

# 用电子自旋共振波谱研究 ZnS:Mn 结构相变的对数直线法

侯 碧 辉 郭 常 新

中国科学技术大学物理系

李 碧 琳 金 嗣 焯 瞿 保 钧 梁 任 又

中国科学技术大学结构分析中心

葵 剑 云

中国科学技术大学物理系

1989年1月23日收到

本文提出用电子自旋共振 (ESR) 波谱的对数直线法确定 ZnS:Mn 的结构相变温度, 在研究微量掺杂离子影响 ZnS 微晶结构相变温度的实验分析中取得满意的结果, 克服了 X 射线衍射对  $Mn^{2+}$  浓度在  $10^{-3}$ — $10^{-6}$  g/g 范围内 ZnS 相变温度不能区分的困难。

## 一、引 言

以 ZnS 为基质的磷光体, 具有两种不同的晶型结构: 立方晶体 ( $\beta$  相) 和六角晶体 ( $\alpha$  相)。两种微晶的发光性能差别很大, 而基质的晶型结构主要取决于制备的煅烧温度  $T_c$ <sup>[1]</sup>。在制备中随着温度上升, 首先形成  $\beta$  相微晶, 温度继续升高, 微晶逐渐从  $\beta$  相变为  $\alpha$  相, 而这种相变在样品出炉经自然冷却到室温的条件下, 可以保持下来。用不同  $T_c$  制备的 ZnS:Mn 和 ZnS:Cu, Mn 样品, 在室温条件下做了 ESR 和 X 射线衍射实验, 发现晶型的相变还与微量掺杂元素及其浓度有关, ZnS 的相变温度  $T_x$  约为  $1020^\circ\text{C}$ <sup>[1]</sup>, 掺杂 Mn 使  $T_x$  降低, 而 Cu 使  $T_x$  升高。

X 射线衍射分析对鉴定晶型是必不可少的手段; 但对于  $Mn^{2+}$  掺杂浓度  $c = 10^{-6}$ ,  $10^{-5}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-3}$  (g/g) 四组样品, 从 X 射线衍射实验结果几乎看不出相变温度的变化, 直到  $c = 5 \times 10^{-3}$ , 才显示出  $T_x$  降低。而从这四组样品的 ESR 谱可以明显地看出相变温度随  $c$  的增大而降低。

对 ZnS:Cu, Mn, 由 X 射线衍射和  $Mn^{2+}$  的 ESR 谱的对数直线法分析得出的相变温度相同。用 ESR 谱的对数直线法分析能得出 ZnS:Mn ( $c = 10^{-6}$ ,  $10^{-5}$ ,  $10^{-4}$ ) 相变温度, 弥补了 X 射线分析在这方面的不足。

对 ZnS:Mn ( $c \geq 10^{-3}$ ) 的 ESR 研究吕文选等人已做过一些工作<sup>[2]</sup>。从他们的结果看, ESR 峰线宽较大 ( $\Delta H$  约为 6 mT), 这是由于  $Mn^{2+}$  离子间自旋耦合较强, 超精细峰彼此交迭比较严重。为了能从 ESR 谱中得到较多的关于结构的信息, 为此降低了

$Mn^{2+}$  的掺杂浓度,发现当  $c = 1 \times 10^{-4} g/g$  时, ESR 谱的峰变窄,  $\Delta H$  约为  $0.1 mT$ 。立方相和六角相的 ESR 谱不仅峰型有明显的差别,而且  $g$  因子不同:  $g_{\beta} = 2.004$ ,  $g_{\alpha} = 2.009$ 。  $\alpha$ - $\beta$  两相共存的样品,它们的 ESR 谱中  $\alpha$  相和  $\beta$  相的峰,随煅烧温度有明显的变化。这是我们提出的 ESR 谱对数直线法的基础。

## 二、实 验

### 1. 样品制备

选用光谱纯 ZnS 原料,按重量比浓度  $c = 1 \times 10^{-6}$ ,  $1 \times 10^{-5}$ ,  $1 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-3}$ ,  $5 \times 10^{-3}$  加入  $Mn^{2+}$ , 将几组配料分别放入石英舟,在管式炉的石英管恒温区内,快速升温到所需的煅烧温度  $T_c$  (在  $600^{\circ}C$  到  $1200^{\circ}C$  之间),恒温 30 min, 然后出炉自然冷却到室温。另外两组样品 ZnS:Cu, Mn,  $Mn^{2+}$  浓度相同,  $c = 10^{-6}$ , Cu 浓度  $c' = 5 \times 10^{-5}$  和  $2 \times 10^{-3}$ 。也用同样方法制备。每个样品中都含有  $Mn^{2+}$ , 因为本文以  $Mn^{2+}$  为自旋标记离子。用  $Mn^{2+}$  的 ESR 谱作为讨论的中心。

在相变温度附近,恒温时间对样品中  $\alpha$ - $\beta$  两相成份比例的影响十分明显。相同  $T_c$  的样品要同时出炉,以免引起实验误差。

### 2. ESR 谱

用德意志联邦共和国 BRUKER 公司的 ER-2000-SRC 电子自旋共振波谱仪,测量

X-波段的一次微分 ESR 谱 (微波频率为  $9.75 GHz$ )。样品重量为 100 mg。

对于结构相变研究,有意义的是每个样品的 ESR 谱线的形状,以及在  $\alpha$ - $\beta$  两相共存时代表两相的 ESR 峰高之比  $h_{\alpha}/h_{\beta}$ 。如图 1, 谱线  $a$  是  $\alpha$  相,  $c$  是  $\beta$  相,  $b$  是两相共存的 ESR 谱。比值  $h_{\alpha}/h_{\beta}$  是  $\alpha$  相最强的六个峰的半高  $h_{\alpha}$  之和除以  $\beta$  相所有六个峰的半高  $h_{\beta}$  之和,显然对同一个谱线  $h_{\alpha}/h_{\beta}$  只与样品本身  $\alpha$ - $\beta$  两相的比例有关,而与实验中信号采用的增益无关 (对同一谱图增益总是相同的)。对  $Mn^{2+}$  含量很少的样品,采用较大的增益,使每个样品的 ESR 谱都如图 1 一样清晰,从各个样品的 ESR 谱求出它的  $h_{\alpha}/h_{\beta}$ 。

对于 ZnS:Cu, Mn 样品,由于 ESR 谱测到的仍然是与图 1 类似的  $Mn^{2+}$  峰,仍用上述方法求出两相共存样品的  $h_{\alpha}/h_{\beta}$ 。

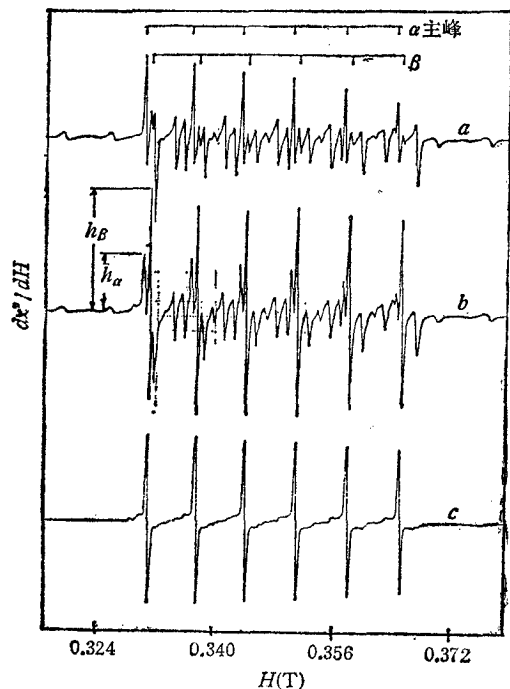


图 1 ZnS:Mn ( $1 \times 10^{-4} g/g$ ) 微晶的 ESR 谱 微波频率为  $9.75 GHz$  制备煅烧温度  $T_c$ :  $a$  为  $1120^{\circ}C$ ;  $b$  为  $1050^{\circ}C$ ;  $c$  为  $950^{\circ}C$

$h_{\beta}$ . 通常掺杂的 Cu 为一价的,  $s=0$ , 无 ESR 峰<sup>[2]</sup>. 在 ZnS:Cu 中掺入  $10^{-6}$  g/g 的  $Mn^{2+}$  主要是以  $Mn^{2+}$  为自旋标记, 以使用 ESR 谱研究结构相变.

### 3. X 射线衍射谱

用日本理学电机公司的 D/max-rA 型转靶 X 射线衍射仪. 靶的高压为 40 kV, 束流为 100 mA; 用  $CuK_{\alpha}$  谱线 ( $1.5418 \text{ \AA}$ ) 作为 X 射线入射线, 在室温条件下, 测量的角度范围为  $25^{\circ}-40^{\circ}$ .  $\alpha$  相强峰在  $27^{\circ}$  角附近, 波长  $\lambda = 3.301 \text{ \AA}$ ;  $\beta$  相强峰在  $33^{\circ}$  角附近, 波长  $\lambda = 2.699 \text{ \AA}$ .

## 三、结果与讨论

### 1. X 射线衍射实验结果

对于一个样品的 X 射线衍射谱, 适当地扣除本底, 取  $27^{\circ}$  角的峰的高度  $I_{\alpha}$  标志  $\alpha$  相,  $33^{\circ}$  角的峰的高度  $I_{\beta}$  标志  $\beta$  相. 根据我们已定标的结果,  $\alpha$ - $\beta$  两相的重量比  $M_{\alpha}/M_{\beta}$  与  $I_{\alpha}/I_{\beta}$  的关系为

$$\frac{M_{\alpha}}{M_{\beta}} = 0.096 \frac{I_{\alpha}}{I_{\beta}}$$

按此式求出每个  $\alpha$ - $\beta$  两相共存样品的  $M_{\alpha}/M_{\beta}$  值.

对相同组份, 不同煅烧温度  $T_c$  的一组样品, 在  $T_c$ - $M_{\alpha}/M_{\beta}$  图上, 用光滑的曲线将这组样品的  $(T_c, M_{\alpha}/M_{\beta})$  实验点连起来. 定义曲线上  $M_{\alpha}/M_{\beta} = 1$  对应的  $T_c$  为  $\alpha$ - $\beta$  相变温度  $T_x$ , 见图 2. 图 2 中曲线 b ( $Mn^{2+}$  浓度  $c = 10^{-6}$ ) 对应的  $T_x = 1020^{\circ}C$ , 与通常纯 ZnS 微晶的相变温度一致<sup>[3]</sup>. 但是  $c = 10^{-5}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-3}$  三组样品的  $(T_c, M_{\alpha}/M_{\beta})$  点也在曲线 b 近旁. 即四组样品的曲线几乎重叠. 这表明要么是微量  $Mn^{2+}$  掺杂对  $T_x$  几乎没有影响, 要么就是 X 射线衍射分析对这种情况不够灵敏; 下面将看到, 从 ESR 谱分析四组样品的  $T_x$  变化还是比较明显的, 因此造成四组样品  $T_c$ - $M_{\alpha}/M_{\beta}$  线重叠的原因是后者.

图 2 曲线 a 是  $Mn^{2+}$  更多一些  $c = 5 \times 10^{-3}$  的样品,  $T_x = 730^{\circ}C$ , 比纯 ZnS 的  $T_x$  明显降低. 而且  $M_{\alpha}/M_{\beta}$  的值在 0.5—2.0 范围内, 在煅烧温度变化近  $300^{\circ}C$

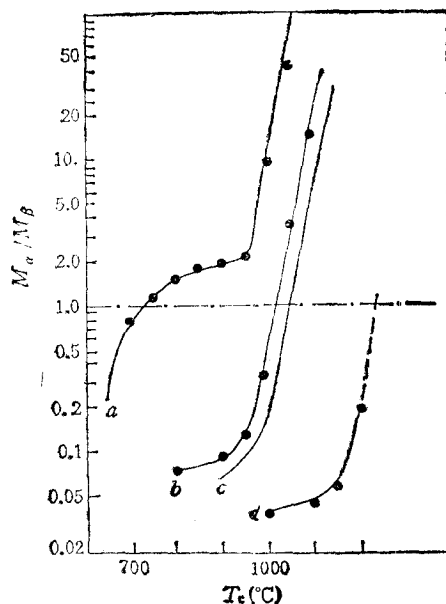


图 2 ZnS:Mn 和 ZnS:Cu, Mn 微晶的煅烧温度  $T_c$  与  $\alpha$ - $\beta$  相重量比  $M_{\alpha}/M_{\beta}$  的关系

曲线 a 为 ZnS:Mn ( $5 \times 10^{-3}$ ); 曲线 b 为 ZnS:Mn ( $1 \times 10^{-6}$ ); 曲线 c 为 ZnS:Cu ( $5 \times 10^{-3}$ ), Mn ( $1 \times 10^{-6}$ ); 曲线 d 为 ZnS:Cu ( $2 \times 10^{-3}$ ), Mn ( $1 \times 10^{-6}$ )

(67—950°C) 的情况下, 两种晶型的变化不明显, 好象在相持着, 直到  $T_c > 950^\circ\text{C}$  后  $\beta$  相才迅速变为  $\alpha$  相. 图 2 中  $a, b$  两条曲线的差别, 反映了半导体材料中普遍存在的一个事实: 微量(一般小于  $10^{-3}$  g/g) 掺杂对结构有明显的影响, 它与少量(一般大于  $10^{-3}$  g/g) 掺杂的影响效果不同.

对于 ZnS:Cu, Mn 样品, 从图 2 看出 Cu 的掺入使  $T_x$  升高. Cu 含量  $c' = 5 \times 10^{-5}$ ,  $T_x = 1050^\circ\text{C}$ ;  $c' = 2 \times 10^{-3}$ ,  $T_x = 1220^\circ\text{C}$  (外延线上). 由于  $\text{Mn}^{2+}$  的含量  $c > c'$ , 这种影响是来自 Cu 的.

总之, X 射线衍射实验表明, Mn 使 ZnS 的  $T_x$  降低, Cu 使  $T_x$  升高. 但当  $\text{Mn}^{2+}$  浓度  $c \leq 10^{-3}$  g/g, X 射线衍射不能鉴别出  $T_x$  随  $c$  的变化.

## 2. ESR 实验结果

$\text{Mn}^{2+}$  离子的基态为  ${}^6\text{A}_1$ , 电子自旋  $s = 5/2$ , 核自旋  $I = 5/2$ . 在立方结构 ( $\beta$  相) 中, 由于对称性较高, 无晶场引起的自旋简并态零场分裂, ESR 谱只出现一组六条线的超精细峰, 如图 1 曲线  $c$ . 如果对称性降低为六角结构 ( $\alpha$  相), 简并的自旋能级有较小(比超精细分裂小)的零场分裂, ESR 谱出现五组, 每组六条线精细-超精细峰<sup>[3]</sup>, 如图 1 曲线  $a$ . 而在  $\alpha$ - $\beta$  两相共存, 并且重量比例不太悬殊时, ESR 谱是两种谱线的迭加, 如图 1 曲线  $b$ .  $\text{Mn}^{2+}$  浓度  $c = 10^{-3}, 10^{-6}$  的两组样品的 ESR 谱也与图 1 相似, 只是同一温度  $\alpha$ - $\beta$  两相峰的强弱比例有所不同.  $\alpha$  和  $\beta$  相不仅是 ESR 峰的形状不同, 而且两相的朗德因子也不同. 从图 1 可看出  $\beta$  相的峰与  $\alpha$  相的六个强峰的位置是错开的. 相差约 0.7 mT. 两相的朗德因子分别为  $g_\alpha = 2.009, g_\beta = 2.004$ . 超精细常数两相均为  $a = 6.82$  mT.  $\alpha$  相的零场分裂常数  $2D = 1.42\text{mT} \approx a/5$ .  $\alpha$  和  $\beta$  两相的 ESR 谱不相同, 且  $g$  因

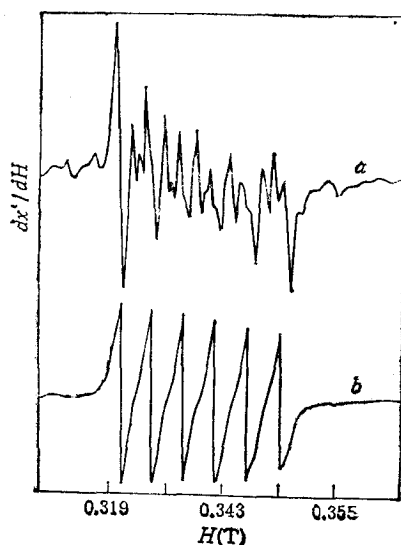


图 3 ZnS:Mn ( $1 \times 10^{-3}$  g/g) 微晶的 ESR 谱  
曲线  $a$  为  $T_c = 1120^\circ\text{C}$ , 六角结构; 曲线  $b$  为  
 $T_c = 800^\circ\text{C}$ , 立方结构

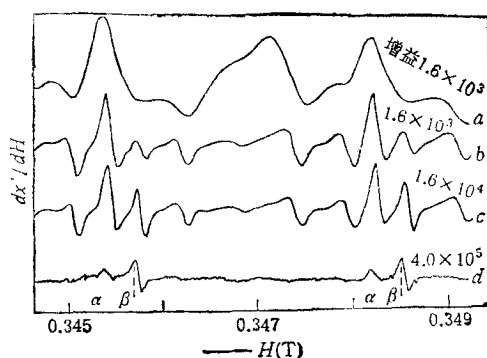


图 4 ZnS:Mn 的 ESR 谱 煅烧温度  
均为  $1120^\circ\text{C}$ ;

$\text{Mn}^{2+}$ 浓度 $c$	$h_\alpha/h_\beta$
$a$ 为 $10^{-3}$ [图 3 曲线 $a$ 的中间部份]	$\infty$
$b$ 为 $10^{-4}$ [图 1 曲线 $a$ 的中间部份]	5.46
$c$ 为 $10^{-5}$	1.88
$d$ 为 $10^{-6}$	0.68

子也不同,这是用 ESR 研究结构相变的基础.  $g_\alpha$  比  $g_\beta$  大,说明六角相中的  $Mn^{2+}$  基态,不仅有零场分裂,而且在磁场中塞曼分裂也比立方相的大.

对于  $\alpha$ - $\beta$  两相共存的样品,如前所述,可求出  $h_\alpha/h_\beta$ . 与 X 射线实验比较,  $M_\alpha/M_\beta$  大的样品,  $h_\alpha/h_\beta$  也大,只是由于  $\alpha$  相只取五组峰中最强的一组,在  $M_\alpha/M_\beta = 1$  的情况下,  $h_\alpha/h_\beta$  的值肯定会比 1 小,事实上这时  $h_\alpha/h_\beta \approx 0.06$ . 这表明还有其它影响  $h_\alpha/h_\beta$  的因素,使得 ESR 对  $\alpha$  相的显示不如  $\beta$  相明显. 因此用 ESR 谱确定相变温度  $T_x$  要采取特殊的处理方法.

从 ESR 谱求  $h_\alpha/h_\beta$ , 而两个峰之间只差 0.7 mT, 随着  $Mn^{2+}$  浓度增加, 两峰的线宽会增加. 从图 1 的 ESR 谱看  $c \leq 10^{-4}$  是可以求  $h_\alpha/h_\beta$  的. 但对  $c = 10^{-3}$  的样品, 它的 ESR 谱如图 3. 这组样品两相的 ESR 谱虽然不同, 但相邻峰之间交迭, 使  $\alpha$  相已分辨不出五组超精细线, 更难辨认是否有  $\alpha$ - $\beta$  共存的峰, 不能求出  $h_\alpha/h_\beta$ . 所以用  $Mn^{2+}$  的 ESR 研究结构相变, 对  $Mn^{2+}$  的浓度是有限制的, 不能多于  $10^{-4}$  g/g.

为了用 ESR 谱定性地检测  $Mn^{2+}$  对 ZnS 相变温度  $T_x$  的影响, 将同一温度煅烧的,  $c = 10^{-6}, 10^{-5}, 10^{-4}, 10^{-3}$  四个样品的 ESR 谱进行比较, 发现在两相共存时  $h_\alpha/h_\beta$  随  $c$  增加而增大, 即  $Mn^{2+}$  越多,  $\alpha$  相比例越大, 因而  $T_x$  必定低些. 图 4 为  $1120^\circ\text{C}$  煅烧的四个样品的 ESR 谱中间第 3, 4 两峰的部份, 这是为了进行比较把 ESR 谱的横向拉开, 实际求  $h_\alpha/h_\beta$  用的是如图 1 的谱. 在  $T_c = 1120^\circ\text{C}$  时, 按  $c = 10^{-6}, 10^{-5}, 10^{-4}, 10^{-3}$  的顺序, 求出  $h_\alpha/h_\beta$  为 0.68; 1.88; 4.68;  $\infty$ . 由此可以定性地推断随着  $c$  的增加,  $T_x$  降低. 而这点为 X 射线衍射所莫及. 表 1 列出  $c \leq 10^{-4}$  的三组样品的  $h_\alpha/h_\beta$  值, 以及  $c = 10^{-6}$ , Cu 浓度  $c' = 5 \times 10^{-5}, 2 \times 10^{-3}$  的 ZnS:Cu, Mn 两组样品的  $h_\alpha/h_\beta$  值.

表 1 ZnS:Mn 和 ZnS:Cu, Mn 的  $Mn^{2+}$  的 ESR 谱的  $h_\alpha/h_\beta$  值

		样品煅烧温度 $T_c(^{\circ}\text{C})$				
		1000	1050	1120	1150	1200
Mn 浓度 $c$ (g/g)	$10^{-4}$	0.087	0.418	4.46	6.78	$\infty$
	$10^{-5}$	0.057	0.249	1.88	5.13	$\infty$
	$10^{-6}$	0	0.135	0.680	2.34	7.46
$c = 10^{-6}$ Cu 的浓度 $c'$ (g/g)	$5 \times 10^{-6}$	0	0.059	0.650	1.00	6.00*
	$2 \times 10^{-3}$	0	0	0	0.008	0.020

\* 这个样品的  $T_c = 1220^\circ\text{C}$ .

### 3. ESR 谱的对数直线法

上面已直观地认识到  $Mn^{2+}$  浓度  $c \leq 10^{-4}$ , ZnS:Mn 和 ZnS:Cu, Mn 样品的 ESR 谱可以检测出微晶的结构相变. 现在依据以上实验数据介绍用 ESR 谱确定相变温度  $T_x$  的简单方法——对数直线法.

对具有相同  $Mn^{2+}$  含量  $c = 10^{-6}$  的三组 ZnS:Cu, Mn 样品, 按表 1 的数据, 作  $T_c - \ln(h_\alpha/h_\beta)$  图, 得到如图 5 (直线 3, 4, 5) 三线附近的实验点. 发现: 一方面, 相同  $c'$

的样品, 这些点几乎是在同一条直线上; 另一方面, 不同  $c'$  的三条直线彼此几乎是平行的. 于是假设  $h_\alpha/h_\beta$  与  $T_x$  的关系为

$$\ln(h_\alpha/h_\beta) = A + BT_c$$

或

$$h_\alpha/h_\beta = e^{A+BT_c}$$

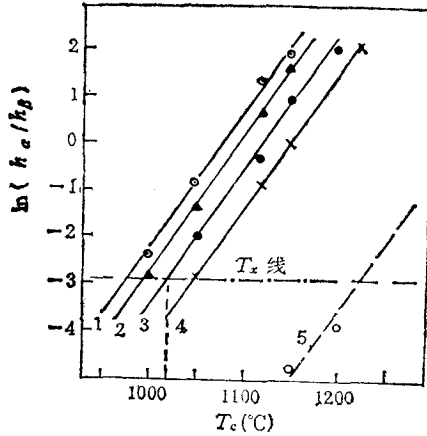


图5  $Mn^{2+}$  的 ESR 谱对数直线图 五条平行直线对应的样品  $ZnS:Cu(c')$ ,  $Mn(c)$  的成份

$c'(g/g)$	1	2	3	4	5
	0	0	0	$5 \times 10^{-4}$	$2 \times 10^{-3}$
$c(g/g)$	$1 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-6}$

得出的定量结果也是令人满意的, 它与 X 射线衍射分析的结果是一致的.

进一步用对数直线法确定  $ZnS:Mn(10^{-4}, 10^{-5})$  的相变温度, 从图 5 (直线 1, 2) 得出  $c = 10^{-4}$ ,  $T_x = 985^\circ C$ ;  $c = 10^{-5}$ ,  $T_x = 1000^\circ C$ . 这两个值虽然因 X 射线衍射不能确定, 无法进行比较, 但与 X 射线衍射得出的  $c$  增大,  $T_x$  减小的总趋势是相符的.

在  $(h_\alpha/h_\beta)$  与  $T_x$  的关系式中, 斜率常数  $B$  对于  $Mn^{2+}$  来说是个恒量,

$$B = 0.0285 \pm 0.0005.$$

这些对数直线相互平行的根本原因是, 它们都是由同一种离子  $Mn^{2+}$  的 ESR 谱得出的. 每条直线的截距  $A$  则与  $ZnS$  微晶中掺杂离子的浓度(如  $c, c'$ ) 有关. 设  $c = 10^{-6}$  的样品,  $A = A_0$ , 可求出  $A_0 = -31.92 \pm 0.02$ . 本文中  $c$  或  $c'$  越大, 对应的  $A$  值与  $A_0$  的差值也越大.

对数直线法是对同一种标记离子而言的, 同一样品的 ESR 谱中存在两种结构的谱线, 可求出  $\ln(h_\alpha/h_\beta)$  的值. 同一组份不同煅烧温度  $T_c$  的样品, 它们的  $[T_c, \ln(h_\alpha/h_\beta)]$  点成一直线, 不同组份的直线相互平行. 这些直线上有一相同的确定值  $\ln(h_\alpha/h_\beta) = k$  (一般要结合 X 射线衍射分析, 由几个组份的 ESR 谱共同对  $k$  值定标), 每条直线的  $\ln(h_\alpha/h_\beta) = k$  对应的  $T_c$  就是这个组份样品的结构相变温度  $T_x$ . 对于以  $Mn^{2+}$  为自旋标记的样品  $k = -2.85$ .

在  $c' = 0$ , 即  $ZnS:Mn(10^{-6})$  的直线上, 根据 X 射线衍射所得  $T_x = 1020^\circ C$ , 对应的  $\ln(h_\alpha/h_\beta) \approx -2.85$ . 其它组份的样品  $T_x$  不同, 但用 ESR 研究相变总应有一个与 ESR 有关的标准值来确定  $T_x$ , 其它样品的  $T_x$  是否也在

$$\ln(h_\alpha/h_\beta) = -2.85$$

这个值附近呢? 我们作与  $T_x$  轴平行的  $\ln(h_\alpha/h_\beta) = -2.85$  的直线(图 5 中的点划线), 该直线与  $c' = 5 \times 10^{-3}$ ,  $2 \times 10^{-3}$  两条实验直线的交点几乎就等于  $1050^\circ C$  和  $1220^\circ C$ , 这正好是 X 射线衍射分析得出的这两组样品的结构相变温度  $T_x$ . 这说明以  $c = 10^{-6}$  的  $Mn^{2+}$  为自旋标记离子, 用 ESR 研究  $ZnS$  及其掺杂微晶的结构形变, 不但定性趋势是正确的, 而且采用 ESR 谱对数直线法

## 四、结 论

在自旋标记离子  $Mn^{2+}$  的浓度不超过  $10^{-4}$  (g/g) 的情况下, 用 ESR 谱对数直线法得到的 ZnS:Cu, Mn 的结构相变温度与 X 射线衍射实验结果是相同的; 用 ESR 谱对数直线法还能得出 ZnS:Mn 的结构相变温度, 从而弥补 X 射线衍射的不足. 在结构相变研究中 ESR 谱对数法是与 X 射线衍射相辅相成的分析手段.

在 ZnS 微晶中, Mn 掺杂使相变温度降低, Cu 掺杂使相变温度升高.

样品的 X 射线衍射和 ESR 实验是在本校结构分析中心完成的, 在此向黄允兰、贾云波表示感谢.

[1] J. Nickesson *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **110** (1963), 1228.

[2] 吕文选等, 厦门大学学报(自然科学版), **24**, (3), (1985), 321.

[3] 裘祖文, 电子自旋共振波谱, 科学出版社, (1980), 306 页.

## THE METHOD OF LOGARITHMIC STRAIGHT LINES OF ESR SPECTRA FOR STUDY ON STRUCTURAL PHASE TRANSITION OF ZnS:Mn

HOU BI-HUI GUO CHANG-XIN

*Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei*

LI BI-LIN

JIN SI-ZHAO QU BAO-JUN LIANG REN-YON

*Center of Structure Analysis, University of Science and Technology of China, Hefei*

KUI JIAN-YUN

*Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei*

(Received 23 January 1989)

### ABSTRACT

This paper reports a method of logarithmic straight lines of electron spin resonance (ESR) spectra which has been used to detect the phase transition temperature of ZnS:Mn. This experimental analysis gave satisfactory results in the study on influence of trace dope on the phase transition temperature of ZnS crystallite. The difficulty that experiments of X-ray diffraction can not distinguish the phase transition temperatures of ZnS with  $Mn^{2+}$  concentration in the range of  $10^{-3}$ — $10^{-6}$  gram/gram, had been surmounted.