



(19)

SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) **CH** **709 020 B1**

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(51) Int. Cl.: **C09K** 11/77 (2006.01)
C30B 29/22 (2006.01)
G04B 19/32 (2006.01)
C30B 15/00 (2006.01)

(12) **PATENTSCHRIFT**

(21) Anmeldenummer: 02144/13

(22) Anmeldedatum: 24.12.2013

(43) Anmeldung veröffentlicht: 30.06.2015

(24) Patent erteilt: 31.10.2018

(45) Patentschrift veröffentlicht: 31.10.2018

(73) Inhaber:
Dr. Daniel Rytz, Impasse des Frênes 1
1669 Les Sciernes-d'Albeuve (CH)

(72) Erfinder:
Dr. Daniel Rytz, 1669 Les Sciernes-d'Albeuve (CH)

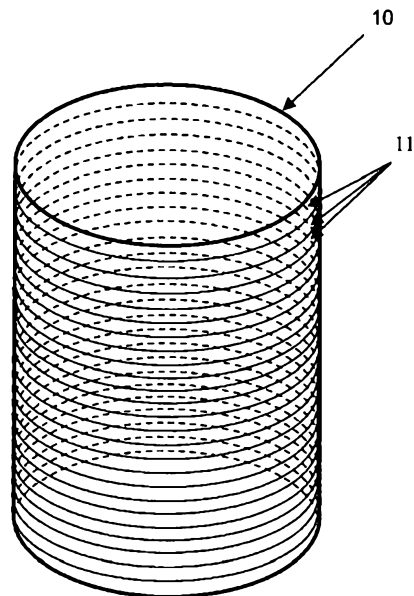
(74) Vertreter:
Actosphère Sàrl, Y-Parc Swiss Technopole, Rue Galilée 7
1400 Yverdon-les-Bains (CH)

(54) **Lichtdurchlässiges Objekt und dessen Anwendung.**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein lichtdurchlässiges Objekt bestehend aus einem phosphoreszierenden Material.

Das phosphoreszierende Material besteht aus wenigstens einem Einkristall der folgenden Gruppe: Eu^{2+} , Dy^{3+} co-dotiertes SrAl_2O_4 ; Eu^{2+} , Dy^{3+} co-dotiertes SrAl_4O_7 ; Eu^{2+} , Dy^{3+} co-dotiertes $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$; Eu^{2+} , Nd^{3+} co-dotiertes CaAl_2O_4 ; Eu^{2+} dotiertes SrAl_2O_4 ; Eu^{2+} dotiertes CaAl_2O_4 ; Eu^{2+} , Dy^{3+} co-dotiertes $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ mit x im Bereich zwischen 0 und 1,00; Eu^{2+} , Dy^{3+} co-dotiertes Sr_2SiO_4 ; Eu^{2+} , Dy^{3+} co-dotiertes $(\text{Sr}_{1-u}\text{Ba}_u)_2\text{SiO}_4$ mit u im Bereich zwischen 0 und 1,00; Cr^{3+} dotiertes ZnGa_2O_4 ; Pr^{3+} dotiertes NaNbO_3 ; Pr^{3+} , Lu^{3+} co-dotiertes NaNbO_3 ; Pr^{3+} , Nd^{3+} co-dotiertes YPO_4 .

Weiter betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung des lichtdurchlässigen Objektes als phosphoreszierendes Ornament, phosphoreszierendes dekoratives Objekt oder als phosphoreszierende Anzeigevorrichtung in einem Messinstrument, insbesondere einer Uhr, in Form von einem Zeiger, Index, Zifferblatt, einer Markierung oder einem Zeichen.



Beschreibung

Technischer Bereich

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein lichtdurchlässiges Objekt bestehend aus einem phosphoreszierenden nachleuchtenden Material.

[0002] Sie betrifft weiter eine Verwendung des nachleuchtenden phosphoreszierenden Objektes.

Stand der Technik

[0003] Es ist bekannt, dass Phosphoreszenz oder sogenanntes kaltes Leuchten, eine besondere Form der Lumineszenz ist. Phosphoreszenz unterscheidet sich vom verwandten Phänomen der Fluoreszenz darin, dass die Fluoreszenz nach dem Ende der Anregungsbestrahlung rasch abklingt, meist innerhalb einer typischen Zeitspanne von weniger als einer Millisekunde, wogegen es bei der Phosphoreszenz zu einem Nachleuchten kommt, das von Sekundenbruchteilen bis hin zu Stunden dauern kann. Phosphoreszierende Stoffe werden auch als Luminophore bezeichnet, da sie das Licht scheinbar speichern.

[0004] Verschiedene Verfahren, die die Herstellung von nachleuchtenden phosphoreszierenden Stoffen ermöglichen, sind bekannt. Oft basieren solche Verfahren auf der Herstellung von $SrAl_2O_4$ in Pulverform, das mit verschiedenen Dotierungen synthetisiert wird. In dem amerikanischen Patent «US 3 294 699» ist die Dotierung von $SrAl_2O_4$ mit Eu^{2+} vorgeschlagen. Eu^{2+} führt zu einem sehr effizienten Nachleuchten bei 520 nm, mit einer breiten Emission zwischen ca. 470 und 570 nm, wenn zuvor eine Anregung des Materials im ultravioletten Bereich, vorzugsweise zwischen ca. 250 und 410 nm, stattgefunden hat.

[0005] Weitere neuere Patente, die sich mit $SrAl_2O_4$ und ähnlichen Materialien befassen, sind in den folgenden Patentschriften zu lesen.

Patent	Anmelder	Eingesetzte phosphoreszierende Materialien
US 5,424,006	NEMOTO & Co	MA_2O_4 , mit M = Ca, Sr, Ba, Dotierung: $0.001 < [Eu] < 10\%$, gemessen im Vergleich mit M, Co-Dotierung: $0.001 < [RE] < 10\%$, gemessen im Vergleich zu M, RE = seltene Erde, Bi, Sn.
US 5,686,022	NEMOTO & Co	$M_{1-x}Al_2O_{4-x}$, mit M = Ca, Sr, Ba, Dotierung: Eu; co-Dotierung: RE = seltene Erde. - $0.33 < [Eu]/[M] < 0.60$ (jedoch nicht $x = 0$). $0.002 < [Eu]/[M] < 20\%$. $0.002 < [RE]/[M] < 20\%$.
US 7,422,704	NEMOTO & Co	MA_2O_4 , mit M = Sr, Ba, Dotierung: Eu; co-Dotierung: Dy. $1.5 < [Eu]/[M] < 5\%$. $0.3 < [Dy]/[Eu] < 2\%$. $2.1 < [Al]/[M] < 2.9$. $0.3 < [Ba]/([Sr]+[Ba]) < 0.2$ (diese Angabe ist im Patenttext fehlerhaft). $0.005 < [Ca]/([Sr]+[Ca]) < 0.1$. $0.03 < [Ba]/([Sr]+[Ba]+[Ca]) < 0.145$, $0.005 < [Ba]/([Sr]+[Ba]+[Ca]) < 0.05$, $0.035 < ([Ba]+[Ca])/([Sr]+[Ba]+[Ca]) < 0.15$.
US 7,427,365	NEMOTO & Co	$SrAl_2O_4$, Dotierung: Eu; co-Dotierung Dy. $1.5 < [Eu]/[M] < 5\%$. $0.4 < [Dy]/[Eu] < 2\%$. $2.02 < [Al]/([Sr]+[Eu]+[Dy]) < 2.4$ Mit Bor-Zusatz als Flux.

[0006] In den oben aufgeführten Patentschriften wurden einige Verfahren beschrieben, um Eu^{2+} und Dy^{3+} co-dotiertes $SrAl_2O_4$ oder Eu^{2+} und Nd^{3+} co-dotiertes $CaAl_2O_4$ herzustellen. Letzteres wird ebenfalls mit ultraviolettem Licht angeregt, was dann in diesem Fall zum Nachleuchten bei ca. 440 nm (mit einer breiten Emission zwischen ca. 470 und 570 nm) führt. Die beispielhaft aufgeführten Materialien werden in Form von Pulver hergestellt und verwendet, wobei das Pulver aus verhältnismässig kleinen Kristalliten besteht, mit typischen Partikelgrössen im Bereich zwischen 50 nm und 100 μm . Das Pulver ist im Handel meistens in weiterverarbeiteter Form erhältlich: eingebettet z.B. in verschiedenen Kunststoffen, oder als Pigment in einer Trägerflüssigkeit oder Paste, die aufgetragen werden kann und sich dabei verfestigt, oder als

durch herkömmliche Dünnschichtabscheidungstechniken aufgetragene dünne Schicht auf einem Substrat. Die Verwendungen von SrAl_2O_4 , CaAl_2O_4 , und dem Fachmann bekannten Substanzen wie z.B. $\text{Sr}_4\text{Al}_4\text{O}_{25}$, $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$, $\text{BaMgAl}_4\text{O}_{23}$, Sr_2SiO_4 mit den entsprechenden Dotierungen, die ebenfalls Phosphoreszenz zeigen, sind weit verbreitet und reichen von nachleuchtenden Notbeschriftungen (z.B. Sicherheitswarnungen), nachleuchtenden Ornamenten und dekorativen Objekten bis zu nachleuchtenden Anzeigevorrichtungen, z.B. in Messinstrumenten oder Uhren, in Form von Zeiger, Indizes, Zifferblätter, oder verschiedenartigen Markierungen oder Zeichen.

[0007] In diesen Verwendungsformen, die auf Pulver phosphoreszierenden Substanzen basieren, sind die phosphoreszierenden Objekte alle nicht lichtdurchlässig, d.h., für einen Beobachter ist nur die Vorderseite des Objektes, auf der das phosphoreszierende Pigment aufgetragen wurde, sichtbar. In einigen Verwendungsformen werden lichtdurchlässige Substanzen, die auf Kunststoffen oder Gläsern basiert sind, die mit phosphoreszierenden Substanzen dotiert oder vermischt wurden, verwendet: Diese Substanzen sind jedoch relativ weich und zeigen daher stark eingeschränkte mechanische Eigenschaften, die besonders in der Bearbeitung von Präzisionsbauteilen wichtig sind.

[0008] In der Publikation J. of Alloys and Compounds 502 (2010) 38–42 (Autoren: Ying-Feng Xu et al.) werden sehr dünne Folien aus $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} vorgestellt. Diese Folien weisen eine Fläche von ca. 1000 x 100 Nanometer und eine Dicke von ca. 20 nm auf. Die Folien bilden Einkristalle in einem strukturellen Sinne, jedoch sind deren Ausmasse zu gering, um für die anvisierten Bauteile verwendet und eingesetzt zu werden.

[0009] Um durchsichtige, nachleuchtend phosphoreszierende und mechanisch stabile Objekte verwenden zu können, wären Einkristalle aus phosphoreszierenden Materialien besonders geeignet. Besonders Kristalle mit relativ hohem Schmelzpunkt haben auf Grund ihrer Struktur sehr brauchbare Eigenschaften wie Härte, Beständigkeit gegen Chemikalien, gute Polierbarkeit, Robustheit gegenüber mechanischer Beanspruchung.

[0010] Nachleuchtend phosphoreszierende Einkristalle sind nur in Form von Kristallfasern in der Literatur beschrieben, siehe W. Jia, H. Yuan, L. Lu, H. Liu and W.M. Yen, J. Cryst. Growth 200 (1999) 179 (« $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} and $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Nd^{3+} single crystal fibers») und US 6 117 362. Besonders hervorzuheben ist die Rolle von B_2O_3 als sog. «Flux» in dieser Erfindung: Die phosphoreszierende Phase der Verbindung kann nicht ohne die Verwendung des Fluxes erhalten werden. Dadurch werden die hergestellten Kristallfasern eine gegenüber reinem SrAl_2O_4 , SrAl_4O_7 , oder CaAl_2O_4 eine modifizierte Zusammensetzung aufweisen. Mittels LHPG (d.h. «Laser Heated Pedestal Growth», eine bekannte Kristallzüchtungsmethode für die Herstellung von Einkristallen in Faserform) wurden in dieser Veröffentlichung in einer $\text{N}_2+5\%\text{H}_2$ Atmosphäre bei 1960 °C einkristalline Fasern hergestellt. Die Fasern sind im Rohzustand einige Zentimeter lang bei einem Durchmesser von 0.8 mm. Proben mit 8 bis 10 mm Länge wurden zugeschnitten. Die Messungen zeigen die erwarteten Fluoreszenzeigenschaften. Solche faserähnlichen Proben sind jedoch ungeeignet, um Objekte mit Durchmesser grösser als 1,0 bis 2,5 mm oder, besonders bevorzugt grösser als 2,5 bis 5 mm, grösser als 5 bis 15 mm oder grösser als 15 mm, herzustellen. In Proben mit bevorzugten Grössen wird dem Bearbeiter ermöglicht, verschiedene Strukturen zu fertigen, z.B. auf den Oberflächen in Form von Beschriftungen oder in der Masse in Form von Bohrungen, Aussparungen oder Profilen.

Zusammenfassung der Erfindung

[0011] Es liegt daher der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, mittels einfacher und wirksamer Mittel durchsichtige, nachleuchtend phosphoreszierende und mechanisch stabile Objekte zu beschreiben.

[0012] Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, dass das phosphoreszierende Material aus wenigstens einem einkristallinen Material hergestellt ist.

[0013] Das erfinderische, mindestens teilweise aus phosphoreszierendem Material bestehende Objekt ist dadurch gekennzeichnet, dass das phosphoreszierende Material aus wenigstens einem einkristallinen Material hergestellt ist.

[0014] Die erfinderische Anwendung des Objektes ist dadurch gekennzeichnet, dass das aus wenigstens einem phosphoreszierenden einkristallinen Material bestehende Objekt in Messgeräten und/oder Ornamentobjekten angewendet wird. Mittels der vorliegenden Erfindung wird klar, mit welchen Materialien solche nachleuchtend phosphoreszierenden Objekte hergestellt werden können.

Zusammenfassende Beschreibung der Zeichnungen

[0015] Nachstehend ist ein Ausführungsbeispiel der Erfindung anhand der Zeichnungen beschrieben:

Fig. 1 zeigt einen Zylinder aus durchsichtigem, mechanisch stabilem und phosphoreszierendem Material gemäss der Erfindung,

Fig. 2 zeigt eine zylindrische Scheibe, die aus dem Zylinder der Fig. 1 hergestellt ist, und

Fig. 3 zeigt eine parallelepipedische Scheibe gemäss der Erfindung.

Beste Art der Ausführung der Erfindung

[0016] In den Figuren werden verschiedene mögliche Herstellungsverfahren, um durchsichtige phosphoreszierende Bauteile aus einkristallinem Rohmaterial herzustellen, beschrieben.

[0017] Fig. 1 zeigt einen Zylinder 10 aus durchsichtigem, mechanisch stabilem und phosphoreszierendem Material. Ein solcher Zylinder mit z. B. 20 mm Durchmesser und 35 mm Höhe kann z. B. aus einem $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Dy^{3+} oder $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$, Nd^{3+} Rohling ausgebohrt werden. Beispiele für die kristallchemische Herstellung solcher Rohlinge werden weiter unten erläutert. Der abgebildete Zylinder kann in Scheiben 11 zersägt werden. Abgebildet sind ca. 25 Scheiben mit Dicke 1,0 mm bei einem Schnittverlust von 0,4 mm. Solche Scheiben sind geeignet, durch bekannte Oberflächenbearbeitungsverfahren (die ähnlich wie für die Bearbeitung von Al_2O_3 oder für $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ Kristalle sind) geschliffen, poliert, beschriftet und strukturiert zu werden.

[0018] Typische geometrische Ausmasse für die Scheiben 11 mit Anwendungen als Anzeigevorrichtungen, z. B. ein Zifferblatt in einer Uhr oder einem Messinstrument, liegen im Bereich Durchmesser x Länge gleich 10 bis 100 mm, bevorzugt 15 bis 60 mm, besonders bevorzugt 18 bis 48 mm. Ähnlich sind die Scheiben, die als halbfertige Erzeugnisse zu kleineren Bauteilen durch Zersägen oder Ausbohren weiterverarbeitet werden.

[0019] Fig. 2 zeigt eine zylindrische Scheibe 11 mit einer polierten ersten Fläche 12 und einer strukturierten zweiten Fläche 13 mit einer Struktur 14. Durch das Nachleuchten des verwendeten einkristallinen und durchsichtigen Materials kann der Beobachter das phosphoreszierende Muster der zweiten strukturierten unteren Fläche 13 durch das Volumen der Scheibe besonders gut sehen. Die Struktur 14, die sich auf der zweiten Fläche 12 befindet, kann durch mechanische Gravur, Laserbearbeitung, Ionenstrahlbearbeitung aufgebracht werden. Von Interesse ist ebenfalls eine Struktur 14, die das Licht durch Diffusion in verschiedene Richtungen streut: solche Strukturen können durch Schleifen direkt auf der Oberfläche erzeugt werden, oder sie können als zusätzliche Schicht auf diese Oberfläche aufgetragen werden, z. B. durch Aufbringen einer gitterähnlichen Struktur oder durch Aufkleben einer Folie, die ein solches Gitter beinhaltet. Weil das kristalline Material eine geeignete Härte und die nötige chemische Stabilität aufweist, kann es mit konventionellen Schleif- und Poliermitteln, z. B. Al_2O_3 , SiO_2 , CeO_2 , Diamanten mit entsprechenden Körnungen, in wässrigen Suspensionen verarbeitet und mit bekannten Lösungsmitteln wie Ethanol oder Aceton gereinigt werden.

[0020] Fig. 3 zeigt eine parallelepipedische Scheibe 21 mit einer polierten ersten Fläche 22 und einer strukturierten zweiten Fläche 23. Durch das Nachleuchten des verwendeten einkristallinen und durchsichtigen Materials kann der Beobachter das phosphoreszierende Muster 24 der zweiten, unteren Fläche 23, durch das Volumen der Scheibe 21 besonders gut sehen. Die Strukturen in den phosphoreszierenden Bauteilen können z. B. für Folgendes verwendet werden:

- Anzeigen für Messgrößen
- Identifikations- und Sicherheitsmarkierungen
- Markierung von beweglichen Teilen
- Leuchtende Merkmale zur Erhöhung der Sichtbarkeit im Dunkeln
- Abbildungen, dekorative Bilder, Logos

[0021] Weitere Bearbeitungsmethoden und Anwendungen sind ohne Weiteres denkbar, da die Formen der einkristallinen Bauteile angepasst werden können. Z. B. kann eine durchsichtige phosphoreszierende einkristalline Scheibe auf eine phosphoreszierende Keramik mit polierter Oberfläche mit durchsichtigem Klebstoff geklebt oder durch ein anderes Verfahren verschweisst werden. Die phosphoreszierende Scheibe kann auch auf andere Unterlagen, u. a. metallische Oberflächen, auf ähnliche Art und Weise aufgebracht werden. Die resultierenden Kompositstrukturen sind für die weiter oben erwähnten Anwendungen sehr gut geeignet.

[0022] Beispiele für nachleuchtend phosphoreszierende Materialien mit Emissionswellenlängen zwischen ca. 400 und 700 nm und Anregungswellenlängen zwischen 230 und 450 nm, die in einkristalliner Form hergestellt werden können sind z. B.: Eu^{2+} , Dy^{3+} dotiertes SrAl_2O_4 ; Eu^{2+} , Dy^{3+} dotiertes SrAl_4O_7 ; Eu^{2+} , Dy^{3+} dotiertes $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$; Eu^{2+} , Nd^{3+} dotiertes CaAl_2O_4 ; Eu^{2+} , Dy^{3+} dotiertes Sr_2SiO_4 ; Eu^{2+} , Dy^{3+} dotiertes $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x)_2\text{SiO}_4$; Pr^{3+} dotiertes NaNbO_3 ; Cr^{3+} dotiertes ZnGaO_4 .

[0023] Die hier aufgeführten Materialien sind besonders geeignet für die vorgeschlagenen Erfindungen: Mögliche Herstellungsverfahren sind in den folgenden Abschnitten detailliert beschrieben. Für den Fachmann ist ersichtlich, dass die Dotierungen, co-Dotierungen und genauen Zusammensetzungen, die hier aufgeführt werden, kombiniert und ausgeweitet werden können. So ist es zum Beispiel denkbar, ohne Dy^{3+} co-Dotierungen im Fall von Eu^{2+} dotiertem SrAl_2O_4 oder von Eu^{2+} dotiertem CaAl_2O_4 Nachleuchten zu erzeugen und zu verwenden. Ebenfalls denkbar ist die Möglichkeit, Mischkristalle wie Eu^{2+} , Dy^{3+} dotierte $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ mit x im Bereich zwischen 0 und 1,00 zu verwenden. Weitere Kristalle und co-Dotierungen sind ebenfalls denkbar, wie z. B. Pr^{3+} , Nd^{3+} co-dotierte YPO_4 oder Pr^{3+} , Lu^{3+} co-dotierte NaNbO_3 Einkristalle.

[0024] Des Weiteren können die nachleuchtend lumineszierenden oder phosphoreszierenden Einkristalle nach verschiedenen, dem Fachmann bekannten Verfahren hergestellt werden. Je nach Eigenschaften des Materials und gewünschter Perfektion wird ein Kristallzüchtungsverfahren gewählt, das ermöglicht, Rohlinge für die Weiterverarbeitung zu erzeugen. Bekannte Kristallzüchtungsverfahren sind u. a.:

- Verneuil (tiegelloses Verfahren in einem $\text{H}_2 + \text{O}_2$ brennenden Gasgemisch);
- Czochralski (Züchtung aus der Schmelze in einem Tiegel, besonders geeignet für hochschmelzende Oxide oder Fluoride mit kongruentem Schmelzpunkt);

- TSSG («Top-seeded solution growth», Züchtung aus einer Hochtemperaturlösung in einem Tiegel, besonders geeignet für nicht-kongruent-schmelzende Kristalle);
- Stepanov (Züchtung aus der Schmelze mit einem Formgeber, der die Herstellung von vorgegebenen Kristallprofilen erzwingt),
- Bridgman (Züchtung aus der Schmelze oder einer Lösung durch Abkühlen eines Tiegels, der durch einen Temperaturgradienten gezogen wird),
- Abkühlen und Auskristallisieren einer Schmelze in einem Behälter, wobei durch spontane Keimbildung einer oder mehrere Kristalle im Behälter wachsen.

[0025] In den folgenden Beispielen werden die ersten drei Methoden zur Anwendung gebracht, im Fall von der Czochralski-Methode mit Iridium- oder Molybdän-Tiegel, im Fall von TSSG mit Platin-Tiegel.

Beispiel Nr. 1: Czochralski Züchtung von

[0026] Eu^{2+} , Dy^{3+} dotiertem SrAl_2O_4 oder $(\text{Eu}_x\text{Dy}_y\text{Sr}_{1-x-y})\text{Al}_2\text{O}_4$.

[0027] Folgende Parameter können verwendet werden:

X 0,8 mol%

y 1,8 mol%

[0028] Folgende Startmaterialien können verwendet werden:

Eu_2O_3	2,73	g
Dy_2O_3	6,38	g
SrCO_3	275,01	g
Al_2O_3	197,85	g
Schmelze ohne CO_2	400,00	g

[0029] Die Startmaterialien werden gemischt und in einer reduzierenden Atmosphäre bei ca. 1400 °C. calciniert. Danach werden sie bei ca. 1960 °C aufgeschmolzen. Eine solche Schmelze erlaubt die Züchtung nach Czochralski in einem 200-ml-Tiegel. In Pulverform können die Startmaterialien auch in einem Verneuil-Brenner eingesetzt werden. Die erhaltenen Einkristalle zeigen unter UV-Anregung ein intensives Nachleuchten im grünen Spektralbereich, mit einer Abklingzeit bis zu 20 Stunden. Die Abklingzeit kann durch Anpassung der Reduktionsparameter verlängert werden.

Beispiel Nr. 2: Czochralski Züchtung von

[0030] Eu^{2+} , Dy^{3+} dotiertem SrAl_4O_7 oder $(\text{Eu}_x\text{Dy}_y\text{Sr})\text{Al}_4\text{O}_7$.

[0031] Folgende Parameter können verwendet werden:

x 1 mol%

y 2 mol%

[0032] Folgende Startmaterialien können verwendet werden:

Eu_2O_3	2,27	g
Dy_2O_3	4,73	g
SrO	128,85	g
Al_2O_3	264,13	g
Schmelze ohne CO_2	400,00	g

[0033] Die Startmaterialien werden gemischt und in einer reduzierenden Atmosphäre bei ca. 1400 °C. calciniert. Danach werden sie bei ca. 2050 °C aufgeschmolzen. Eine solche Schmelze erlaubt die Züchtung nach Czochralski in einem 200-

ml-Tiegel. In Pulverform können die Startmaterialien auch in einem Verneuil-Brenner eingesetzt werden. Die erhaltenen Einkristalle zeigen unter UV-Anregung ein intensives Nachleuchten im grünen Spektralbereich, jedoch mit einer geringeren Intensität als im Fall von SrAl_2O_4 . Die Abklingzeit kann durch Anpassung der Reduktionsparameter verlängert werden.

Beispiel Nr. 3: Czochralski Züchtung von

[0034] Eu^{2+} , Dy^{3+} dotiertem $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ oder $(\text{Eu}_x\text{Dy}_y\text{Sr})\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$

[0035] Folgende Parameter können verwendet werden:

x 1 mol%
y 2 mol%

[0036] Folgende Startmaterialien können verwendet werden:

Eu_2O_3	1,22	g
Dy_2O_3	2,55	g
SrO	69,40	g
Al_2O_3	426,82	g
Schmelze ohne CO_2	500,00	g

[0037] Die Startmaterialien werden gemischt und in einer reduzierenden Atmosphäre bei ca. 1400 °C calciniert. Danach werden sie bei ca. 2150 °C aufgeschmolzen.

[0038] Eine solche Schmelze erlaubt die Züchtung nach Czochralski in einem 200-ml-Tiegel. Die erhaltenen Einkristalle zeigen unter UV-Anregung ein intensives Nachleuchten im grünen Spektralbereich, jedoch mit einer geringeren Intensität als im Fall von SrAl_2O_4 . Die Abklingzeit kann durch Anpassung der Reduktionsparameter verlängert werden.

Beispiel Nr. 4: TSSG Züchtung von

[0039] Eu^{2+} , Nd^{3+} dotiertem CaAl_2O_4 oder $(\text{Eu}_x\text{Nd}_y\text{Ca})\text{Al}_2\text{O}_4$.

Die Hochtemperaturlösung hat die Zusammensetzung:
 $t (\text{Eu}_x\text{Nd}_y\text{Ca})\text{Al}_2\text{O}_4 + (1-t) \text{CaO}$.

[0040] Folgende Parameter können verwendet werden:

x 0,8 mol%
y 1,8 mol%
t 28 mol%

[0041] Folgende Startmaterialien können verwendet werden:

Eu_2O_3	3,09	g
Nd_2O_3	6,65	g
CaCO_3	296,65	g
Al_2O_3	224,03	g
Lösung ohne CO_2	400,00	g

[0042] Die Startmaterialien werden gemischt und in einer reduzierenden Atmosphäre bei ca. 1200 °C calciniert. Danach werden sie bei ca. 1500 °C aufgeschmolzen. Eine solche Hochtemperaturlösung erlaubt die TSSG-Züchtung in einem 200-ml-Tiegel. Die erhaltenen Einkristalle zeigen unter UV-Anregung ein intensives Nachleuchten im blauen Spektralbereich, mit einer Abklingzeit bis zu 12 Stunden. Die Abklingzeit kann durch Anpassung der Reduktionsparameter angepasst werden.

Beispiel Nr. 5: TSSG Züchtung von

[0043] Eu^{2+} , Dy^{3+} dotiertem Sr_2SiO_4 oder $(\text{Eu}_x\text{Dy}_y\text{Sr})_2\text{SiO}_4$.

Die Hochtemperaturlösung hat die Zusammensetzung:
 $t (\text{Eu}_x\text{Dy}_y\text{Sr})_2\text{SiO}_4 + (1-t) \text{SiO}_2$.

[0044] Folgende Parameter können verwendet werden:

x 1 mol%
 y 0,5 mol%
 t 22 mol%

[0045] Folgende Startmaterialien können verwendet werden:

Eu_2O_3	0,704	g
Dy_2O_3	0,366	g
SrCO_3	114,75	g
SiO_2	30,86	g
Summe	120,00	g

[0046] Die Startmaterialien werden gemischt und in einer reduzierenden Atmosphäre bei ca. 1400 °C calciniert. Danach werden sie bei ca. 1950 °C aufgeschmolzen. Eine solche Hochtemperaturlösung erlaubt die TSSG-Züchtung in einem 100-ml-Iridium-Tiegel. Die erhaltenen Einkristalle zeigen unter UV-Anregung ein intensives Nachleuchten im gelben Spektralbereich, mit einer Abklingzeit bis zu 30 Minuten. Die Abklingzeit kann durch Anpassung der Reduktionsparameter verlängert werden.

Beispiel Nr. 6: TSSG Züchtung von

[0047] Pr^{3+} dotiertem NaNbO_3 oder $(\text{Pr}_x\text{Na}_{1-x})\text{NbO}_3$.

Die Hochtemperaturlösung hat die Zusammensetzung:
 $y (\text{Pr}_x\text{Na}_{1-x})\text{NbO}_3 + (1-y) \text{Na}_2\text{O}$.

[0048] Folgende Parameter können verwendet werden:

y 28 mol%
 x 0,1 mol%

[0049] Folgende Startmaterialien können verwendet werden:

Na_2CO_3	150,34	g
Nb_2O_5	212,09	g
Pr_6O_{11}	0,483	g
Lösung ohne CO_2	300,00	g

[0050] Die Startmaterialien werden gemischt und in Luft bei ca. 800 °C calciniert. Danach werden sie bei ca. 1150 °C aufgeschmolzen. Eine solche Hochtemperaturlösung erlaubt die TSSG-Züchtung in einem 100-ml-Platin-Tiegel. Die erhaltenen Einkristalle zeigen unter UV-Anregung ein intensives Nachleuchten im roten Spektralbereich, mit einer Abklingzeit bis zu 15 Minuten. Die Abklingzeit kann durch Anpassung der Reduktionsparameter und durch Co-Dotierungen z.B. mit Lu^{3+} oder Dy^{3+}) verlängert werden.

Beispiel Nr. 7: TSSG Züchtung von

[0051] Cr^{3+} dotiertem ZnGaO_4 oder $\text{Zn}(\text{Cr}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_4$.

Die Hochtemperaturlösung hat die Zusammensetzung
 $y(\text{Zn}(\text{Cr}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_4 + (1-y)(a\text{PbO}+b\text{B}_2\text{O}_3)$.

[0052] Folgende Parameter können verwendet werden:

- x 0,5 mol%
- y 50 mol%
- a 1
- b 2

[0053] Folgende Startmaterialien können verwendet werden:

ZnO	12,89	g
Cr ₂ O ₃	0,12	g
Ga ₂ O ₃	29,55	g
PbO	35,37	g
H ₃ BO ₃	39,20	g
Lösung ohne H ₂ O	100,00	g

[0054] Die Startmaterialien werden gemischt und in Luft bei ca. 800 °C calciniert. Danach werden sie bei ca. 1150 °C aufgeschmolzen.

Eine solche Hochtemperaturlösung erlaubt die TSSG-Züchtung in einem 100-ml-Platin-Tiegel.

Die erhaltenen Einkristalle zeigen unter kurzweiliger UV-Anregung ein intensives Nachleuchten im roten Spektralbereich, mit einer Abklingzeit bis zu 60 Minuten. Die Abklingzeit kann durch Anpassung der Reduktionsparameter verlängert werden.

[0055] Für die in der Erfindung beschriebenen Objekte können alle aufgeführten Einkristalle oder Einkristalle mit ähnlichen Eigenschaften, die nachleuchtend lumineszieren oder phosphoreszieren, verwendet werden.

Patentansprüche

- Lichtdurchlässiges Objekt bestehend aus einem phosphoreszierenden Material, dadurch gekennzeichnet, dass das phosphoreszierende Material aus wenigstens einem Einkristall der folgenden Gruppe besteht: Eu²⁺, Dy³⁺ co-dotiertes SrAl₂O₄; Eu²⁺, Dy³⁺ co-dotiertes SrAl₄O₇; Eu²⁺, Dy³⁺ co-dotiertes SrAl₁₂O₁₉; Eu²⁺, Nd³⁺ co-dotiertes CaAl₂O₄; Eu²⁺ dotiertes SrAl₂O₄; Eu²⁺ dotiertes CaAl₂O₄; Eu²⁺, Dy³⁺ co-dotiertes Sr_{1-x}Ca_xAl₂O₄ mit x im Bereich zwischen 0 und 1,00; Eu²⁺, Dy³⁺ co-dotiertes Sr₂SiO₄; Eu²⁺, Dy³⁺ co-dotiertes (Sr_{1-u}Ba_u)₂SiO₄ mit u im Bereich zwischen 0 und 1,00; Cr³⁺ dotiertes ZnGa₂O₄; Pr³⁺ dotiertes NaNbO₃; Pr³⁺, Lu³⁺ co-dotiertes NaNbO₃; Pr³⁺, Nd³⁺ co-dotiertes YPO₄.
- Lichtdurchlässiges Objekt gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das lichtdurchlässige Objekt aus einem SrAl₂O₄ Einkristall mit Eu²⁺ als erste Dotierung und Dy³⁺ als zweite Dotierung mit den Konzentrationen $1,5 < [Eu]/[Sr] < 5\%$ und $0,3 < [Dy]/[Sr] < 2\%$ besteht.
- Lichtdurchlässiges Objekt gemäss einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das lichtdurchlässige Objekt als Bauteil mit Ausmassen zwischen 10 und 100 mm, bevorzugt zwischen 15 und 60 mm, besonders bevorzugt zwischen 18 und 48 mm, gefertigt ist.
- Lichtdurchlässiges Objekt gemäss Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens eine Oberfläche des phosphoreszierenden einkristallinen Materials eine lichtstreuende gravierte Struktur mit erhöhter Sichtbarkeit aufweist.
- Lichtdurchlässiges Objekt gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die lichtstreuende gravierte Struktur als leuchtende Beschriftung oder Markierung ausgeführt ist.
- Lichtdurchlässiges Objekt gemäss Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Volumen des phosphoreszierenden einkristallinen Materials wenigstens eine Bohrung und/oder Aussparung und/oder ein Profil als interne lichtstreuende Struktur aufweist.
- Verwendung eines lichtdurchlässigen Objektes gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, als phosphoreszierendes Ornament und/oder phosphoreszierendes dekoratives Objekt.
- Verwendung gemäss Anspruch 7, wobei das Objekt auf eine nicht phosphoreszierende Unterlage aus Kristall, Keramik, Glaskeramik, Glas, Metall und/oder Kunststoff aufgeklebt und/oder aufgelötet und/oder aufgewachst ist.

9. Verwendung eines lichtdurchlässigen Objektes gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, als phosphoreszierende Anzeigevorrichtung in einem Messinstrument, insbesondere einer Uhr, in Form von einem Zeiger, Index, Zifferblatt, einer Markierung oder einem Zeichen.
10. Verwendung gemäss Anspruch 9, wobei das Objekt auf eine nicht phosphoreszierenden Unterlage aus Kristall, Keramik, Glaskeramik, Glas, Metall und/oder Kunststoff aufgeklebt und/oder aufgelötet und/oder aufgewachst ist.

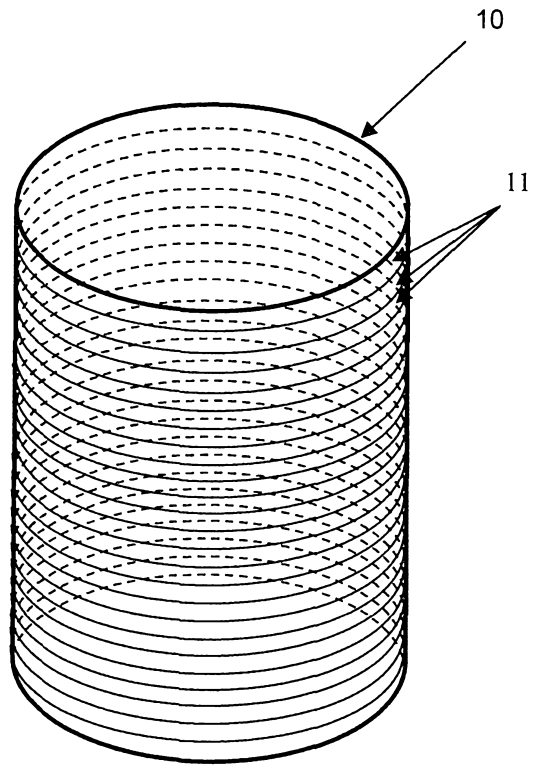


Fig. 1

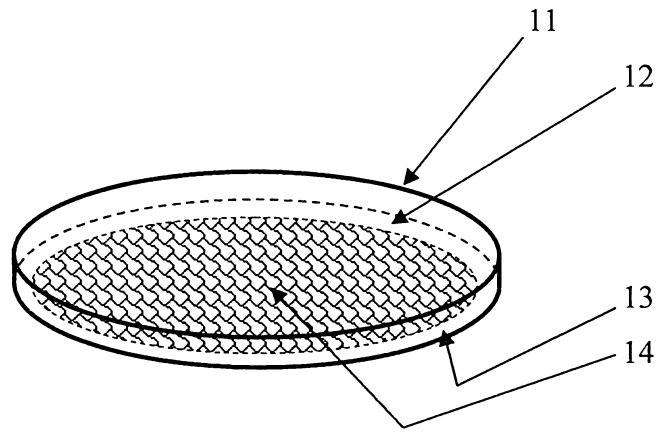


Fig. 2

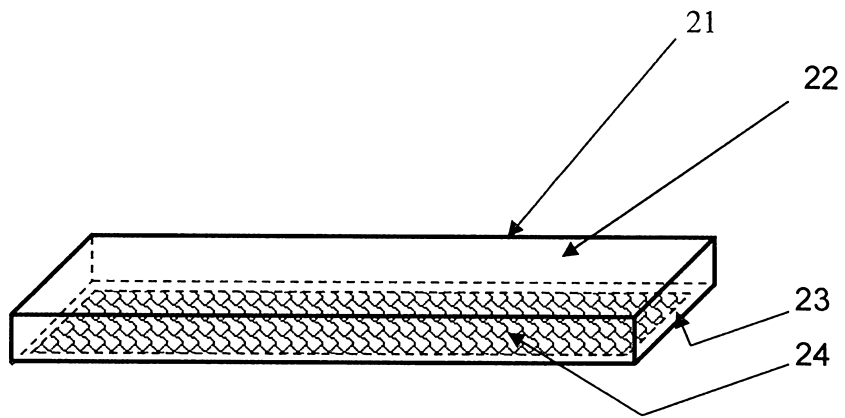


Fig. 3