

УДК 621.315.592

DOI <https://doi.org/10.32782/pet-2025-1-15>

Тетяна ЯЦИНЮК

аспірантка кафедри експериментальної фізики, інформаційних та освітніх технологій, Волинський національний університет імені Лесі Українки, пр. Волі 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-7288-3189>

SCOPUS AUTHOR ID: 57658704300

Володимир ГАЛЯН

доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри експериментальної фізики, інформаційних та освітніх технологій, Волинський національний університет імені Лесі Українки, пр. Волі 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-0066-7174>

SCOPUS AUTHOR ID: 35422525700

Андрій КЕВШИН

кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри експериментальної фізики, інформаційних та освітніх технологій, Волинський національний університет імені Лесі Українки, пр. Волі 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-3581-8852>

SCOPUS AUTHOR ID: 35422272900

Ганна ШАВАРОВА

кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри експериментальної фізики, інформаційних та освітніх технологій, Волинський національний університет імені Лесі Українки, пр. Волі 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-0251-9327>

SCOPUS AUTHOR ID: 6506685303

Володимир ГАЛЯН

студент навчально-наукового фізико-технологічного інституту, Волинський національний університет імені Лесі Українки, пр. Волі 13, м. Луцьк, Волинська обл., Україна, 43025

ORCID ID: <https://orcid.org/0009-0006-0074-6576>

Бібліографічний опис статті: Яцинюк Т., Галян В., Кевшин А., Шаварова Г., Галян В. (2025) Оптичні термосенсори на основі склоподібних сплавів $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$. *Фізика та освітні технології*, 1, 114–119, doi: <https://doi.org/10.32782/pet-2025-1-15>

ОПТИЧНІ ТЕРМОСЕНСОРИ НА ОСНОВІ СКЛОПОДІБНИХ СПЛАВІВ



Оптичні сенсори є однією із найперспективніших технологій у сучасній фізиці та хімії твердого тіла. З їх допомогою здійснюють точні вимірювання та контроль температури, рівня радіації, моніторинг забруднення різноманітних об'єктів без фізичного контакту. Застосування таких сенсорів значно розширює можливості в промисловому виробництві, медицині та екології. Актуальність дослідження оптичних сенсорів зростає із розвитком сучасних технологій і збільшенням вимог до точності, швидкості та безпеки вимірювань. Їх застосовують у галузях, де потрібна висока чутливість до зміни температури, тиску, вологості, концентрації газів і т.д.

Досліджено люмінесцентні властивості халькогенідних склоподібних сплавів перерізу $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$ при 0,42 мол.% Er_2S_3 . Зафіксовано фотолюмінесценцію із максимумами випромінювання 660, 860 та 980 нм при збудженні лазером із довжиною хвилі випромінювання 532 нм. Із збільшенням температури змінюється співвідношення між інтенсивностями фотолюмінесценції. Найбільше чутливим до температурних змін виявився пік фотолюмінесценції з максимумом при 860 нм. На основі формули, що описує ймовірність випромінювальних

і безвипромінювальних процесів побудовано модель, яка визначає залежність інтенсивності фотолюмінесценції від температури. Згідно із експериментальною залежністю $I(T)$ обчислено енергію активації ($E = 90$ меВ), що визначає енергію необхідну для переходу іонів ербію зі стану $^4S_{3/2}$ в стан $^2H_{11/2}$.

Зафіксовано лінійну залежність між відношенням інтенсивностей фотолюмінесценції $\ln(I_{980}/I_{660})$ та температурою зразка. Розраховано чутливість сенсора, яка становить $0,43\text{ K}^{-1}$. Отже, досліджені стекла в обмеженому температурному інтервалі можуть використовуватись як оптичні термосенсиори.

Ключові слова: сенсори, склоподібні сплави, халькогенідні напівпровідники, фотолюмінесценція, рідкоземельні метали, випромінювання, фотосенсиори.

Tetiana YATSYNIUK

Postgraduate Student at the Department of Experimental Physics, Information and Educational Technologies, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Volya ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0001-7288-3189>

SCOPUS AUTHOR ID: 57658704300

Volodymyr HALYAN

Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Head of the Department of Experimental Physics, Information and Educational Technologies, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Volya ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-0066-7174>

SCOPUS AUTHOR ID: 35422525700

Andrii KEVSHYN

Student of the Department of Experimental Physics, Information and Educational Technologies, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Volya ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0002-3581-8852>

SCOPUS AUTHOR ID: 35422272900

Hanna SHAVAROVA

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor at the Department of Experimental Physics, Information and Educational Technologies, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Volya ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

ORCID ID: <https://orcid.org/0000-0003-0251-9327>

SCOPUS AUTHOR ID: 6506685303

Volodymyr HALIAN

Student at the Department of Experimental Physics, Information and Educational Technologies, Lesya Ukrainka Volyn National University, 13 Volya ave., Lutsk, Volyn region, Ukraine, 43025

ORCID ID: <https://orcid.org/0009-0006-0074-6576>

To cite this article: Yatsyniuk, T., Halyan, V., Kevshyn, A., Shavarova, G., Halian, V. (2025). Optichni termosensori na asnovi sklopodobnykh splaviv $\text{Er}_2\text{S}_3\text{-Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$ [Optical thermal sensors based on glassy alloys $\text{Er}_2\text{S}_3\text{-Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$. Physics and educational technologies]. *Physics and Educational Technology*, 1, 114–119, doi: <https://doi.org/10.32782/pet-2025-1-15>

OPTICAL THERMOSENSORS BASED ON THE GLASSES $\text{Er}_2\text{S}_3\text{-Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$

Optical sensors are one of the most promising technologies in modern solid-state physics and chemistry. They enable precise measurements and control of temperature, radiation levels, and monitoring of the pollution of various objects without physical contact. The use of such sensors significantly expands the capabilities in industrial production, medicine, and ecology. The relevance of optical sensor research is increasing with the development of modern technologies and the growing demands for accuracy, speed, and safety of measurements. They are used in fields that require high sensitivity to changes in temperature, pressure, humidity, gas concentrations, etc.

The luminescent properties of chalcogenide glass alloys with the composition $\text{Er}_2\text{S}_3\text{-Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2$ at 0.42 mol.% Er_2S_3 were investigated. Photoluminescence was observed with emission peaks at 660, 860, and 980 nm upon excitation with a 532 nm wavelength laser. With an increase in temperature, the ratio between the intensities of the photoluminescence changes. The most sensitive to temperature variations was the photoluminescence peak at 860 nm. Based on the formula describing the probability of radiative and non-radiative processes, a model was built to determine the dependence of the photoluminescence intensity on temperature. According to the experimental dependence $I(T)$, the activation energy was calculated ($\Delta E = 90 \text{ meV}$), which defines the energy required for the transition of erbium ions from the $^4\text{S}_{3/2}$ state to the $^2\text{H}_{11/2}$ state.

A linear relationship between the intensity ratio of photoluminescence $\ln(I_{980}/I_{660})$ and the sample temperature was established. The sensor sensitivity was calculated to be 0.43 K^{-1} . Thus, the investigated glasses, within a limited temperature range, can be used as optical thermosensors.

Key words: sensors, glassy alloys, chalcogenide semiconductors, photoluminescence, rare earth metals, radiation, photosensors.

Вступ. Люмінесцентні властивості халькогенідних напівпровідників легованих рідкісноземельними металами відомі декілька десятиліть. Завдяки високій прозорості у видимому та інфрачервоному спектральному діапазоні (Ramaraao, 2018; Ravagli, 2017), великій ширині забороненої зони та високому квантовому виходу випромінювання (Lima, 2002; Liu, 2017), такі матеріали стали об'єктами інтенсивного дослідження та впровадження у промислове виробництво.

В сучасному промисловому виробництві оптоелектронної техніки активно досліджуються і впроваджуються високоточні термічні сенсори, принцип дії яких базується на чутливості фотолюмінесцентного випромінювання до температурних змін (Ху, 2024; Shen, 2010). Для конструювання безконтактних фотосенсорів важливо встановити взаємний вплив механізмів релаксації іонів ербію та кросрелаксаційних процесів при зміні співвідношень інтенсивності люмінесценції в різних температурних інтервалах. Такі дослідження дозволять оптимізувати вибір компонентного складу для отримання ефективних люмінесцентних речовин.

Результати досліджень. Із перерізу $\text{Er}_2\text{S}_3\text{-Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2$ (Halyan, 2009, р. 138-142) вибрано склоподібний сплав при 0,42 мол.% Er_2S_3 (0,27 ат% Er), в якому зафіксована найвища інтенсивність фотолюмінесценції (Halyan, 2019, р. 84-90), порівняно із іншими зразками цього перерізу, що леговані ербієм. У склоподібному сплаві зафіксовано фотолюмінесценцію із максимумами випромінювання 660, 860 та 980 нм при збудженні лазером із максимальною довжиною хвилі випромінювання 532 нм. На рис. 1 показано залежності інтенсивності смуг фотолюмінесценції від температури. Найбільша

інтенсивність фотолюмінесценції зареєстрована при 980 нм, а найменша при 660 нм. Як видно з рис. 1, зі збільшенням температури змінюється співвідношення між інтенсивностями ФЛ. При температурі вище 180 К інтенсивність всіх смуг зменшується. Найбільше чутливим до температурних змін виявився пік фотолюмінесценції з максимумом при 860 нм.

При збудженні спектрів ФЛ випромінюванням з $\lambda=532 \text{ нм}$ іони ербію переходять із основного в збуджений стан $^2\text{H}_{11/2}$. Максимуми випромінювання, які зареєстровані при 660, 860 та 980 нм відповідають внутрішньо-центровим переходам $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, $^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ та $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ в іоні ербію, відповідно.

Із рис. 1 бачимо, що температура зразка впливає на інтенсивність кожної смуги випромінювання, але не змінює спектрального розташування максимумів фотолюмінесценції. Оскільки смуги випромінювання загалом є не симетричними, тому ми обчислили логарифм інтегральної інтенсивності кожної із смуг і представили, як функціональну залежність від температури (рис. 2).

При високих температурах затухання фотолюмінесценції можна описати через ймовірності випромінювальних і безвипромінювальних процесів. Із літературних джерел (Kuznetsov, 2017, р.315-320) відомо, що залежність інтенсивності люмінесценції від температури описується формулою:

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + W \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)}$$

де: I_0 – константа, k – стала Больцмана, W – коефіцієнт, що визначає відношення ймовірності безвипромінювальних до випромінювальних процесів, ΔE – термічна енергія активації люмінесценції.

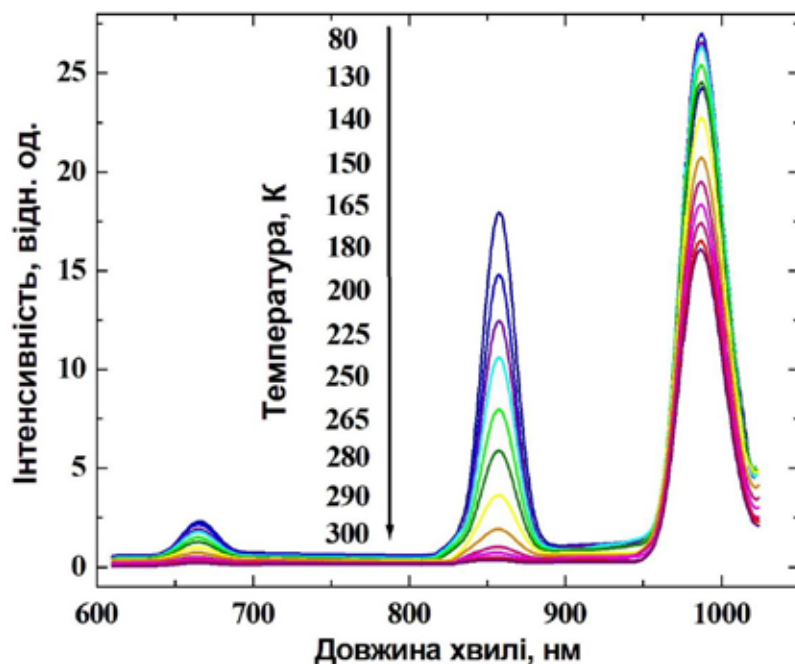


Рис. 1. Спектри фотолюмінесценції стекл $\text{Er}_2\text{S}_3\text{-Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$ при різних температурах (0,42мол.% Er_2S_3)

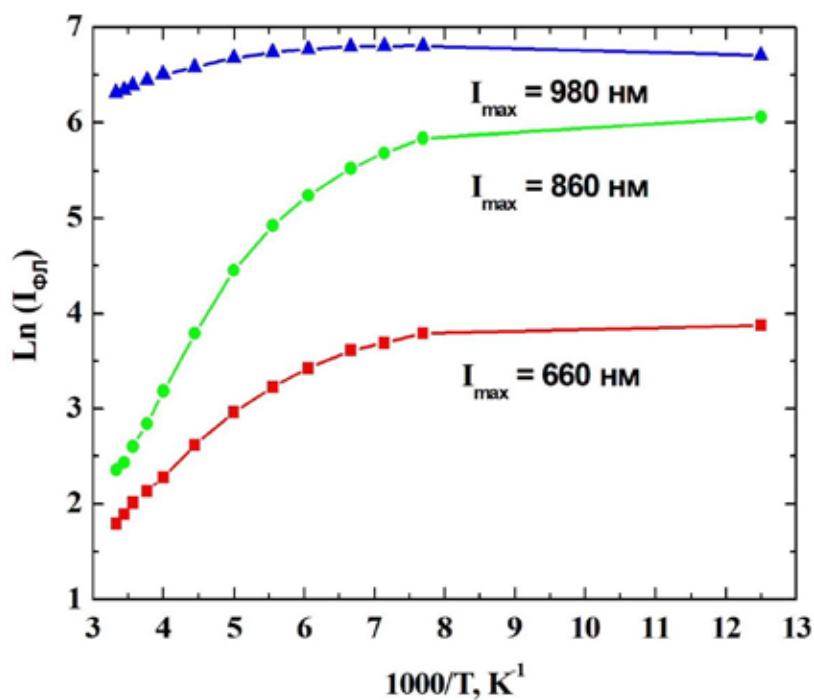


Рис. 2. Температурна залежність інтегральної інтенсивності фотолюмінесценції стекл $\text{Er}_2\text{S}_3\text{-Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$ при 0,42мол.% Er_2S_3

В дослідженому нами сплаві залежність $I(T)$ розрахована на основі вище вказаної формули для смуги із максимумом 860 нм і обчислена відповідна енергія активації ΔE , що становить 90 ± 6 меВ. Отримане значення добре

узгоджується із енергією, яка необхідна для переходу іонів ербію зі стану $^4\text{S}_{3/2}$ в стан $^2\text{H}_{11/2}$. На інтенсивність випромінювання червоної (660 нм) та інфрачервоної люмінесценції (980 нм) впливає активація носіїв із стану $^4\text{S}_{3/2}$

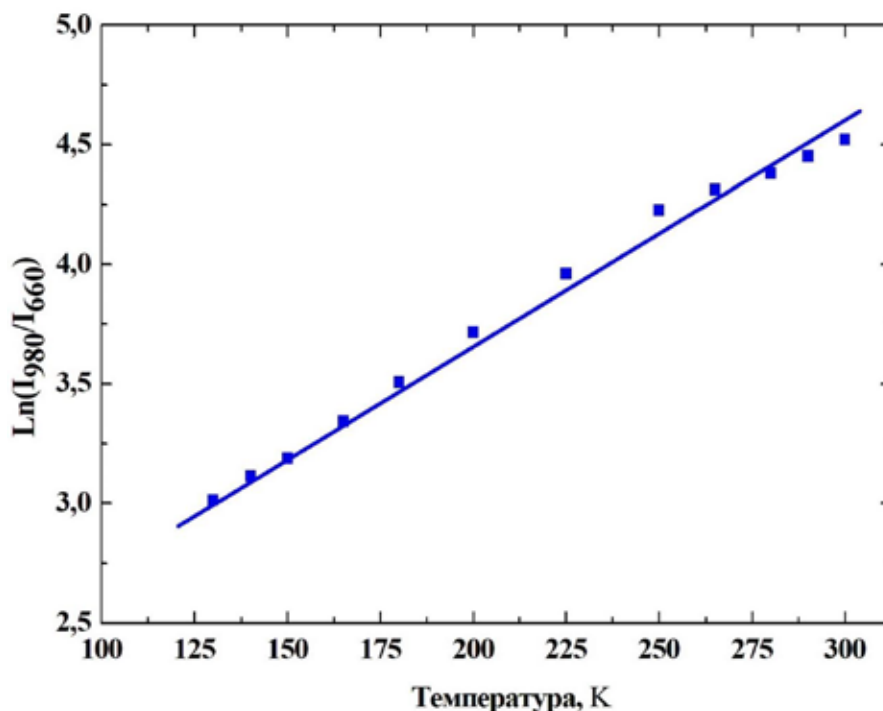


Рис. 3. Відношення інтегральних інтенсивностей фотолюмінесценції стекел $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$ при 0,42 мол.% Er_2S_3 .

в стан $^2\text{H}_{11/2}$, вплив температури на кросрелаксаційні процеси, а також зміщення краю оптичного поглинання (Halyan, 2017, р. 315-320).

Зростання температури зразків приводить до змін у співвідношенні між інтенсивностями смуг фотолюмінесценції. Це явище має важливе значення при конструюванні сенсорних приладів. З рис. 3 видно, що існує лінійна залежність між відношенням $\ln(I_{980}/I_{660})$ та температурою зразка, тому досліджені стекла в обмеженому температурному інтервалі можуть використовуватись як термічні сенсори. За нашими дослідженнями чутливість сенсора (згідно із рис. 3) становить $0,43 \text{ K}^{-1}$ для зразка із 0,42 мол.% Er_2S_3 .

Висновки. Встановлено, що халькогенідні склоподібні напівпровідники перерізу $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$ характеризуються високою інтенсивністю люмінесценції у видимому спектральному діапазоні. Інтенсивність смуг випромінювання із максимумами 660, 860 та 980 нм залежить від температури. За відношенням інтегральних інтенсивностей фотолюмінесценції стекел $\text{Er}_2\text{S}_3\text{--Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$ обчислено чутливість ($\sim 0,43 \text{ K}^{-1}$) сплавів до температурних змін. Зразки можуть бути використані, як матеріали для високоточних оптичних термосенсорів, вимірювання в яких ґрунтується на чутливості фотолюмінесцентного випромінювання до зміни температури.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Ramarao S.D., Mumbaraddi D., Kalsi D., Halappa P., Peter S.C. New quaternary chalcogenide glasses with wide range IR transparency. *Materials Research Express*. 2018. Vol.5. 075201
2. Ravagli A., Craig C., Lincoln J., Hewak D.W. Ga-La-S-Se glass for visible and thermal imaging. *Advanced Optical Technologies*. 2017. Vol.6(2). 131–136.
3. Lima S. M., de Camargo A. S. S., Nunes L. A. O., Catunda T., Hewak D. W. Fluorescence quantum efficiency measurements of excitation and nonradiative deexcitation processes of rare earth 4f-states in chalcogenide glasses. *Applied Physics Letters*. 2002. Vol. 81. 589–591
4. Liu Y., Liao M., Wang X., Chen G., Hu L. Mid-infrared spectroscopy of novel Er^{3+} doped indium modified chalcogenide glasses. *Journal of Luminescence*. 2017. Vol. 187. 1–8.
5. Xu W., Xu C., Cui J., Hu C., Wen G., Zheng L., Zhang Z., Sun Z., Zhang Y. Luminescence thermometry driven by a support vector machine: a strategy toward precise thermal sensing. *Optics Letters*. 2024. Vol. 49. 606–609.

6. Shen X., Nie Q., Xu T., Dai S., Wang X. Temperature dependence of upconversion luminescence in erbium-doped tellurite glasses. *Journal of Luminescence*. 2010. Vol. 130. 1353–1356.
7. Halyan V. V., Shevchuk M. V., Davydyuk G. Ye., Voronyuk S. V., Kevshyn A. H., Bulatetsky V. V. Glass formation region and X-ray analysis of the glassy alloys in $\text{AgGaSe}_2 + \text{GeS}_2 \rightleftharpoons \text{AgGaS}_2 + \text{GeSe}_2$ system. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*. 2009. Vol. 12. 138–142.
8. Halyan V. V., Yukhymchuk V. O., Gule Ye. G., Ozga, K., Jedryka K. J., Ivashchenko I. A., Skoryk M. A., Kevshyn A. H., Olekseyuk I. D., Tishchenko P. V., Shevchuk M. V., Piasecki M. Photoluminescence features and nonlinear-optical properties of the $\text{Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2\text{--Er}_2\text{S}_3$ glasses *Optical Materials*. 2019. Vol. 90. 84–88.
9. Kuznetsov A. S., Velazquez J. J., Tikhomirov V. K. Quantum yield of luminescence of Ag nanoclusters dispersed within transparent bulk glass vs. glass composition and temperature *J. Applied Physics Letters*. 2012. Vol. 101. 251106–251111.
10. Halyan V. V., Kityk I. V., Kevshyn A. H., Ivashchenko I. A., Lakshminarayana G., Shevchuk M. V., Fedorchuk A., Piasecki M. Effect of temperature on the structure and luminescence properties of $\text{Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2\text{--Er}_2\text{S}_3$ glasses. *Journal of Luminescence*. 2017. Vol. 181. 315–320.

REFERENCES:

1. Ramarao, S.D, Mumbaraddi, D., Kalsi, D., Halappa, P., & Peter, S.C. (2018). New quaternary chalcogenide glasses with wide range IR transparency. *Materials Research Express*, Vol. 5, 075201
2. Ravagli, A., Craig, C., Lincoln, J., & Hewak, D.W. (2017). Ga-La-S-Se glass for visible and thermal imaging. *Advanced Optical Technologies*., Vol. 6(2), 131–136.
3. Lima, S. M., de Camargo, A. S. S., Nunes, L. A. O., Catunda, T., & Hewak, D. W. (2002). Fluorescence quantum efficiency measurements of excitation and nonradiative deexcitation processes of rare earth 4f-states in chalcogenide glasses. *Applied Physics Letters*. Vol. 81, 589–591.
4. Liu, Y., Liao, M., Wang, X., Chen, G., & Hu, L. (2017). Mid-infrared spectroscopy of novel Er³⁺ doped indium modified chalcogenide glasses. *Journal of Luminescence*. Vol. 187, 1–8.
5. Xu, W., Xu, C., Cui, J., Hu, C., Wen, G., Zheng, L., et al. (2024) Luminescence thermometry driven by a support vector machine: a strategy toward precise thermal sensing. *Optics Letters*., Vol. 49, 606–609.
6. Shen, X., Nie, Q., Xu, T., Dai, S., & Wang, X. (2010) Temperature dependence of upconversion luminescence in erbium-doped tellurite glasses. *Journal of Luminescence*., Vol. 130, 1353–1356
7. Halyan, V. V., Shevchuk, M. V., Davydyuk, G. Ye., Voronyuk, S. V., Kevshyn, A. H., & Bulatetsky, V. V. (2009). Glass formation region and X-ray analysis of the glassy alloys in $\text{AgGaSe}_2 + \text{GeS}_2 \rightleftharpoons \text{AgGaS}_2 + \text{GeSe}_2$ system. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*., Vol. 12, 138–142.
8. Halyan, V. V., Yukhymchuk, V. O., Gule, Ye. G., Ozga, K., Jedryka, K. J., Ivashchenko, I. A., et al. (2019). Photoluminescence features and nonlinear-optical properties of the $\text{Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2\text{--Er}_2\text{S}_3$ glasses. *Optical Materials*., Vol. 90, 84–88.
9. Kuznetsov, A. S., Velazquez, J. J., & Tikhomirov, V. K. (2012). Quantum yield of luminescence of Ag nanoclusters dispersed within transparent bulk glass vs. glass composition and temperature *J. Applied Physics Letters*., Vol. 101, 251106–251111.
10. Halyan, V. V., Kityk, I. V., Kevshyn, A. H., Ivashchenko, I. A., Lakshminarayana, G., Shevchuk, M. V., et al. (2017). Effect of temperature on the structure and luminescence properties of $\text{Ag}_{0.05}\text{Ga}_{0.05}\text{Ge}_{0.95}\text{S}_2\text{--Er}_2\text{S}_3$ glasses. *Journal of Luminescence*., Vol. 181, 315–320.