

SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) CH 717 559 B1

(51) Int. Cl.: C09K 11/77 (2006.01)
G04B 45/00 (2006.01)
C30B 29/28 (2006.01)

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 000758/2020

(22) Anmeldedatum: 22.06.2020

(43) Anmeldung veröffentlicht: 30.12.2021

(24) Patent erteilt: 15.11.2024

(45) Patentschrift veröffentlicht: 15.11.2024

(73) Inhaber:
BREVALOR Sàrl,
Impasse des Frênes 1 c/o Monsieur Daniel Rytz
1669 Sciernes d'Albeuve (CH)

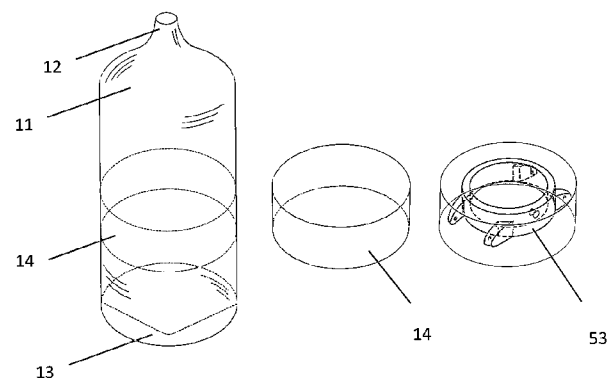
(72) Erfinder:
Daniel Rytz, 1669 Sciernes-d'Albeuve (CH)

(74) Vertreter:
Actosphère Sàrl, Avenue Général Guisan 47
1400 Yverdon-les-Bains (CH)

(54) Lichtdurchlässiges Objekt bestehend aus einem phosphoreszierenden Material und dessen Verwendung

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein lichtdurchlässiges Objekt bestehend aus einem phosphoreszierenden Material, wobei das Material aus wenigstens einem Einkristall (11) der Gruppe der Granate $X_3Y_2Z_3O_{12}$ mit eingebauten Dotierungen auf den Gitterplätzen X, Y und/oder Z besteht, wobei X aus wenigstens einem der Ionen Y^{3+} , Nd^{3+} , Pr^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} , Lu^{3+} , Y aus wenigstens einem der Ionen Al^{3+} , Ga^{3+} , Sc^{3+} , Z aus wenigstens einem der Ionen Al^{3+} , Ga^{3+} , Sc^{3+} bestehen.

Sie betrifft weiter eine Verwendung des Objektes, als Bestandteil eines Ornaments, als Beleuchtungselement, als Bestandteil einer beleuchtbaren Anzeigevorrichtung, als Deckglas, oder als Teil eines Gehäuses (53).



Beschreibung

Technischer Bereich

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein lichtdurchlässiges Objekt bestehend aus einem phosphoreszierenden/ lumineszierend nachleuchtenden Material, das in einkristalliner Form als massiver Volumenkristall mit folgenden günstigen Bearbeitungseigenschaften als Folge der Erfindung zu Verfügung steht: hohe Transparenz im sichtbaren Wellenlängenbereich, hohe Brechzahl, isotrope optische und mechanische Eigenschaften, hohe mechanische Festigkeit und eine Härte, die für alle Kristalle der Erfindung grösser als 7 auf der Mohs Skala und für bevorzugte Kristallzusammensetzungen Werte bis 8,5 erreicht.

Das einkristalline Rohmaterial kann in Zylinder- oder Quaderform (z.B. als Ausgangsmaterial für weitere Bearbeitungsschritte im Herstellungsverfahren von besagten Objekten), mit einem der gesamten Zylinder oder Quaderform entsprechenden phosphoreszierenden/ lumineszierenden Volumen, und mit Oberflächen, die aus der Masse des Rohmaterials durch sägen, fräsen ausbohren, schleifen und/oder polieren mit für harte und spröde Materialien bekannten Verarbeitungsverfahren in den für die erfinderischen Objekten gewünschten Formen hergestellt werden.

[0002] Sie betrifft weiter eine Verwendung der nachleuchtenden phosphoreszierenden/ lumineszierenden Objekten.

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 Bruchteilen von Mikrosekunden oder noch schneller, wogegen es bei der Phosphoreszenz zu einem Nachleuchten kommt, das von Sekundenbruchteilen bis hin zu mehr als zehn Stunden dauern kann. Phosphoreszierende Stoffe werden auch als Luminophore oder als nachleuchtend lumineszierende Materialien bezeichnet, da sie das Licht scheinbar speichern und, nachdem die Anregungsquelle ausgeschaltet ist, über Zeitspannen von bis zu zwanzig Stunden und mehr als passive Lichtquelle ohne externen Energieverbrauch funktionieren können.

[0004] Verschiedene Verfahren, die die Herstellung von nachleuchtenden phosphoreszierenden Stoffen ermöglichen, sind bekannt. Oft basieren solche Verfahren auf der Herstellung von SrAl_2O_4 , CaAlO_4 oder anderen Erdalkalialuminaten in Pulverform, mit einer Kombination von Eu^{2+} und RE^{3+} als Dotierungen, wobei RE eine seltene Erde ist (wie z.B. Dy, Yb oder Nd). Unter Mitwirkung der (im Fall der Erdalkalialuminate durch RE^{3+} Ionen hervorgerufenen) sog. flachen Fallen für Ladungsträger führt die Emission von Eu^{2+} zu einem sehr effizienten Nachleuchten mit einem breiten Emissionsspektrum zwischen ca. 440 +/- 40 und 570 +/- 40 nm, wenn zuvor eine Anregung des Materials im ultravioletten Bereich, vorzugsweise zwischen ca. 250 und 430 nm stattgefunden hat.

[0005] Die Anwendungen von SrAl_2O_4 , CaAl_2O_4 , und weiteren dem Fachmann bekannten Substanzen wie z.B. BaAl_2O_4 , $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$, $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$, $\text{BaMgAl}_{14}\text{O}_{23}$, Sr_2SiO_4 mit den entsprechenden Dotierungen, die ebenfalls zu Phosphoreszenzeffekte führen, sind weit verbreitet: bekannte Beispiele sind nachleuchtende Beschriftungen (z.B. in Sicherheitstafeln und Warnschilder), nachleuchtende Ornamente und dekorative Objekte, nachleuchtende Anzeigevorrichtungen, z.B. in Messinstrumenten oder Uhren, in Form von Zeiger, Indizes, Zifferblätter, und/ oder anderen verschiedenartigen Markierungen oder grafischen Zeichen.

[0006] In Verwendungsformen, die auf phosphoreszierender Substanzen wie z.B. dotierte SrAl_2O_4 , CaAl_2O_4 , und $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$, in Pulverform (in gewissen Fällen eingebettet z.B. in Kunststoffen oder in Lackschichten) basieren, sind die phosphoreszierenden Bauteile oder Schichten nicht lichtdurchlässig, d.h., für einen Beobachter ist nur die Vorderseite des Objektes, auf der das phosphoreszierende Pulver oder die phosphoreszierende Pigmente enthaltende Schicht aufgetragen wurde, sichtbar. Durchsichtige, nachleuchtend phosphoreszierende und mechanisch stabile Objekte können mit phosphoreszierenden Materialien, die als massive Einkristalle erhältlich sind, mit entsprechend nützlichen Eigenschaften wie mechanische Härte, Beständigkeit gegen Chemikalien, Bearbeitbarkeit in der Masse durch Präzisionsfräsen, gute Polierbarkeit der Oberflächen, Robustheit gegenüber mechanischer Beanspruchung besonders bevorzugt hergetellt werden. Als Einkristall wird eine Materialform definiert, deren mikroskopische Struktur eine dreidimensionale Periodizität aufweist: dadurch bildet ein Einkristall (oder Monokristall) eine makroskopische Einheit, dessen Bausteine (Atome, Ionen oder Moleküle) ein durchgehendes, einheitliches, homogenes Kristallgitter bilden. Dies unterscheidet Einkristalle von anderen Materialformen wie Keramiken, polykristallinen Aggregaten oder amorphen Substanzen. Für den Fachmann ist mittels Analyse der Struktur mit einer Röntgenstrahlen-basierten Messmethode wie z.B. das Laue Verfahren, klar festzustellen, ob ein für ein vorliegendes erfinderisches Objekt verwendetes Material als Einkristall einzustufen ist.

[0007] Nachleuchtend phosphoreszierende Einkristalle als Ausgangsmaterial für Objekte mit Durchmesser oder Ausmassen im Bereich von mehreren Millimeter oder grösser als 15 mm sind in CH 709 020 B1 beschrieben. In dieser Patentschrift werden u.A. Einkristalle mit den Zusammensetzungen $\text{SAO} = \text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}:\text{SrAl}_2\text{O}_4$ und $\text{CAO} = \text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}:\text{CaAl}_2\text{O}_4$ und deren Herstellung beansprucht. Beide Kristalle gehören zur Familie der Erdalkalialuminate.

[0008] SAO Einkristalle können aus einer Schmelze bei ca. 1900°C mittels der sog. Czochralskitechnik hergestellt werden. Kristalle mit Durchmesser über 35 mm sind bekannt. SAO Kristalle wachsen in einer Phase mit hexagonaler Symmetrie. Beim Abkühlen des Kristalls nach der Züchtung ändert sich die Symmetrie zu monoklin und der Kristall untergeht eine

zusammensetzungsabhängige strukturelle Phasenumwandlung im Temperaturbereich 150 bis 690 °C. Dabei entsteht im ganzen Volumen des SAO Kristalls eine typische Lamellenstruktur, die durch eine Wechselnde Anordnung der kristallografischen monoklinen Achsen entsteht. Diese lamellenartigen Zwillinge beeinflussen die Transparenz des Kristalls sehr stark, da sie als Lichtstreuungszentren wirken. Weiter schwächen sie dessen mechanischen Eigenschaften. Die Mohs Härte von SAO liegt dabei deutlich unter 7.

[0009] CAO Einkristalle werden ähnlich wie SAO gezüchtet jedoch bei einer ca. 300°C geringeren Temperatur. CAO weist nach dem Abkühlen keine Lamellenstruktur auf. Wie auf Grund des geringeren Schmelzpunktes von CAO zu erwarten ist, weist dieser Kristall eine geringere Härte auf und ist daher mechanisch weniger beanspruchbar als SAO.

[0010] Dotierte SAO und CAO Einkristalle zeigen die erwünschten Phosphoreszenzeffekte: sowohl die hohe Anfangsintensität (die kurz nach dem Ausschalten der Anregungsquelle zu beobachten ist) wie auch die Remanenzdauer (während der die mit der Zeit abnehmende Intensität des Nachleuchten für das menschliche Auge sichtbar bleibt) sind gleichwertig oder übertreffen die beobachteten Werte im Vergleich zu anderen nachleuchtenden, nicht einkristallinen Leuchtstoffen.

[0011] Aufgrund der besonderen strukturellen Eigenschaften sind die Erdalkalialuminate jedoch in ihrer Anwendbarkeit als transparente und mechanisch Robuste Einkristalle eingeschränkt und es besteht der Bedarf, neuartige Zusammensetzungen für verbesserte phosphoreszierende/ nachleuchtend lumineszierende Einkristalle zu entwickeln und als transparente Kristallrohlinge mit Dimensionen (Durchmesser x Länge) im Bereich 20 x 20 mm, bevorzugt 40 x 60 mm und besonders bevorzugt 60 x 80 mm oder noch grösseren Volumen herzustellen. Zusätzlich wird angestrebt, gegenüber den Erdalkalialuminaten eine erhöhte Härte und eine grössere Wärmeleitfähigkeit zu erhalten, da dies Vorteile bei der Fertigung von Objekten (die auf phosphoreszierende Kristalle basiert sind) und deren Anwendung führen.

[0012] Neuartige nachleuchtende Einkristalle mit langer Remanenzdauer wurden im Rahmen von Entwicklungsarbeiten, die zu der hier vorliegenden Erfindung geführt haben, hergestellt. Zu diesem Zweck wurden Kristalle in der Familie der Granate $X_3Y_2Z_3O_{12}$ untersucht, um deren Zusammensetzung für das Nachleuchten zu optimieren, und relativ grosse Einkristalle wurden gezüchtet, um die anvisierten Eigenschaften nachzuweisen. Granate kommen als Mineralien in der Natur vor, mit zum Beispiel $X = Mg^{2+}, Fe^{2+}, Ca^{2+}$; $Y = Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}$; und $Z = Si^{4+}$. Die Gitterplätze X sind 12-fach, Y 6-fach und Z 4-fach koordiniert. Synthetische Granate mit $X = Y^{3+}, Nd^{3+}, Pr^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+}, Er^{3+}, Ho^{3+}, Tm^{3+}, Yb^{3+}, Lu^{3+}$, $Y = Al, Ga, Sc$, $Z = Al, Ga, Sc$ sind als optische Materialien und insbesondere als Laserkristalle bekannt. Als Beispiele solcher optischen Kristallen seien hier folgende Materialien aufgeführt:

$Y_3Al_5O_{12}$ (undotierter Yttrium-Aluminium-Granat oder undotierter YAG) als transparentes Material für optische Bauteile wie u.A. Linsen, Etalons, Substrate;

$Nd:Y_3Al_5O_{12}$ (Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat oder Nd:YAG) als Laserwirtskristall für bevorzugte Laseremissionswellenlängen 1064, 1320, 946 nm;

$Er:Y_3Al_5O_{12}$ (Erbium-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat oder Er:YAG) als Laserwirtskristall für bevorzugte Laseremissionswellenlängen 2940 oder im Bereich 1400 - 1600 nm;

$Yb:Y_3Al_5O_{12}$ (Ytterbium-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat oder Yb:YAG) als Laserwirtskristall für bevorzugte Laseremissionswellenlängen im Bereich 1020 - 1040 nm;

$Yb:Lu_3Al_5O_{12}$ (Ytterbium-dotierter Lutetium-Aluminium-Granat oder Yb:LuAG) als Laserwirtskristall für bevorzugte Laseremissionswellenlängen im Bereich 1020 - 1040 nm;

$Yb:Gd_3Ga_5O_{12}$ (Ytterbium-dotierter Gadolinium-Gallium-Granat oder Yb:GGG) als Laserwirtskristall für bevorzugte Laseremissionswellenlängen im Bereich 1020 - 1040 nm;

$Nd,Cr:Gd_3Sc_2Gd_3O_{12}$ (Neodym- und Chrom-dotierter Gadolinium-Scandium-Gallium-Granat oder Nd,Cr:GSGG) als Laserwirtskristall für bevorzugte Laseremissionswellenlängen im Bereich 1020 - 1040 nm;

$Cr,Ca:Y_3Al_5O_{12}$ (Chrom- und Calcium-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat oder Cr,Ca:YAG) als passiver Güteschalter mit lichtintensitätsabhängiger Absorption im Bereich 900 - 1100 nm;

$Ce:Y_3Al_5O_{12}$ (Cer-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat oder Ce:YAG) als Szintillatorkristall für die Detektion ionisierender Strahlung;

$Ce:Lu_3Al_5O_{12}$ (Cer-dotierter Lutetium-Aluminium-Granat oder Ce:LuAG) als Szintillatorkristall für die Detektion ionisierender Strahlung;

$Ce:(Lu_{1-x}Gd_x)_3Al_5O_{12}$ (Cer-dotierter Lutetium-Gadolinium-Aluminium-Granat oder Ce:LGAG) als Szintillatorkristall für die Detektion ionisierender Strahlung; $Ce:Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$ oder $Ce:Gd_3Al_{2+x}Ga_{3-x}O_{12}$ (Cer-dotierter Gadolinium-Aluminium-Gallium-Granat oder Ce:GaGG) als Szintillatorkristall für die Detektion ionisierender Strahlung.

[0013] Für den Fachmann ist ersichtlich dass die Granatfamilie eine beinahe unbegrenzte Kombinationsvielfalt von einerseits Dotierungen (wie RE = seltene Erden, Übergangsmetallen = Cr, Co, V, Mn, Ti, Fe, Cu, Ni) und andererseits Bausteinen für die X, Y und Z Gitterplätzen ermöglicht. Dadurch lässt sich die hier aufgeführte Beispielliste massiv erweitern und Granate eignen sich besonders gut, um systematisch Kristalleigenschaften zu optimieren. Wichtig sind dabei:

- Das Einhalten der für die zu optimierende Eigenschaft (hier die Phosphoreszenz bzw. nachleuchtende Lumineszenz) zugrunde liegenden Prinzipien, die den gewünschten Effekt in seiner Intensität und Dauer für praktische Anwendung nutzbar macht.
- Das genaue Anpassen der Kristallzusammensetzung und der Dotierungen unter Berücksichtigung der für Einkristallen typischen Konzentrationsänderungen im Kristallvolumen, die sich anders als bei der Herstellung von Pulver, Keramiken oder dünnen Schichten aus der Tatsache ergeben, dass Mischkristalle und dotierte Einkristalle gemäss den für die Mischionen und Dotierungen sich ergebenden Einbaukoeffizienten entsprechende Konzentrationsgradienten (z.B. zwischen dem Anfang und dem Ende des Rohkristalls) aufweisen.

[0014] Die Lösung dieser Fragestellungen betreffend günstigen (bei Bedarf mehrfach vorkommenden) Dotierungen und betreffend der möglichen Zusammensetzung von Granatkristallen für die Anwendung als lichtdurchlässiges Objekt bestehend aus einem phosphoreszierenden/ lumineszierend nachleuchtenden Material in einkristalliner Form als massiver Volumenkristall ist Bestandteil dieser Erfindung.

Zusammenfassung der Erfindung

[0015] Es liegt daher der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde phosphoreszierende/ nachleuchtend lumineszierende Einkristalle der Granatfamilie und deren bevorzugten Dotierungen und Zusammensetzungen zu beschreiben.

[0016] Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, dass das phosphoreszierende Material aus wenigstens einem Granateinkristall mit den weiter unten beschriebenen Zusammensetzungen hergestellt wird.

[0017] Verfügbar werden durch die vorliegende Erfindung ganze Kristallvolumen und/oder Kristallteile in Zylinder- oder Quaderform (z.B. als Ausgangsmaterial für weitere Bearbeitungsschritte), mit einem der gesamten Zylinder oder Quaderform entsprechenden phosphoreszierenden/ lumineszierenden Volumen, mit bearbeitbaren und ganz oder teilweise polierbaren Oberflächen und einer Härte auf der Mohs Skala, die grösser als 7, bevorzugt grösser als 8 ist, gemacht

[0018] Weiter werden durch die Erfindung ebenfalls verfügbar mindestens teilweise aus phosphoreszierenden einkristallinen Granatkristallen hergestellten Objekte, dadurch gekennzeichnet, dass das phosphoreszierende Granatmaterial aus wenigstens einem Granateinkristall hergestellt ist.

[0019] 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 phosphoreszierende Objekte hergestellt werden können.

Zusammenfassende Kurzbeschreibung der Zeichnungen

[0020] Nachstehend sind Ausführungsbeispiele der Erfindung anhand der Zeichnungen beschrieben:

- Figur 1 zeigt einen typischen durchsichtigen, mechanisch stabilen und phosphoreszierenden Rohkristall aus dessen Masse phosphoreszierende transparente Bauteile gemäss der Erfindung gefertigt werden,
- Figur 2 zeigt eine Absorptions- und Emissionsmessung von einem transparenten phosphoreszierenden Einkristall,
- Figur 3 zeigt den Einfluss des Kristallvolumens auf die Anfangsintensität der phosphoreszierenden Emission,
- Figur 4 zeigt den Einfluss einer oxidierenden/ reduzierenden Nachbehandlung eines phosphoreszierenden Kristalls auf die Zeitabhängigkeit dessen phosphoreszierenden Emissionsintensität,
- Figur 5 zeigt ein Objekt in Form eines phosphoreszierenden transparenten Uhrengehäuse, das aus einem Kristallsegment gemäss der Figur 1 hergestellt ist,
- Figur 6 zeigt ein weiteres Objekt in Form eines phosphoreszierenden transparenten Uhrengehäuse mit einer aufwendigeren „Tonneau“ Form, das ebenfalls aus einem Kristallsegment gemäss der Figur 1 hergestellt ist,
- Figur 7 zeigt ein weiteres Objekt in Form eines phosphoreszierenden, ganz oder mindestens teilweise transparenten Gehäuse eines elektronischen Gerätes wie z.B. eine „Smartwatch“, das ebenfalls aus einem Kristallsegment gemäss der Figur 1 hergestellt ist,

- Figur 8 zeigt weitere Objekte in Form phosphoreszierenden, ganz oder teilweise transparenten Bauteilen wie Brücken oder Skelettelemente im inneren einer Uhr, die ebenfalls aus einem Rohkristall gemäss der Figur 1 gefertigt wurden,
- Figur 9 zeigt eine Tabelle, die die Härten verschiedener Kristallen aus der Familie der phosphoreszierenden Einkristallen mit den Härten von anderen bekannten Kristallen vergleicht.

Beste Art der Ausführung der Erfindung

[0021] Für die Beschreibung der Erfindungsausführung, die die Herstellung lichtdurchlässiger Objekte aus phosphoreszierenden/ lumineszierenden nachleuchtenden Volumenkristallen betrifft, werden charakteristische Eigenschaften dieser Kristallen hier definiert: solche Kristalle bestehen aus oxidischen Materialien, die eine dreidimensionale Struktur mit einem räumlich in allen drei Richtungen wiederkehrenden Grundmotiv der Atome, die der chemischen Zusammensetzung der Materialien entsprechen, aufweisen.

[0022] Kristalle der Granatfamilie weisen die allgemeine Zusammensetzung $X_3Y_2Z_3O_{12}$ auf. Die Gitterplätze X sind dabei 12-fach, Y 6-fach und Z 4-fach koordiniert. Granate mit $X = Y^{3+}, Nd^{3+}, Pr^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Gd^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+}, Er^{3+}, Ho^{3+}, Tm^{3+}, Yb^{3+}, Lu^{3+}$, $Y = Al, Ga, Sc$, $Z = Al, Ga, Sc$ (wobei Y und Z sich unterscheiden können jedoch nicht zwangsläufig müssen) sind in dieser Erfindung besonders hervorzuheben. Dabei besteht das räumlich wiederkehrende Grundmotiv aus acht $X_3Y_2Z_3O_{12}$ Einheiten, d.h., insgesamt aus 160 Atomen in der elementaren Gitterzelle. Diese Grundstruktur wiederholt sich bei allen Mitglieder der Kristallfamilie der Granate.

[0023] Zahlreiche oxidische Kristalle im Allgemeinen und ganz besonders die hier eingesetzten Granatkristalle weisen folgende Eigenschaften auf: hohe Transparenz (oder Lichtdurchlässigkeit mit geringer optischer Absorption) im sichtbaren Wellenlängenbereich, hohe Brechzahl (in den meisten Fällen grösser als 1,75 im Wellenlängenbereich zwischen 0,4 und 0,7 μm), isotrope optische und mechanische Eigenschaften (da die Granatkristalle eine kubische Symmetrie aufweisen), hohe mechanische Festigkeit und eine Härte, die grösser als 7 und für bevorzugte Kristallzusammensetzungen grösser als 8 auf der Mohs Skala ist.

[0024] Um phosphoreszierendes/ lumineszierendes nachleuchtendes Licht emittieren zu können, müssen in den entsprechenden Granatkristallen Zusatzstoffe (sog. Dotierungen) eingebaut werden. Diese Dotierungen können aus einzelnen oder Mehrfachkombinationen von Ionen aus den Gruppen der seltenen Erden (wie z.B. Ce^{3+}) oder der Übergangsmetallen (z.B. Cr^{3+}) bestehen. Diese Dotierungstoffe werden den Ausgangsmaterialien in geringen Mengen (z.B., unterhalb fünf Atomprozent für Ce^{3+} und unterhalb 0,5 Atomprozent für Cr^{3+}) beigemischt. Dem Fachmann ist bekannt, dass solche Dotierungen mit bestimmten Einbaukoeffizienten in das Wirtsgitter des Kristalls eingebaut werden, was bedeutet, dass bei stark von eins abweichenden Einbaukoeffizienten die Dotierungskonzentration im Kristall sich von derjenigen im Ausgangsmaterial merklich unterscheidet und sich im gewachsenen Kristall inhomogen verteilen kann (z.B. mit einem Gradienten vom erstgewachsenen bis zu letztgewachsenen Teil des Kristalls). Diese kristallspezifische Herausforderung zu lösen und im Volumen nachleuchtende Granatkristalle zu erzeugen ist ein wichtiger Bestandteil dieser Erfindung.

[0025] Aus einem nachleuchtenden Einkristall werden unterschiedliche Halbzeuge (z.B. in Zylinder- oder Quaderform) durch für harte und spröde Materialien bekannte Bearbeitungsmethoden gefertigt, um als Ausgangsmaterial für weitere Bearbeitungsschritte zu dienen.

[0026] Durch sägen, fräsen, ausbohren, schleifen und/oder polieren können dadurch die für die erfinderischen Objekten gewünschten Formen hergestellt werden. Dabei ist für den Fachmann ersichtlich, dass bei diesen Fertigungsprozessen unterschiedliche Oberflächenbeschaffenheiten (z.B. poliert oder fein geschliffen, plan oder mit Krümmungsradien) kombiniert werden können. Auch Kombinationen bestehend aus nachleuchtenden und nichtnachleuchtenden transparenten Materialien und/oder aus transparenten und nichttransparenten Materialien können auf ähnliche Art und Weise gefertigt werden und sind Teil der Erfindung. Da die Granatkristallen mit relativ grossen Volumen hergestellt werden können, ist diese Kristallfamilie besonders gut als Quelle für transparente nachleuchtende Materialien mit entsprechendem Volumeneffekt und daher für die Herstellung von Objekten, die ganz oder teilweise aus solchen Materialien bestehen, geeignet.

[0027] In den Figuren werden verschiedene Aspekte von möglichen Herstellungsverfahren für nachleuchtende Granateinkristallen und Objekten, die aus solchen Kristallen gefertigt wurden, beschrieben.

[0028] **Figur 1** zeigt eine schematische Darstellung eines phosphoreszierenden / nachleuchtend lumineszierenden Granateinkristalls (11), von der Animpfstelle (12) bis zum zuletztgewachsenen Ende (13) des Rohkristalls (im Fachjargon auch Rohling oder „Boule“ genannt). Granateinkristalle mit Durchmesser bis 150 mm und Längen des zylindrischen Bereichs bis 250 mm sind bekannt. Phosphoreszierende / nachleuchtend lumineszierende Granateinkristalle mit technisch anwendbaren (d.h. mit entsprechend hoher Anfangsintensität des durch Phosphoreszenz emittierten Lichts und einer langen Abklingzeit (d.h., ein Zeitspanne länger als 10 Minuten bis zu 10 Stunden und mehr, während der das menschliche Auge die Phosphoreszenz des Kristalls in einem abgedunkelten Umfeld klar sehen kann) der Emission werden jedoch erstmalig durch die hier beschriebene Erfindung hergestellt und beschrieben.

[0029] Solche phosphoreszierende / nachleuchtend lumineszierende Granateinkristalle können mittels der dem Fachmann bekannten Czochralski-Technik in Form von Rohlingen mit Durchmesser 20 +/- 5 mm x Länge des Zylinders 20 bis

60 mm, bevorzugt Durchmesser 35 +/- 10 mm x Länge 30 bis 80 mm, besonders bevorzugt 60 +/- 15 mm x Länge 40 x 120 mm hergestellt werden. In der Czochralski-Technik wird eine Schmelze mit der für den Kristallwachstumsprozess gewünschten Zusammensetzung in einem Tiegel aufgeschmolzen, z.B. mit einem Iridiumtiegel in einem Ofen mit einer kontrollierten Atmosphäre oder einem Molybdäntiegel in Vakuum oder Schutzgas. Weitere Tiegel - Atmosphären Kombinationen sind ebenfalls möglich: der Fachmann wird je nach Zusammensetzung des gewünschten Kristalls die entsprechende optimale technische Lösung kennen. Zu dieser Lösung gehört die Bestimmung des Schmelzpunktes des Materials und die Anpassung des Temperaturgradientes im Ofenaufbau. Für phosphoreszierende Granate mit den weiter unten beschriebenen Zusammensetzungen liegen die Schmelzpunkte im Bereich 1700 - 1980°C. Temperaturgradienten von 40 bis 110 °C/cm wurden erfolgreich verwendet. EP 1 762 643 A2 beschreibt eine Weiterentwicklung des Verfahrens zur Herstellung von hochhomogenen, spannungsarmen Einkristallen und ist potentiell anwendbar auf Kristalle der Granatfamilie

[0030] Der Czochralski-Züchtungsprozess erfolgt mit im Vergleich zu anderen Oxidkristallen ähnlichen Parametern: ein sich um seine Achse drehender Keim (auch Impfkristall genannt, mit einer Drehzahl von 3 bis 50 Umdrehungen pro Minute) wird in eine temperaturmäßig nahe am fest-flüssig Gleichgewicht stehende Schmelze eingetaucht. In einigen Kristallzüchtungsanlagen ist der die Schmelze beinhaltenen Tiegel stationär eingebaut, in anderen kann der Tiegel sich ebenfalls um die eigene Achse drehen. Beide Systeme können in unserem Fall angewendet werden. Wenn die optimierte Kristallisationstemperatur erreicht ist, wird der Kristall langsam nach oben gezogen, mit typischen Geschwindigkeiten im Bereich 0,1 bis 5 mm/h. Eine kontinuierliche Messung des Kristallgewichts erlaubt direkt oder indirekt eine genaue Einstellung der Schmelztemperatur, um eine kontrollierte Wachstumsgeschwindigkeit des Kristalls zu erreichen. Die Geschwindigkeit wird der gewünschten Kristallform entsprechend angepasst und geregelt. Auf der Keimseite des wachsenden Kristalls (12) entsteht eine Verbreiterung zu einem Kristallzylinder. Nach dem Erreichen des gewünschten Durchmessers wächst dieser Kristallzylinder bis die Ziellänge erreicht wird. Danach wird der Kristalldurchmesser verjüngt (z.B. durch eine kleine Temperaturerhöhung) und der Kristall wird von der Schmelze getrennt. Dadurch kann ein Endkonus entstehen, wie in der Abbildung als (13) angegeben.

[0031] Nach der Züchtung erfolgt eine Abkühlphase der Züchtungskammer mitsamt Tiegel und Kristall, die sich über mehrere Tagen erstrecken kann. Der erhaltene Rohling ist transparent und gleichzeitig phosphoreszierend.

[0032] Nachdem der abgekühlte Kristall vom Keim abgetrennt wurde, kann der Rohling für weitere Verarbeitungsschritte verwendet werden. Aus dem zylindrischen Teil können z.B. wie unter (14) abgebildet Scheiben oder zylindrische Halbzeuge gesägt werden, die dann wiederum für die Fertigung von aus der Masse des nachleuchtenden Rohlings erzeugten Objekte (53, hier beispielsweise ein Gehäuse für eine Uhr) verwendet werden.

[0033] Neben der Czochralski-Technik für die Züchtung von Kristallen kann der Fachmann auch andere Kristallzüchtungsverfahren für die Erzeugung von Rohlingen einsetzen, u.A. Techniken wie Kyropoulos, Bridgman-Stockbarger, Bagdasarov, Edge-defined Film-fed Growth, Verneuil. Die gezüchteten Rohlinge sind von deren Form und nutzbaren Volumen unterschiedlich. Bei Benutzung der Kyropoulos, Bridgman oder Verneuil Verfahren werden ähnlich wie bei Czochralski annähernd zylindrische Formen erhalten, mit im Fall der erfinderischen Granatkristallen Rohlingsausmasse mit Durchmesser 20 +/- 5 mm bis 60 +/- 15 mm x Länge des nutzbaren Zylinders 20 bis 120 mm. Bei Züchtung nach Bagdasarov oder Edge-defined Film-fed Growth werden durch Verwendung eines formbestimmenden Tiegels oder eines zusätzlichen Formgebers im Tiegel typischerweise Kristallrohlinge mit Kantenlänge/Durchmesser 15 +/- 5 mm x Länge der nutzbaren Platte/Zylinder 20 bis 60 mm, bevorzugt mit Kantenlänge/Durchmesser 35 +/- 10 mm x Länge 30 bis 80 mm, besonders bevorzugt mit Kantenlänge/Durchmesser 60 +/- 15 mm x Länge 40 x 120 mm erzeugt. Das dieser Erfindung zu Grunde liegenden Wissen über die Zusammensetzung der nachleuchtenden Granatkristallen behält in jedem Fall unabhängig des Züchtungsverfahrens seine Gültigkeit.

[0034] Für die Erläuterung der erfinderischen Granatzusammensetzungen mittels der dem Fachmann bekannten allgemeinen Formel $X_3Y_2Z_3O_{12}$, wobei X der 12-fach koordinierte Gitterplatz, Y der 6-fach koordinierte Gitterplatz und Z der 4-fach koordinierte Gitterplatz symbolisieren, sind in allgemeiner Form Kristalle mit $X = Y, \text{Gd, Tb, Lu, La, Ca, Y = Al, Ga, Sc, Sb, In, Mg und } Z = \text{Al, Ga, Si, Ge}$ als Kationen inbegriffen, mit Dotierungen aus den Gruppen $\text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$ für den Einbau auf den Gitterplätzen X und $\text{Cr}^{3+}, \text{V}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ti}^{3+}$ für den Einbau auf den Gitterplätzen Y und/oder Z, wobei Einzel- und Mehrfachdotierungen wie $\text{Cr}^{3+}, \text{Ce}^{3+}\text{-Cr}^{3+}, \text{Pr}^{3+}\text{-Cr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}\text{-Cr}^{3+}, \text{Tb}^{3+}\text{-Cr}^{3+}, \text{Dy}^{3+}\text{-Cr}^{3+}, \text{V}^{3+}, \text{Ce}^{3+}\text{-V}^{3+}, \text{Pr}^{3+}\text{-V}^{3+}, \text{Nd}^{3+}\text{-V}^{3+}, \text{Tb}^{3+}\text{-V}^{3+}, \text{Dy}^{3+}\text{-V}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ce}^{3+}\text{-Fe}^{3+}, \text{Pr}^{3+}\text{-Fe}^{3+}, \text{Nd}^{3+}\text{-Fe}^{3+}, \text{Tb}^{3+}\text{-Fe}^{3+}, \text{Dy}^{3+}\text{-Fe}^{3+}, \text{Ti}^{3+}, \text{Ce}^{3+}\text{-Ti}^{3+}, \text{Pr}^{3+}\text{-Ti}^{3+}, \text{Nd}^{3+}\text{-Ti}^{3+}, \text{Tb}^{3+}\text{-Ti}^{3+}, \text{Dy}^{3+}\text{-Ti}^{3+}$ bevorzugt sind. Mehrfachdotierungen mit gleichzeitig mehreren seltenen Erden aus der Gruppe $\text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$ und/oder mehreren Übergangsmetallen aus der Gruppe $\text{Cr}^{3+}, \text{V}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ti}^{3+}$ sind ebenfalls bevorzugt.

[0035] Beispiele mit besonderen Zusammensetzungen für phosphoreszierende Granateinkristalle mit Kristalldurchmesser im Bereich 20 bis 65 mm, die mit dem Czochralskiverfahren hergestellt werden und sich für die Erfindung besonders eignen, sind:

- $(Y_{1-x}Gd_x)_3(Al_{1-y}Ga_y)_5O_{12}$, d.h. ein YGAGG = Yttrium-Gadolinium-Aluminium-Gallium Granat Mischkristall [der auch in einer weiteren Schreibweise als eine Mischung aus $\text{YAG} = Y_3Al_5O_{12}$ plus $\text{GAG} = Gd_3Al_5O_{12}$ plus $\text{YGG} = Y_3Ga_5O_{12}$ plus $\text{GGG} = Gd_3Ga_5O_{12}$ oder in einer noch weiteren Schreibweise als eine Mischung aus $\text{YGAG} = (Y_{1-x}Gd_x)_3Al_5O_{12}$ plus $\text{YGGG} = (Y_{1-x}Gd_x)_3Ga_5O_{12}$ oder in einer noch weiteren Schreibweise als eine Mischung aus

YAGG = $Y_3(Al_{1-y}Ga_y)_5O_{12}$ plus GAGG = $Gd_3(Al_{1-y}Ga_y)_5O_{12}$ beschrieben werden kann], mit den weiter oben angegebenen Einzel- oder Mehrfachdotierungen und mit $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$;

- bevorzugt YGAGG Kristalle mit $x = 0$, $0,2 \leq y \leq 0,8$, d.h. $Y_3(Al_{1-y}Ga_y)_5O_{12}$ = YAGG Kristalle, mit den weiter oben angegebenen Einzel- oder Mehrfachdotierungen;
- ebenfalls bevorzugt YGAGG Kristalle mit $x = 1$, $0,2 \leq y \leq 0,8$, d.h. $Gd_3(Al_{1-y}Ga_y)_5O_{12}$ = GAGG Kristalle, mit den weiter oben angegebenen Einzel- oder Mehrfachdotierungen.
- $(Lu_{1-x}Y_x)_3(Al_{1-y}Ga_y)_5O_{12}$, d.h. ein LuYAGG = Lutetium-Yttrium-Aluminium-Gallium Granat Mischkristall [der auch in einer weiteren Schreibweise als eine Mischung aus LuAG = $Lu_3Al_5O_{12}$ plus YAG = $Y_3Al_5O_{12}$ plus LuGG = $Lu_3Ga_5O_{12}$ plus YGG = $Y_3Ga_5O_{12}$ oder in einer noch weiteren Schreibweise als eine Mischung aus LuYAG = $(Lu_{1-x}Y_x)_3Al_5O_{12}$ plus LuYGG = $(Lu_{1-x}Y_x)_3Ga_5O_{12}$ oder in einer noch weiteren Schreibweise als eine Mischung aus LuAGG = $Lu_3(Al_{1-y}Ga_y)_5O_{12}$ plus YAGG = $Y_3(Al_{1-y}Ga_y)_5O_{12}$ beschrieben werden kann], mit den weiter oben angegebenen Einzel- oder Mehrfachdotierungen und mit $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$;
- bevorzugt LuYAGG Kristalle mit $x = 0$, $0,2 \leq y \leq 0,8$, d.h. $Lu_3(Al_{1-y}Ga_y)_5O_{12}$ = LuAGG Kristalle, mit den weiter oben angegebenen Einzel- oder Mehrfachdotierungen.
- $(Lu_{1-x}Gd_x)_3(Al_{1-y}Ga_y)_5O_{12}$, d.h. ein LuGAGG = Lutetium-Gadolinium-Aluminium-Gallium Granat Mischkristall [der auch in einer weiteren Schreibweise als eine Mischung aus LuAG = $Lu_3Al_5O_{12}$ plus GdAG = $Gd_3Al_5O_{12}$ plus LuGG = $Lu_3Ga_5O_{12}$ plus GdGG = $Gd_3Ga_5O_{12}$ oder in einer noch weiteren Schreibweise als eine Mischung aus LuGAG = $(Lu_{1-x}Gd_x)_3Al_5O_{12}$ plus LuGGG = $(Lu_{1-x}Gd_x)_3Ga_5O_{12}$ oder in einer noch weiteren Schreibweise als eine Mischung aus LuAGG = $Lu_3(Al_{1-y}Ga_y)_5O_{12}$ plus GAGG = $Gd_3(Al_{1-y}Ga_y)_5O_{12}$ beschrieben werden kann], mit den weiter oben angegebenen Einzel- oder Mehrfachdotierungen und mit $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$.
- $(RE_{1-x}SE_x)_3(Al_{1-y}Ga_y)_5O_{12}$, wobei RE und SE unterschiedliche seltene Erden aus der Gruppe Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , sind, mit den weiter oben angegebenen Einzel- oder Mehrfachdotierungen und mit $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$;
- bevorzugt $(RE_{1-x}SE_x)_3(Al_{1-y}Ga_y)_5O_{12}$ Kristalle mit $x = 0$, $0,2 \leq y \leq 0,8$, d.h. $RE_3(Al_{1-y}Ga_y)_5O_{12}$ = REAGG Kristalle, mit den weiter oben angegebenen Einzel- oder Mehrfachdotierungen.
- $(Y_{1-x}Gd_x)_3(Sc_{1-y}Ga_y)_5O_{12}$, d.h. ein YGSGG = Yttrium-Gadolinium-Scandium-Gallium Granat Mischkristall [der auch in einer weiteren Schreibweise als eine Mischung aus YSG = $Y_3Sc_5O_{12}$ plus GSG = $Gd_3Sc_5O_{12}$ plus YGG = $Y_3Ga_5O_{12}$ plus GGG = $Gd_3Ga_5O_{12}$ oder in einer noch weiteren Schreibweise als eine Mischung aus YGSG = $(Y_{1-x}Gd_x)_3Sc_5O_{12}$ plus YGGG = $(Y_{1-x}Gd_x)_3Ga_5O_{12}$ oder in einer noch weiteren Schreibweise als eine Mischung aus YSGG = $Y_3(Sc_{1-y}Ga_y)_5O_{12}$ plus GSGG = $Gd_3(Sc_{1-y}Ga_y)_5O_{12}$ beschrieben werden kann], mit den weiter oben angegebenen Einzel- oder Mehrfachdotierungen und mit $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$;
- bevorzugt YGSGG Kristalle mit $x = 0$, $0,2 \leq y \leq 0,8$, d.h. $Y_3(Sc_{1-y}Ga_y)_5O_{12}$ = YSGG Kristalle, mit den weiter oben angegebenen Einzel- oder Mehrfachdotierungen;
- ebenfalls bevorzugt YGSGG Kristalle mit $x = 1$, $0,2 \leq y \leq 0,8$, d.h. $Gd_3(Sc_{1-y}Ga_y)_5O_{12}$ = GSGG Kristalle, mit den weiter oben angegebenen Einzel- oder Mehrfachdotierungen.
- $(Lu_{1-x}Y_x)_3(Sc_{1-y}Ga_y)_5O_{12}$, d.h. ein LuYSGG = Lutetium-Yttrium-Scandium-Gallium Granat Mischkristall [der auch in einer weiteren Schreibweise als eine Mischung aus LuSG = $Lu_3Sc_5O_{12}$ plus YSG = $Y_3Sc_5O_{12}$ plus LuGG = $Lu_3Ga_5O_{12}$ plus YGG = $Y_3Ga_5O_{12}$ oder in einer noch weiteren Schreibweise als eine Mischung aus LuYSG = $(Lu_{1-x}Y_x)_3Sc_5O_{12}$ plus LuYGG = $(Lu_{1-x}Y_x)_3Ga_5O_{12}$ oder in einer noch weiteren Schreibweise als eine Mischung aus LuSGG = $Lu_3(Sc_{1-y}Ga_y)_5O_{12}$ plus YSGG = $Y_3(Sc_{1-y}Ga_y)_5O_{12}$ beschrieben werden kann], mit den weiter oben angegebenen Einzel- oder Mehrfachdotierungen und mit $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$;
- bevorzugt LuYSGG Kristalle mit $x = 0$, $0,2 \leq y \leq 0,8$, d.h. $Lu_3(Sc_{1-y}Ga_y)_5O_{12}$ = LuSGG Kristalle, mit den weiter oben angegebenen Einzel- oder Mehrfachdotierungen.
- $(Lu_{1-x}Gd_x)_3(Sc_{1-y}Ga_y)_5O_{12}$, d.h. ein LuGSGG = Lutetium-Gadolinium-Scandium-Gallium Granat Mischkristall [der auch in einer weiteren Schreibweise als eine Mischung aus LuSG = $Lu_3Sc_5O_{12}$ plus GSG = $Gd_3Sc_5O_{12}$ plus LuGG = $Lu_3Ga_5O_{12}$ plus GGG = $Gd_3Ga_5O_{12}$ oder in einer noch weiteren Schreibweise als eine Mischung aus LuYSG = $(Lu_{1-x}Y_x)_3Sc_5O_{12}$ plus LuYGG = $(Lu_{1-x}Y_x)_3Ga_5O_{12}$ oder in einer noch weiteren Schreibweise als eine Mischung aus LuSGG = $Lu_3(Sc_{1-y}Ga_y)_5O_{12}$ plus GSGG = $Gd_3(Sc_{1-y}Ga_y)_5O_{12}$ beschrieben werden kann], mit den weiter oben angegebenen Einzel- oder Mehrfachdotierungen und mit $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$.

[0036] Angaben betreffend Zusammensetzungen, die für die Erfindung Vorteile zeigen, mit entsprechenden Einzel- und Mehrfachdotierungen, sind in den folgenden Beispielen detailliert:

- [illegible]

$\text{Tb}^{3+}\text{-Fe}^{3+}$, $\text{Dy}^{3+}\text{-Fe}^{3+}$, $\text{Ce}^{3+}\text{-Ti}^{3+}$, $\text{Pr}^{3+}\text{-Ti}^{3+}$, $\text{Nd}^{3+}\text{-Ti}^{3+}$, $\text{Tb}^{3+}\text{-Ti}^{3+}$ oder $\text{Dy}^{3+}\text{-Ti}^{3+}$, bevorzugt mit $0,63 < x < 0,70$, $-0,5 < t < +0,5$, und einer V^{3+} , Fe^{3+} oder Ti^{3+} Dotierungskonzentration bezogen auf den Gitterplatz mit 12-facher Koordination im Bereich 0 - 5% (Konzentration = 0% inbegriffen), bevorzugt 0,5 - 2 % und einer Cr^{3+} Dotierungskonzentration bezogen auf den Gitterplatz mit 6-facher Koordination im Bereich 0,01 - 1,5%, bevorzugt 0,05 - 0,25%.

- $\text{LuGdSGG} = (\text{Lu}_{1-x}\text{Gd}_x)_3\text{Sc}_{2+t}\text{Ga}_{3-t}\text{O}_{12}$, mit $0,55 \leq x \leq 0,75$, $-1 < t < +1$, und einer Mehrfachdotierung $\text{Ce}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$, bevorzugt mit $0,63 \leq x \leq 0,70$, $-0,5 \leq t \leq +0,5$, und einer Ce^{3+} Dotierungskonzentration bezogen auf den Gitterplatz mit 12-facher Koordination im Bereich 0 - 4,6% (Konzentration = 0% inbegriffen), bevorzugt 0,6
- 1,8 % und einer Cr^{3+} Dotierungskonzentration bezogen auf den Gitterplatz mit 6-facher Koordination im Bereich 0,01 - 1,5%, bevorzugt 0,05 - 0,25%.
- $\text{LuGdSGG} = (\text{Lu}_{1-x}\text{Gd}_x)_3\text{Sc}_{2+t}\text{Ga}_{3-t}\text{O}_{12}$, mit $0,55 \leq x \leq 0,75$, $-1 < t < +1$, und einer Mehrfachdotierung $\text{Pr}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$, $\text{Nd}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$, $\text{Tb}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$, $\text{Dy}^{3+}\text{-Cr}^{3+}$, V^{3+} , $\text{Ce}^{3+}\text{-V}^{3+}$, $\text{Pr}^{3+}\text{-V}^{3+}$, $\text{Nd}^{3+}\text{-V}^{3+}$, $\text{Tb}^{3+}\text{-V}^{3+}$, $\text{Dy}^{3+}\text{-V}^{3+}$, $\text{Ce}^{3+}\text{-Fe}^{3+}$, $\text{Pr}^{3+}\text{-Fe}^{3+}$, $\text{Nd}^{3+}\text{-Fe}^{3+}$, $\text{Tb}^{3+}\text{-Fe}^{3+}$, $\text{Dy}^{3+}\text{-Fe}^{3+}$, $\text{Ce}^{3+}\text{-Ti}^{3+}$, $\text{Pr}^{3+}\text{-Ti}^{3+}$, $\text{Nd}^{3+}\text{-Ti}^{3+}$, $\text{Tb}^{3+}\text{-Ti}^{3+}$ oder $\text{Dy}^{3+}\text{-Ti}^{3+}$, bevorzugt mit $0,63 < x < 0,70$, $-0,5 < t < +0,5$, und einer V^{3+} , Fe^{3+} oder Ti^{3+} Dotierungskonzentration bezogen auf den Gitterplatz mit 12-facher Koordination im Bereich 0 - 5% (Konzentration = 0% inbegriffen), bevorzugt 0,5 - 2 % und einer Cr^{3+} Dotierungskonzentration bezogen auf den Gitterplatz mit 6-facher Koordination im Bereich 0,01 - 1,5%, bevorzugt 0,05 - 0,25%.

[0037] Für den Fachmann ist ersichtlich, dass die 12-fach, 6-fach und 4-fach koordinierten Gitterplätze durch erweiterte Kombinationen von seltenen Erden wie Y, Gd, Lu (auf dem 12-fach koordinierten Platz), Al, Ga, Sc (auf den 6-fach und 4-fach koordinierten Plätzen) und Dotierungen Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{3+} besetzt werden können und dadurch Kristalle, die folgenden allgemeinen Formeln wie z.B.

[0038] $[(\text{Y}_{1-a-b}\text{Gd}_a\text{Lu}_b)_{1-z}\text{Ce}_z]_3[(\text{Al}_{1-c}\text{Cr}_c)_{1-f-g}\text{Ga}_f\text{Sc}_g]_5\text{O}_{12}$, mit $0 \leq a, b \leq 1$, $a+b \leq 1$, $0 \leq z \leq 0,05$, $0,0001 \leq c \leq 0,0150$, $0 \leq f, g \leq 1$, $f+g \leq 1$,

entsprechen, gezüchtet werden können, um die Phosphoreszenzeigenschaften weiter zu optimieren.

[0039] Weiter ist dem Fachmann bekannt, dass die Züchtung von Granateinkristallen $\text{X}_3\text{Y}_2\text{Z}_3\text{O}_{12}$ eine sorgfältige Analyse der Zusammensetzungen erfordert, für die die Schmelze und der daraus resultierenden Kristall übereinstimmende Konzentrationen der Ionen X(im Kristall) = X(in Schmelze), Y(im Kristall) = Y(in Schmelze) und Z(im Kristall) = Z(in Schmelze) aufweisen. Diese erwünschte sog. kongruente Zusammensetzung kann zu geringfügigen Anpassungen der optimalen Zusammensetzungen der für die Kristallzüchtung benötigten Schmelzen führen und wird oft empirisch bestimmt.

[0040] Beispiele von Eigenschaften phosphoreszierender Granateinkristallen mit Kristalldurchmesser im Bereich 15 bis 75 mm und deren Anwendung für die Herstellung von Objekten gemäss dieser Erfindung, sind in den weiteren Figuren beschrieben.

[0041] **Figur 2** beinhaltet eine Absorptions- und eine Emissionskurve als Funktion der Wellenlänge, gemessen an Proben aus einem transparenten phosphoreszierenden Einkristall des Typs YGAGG mit Ce und Cr Dotierungen wie weiter oben beschrieben. In der Absorptionskurve zu bemerken sind die beiden ausgeprägten, durch Ce verursachten, Absorptionen (21) zentriert bei jeweils 340 und 430 nm und die verschiedenen relativ schmalen Absorptionsspitzen bei 270 und 300-320 nm, die durch Gd hervorgerufen werden. Die niedrige Cr Dotierung bewirkt eine relativ schwache breite Absorption bei 620 nm

[0042] Die Emission (22) zentriert bei 520 nm ist typisch für Ce dotierte phosphoreszierende Granate: im Fall von Einkristallen ist die Intensität nach dem Ausschalten der Anregung abhängig vom Materialvolumen und die Abklingzeit kann in optimierten Kristallen einige Stunden betragen, wie bereits erwähnt und weiter unten beschrieben.

[0043] Zu beachten ist die hohe Transparenz der Einkristallen in den Wellenlängenbereichen, wo das Material keine Absorptionszentren aufweist, d.h., in den Intervallen um 380, 500-550 und 640-760 nm. Diese Transparenz ist ein Merkmal von phosphoreszierenden Einkristallen und erlaubt einer Anregungsquelle wie z.B. eine breitbandige Weisslichtquelle eine Wirkung im gesamten Volumen des Kristalls.

[0044] Die für diese Messungen verwendeten Einkristallproben wurden aus folgendem Material (Kristall 1, s. folgender Abschnitt), das in einkristalliner Form mittels der Czochralski-Methode gezüchtet wurde, hergestellt.

[0045] Kristall 1 entspricht einem Kristall mit einer Zusammensetzung $[(\text{Gd}_{0,60}\text{Y}_{0,40})_{3,08}\text{Ce}_{0,007}](\text{Al}_{2,27}\text{Cr}_{0,002})\text{Ga}_{2,64}\text{O}_{12}$, (wobei die Zusammensetzung typischerweise im Zusammensetzungsbereich $[(\text{Gd}_{0,54}\text{bis } 0,66\text{Y}_{0,46}\text{bis } 0,34})_{3,02}\text{bis } 3,09}\text{Ce}_{0,005}\text{bis } 0,012}](\text{Al}_{2,10}\text{bis } 4,5}\text{Cr}_{0,0004}\text{bis } 0,0025})\text{Ga}_{2,90}\text{bis } 0,50}\text{O}_{12}$ liegen kann), der unter einer 99,5% N_2 + 0,5% O_2 Atmosphäre, aus einer in einem Iridium Tiegel enthaltenen Schmelze $[(\text{Gd}_{0,60}\text{bis } 0,70\text{Y}_{0,40}\text{bis } 0,30})_{2,986}\text{bis } 2,960}\text{Ce}_{0,014}\text{bis } 0,040}](\text{Al}_{1,999}\text{bis } 2,4}\text{Cr}_{0,0003}\text{bis } 0,0015})\text{Ga}_3\text{bis } 2,6}\text{O}_{12}$, gezogen wurde. Der Schmelzpunkt beträgt ca. 1860°C und die Züchtung dauert ungefähr 65 bis 170 Stunden bei einer Ziehgeschwindigkeit von 0,6 bis 1,5 mm/h und einer Gesamtlänge des Kristalls von 100 mm.

[0046] Ähnliche Messungen wurden auch an Proben aus Kristallen 2 und 3 durchgeführt. Kristall 2 entspricht einer Zusammensetzung $[(\text{Gd}_{0,57}\text{Y}_{0,33})_{2,982}\text{Ce}_{0,008}](\text{Al}_{0,999}\text{Cr}_{0,001})_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$, im Vergleich zu Kristall 1 mit einem höheren Ce Gehalt.

[0047] Kristall 3 entspricht einer Zusammensetzung $[(\text{Gd}_{0,33}\text{Y}_{0,67})_{2,993}\text{Ce}_{0,007}](\text{Al}_{1,999}\text{Cr}_{0,0005})\text{Ga}_3\text{O}_{12}$, im Vergleich mit Kristall 1 mit einem niedrigeren Gd, einem höheren Ce und einem geringeren Chrom Gehalt. Kristalle 2 und 3 wurden mit

ähnlichen Kristallzüchtungsparameter wie bei Kristall 1 gezüchtet, mit Durchmesser 35 mm und einer nutzbaren Länge von über 100 mm und mit Durchmesser 62 mm und einer nutzbaren Länge von 65 mm.

[0048] Solche Beispiele zeigen, in welcher relativ breiten Konzentrationsspanne die Dotierungskonzentrationen variiert werden können, um die gewünschten Phosphorenzeffekte zu erhalten.

[0049] Weitere Messungen wurden auch an Proben aus Kristall 4 durchgeführt.

[0050] Kristall 4 entspricht einer Zusammensetzung $[(\text{Lu}_{0,90}\text{Y}_{0,10})_{3,08}\text{Ce}_{0,007}](\text{Al}_{2,30}\text{Cr}_{0,0005})\text{Ga}_{2,70}\text{O}_{12}$, (wobei die Zusammensetzung typischerweise im Bereich $[(\text{Lu}_{0,65}\text{bis } 1,00\text{Y}_{0,35})_{3,02}\text{bis } 3,09}\text{Ce}_{0,005}\text{bis } 0,012}](\text{Al}_{2,10}\text{bis } 4,5}\text{Cr}_{0,0004}\text{bis } 0,0025})\text{Ga}_{2,90}\text{bis } 0,50}\text{O}_{12}$ liegen kann), im Vergleich zu Kristall 1 mit Lutetium anstatt Gadolinium auf dem dodekaedrisch koordinierten Gitterplatz und daher mit einer anderen, in den blauen Spektralbereich verschobene Emissionswellenlänge der Phosphoreszenz. Solche Kristalle wurden ebenfalls mit der Czochralski Methode gezüchtet, mit einem im Fall der angegebenen Zusammensetzung höheren Schmelzpunkt von ca. 1910 °C.

[0051] Die optische Spektroskopie dieser Materialien zeigt deutlich, dass Ce^{3+} und Cr^{3+} Ionen in die Kristalle eingebaut werden. Dabei wird durch Anregung mit unterschiedlichen Weisslicht- und/oder UV Quellen eine starke Phosphoreszenz erzeugt, die nach Abbruch der Anregung nachleuchtet, mit typischen Abklingzeiten im Bereich 0,4 bis mehr als 10 Std. Je nach Temperaturbehandlung können die Abklingzeiten bevorzugt im Bereich > 1 Std eingestellt werden.

[0052] **Figur 3** zeigt den Einfluss des Kristallvolumens auf die Anfangsintensität der phosphoreszierenden Emission: drei Zylinder wurden aus, d.h. demselben Kristallmaterial wie für Figur 2 verwendet, hergestellt. Der Durchmesser der Zylinder betrug 5 mm und die Längen waren $L_1 = 0,9$, $L_2 = 2,4$ und $L_3 = 5,0$ mm. Die Endflächen der Zylinder waren plan, parallel und beidseitig poliert. Die Anregung erfolgte in diesem Fall mit einer breitbandigen UV Lampe, die eine dem Zylinderdurchmesser angepassten Apertur ausleuchtete. Ungefähr 30 Sekunden nach dem Ausschalten der Anregungsquelle wurden die Anfangsintensitäten mit einem Detektor gemessen und konnten über eine relative Skala als Messpunkte (31), (32) und (33) miteinander verglichen werden. Messpunkt (34) zeigt einen mit dem gleichen Messaufbau erhaltenen Messwert, der mit einem kommerziell erhältlichen nachleuchtenden Stoff, der auf Eu^{2+} , Dy^{3+} : SrAl_2O_4 Pigmenten basiert ist und der in Form einer auf einem Substrat aufgetragenen Schicht hinter derselben Apertur positioniert wurde.

[0053] Aus dieser Messreihe ist ersichtlich, dass:

- die Intensität der Phosphoreszenz zunimmt, wenn das Volumen des transparenten Kristalls ebenfalls zunimmt;
- die Intensität eines 0,9 mm dicken Kristalls ist bereits stärker als diejenige einer Schicht von nachleuchtenden Pigmenten.

[0054] Eine genaue Analyse dieser Effekte ist in der wissenschaftlichen Literatur noch nicht verfügbar. Der experimentell zum ersten Mal in dieser Erfindung aufgeführte Effekt untermauert die Vorteile von phosphoreszierenden Einkristallen. Anwendungsbeispiele und Herstellungsbeispiele von Objekten, die auf solche Kristalle basieren, werden weiter unten vorgestellt.

[0055] **Figur 4** zeigt den Einfluss einer oxidierenden/ reduzierenden Nachbehandlung eines phosphoreszierenden Kristalls auf die Dauer der phosphoreszierenden Emission. Eine Probe aus einem mit Ce und Cr dotierten YGAGG Einkristall wurde zuerst im Zustand ohne Nachbehandlung gemessen, mit einem Resultat, das zur Kurve (41) führt. Der Zustand ohne Nachbehandlung entspricht einer leichten Reduktion, da die Züchtung bei ca. 1850°C in einer 99,5% N_2 + 0,5% O_2 Atmosphäre durchgeführt wurde.

[0056] In einem weiteren Schritt wurde dieselbe Probe stärker reduziert (in einem Vakuum von ca. 10^{-4} mbar bei 1550°C). Eine zweite Messung wurde durchgeführt, mit der Kurve (42) als Resultat.

[0057] Es ist ersichtlich, dass die Anfangsintensität der Phosphoreszenz kurz nach dem Abschalten der Anregungsquelle durch die stärkere Reduktion gesteigert wurde und dass gleichzeitig eine erheblich längere Abklingzeit erfolgte: die Probe bleibt dadurch in der Dunkelheit für den Betrachter länger sichtbar.

[0058] In der Praxis können Anfangsintensität und Abklingzeit je nach Wunsch eingestellt werden. Im Fall der Abklingzeit sind Werte zwischen einigen Minuten und mehr als zehn Stunden möglich.

[0059] **Figur 5** zeigt ein Objekt in Form eines phosphoreszierenden, ganz oder teilweise transparenten Uhrengehäuses, bestehend aus einem Uhrenglas (51), einer Lünette (52) und einem Gehäuse (53). Zwecks Vereinfachung der Zeichnung sind einige Merkmale wie z.B. Befestigungsvorrichtungen der einzelnen Teilen untereinander und Dichtungen nicht abgebildet. Die verschiedenen Bauteile (51) bis (53) können aus einem phosphoreszierenden Rohkristall gemäss der Figur 1 hergestellt werden. Diese Bauteile können ganz oder teilweise poliert werden: polierte Oberflächen in Verbindung mit der optischen Transparenz des Kristallmaterials führen zu Lichtdurchlässigkeitseffekte im gesamten Kristallvolumen. Wenn das Gehäuse (53) ganz aus kristallinem Material durch sägen, ausbohren, fräsen, schleifen und/ oder polieren hergestellt wird, erscheint dieser Bauteil einerseits bei Tageslicht transparent, andererseits zeigt er nach Anregung durch Tageslicht oder einer anderen Weisslichtquelle einen starken und langlebigen Phosphoreszenzeffekt, der im ganzen Kristallvolumen erzeugt wird. Ähnliche Effekte treten bei ganz oder teilweise aus Kristallmaterial gefertigten Uhrengläser (51), Lünetten

(52) oder anderen aus solchen Materialien gefertigten Objekten auf. Bei allen Objekten können die Oberflächen einfach poliert oder mit Gravuren, Markierungen, Beschriftungen und/ oder Verzierungen versehen werden. Die phosphoreszierenden Objekte können zusätzlich mit Bohrungen, Sacklöcher, Nuten, und anderen topografischen Änderungen der Oberflächen versehen werden. Nasenförmige Fortsätze, die in einigen Uhrengehäusetypen als sogenannte „Hörner“ (aus dem französischen „cornes“) mit gegenüberliegenden Federstiftlöcher zur Aufnahme der Armbandbefestigungsvorrichtung am Gehäuse stehen, können ebenfalls aus dem Kristallvolumen geformt, durch fräsen, schleifen und polieren hergestellt, und mit den benötigten Löcher und Öffnungen versehen werden.

[0060] In einer weiteren Ausführungsform ähnlicher Objekte wie z.B. Uhrengehäuse besteht das Objekt aus lichtundurchlässigem Material (z.B. eine metallische Legierung oder eine Keramik) und wird mit Aussparungen (z.B. in den Seitenwänden und/oder im Boden) versehen, wobei letztere mit transparenten Fenster aus phosphoreszierendem einkristallinen Material bestückt werden. Ähnlich wie in den weiter oben beschriebenen Verfahrensschritten werden diese Fenster passgenau verarbeitet, poliert und in die entsprechenden Öffnungen eingesetzt. Dadurch kann ebenfalls ein hoher Grad der Transparenz in einem Gehäuse erzielt werden, bei gleichzeitig anregbarer und in der Dunkelheit für den Betrachter sichtbarer, aus dem ganzen Gehäusevolumen herausemittierten Phosphoreszenz.

[0061] In einer noch weiteren Ausführungsform besteht das Objekt aus einer Kombination von lichtundurchlässigem Material (z.B. eine metallische Legierung oder eine Keramik) in Ringform, das einseitig oder beidseitig auf die Endflächen eines zylinderförmigen transparenten Fenster aus phosphoreszierendem einkristallinen Material befestigt wird. Dabei ist zu beachten, dass die Querschnitte des Zylinders und des ringförmigen Materials nicht zwangsläufig zirkular sein müssen. In allen Fällen kann selbstverständlich auch der Boden des zylinderförmigen Teils mit einem transparenten phosphoreszierenden Fenster versehen werden.

[0062] Eine solche nicht zirkulare Form wird in **Figur 6** gezeigt, wo ein weiteres Objekt in Form eines phosphoreszierenden transparenten Uhrengehäuses mit einer tonnenförmigen (im französischen als „Tonneau“ bekannt) Form skizziert ist. Das Gehäuse ist ebenfalls aus einem Rohkristall gemäss der Figur 1 hergestellt. Sichtbar sind das Uhrenglas (61), ein Ring in Tonnenform (62), ein Gehäuse (63) und ein Bodenglas (64), die alle ganz oder teilweise aus phosphoreszierendem transparentem einkristallinen Material hergestellt werden können. Die Erläuterungen für Figur 5 können für Figur 6 zum grössten Teil übernommen werden. Die verschiedenen Bauteile (61) bis (64) können aus einem phosphoreszierenden Rohkristall gemäss der Figur 1 hergestellt werden. Diese Bauteile können ganz oder teilweise poliert werden: polierte Oberflächen in Verbindung mit der optischen Transparenz des Kristallmaterials führen zu Lichtdurchlässigkeitseffekte im gesamten Kristallvolumen. Wenn das Gehäuse (63) ganz aus kristallinem Material durch sägen, ausbohren, fräsen, schleifen und/ oder polieren hergestellt wird, erscheint dieser Bauteil einerseits bei Tageslicht transparent, andererseits zeigt er nach Anregung durch Tageslicht oder einer anderen Weisslichtquelle einen starken und langlebigen Phosphoreszenzeffekt, der im ganzen Kristallvolumen erzeugt wird. Die gleichen Effekte treten bei ganz oder teilweise aus Kristallmaterial gefertigten Uhrenglas (61), Ring in einer Form des Gehäuses (62), Bodenglas (64) oder anderen aus solchem Materialien gefertigten Objekten auf. Bei allen Objekten können die Oberflächen einfach poliert oder mit Gravuren, Markierungen, Beschriftungen und/ oder Verzierungen versehen werden. Die phosphoreszierenden Objekte können zusätzlich mit Bohrungen, Sacklöcher, Nuten, und anderen topografischen Änderungen der Oberflächen versehen werden. „Hörner“ oder ander Vorrichtungen zur Aufnahme der Armbandbefestigungsvorrichtung am Gehäuse wurden nicht abgebildet, können jedoch ebenfalls aus dem Kristallvolumen geformt, durch fräsen, schleifen und polieren hergestellt, und mit den benötigten Löcher und Öffnungen versehen werden.

[0063] In einer weiteren Ausführungsform ähnlicher Objekte wie z.B. Uhrengehäuse besteht das Objekt aus lichtundurchlässigem Material (z.B. eine metallische Legierung oder eine Keramik) und wird mit Aussparungen (z.B. in den Seitenwänden und/oder im Boden) versehen, wobei letztere mit transparenten Fenster aus phosphoreszierendem einkristallinem Material bestückt werden. Ähnlich wie in den weiter oben beschriebenen Verfahrensschritten werden diese Fenster passgenau verarbeitet, poliert und in die entsprechenden Öffnungen eingesetzt. Dadurch kann ebenfalls ein hoher Grad der Transparenz in einem Gehäuse erzielt werden, bei gleichzeitig anregbarer und in der Dunkelheit für den Betrachter sichtbarer, aus dem ganzen Gehäuse herausemittierten Phosphoreszenz.

[0064] In einer noch weiteren Ausführungsform besteht das Objekt aus einer Kombination von lichtundurchlässigem Material (z.B. eine metallische Legierung oder eine Keramik) in Form eines tonnenförmigen Rings, das einseitig oder beidseitig auf die Endflächen eines Hohlkörpers mit tonnenförmigem Querschnitt aus transparentem phosphoreszierenden einkristallinen Material befestigt wird. In allen Fällen kann selbstverständlich auch der Boden des zylinderförmigen Teils mit einem transparenten phosphoreszierenden Fenster versehen werden.

[0065] In einer weiteren Ausführungsform besteht das Gehäuse aus Bauteilen (61), (63 und (64), die ganz oder teilweise aus transparentem nicht nachleuchtenden Material, wie z.B. Saphir (Al_2O_3) und Yttrium-Aluminium-Granat ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) hergestellt wurden und dadurch ein ganz oder teilweise transparentes Gehäuse bilden, und der ringförmige Bauteil (62) besteht aus transparentem phosphoreszierenden einkristallinen Material. Dem Fachmann ist ersichtlich, dass dieser Bauteil aus einem oder vielfachen, möglicherweise untereinander verbundenen oder unabhängigen Segmenten bestehen kann. Dieser Bauteil kann an einem gewünschten Ort des Uhrengehäuses montiert und befestigt werden. Bei Tageslicht ist der Ring (62) lichtdurchlässig und beeinflusst das Erscheinungsbild des Gehäuses kaum oder überhaupt nicht. Nach Anregung durch das Tageslicht oder eine andere Weisslichtquelle wird der Ring in der Dunkelheit das Gehäuse von Innen beleuchten und wegen der Transparenz des Gehäuses die anderen im Gehäuse untergebrachten Bauteilen (wie z.B. das

Uhrwerk) für den Betrachter sichtbar machen. Bei Bedarf können mehrere solche nachleuchtende Bauteile in einem Gehäuse an günstigen Plätzen eingebaut werden.

[0066] Wie in **Figur 7** abgebildet, können phosphoreszierende Einkristalle für die Herstellung ganz oder mindestens teilweise transparenter Gehäuse von tragbaren (auf Englisch: „wearable“) elektronischen Geräten wie z.B. elektronische Armbanduhrn („Smartwatches“), Geräten mit computerähnlichen Funktionalitäten und -konnektivitäten, Geräten mit Sensoren und/oder Aktuatoren (wie z.B. Vibrationsmotoren) oder Zellentelefone („cellular phones“) ebenfalls verwendet werden. Ähnlich wie in **Figur 1** können das Abdeckglas (71), das Gehäuse (72) und/oder die Rückseite (74) aus phosphoreszierendem transparentem einkristallinen Material gefertigt werden. Zusatzteile wie Bedienungsknöpfe (73a) und Schaltertasten (73b) können ebenfalls ganz oder teilweise aus ähnlichem Kristallmaterial hergestellt werden. Zwecks Vereinfachung der Zeichnung sind einige Merkmale wie z.B. Befestigungsvorrichtungen der einzelnen Teilen untereinander und Dichtungen nicht abgebildet. Die Bauteile (71) bis (74) können ganz oder teilweise poliert werden: polierte Oberflächen in Verbindung mit der optischen Transparenz des Kristallmaterials führen zu Lichtdurchlässigkeitseffekte im gesamten Kristallvolumen. Wenn das Gehäuse (72) ganz aus kristallinem Material durch sägen, ausbohren, fräsen, schleifen und/ oder polieren hergestellt wird, erscheint dieser Bauteil einerseits bei Tageslicht transparent, andererseits zeigt er nach Anregung durch Tageslicht oder einer anderen Weisslichtquelle einen starken und langlebigen Phosphoreszenzeffekt, der im ganzen Kristallvolumen erzeugt wird. Die gleichen Effekte treten bei ganz oder teilweise aus Kristallmaterial gefertigten Uhrengläser (71), Knöpfe (73a) und Tasten (73b) oder anderen aus solchen phosphoreszierenden Materialien gefertigten Objekten auf. Bei allen Objekten können die Oberflächen einfach poliert oder mit Gravuren, Markierungen, Beschriftungen und/ oder Verzierungen versehen werden. Die phosphoreszierenden Objekte können zusätzlich mit Bohrungen, Sacklöcher, Nuten, und anderen topografischen Änderungen der Oberflächen versehen werden. Vorrichtungen zur Aufnahme der Armbandbefestigungsvorrichtung am Gehäuse, können ebenfalls aus dem Kristallvolumen geformt, durch fräsen, schleifen und polieren hergestellt, und mit den benötigten Löcher und Öffnungen versehen werden.

[0067] **Figur 8** zeigt weitere Objekte in Form phosphoreszierender, ganz oder teilweise transparenten Bauteilen wie Brücke (81) oder Skelettelement (82), die ebenfalls aus einem Rohkristall gemäss der **Figur 1** gefertigt werden und die ähnliche Eigenschaften aufweisen, wie die in den Figuren 5 bis 7 beschriebenen nachleuchtenden oder phosphoreszierenden Bauteilen. Bauteile wie (81) und (82) können an den gewünschten Orten im Uhrehäus montiert und befestigt werden. Bei Tageslicht sind (81) und (82) lichtdurchlässig und beeinflussen das Erscheinungsbild des Gehäuses unwesentlich oder überhaupt nicht. Nach Anregung durch das Tageslicht oder eine andere Weisslichtquelle werden (81) und (82) in der Dunkelheit das Gehäuse von Innen beleuchten und wegen der Transparenz des Gehäuses die anderen im Gehäuse untergebrachten Bauteilen für den Betrachter sichtbar machen. Bei Bedarf können mehrere solche Bauteile in einem Gehäuse an günstigen Plätzen eingebaut werden. Für den Fachmann ist ersichtlich, dass solche aus einkristallinen Materialien gefertigte Objekte in den unterschiedlichsten Variationen denkbar sind: nicht abgebildet aber nach dem gleichen Prinzip wie Brücken und Skelettelemente können zum Beispiel mechanische Bauteile (Halterungen, Lagersteine, Ankersteine), Bauteile als Ornamente und/oder mit dekorativen Effekten (Fenster, Zifferblätter, Verzierungen für Bedienungsknöpfe), Bauteile als interne Beleuchtungselemente in einem Gehäuse, Bauteile als Fenster in Gehäusen, Bauteile mit für Durchgänge und Befestigungsvorrichtungen vorgesehene Vorrichtungen und Bauteile mit eingravierten Strukturen in deren Oberflächen. Solche Gravuren führen zu erhöhter Sichtbarkeit des gestreuten durch Phosphoreszenz emittierten Lichts und ermöglichen neuartige Markierungen, Beschriftungen und/oder dekorative Effekte an internen/externen Oberflächen oder im Volumen der erfinderischen Objekten. Durch die Verfügbarkeit der hier beschriebenen Kristallmaterialien, können solche Objekte mit Ausmassen (Kantenlängen, Durchmesser) zwischen 0,15 und 100 mm, bevorzugt zwischen 0,5 und 70 mm und besonders bevorzugt zwischen 5 und 65 mm gefertigt werden. Für den Fachmann ist dabei klar ersichtlich, dass diese Objekte auf eine nicht phosphoreszierende Unterlage aus Kristall, Keramik, Glaskeramik, Glas, Metall und/oder Kunststoff aufgeklebt und/oder aufgelötet und/oder mechanisch befestigt wird. Weiter können die Objekte mit Öffnungen für benötigte Durchgänge, Fenster und Befestigungsvorrichtungen versehen werden. Durch diese Massnahmen kann eine Funktionalität des Objektes erreicht und mit anderen Funktionalitäten kombiniert werden.

[0068] Für die Bearbeitung der Bauteilen, die aus phosphoreszierenden Einkristallen gefertigt werden, sind die physikalischen und mechanischen Eigenschaften des Kristallmaterials von grosser Bedeutung. **Figur 9** zeigt eine Tabelle, die die Härten verschiedener Kristallen aus der Familie der phosphoreszierenden Einkristallen mit den Härten von anderen bekannten Kristallen vergleicht. Die Werte der in der Tabelle aufgeführten und in der Referenz (Keyan Li et al., Reviews in Advanced Sciences and Engineering, Vol. 1, pp. 265 - 279, 2012) gemessenen Härten von Granaten wie YAG, GGG, LuAG und GGG liegen zwischen 11,4 und 13,2 GPa.

[0069] Die Mohs'sche Härte dieser Granatkristallen liegt bei 7,5 bis 8,5. Erfahrungswerte zeigen, dass Granate eine höhere Härte als Quarz aufweisen. Diese Tatsache ist nur teilweise durch die Daten in der Tabelle untermauert, wurde jedoch in der Praxis bestätigt. Phosphoreszierende Einkristalle erwiesen sich dabei als geeignet für die Herstellung der Bauteile, die in den Figuren 2 bis 8 beschrieben sind und für deren Widerstandsfähigkeit gegenüber Beschädigungen durch Umweltfaktoren.

[0070] Die hier aufgeführten, auf der Granatstruktur basierten Materialien sind besonders geeignet für die vorgeschlagenen Erfindungen: für den Fachmann ist ersichtlich, dass die Dotierungen, co-Dotierungen und genauen Zusammensetzungen, die hier aufgeführt werden, im Sinn der Erfindung kombiniert und ausgeweitet werden können.

Desweiteren 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.

[0071] Für die in der Erfindung beschriebenen Objekte können alle aufgeführten Einkristalle oder Einkristalle mit ähnlichen Eigenschaften, die nachleuchtend lumineszieren oder phosphoreszieren, verwendet werden.

Patentansprüche

1. Lichtdurchlässiges Objekt bestehend aus einem phosphoreszierenden Material, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Material aus wenigstens einem Einkristall der Gruppe der Granate $X_3Y_2Z_3O_{12}$ mit eingebauten Dotierungen auf den Gitterplätzen X, Y und/oder Z besteht, wobei X aus mindestens einem der Ionen Y^{3+} , Nd^{3+} , Pr^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} , Lu^{3+} , Y aus mindestens einem der Ionen Al^{3+} , Ga^{3+} , Sc^{3+} , Z aus mindestens einem der Ionen Al^{3+} , Ga^{3+} , Sc^{3+} bestehen und wobei Y und Z sich unterscheiden können aber nicht zwangsläufig unterschiedlich sein müssen, und wobei die im Einkristall eingebauten Dotierungen aus mindestens einem der Ionen aus der Gruppe Ce^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} für den Einbau auf den Gitterplätzen X und mindestens einem der Ionen aus der Gruppe Cr^{3+} , V^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{3+} für den Einbau auf den Gitterplätzen Y und/oder Z bestehen und das einkristalline Material mindestens ein Ausmass wie Durchmesser oder Kantenlänge zwischen 0,15 und 100 mm, bevorzugt zwischen 0,5 und 70 mm, besonders bevorzugt zwischen 5 und 65 mm aufweist.
2. Lichtdurchlässiges Objekt gemäss Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Einkristall aus einem Mitglied der Granatkristalle mit seltenen Erden auf dem dodekaedrischen Gitterplatz gemäss $[(RE_{1-a-b}SE_aTE_b)_{1-z}DR_z]_3[(Al_{1-c}DM_c)_{1-f-g}Ga_fSc_g]_5O_{12}$ besteht, mit $0 \leq a, b \leq 1$, $a+b \leq 1$, $0,001 \leq z \leq 0,05$, $0,0001 \leq c \leq 0,0150$, $0 \leq f, g \leq 1$, $f+g \leq 1$, wobei RE, SE und TE aus mindestens einem der Ionen Nd^{3+} , Pr^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} bestehen und wobei DR und DM die Mehrfachdotierungen bezeichnen.
3. Lichtdurchlässiges Objekt gemäss einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Einkristall aus einem Mitglied der Kristallfamilie $[(Y_{1-a-b}Gd_aLu_b)_{1-z}DR_z]_3[(Al_{1-c}DM_c)_{1-f-g}Ga_fSc_g]_5O_{12}$, mit $0 \leq a, b \leq 1$, $a+b \leq 1$, $0,001 \leq z \leq 0,05$, $0,0001 \leq c \leq 0,0150$, $0 \leq f, g \leq 1$, $f+g \leq 1$, besteht, wobei DR und DM die Mehrfachdotierungen bezeichnen.
4. Lichtdurchlässiges Objekt gemäss einem der Ansprüche 1, 2 oder 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Einkristall aus einem Mitglied der Kristallfamilie $[(Y_{1-a-b}Gd_aLu_b)_{1-z}(Ce_{1-u}DR_u)_z]_3[(Al_{1-c}(Cr_{1-v}DM_v)_c)_{1-f-g}Ga_fSc_g]_5O_{12}$, mit $0 \leq a, b \leq 1$, $a+b \leq 1$, $0,001 \leq z \leq 0,05$, $0,0001 \leq c \leq 0,0150$, $0 \leq f, g \leq 1$, $f+g \leq 1$, $0 \leq u, v \leq 1$, besteht, wobei DR und DM die Mehrfachdotierungen bezeichnen.
5. Lichtdurchlässiges Objekt gemäss einem der Ansprüche 1, 2, 3 oder 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Einkristall aus einem Mitglied der Kristallgruppen $[(Y_{1-a}Gd_a)_{1-z}Ce_z]_3[(Al_{1-c}Cr_c)_{1-f}Ga_f]_5O_{12}$, $[(Gd_{1-a}Lu_a)_{1-z}Ce_z]_3[(Al_{1-c}Cr_c)_{1-f}Ga_f]_5O_{12}$, $[(Lu_{1-a}Y_a)_{1-z}Ce_z]_3[(Al_{1-c}Cr_c)_{1-f}Ga_f]_5O_{12}$, mit $0 \leq a, b \leq 1$, $0,001 \leq z \leq 0,05$, $0,0001 \leq c \leq 0,0150$, $0 \leq f \leq 1$, besteht, wobei jeweils ein Bruchteil der Ce Dotierung (z) zwischen 0 und eins, beide Endwerte einschliesslich, durch mindestens einem Ion aus der Gruppe Pr^{3+} , Nd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} und ein Bruchteil der Cr Dotierung (c) zwischen 0 und 1, beide Endwerte einschliesslich, durch mindestens einem Ion aus der Gruppe V^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{3+} ersetzt ist.
6. Lichtdurchlässiges Objekt gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** wenigstens eine Oberfläche des einkristallinen Materials eine lichtstreuende gravierte Struktur, Bohrung, Aussparung, Beschriftung und/oder Markierung aufweist.
7. Lichtdurchlässiges Objekt gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** wenigstens eine Oberfläche des einkristallinen Materials eine Politur in mindestens einem Teilbereich aufweist.
8. Verwendung eines lichtdurchlässigen Objekts gemäss einem der Ansprüche 1-7 als Bestandteil eines Ornaments.
9. Verwendung eines lichtdurchlässigen Objekts gemäss einem der Ansprüche 1-7 als Beleuchtungselement in Form eines Skelettelements oder einer Brücke oder eines Lagersteins oder einer Halterung oder einer Anzeigevorrichtung oder eines Zifferblatts oder einer Lünette, in einem Messgerät wie zum Beispiel einer Uhr.
10. Verwendung eines lichtdurchlässigen Objekts gemäss einem der Ansprüche 1-7 als Bestandteil einer durch das lichtdurchlässige Objekt beleuchtbaren Anzeigevorrichtung, wie eines Zifferblatts oder einer Lünette, in einem tragbaren elektronischen Gerät mit Computerfunktionalitäten oder einer elektronischen Armbanduhr oder einem Mobiltelefon.

11. Verwendung eines lichtdurchlässigen Objekts gemäss einem der Ansprüche 1-7 als Deckglas auf mindestens einer Seite eines tragbaren elektronischen Geräts mit Computerfunktionalitäten oder einer elektronischen Armbanduhr oder eines Mobiltelefons.
12. Verwendung eines lichtdurchlässigen Objekts gemäss einem der Ansprüche 1-7 als Teil eines Gehäuses.
13. Verwendung eines lichtdurchlässigen Objekts gemäss einem der Ansprüche 1-7 als Teil eines mehrteiligen Gehäuses mit Öffnungen für benötigte Durchgänge, Fenster und Befestigungsvorrichtungen, für ein Messgerät wie eine Uhr oder ein Mobiltelefon oder ein tragbares elektronisches Gerät mit Computerfunktionen.
14. Verwendung eines lichtdurchlässigen Objekts gemäss einem der Ansprüche 1-7 als innere Beleuchtungsquelle in einem ganz oder teilweise transparenten nicht phosphoreszierenden Gehäuse eines Messgerätes oder einer Uhr oder eines Mobiltelefons oder eines tragbaren elektronischen Gerätes mit Computerfunktionen.

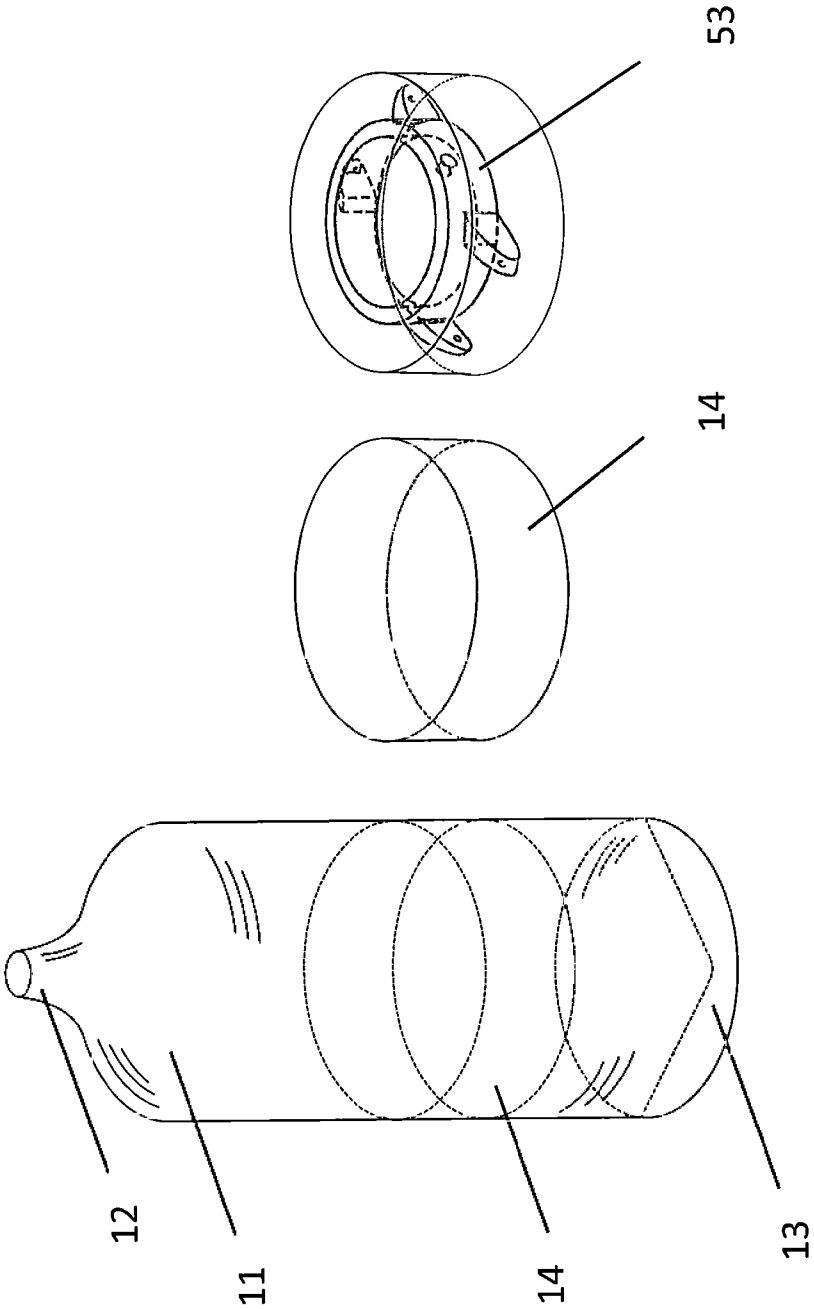


Fig. 1

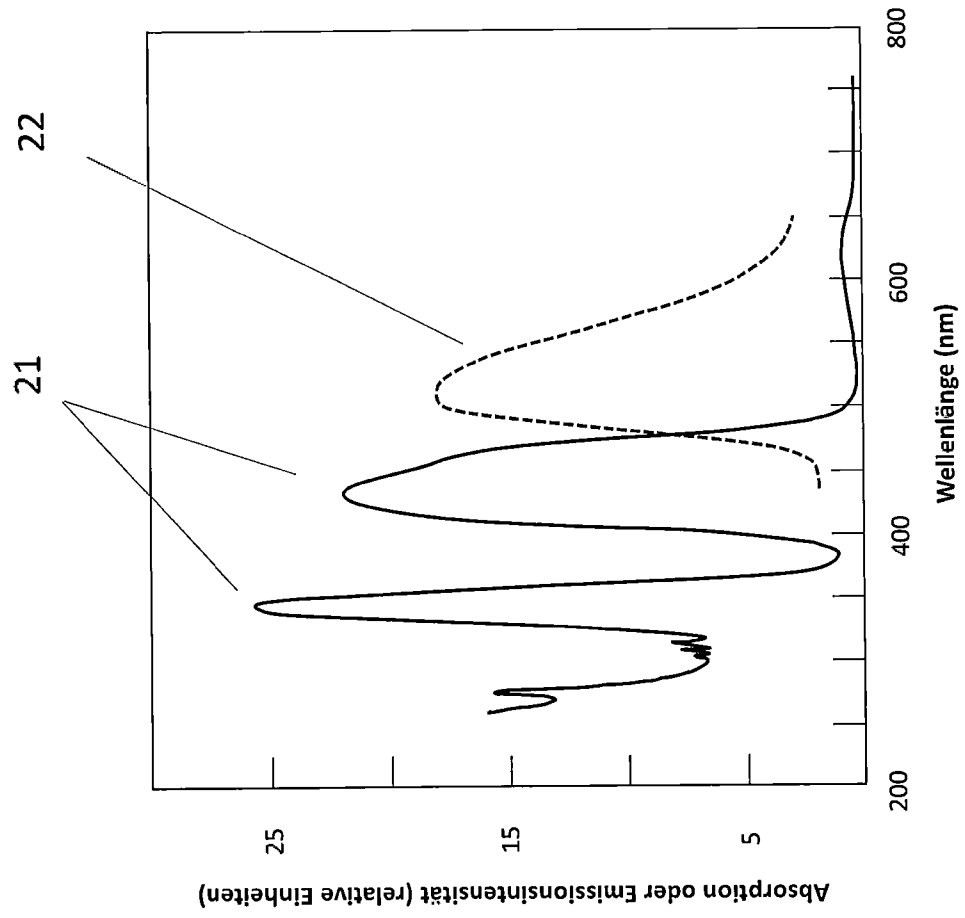


Fig. 2

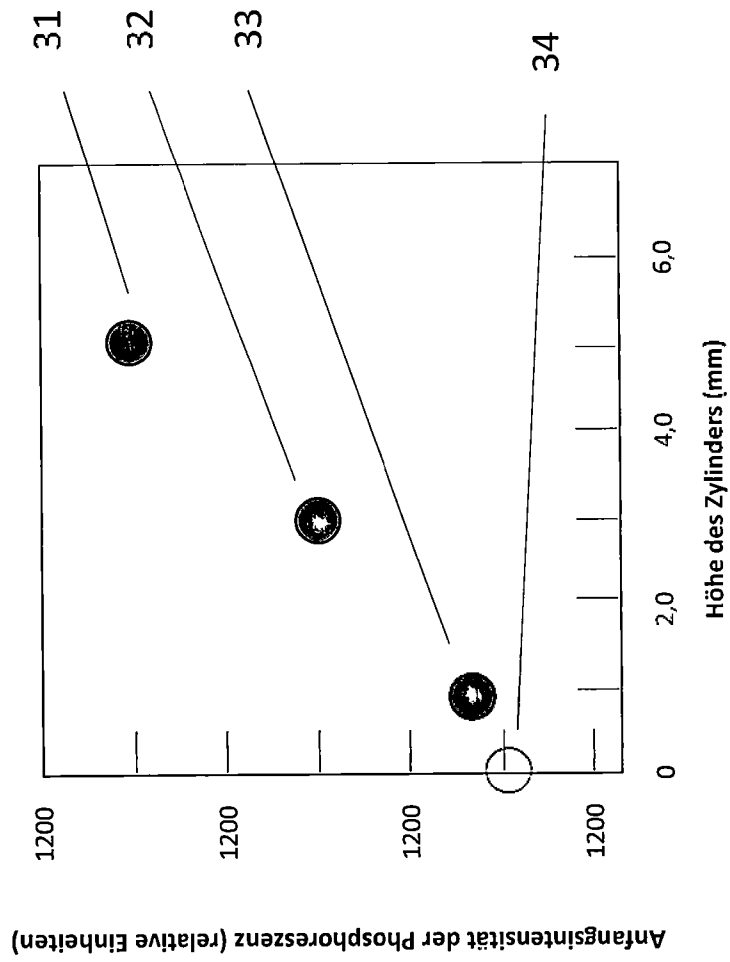


Fig. 3

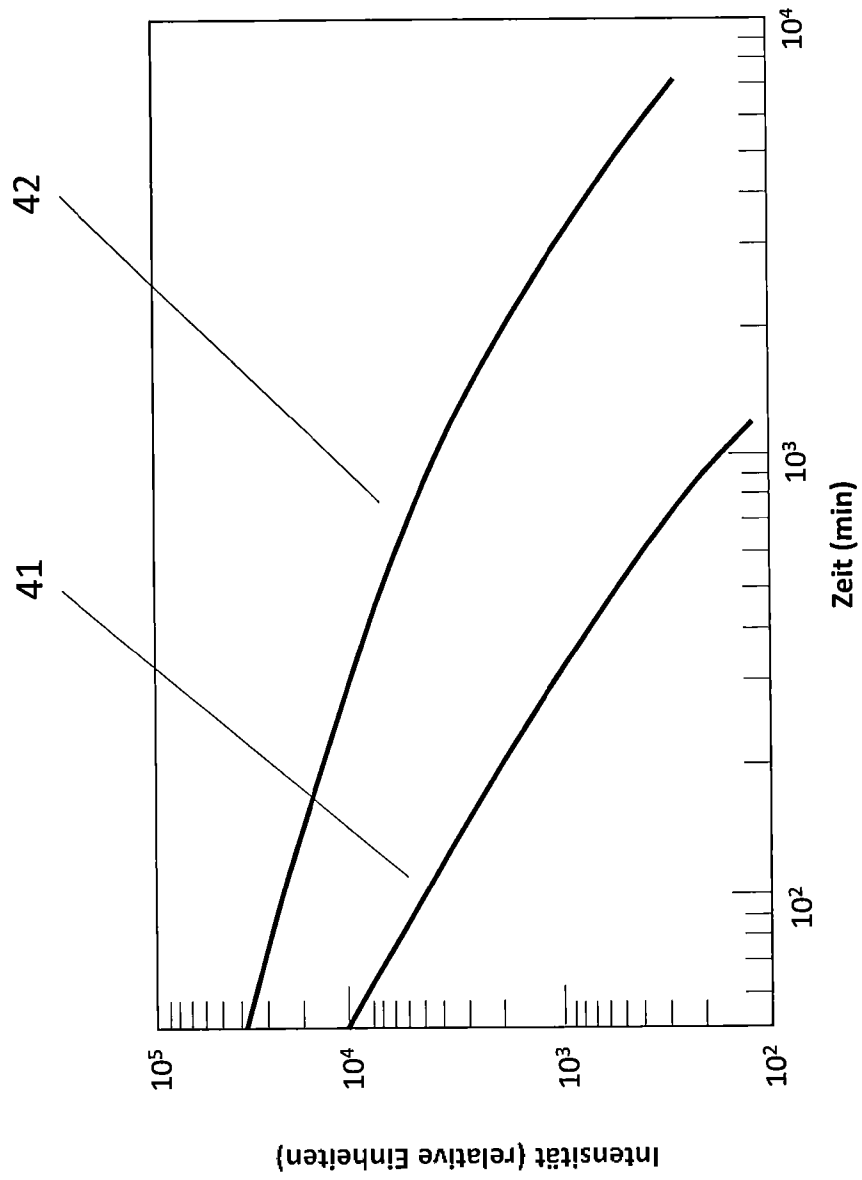


Fig. 4

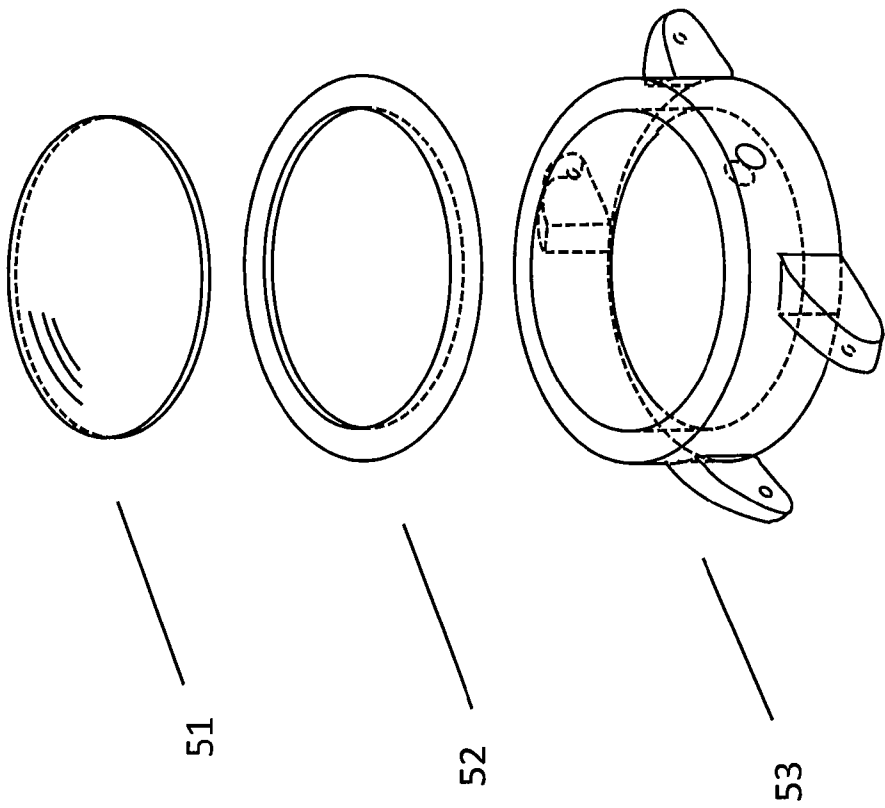


Fig. 5

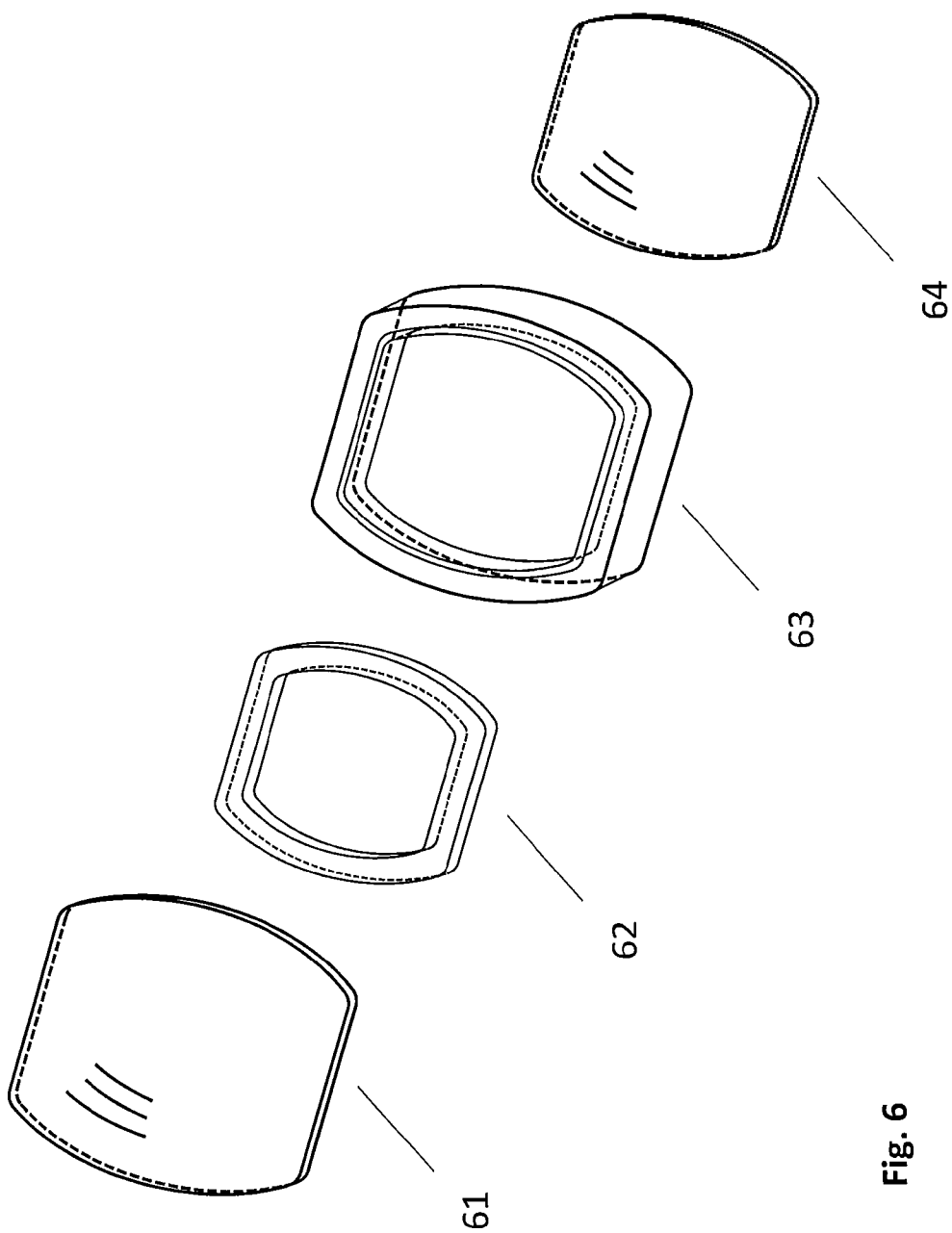


Fig. 6

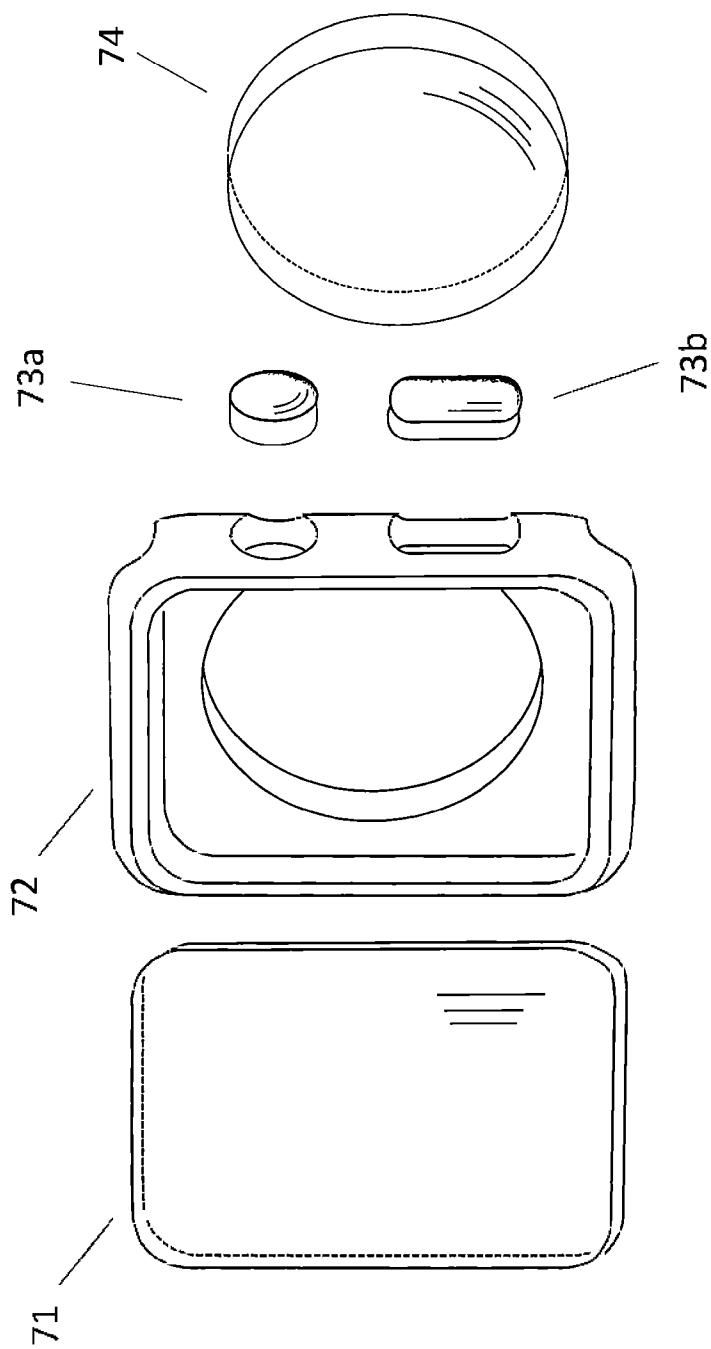


Fig. 7

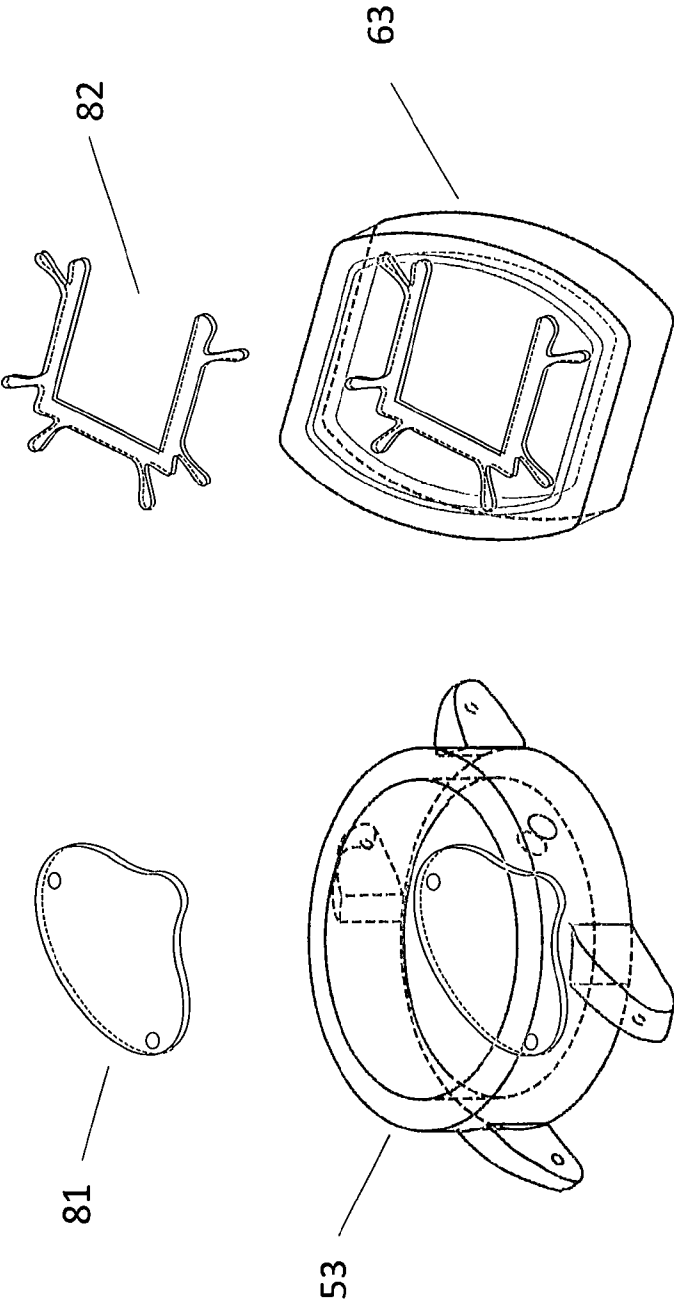


Fig. 8

Kristalltyp	Härte (Knoop, kg/mm ²)	Härte (GPa)	Härte (GPa)
	Nach Ref. 1	Berechnet, nach Ref. 2	Gemessen, nach Ref. 2
SiC (Siliziumkarbid)	2600		
Al ₂ O ₃ (Saphir)	2200 (parallel zu c) 1900 (senkrecht zu c)		
YAG = Y ₃ Al ₅ O ₁₂	1215	7,9	13,2
GAG = Gd ₃ Al ₃ O ₁₂		7,9	11,6
LuAG = Lu ₃ Al ₅ O ₁₂		7,9	12,4
GGG = Gd ₃ Ga ₅ O ₁₂		6,7	13,5
SiO ₂ (Quartz)	741	12-6 – 12,9	11,4 – 12,5

Ref. 1: E.R. Dobrovinskaya, L.A. Ytvyinov, V.V. Pishchik, „Sapphire: Material, Manufacturing, Applications“, Springer Verlag, 2009.

Ref. 2: Keyan Li, Peng Yang, Lingxiao Niu, and Dongfeng Xue, Reviews in Advanced Sciences and Engineering Vol. 1, pp. 265–279, 2012.

Fig. 9