

STRZESZCZENIE

Niniejsza rozprawa doktorska składa się z serii artykułów naukowych, które przedstawiają przegląd osiągnięć w zakresie opracowywania materiałów luminescencyjnych opartych na domieszkowanych jonami ceru kryształach i warstwach monokrystalicznych granatów oraz eutektycznych strukturach krystalicznych, ze szczególnym uwzględnieniem ich właściwości optycznych i przydatności do zastosowań oświetleniowych w białych diodach LED (WLED).

Celem tych badań było stworzenie materiałów luminescencyjnych, których właściwości przewyższają lub uzupełniają cechy powszechnie stosowanego konwertera na bazie granatu $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (YAG:Ce) wykorzystywanego w białych diodach elektroluminescencyjnych (*ang.* WLED). Chociaż fosfor YAG:Ce jest nadal ceniony ze względu na swoją wysoką wydajność i stabilność, posiada on również ograniczenia, takie jak dominująca żółta emisja, prowadząca do słabego odwzorowania barw, oraz brak dostatecznej emisji w zakresie czerwonym, co z kolei ogranicza możliwości regulacji spektrum emisji WLED. Aby przezwyciężyć te niedoskonałości, w niniejszych badaniach rozważane są alternatywne materiały, takie jak $(\text{Al}_2\text{O}_3\text{--YAG}):\text{Ce}$, $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (CSSG:Ce) oraz $(\text{Ca},\text{Y})_3(\text{Mg},\text{Sc})_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (CYMSSG:Ce), przygotowywane w różnych formach krystalicznych z wykorzystaniem szeregu metod syntezy.

Zastosowane techniki obejmują hodowle eutektyk $(\text{Al}_2\text{O}_3\text{--YAG}):\text{Ce}$ metodą poziomej krystalizacji kierunkowej (*ang.* HDC), syntezę mikroproszków CSSG:Ce i CYMSSG:Ce w fazie stałej, wzrost kryształów CSSG:Ce metodą mikrowyciągania w dół (*ang.* μPD), wzrost warstw monokrystalicznych (*ang.* SCF) metodą epitaksji z fazy ciekłej (*ang.* LPE) na podłożach $\text{Gd}_3\text{Al}_2.5\text{Ga}_{2.5}\text{O}_{12}$ (GAGG) i YAG, a także przygotowanie *metodą LPE* kompozytowych struktur typu „warstwa–podłoże” na bazie warstw CSSG:Ce i CYMSSG:Ce oraz odpowiednich kryształów-podłoży GAGG:Ce i YAG:Ce.

Właściwości optyczne konwerterów opartych na eutektykach $(\text{Al}_2\text{O}_3\text{--YAG}):\text{Ce}$, oraz nano- i mikroproszkach, warstwach i strukturach epitaksjalnych granatów CSSG:Ce i CYMSSG:Ce scharakteryzowano z wykorzystaniem spektroskopii absorpcyjnej oraz katodo- i fotoluminescencji (CL i PL). Analiza ta pozwoliła na uzyskanie szczegółowych informacji dotyczących ich charakterystyk spektralnych. Dodatkowo dokładnie przeanalizowano cechy strukturalne syntezowanych materiałów, aby lepiej zrozumieć ich zachowanie optyczne.

Istotnym elementem badań była również ocena właściwości fotokonwersyjnych, obejmująca pomiary skorelowanych współrzędnych barw (*ang.* CCC), skorelowanej temperatury barw (*ang.* CCT) oraz wskaźnika oddawania barw (*ang.* CRI) dla prototypów WLED opartych na badanych materiałach. Parametry te są istotne przy ocenie jakości barw, komfortu wizualnego i efektywności energetycznej emitowanego światła, co ma kluczowe znaczenie dla optymalizacji konwerterów luminescencyjnych WLED na bazie granatów. Ostatecznie eutektyki, mikroproszki, kryształy, warstwy oraz kompozytowe struktury *warstwa/podłoże* na bazie YAG:Ce i mieszanych granatów CSSG:Ce i CYMSSG:Ce zostały systematycznie przebadane w celu identyfikacji najbardziej efektywnych kompozycji luminescencyjnych jako konwerterów WLED.

ABSTRACT

This doctoral dissertation consists of a series of scientific articles that present an overview of achievements in the development of luminescent materials based on the nano- and mikro-powders, films, crystals and eutectic crystalline structures of garnet compounds, focusing on their optical properties and suitability for lighting applications.

The main goal of this research is to create and evaluate luminescent materials that surpass and complement the commonly used $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (YAG:Ce) phosphor-converter for white light-emitting diode (WLED) applications. Although YAG:Ce is widely valued for its efficiency and stability, it has inherent limitations such as a predominantly yellow emission that leads to poor color rendering and the lack of emission in red range, thermal quenching at high operating temperatures, which leads to limited tunability of the emission spectrum. To overcome these limitations, this study explores alternative materials like $(\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}):\text{Ce}$, $\text{Ca}_3\text{Sc}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (CSSG:Ce), and $(\text{Ca,Y})_3(\text{Mg,Sc})_2\text{Si}_3\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (CYMSSG:Ce), prepared in different crystalline form using the various preparation methods. These include growth of $(\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}):\text{Ce}$ eutectic via horizontal directional crystallization (HDC); solid-state synthesis of nano- and micropowders of CSSG:Ce and CYMSSG:Ce; micro-pulling down (μPD) growth of CSSG:Ce crystals; and liquid phase epitaxy (LPE) growth of CSSG:Ce and CYMSSG:Ce single-crystalline films (SCFs) onto undoped and Ce^{3+} doped GAGG and YAG substrates.

This dissertation presents a comprehensive investigation of the properties of eutectic structures, nano- and micropowders, single crystals, single-crystalline films (SCFs), and epitaxial film-crystal structures using a wide range of optical spectroscopy techniques, namely absorption as well as cathodo- and photoluminescence (CL and PL) spectroscopy. These measurements provided detailed insights into the spectral behaviour of the materials under study. The structural characteristics of the synthesized materials were also examined to elucidate the origins of their optical behaviour.

A major focus of the study was the evaluation of photoconversion performance, which included determining the correlated colour coordinates (CCC), correlated colour temperature (CCT), and colour rendering index (CRI) for WLED prototypes employing the investigated materials. These parameters are essential for assessing colour quality, visual comfort, and energy efficiency of the emitted light and are therefore crucial for identifying the most efficient luminescent compositions and their crystalline form for WLED applications. Finally, eutectics, micropowders, crystals, films, and composite film/substrate structures based on YAG:Ce and CSSG:Ce and CYMSSG:Ce mixed garnets were systematically investigated to identify the most efficient luminescent compositions for use as WLED converters.