hf^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Sb^{5+} 等多种离子，采用不同的离子混占的方式，能增大 B 位基团的畸变度，增大非线性光学系数；同时不同离子的电子云结构存在一定的差异，可以调节晶体的折射率和折射率色散，减小相位匹配角度，进而增大有效非线性光学系数。另外 Ga^{3+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Hf^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Sb^{5+} 等多种离子的离子半径相近，具有较好的晶格匹配度，可以形成无限固溶体晶体，易获得高光学质量大尺寸单晶。同时 D 位基团也可容纳多种离子，如 Ga^{3+} 、 Ge^{4+} 、 Si^{4+} 。

实施例 1：以铌酸镓钽（LGN）晶体和钽酸镓钽（LGT）晶体所能形成的钽铌酸镓钽（LGNT）固溶体晶体为例，我们设计了 Nb^{5+}/Ta^{5+} 比例为 0.5:0.5 的钽铌酸镓钽（LGNT）固溶体晶体，其具体的 La_2O_3 ， Ga_2O_3 ， Nb_2O_5 ， Ta_2O_5 四种原料的摩尔比为 0.3:0.55:0.025:0.025。该晶体同属于三方晶系、32 点群，随着 Nb^{5+}/Ta^{5+} 组分比例的变化，B 位基团的畸变度增大，有利于增大非线性光学系数；同时晶体折射率和折射率色散大小随之发生改变，可以减小相位匹配角度，有利于增大晶体的有效非线性光学系数。

实施例 2：我们设计以下不同 Nb^{5+}/Ta^{5+} 占比的钽铌酸镓钽（LGNT）固溶体晶体，如 Nb^{5+}/Ta^{5+} 比例为 0.9:0.1、0.7:0.3、0.3:0.7、0.1:0.9 等不同 Nb^{5+}/Ta^{5+} 比例的钽铌酸镓钽（LGNT）固溶体晶体，其具体的 La_2O_3 ， Ga_2O_3 ， Nb_2O_5 ， Ta_2O_5 四种原料的摩尔比可以为 0.3:0.55:0.045:0.005、0.3:0.55:0.035:0.015、0.3:0.55:0.015:0.035、0.3:0.55:0.005:0.045。该系列固溶体晶体同样保持了铌酸

镓镧 (LGN) 和钽酸镓镧 (LGT) 的晶体结构, 可以连续地调节该族晶体的折射率, 进而改变相位匹配角度, 增大有效非线性光学系数。

实施例 3: 以锆酸镓镧 (LGZr) 和硅酸镓镧 (LGS) 所能形成的锆硅酸镓镧 (LZGS) 固溶体晶体为例, 我们可以设计 Zr^{4+}/Si^{4+} 比例为 0.5:0.5 的 $La_3Zr_{0.5}Ga_5Si_{0.5}O_{14}$ 晶体, 其具体的四种原料 La_2O_3 , Ga_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 的摩尔比为 0.3:0.5:0.1:0.1。该晶体属于三方晶系、32 点群, B 位和 D 位分别采取 Ga^{3+}/Zr^{4+} 和 Ga^{3+}/Si^{4+} 两种离子共占, B 位基团和 D 位基团的畸变度增大, 有利于增大非线性光学系数; 同时晶体折射率和折射率色散大小随之发生改变, 可以减小相位匹配角度, 有利于增大晶体的有效非线性光学系数。

实施例 4: 以锆酸镓镧 (LGZr) 和硅酸镓镧 (LGS) 所能形成的锆硅酸镓镧 (LZGS) 固溶体晶体为例, 我们可以设计不同 Zr^{4+}/Si^{4+} 比例的锆硅酸镓镧 (LZGS) 固溶体晶体, 如 Zr^{4+}/Si^{4+} 比例为 0.9:0.1、0.7:0.3、0.3:0.7、0.1:0.9 等不同比例的固溶体晶体, 其中 La_2O_3 , Ga_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 四种原料的摩尔比可以为 0.3:0.5:0.18:0.02、0.3:0.5:0.14:0.06、0.3:0.5:0.06:0.14、0.3:0.5:0.02:0.18。该系列晶体同样属于三方晶系、32 点群, B 位和 D 位分别采取 Ga^{3+}/Zr^{4+} 和 Ga^{3+}/Si^{4+} 两种离子共占, 使 B 位基团和 D 位基团的畸变度增大, 有利于增大非线性光学系数; 同时调节晶体的折射率和折射率色散, 可以减小相位匹配角度, 有利于增大晶体的有效非线性光学系数。

本说明书中各个实施例采用递进的方式描述, 每个实施例重点说明的都是与其他实施例的不同之处, 各个实施例之间相同相似部分互相参见即可。

对于实施例公开的装置而言，由于其与实施例公开的方法相对应，所以描述的比较简单，相关之处参见方法部分说明即可。

对所公开的实施例的上述说明，使本领域专业技术人员能够实现或使用本发明。对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术人员来说将是显而易见的，本文中所定义的一般原理可以在不脱离本发明的精神或范围的情况下，在其它实施例中实现。因此，本发明将不会被限制于本文所示的这些实施例，而是要符合与本文所公开的原理和新颖特点相一致的最宽的范围。

权 利 要 求 书

1、一种硅酸镓镧族固溶体晶体的有效非线性光学系数优化方法，其特征在于，硅酸镓镧族晶体 $A_3BC_3D_2O_{14}$ 主要包括铈酸镓镧 LGN 晶体、钽酸镓镧 LGT 晶体、硅酸镓镧 LGS 晶体，通过调节同结构的硅酸镓镧族晶体组分比例形成固溶体晶体，使得不同的离子在多面体基团中进行混占，改变固溶体晶体的多面体格位结构、畸变程度、折射率和折射色散。

2、根据权利要求 1 所述的一种硅酸镓镧族固溶体晶体的有效非线性光学系数优化方法，其特征在于，通过将晶体结构相同、组分相近的铈酸镓镧晶体、钽酸镓镧晶体或硅酸镓镧晶体按不同比例进行互溶，形成固溶体晶体，使得硅酸镓镧族晶体的 B 位和/或 D 位结构改变。

3、根据权利要求 1 所述的一种硅酸镓镧族固溶体晶体的有效非线性光学系数优化方法，其特征在于，B 位基团采取 Ga^{3+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Hf^{4+} 、 Sn^{4+} 、 Sb^{5+} 离子混占。

4、根据权利要求 1 所述的一种硅酸镓镧族固溶体晶体的有效非线性光学系数优化方法，其特征在于，D 位基团采取 Ga^{3+} 、 Ge^{4+} 、 Si^{4+} 离子混占。

5、根据权利要求 1 所述的一种硅酸镓镧族固溶体晶体的有效非线性光学系数优化方法，其特征在于，同时在 B 位和 D 位两类多面体基团中采取不同离子进行混占，在 B 位采取 Ga^{3+} 、 Zr^{4+} 离子混占，D 位采取 Ga^{3+} 、 Si^{4+} 离子混占，进而形成锆硅酸镓镧固溶体晶体。

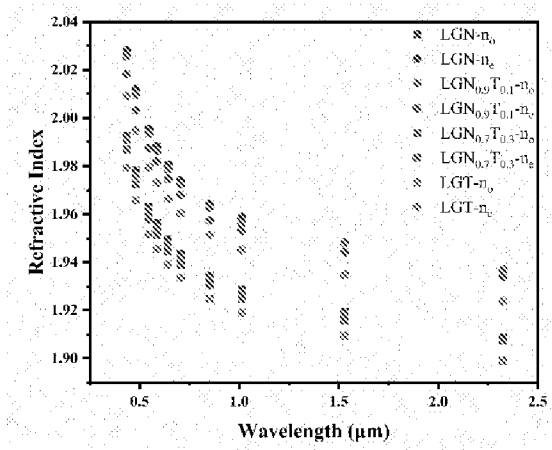


图 1

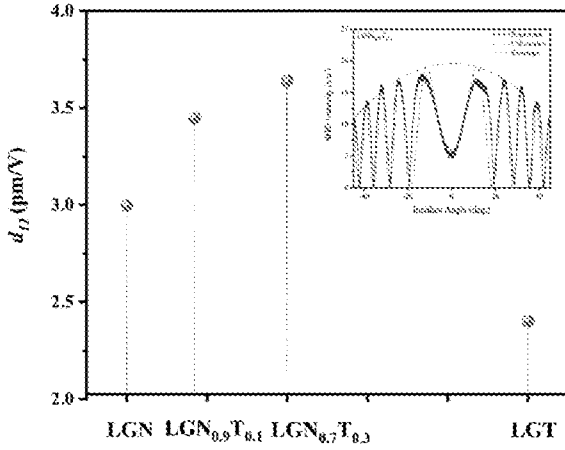


图 2

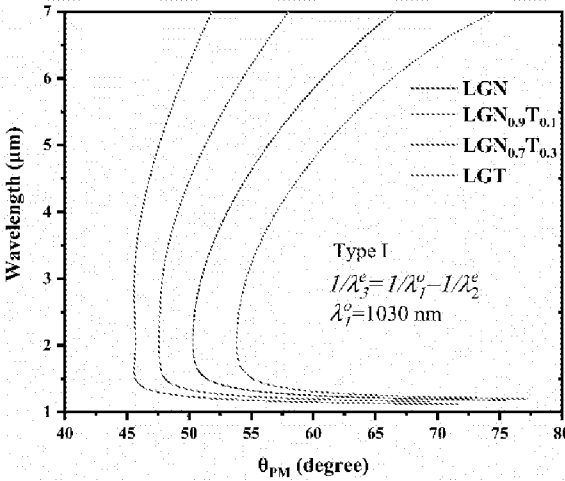


图 3

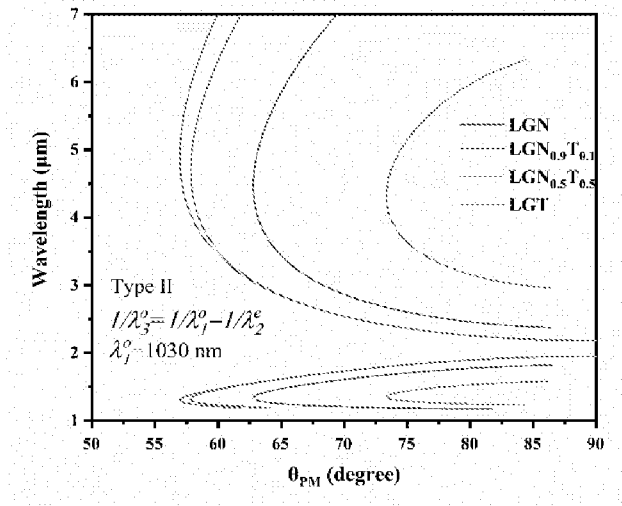


图 4

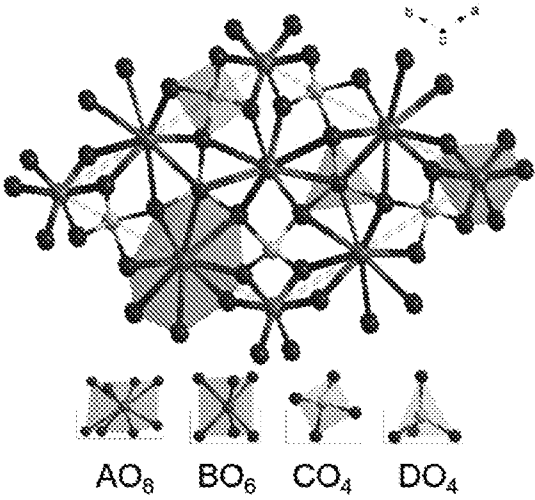


图 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/114468

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02F1/355(2006.01)i;C01G35/00(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)

IPC:G02F; C01G; C30B

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)

CJFD, CNKI, CNTXT, ENTXT, WPABS, WPABSC: 山东大学, 于浩海, 路大治, 王玉周, 张怀金, 王继扬, B位, B格, 占位, 混占, 共占, 铌酸镱镧, LGN, 硅酸镱镧, LGS, 钽酸镱镧, LGT, 铌, Nb, 硅, Si, 钽, Ta, Ga, 镱, La, 镧, Zr, 非线性, 晶体, 多面体, 激光, 激发, 折射率, 色散, 畸变, B-site, B-lattice, occupancy, mixed, co-occupancy, lanthanum, gallium, niobate, silicate, tantalate, niobium, silicon, tantalum, zirconium, non-linear, crystalline, polyhedral, laser, excitation, refractive index, dispersion, distortion, Shandong university

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	梁飞等 (LIANG, Fei et al.). "基于第一性原理的新型非线性光学晶体探索 (First Principle Study of Nonlinear Optical Crystals)" 物理学报 (Acta Physica Sinica), Vol. 67, No. 11, 30 June 2018 (2018-06-30), pages 114203-1 to 114203-21 pages 114203-1 to 114203-7	1-5
A	CN 101275278 A (SHANGHAI INSTITUTE OF CERAMICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 01 October 2008 (2008-10-01) entire document	1-5
A	CN 104695018 A (SHANGHAI INSTITUTE OF CERAMICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES et al.) 10 June 2015 (2015-06-10) entire document	1-5
A	CN 109518270 A (TONGJI UNIVERSITY) 26 March 2019 (2019-03-26) entire document	1-5

☒ 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
 "D" document cited by the applicant in the international application
 "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

04 May 2023

Date of mailing of the international search report

10 May 2023

Name and mailing address of the ISA/CN

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/114468**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 1402391 A (SHANDONG UNIVERSITY) 12 March 2003 (2003-03-12) entire document	1-5
A	CN 101190798 A (SHANDONG UNIVERSITY) 04 June 2008 (2008-06-04) entire document	1-5
A	JP 2000341078 A (KYOCERA CORP.) 08 December 2000 (2000-12-08) entire document	1-5
A	JP 2002338394 A (VICTOR CO. OF JAPAN) 27 November 2002 (2002-11-27) entire document	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2022/114468

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	101275278	A	01 October 2008	None			
CN	104695018	A	10 June 2015	WO	2015081706	A1	11 June 2015
CN	109518270	A	26 March 2019	CN	109518270	B	26 March 2021
CN	1402391	A	12 March 2003	JP	2003347635	A	05 December 2003
				JP	3961448	B2	22 August 2007
				EP	1365275	A2	26 November 2003
				EP	1365275	B1	28 December 2005
				US	2003214983	A1	20 November 2003
				US	7130318	B2	31 October 2006
				CN	166039	C	08 September 2004
CN	101190798	A	04 June 2008	CN	100551827	C	21 October 2009
JP	2000341078	A	08 December 2000	None			
JP	2002338394	A	27 November 2002	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2022/114468

A. 主题的分类

G02F1/355 (2006.01) i; C01G35/00 (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)

IPC: G02F; C01G; C30B

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))

CJFD, CNKI, CNTXT, ENTXT, WPABS, WPABSC: 山东大学, 于浩海, 路大治, 王玉周, 张怀金, 王继扬, B位, B格, 占位, 混占, 共占, 铌酸镱镧, LGN, 硅酸镱镧, LGS, 钽酸镱镧, LGT, 铌, Nb, 硅, Si, 钽, Ta, Ga, 镱, La, 镧, Zr, 非线性, 晶体, 多面体, 激光, 激发, 折射率, 色散, 畸变, B-site, B-lattice, occupancy, mixed, co-occupancy, lanthanum, gallium, niobate, silicate, tantalate, niobium, silicon, tantalum, zirconium, non-linear, crystalline, polyhedral, laser, excitation, refractive index, dispersion, distortion, Shandong university

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	梁飞 等. “基于第一性原理的新型非线性光学晶体探索” 物理学报, 第67卷, 第11期, 2018年6月30日 (2018 - 06 - 30), 第114203-1页至第114203-21页 第114203-1页至第114203-7页	1-5
A	CN 101275278 A (中国科学院上海硅酸盐研究所) 2008年10月1日 (2008 - 10 - 01) 全文	1-5
A	CN 104695018 A (中国科学院上海硅酸盐研究所 等) 2015年6月10日 (2015 - 06 - 10) 全文	1-5
A	CN 109518270 A (同济大学) 2019年3月26日 (2019 - 03 - 26) 全文	1-5
A	CN 1402391 A (山东大学) 2003年3月12日 (2003 - 03 - 12) 全文	1-5

☒ 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

“D” 申请人在国际申请中引证的文件

“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

2023年5月4日

国际检索报告邮寄日期

2023年5月10日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

受权官员

瓮龙明

电话号码 (+86) 010-53962423

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
A	CN 101190798 A (山东大学) 2008年6月4日 (2008 - 06 - 04) 全文	1-5
A	JP 2000341078 A (KYOCERA CORP.) 2000年12月8日 (2000 - 12 - 08) 全文	1-5
A	JP 2002338394 A (VICTOR COMPANY OF JAPAN) 2002年11月27日 (2002 - 11 - 27) 全文	1-5

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2022/114468

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	101275278	A	2008年10月1日	无	
CN	104695018	A	2015年6月10日	WO 2015081706 A1	2015年6月11日
CN	109518270	A	2019年3月26日	CN 109518270 B	2021年3月26日
CN	1402391	A	2003年3月12日	JP 2003347635 A	2003年12月5日
				JP 3961448 B2	2007年8月22日
				EP 1365275 A2	2003年11月26日
				EP 1365275 B1	2005年12月28日
				US 2003214983 A1	2003年11月20日
				US 7130318 B2	2006年10月31日
				CN 166039 C	2004年9月8日
CN	101190798	A	2008年6月4日	CN 100551827 C	2009年10月21日
JP	2000341078	A	2000年12月8日	无	
JP	2002338394	A	2002年11月27日	无	