

ZnS 电致发光磷光体制备过程中掺入 微量 Cu 和 Mn 对微晶结构的影响

李碧琳

郭常新 万岳亭

中国科学技术大学结构分析开放研究实验室, 合肥, 230026

中国科学技术大学物理系, 合肥, 230026

1990年5月4日收到

本文用X射线粉末衍射法研究了在600—1200℃范围内煅烧制成的纯ZnS, 以及掺杂有不同浓度激活剂Cu和Mn的ZnS微晶结构. 用X射线绝标法确定ZnS中 α 相(六角)和 β 相(立方)的重量比, 并标定ZnS的绝标法常数 K_p^α . 结果表明, 低温 β 相到高温 α 相的相变温度对纯ZnS为1020℃, 与公认的一致. 当加入Cu量超过 1×10^{-3} 后, 相变温度明显向高温移动; 当Cu量为 2×10^{-3} 时, 相变温度已高于1200℃. 这可被解释为当在ZnS中Cu的浓度超过 1×10^{-3} 后, 产生许多局域的硫化铜相, 它诱发了立方结构ZnS的生长, 从而引起了六角相向立方相的转变. 当加入Mn量超过 1×10^{-3} 后, 相变温度明显向低温移动; 当Mn量达 5×10^{-3} 时, 相变温度降至730℃, 且在700—950℃范围内, α 和 β 两相共存, 所占重量相近. 本文还确定了ZnS:Cu 2×10^{-3} , Mn 5×10^{-3} 的相变温度约为1100℃.

PACC: 7860F; 8130H; 6110; 6170R

一、引 言

人们知道, ZnS:Cu 和 ZnS:Cu, Mn 分别是迄今为止最重要的交流和直流粉末电致发光磷光体, 但是它们的一些性能, 特别是发光亮度还不令人满意. 主要问题在于磷光体对激发交流电能吸收太少. 从ZnS:Cu交流电致发光的显微观察可知, 磷光体中发光的是一些方向特殊、平行排列的发光线, 且发光线是富Cu的^[1-4]. 可以看出, 这些发光线和晶粒中的位错, 层错, 晶粒间界, 孪晶界面或不同相结构的界面有关. 因此利用磷光体中相结构的变化来增加发光线的设想是合理的. 为此需要研究微量激活剂Cu和Mn等掺入ZnS后, 在高温制备过程中对微晶结构起多大的影响.

ZnS晶体结构具有闪锌矿型(立方结构, β 相)和纤锌矿型(六角结构, α 相)两种. 低温煅烧生成的立方结构到高温煅烧生成的六角结构的相变温度, 对纯ZnS为1020℃^[5,6]. 经验表明, 磷光体具有主方和六角混晶结构, 且以立方为主的材料, 电致发光亮度较高.

Cu和Mn等过渡金属离子在基质ZnS晶体中起激活剂作用, 形成发光中心, 因此它们是制备磷光体不可缺少的. 虽然它们加入的量很少, 与ZnS的重量相比, 约为 10^{-4} 到 10^{-3} 数量级, 但是它们的存在常常显著地影响热处理时ZnS晶化过程中的相结构^[6-8].

有人研究了在较高温度下已经生成六角相的 ZnS, 再加入微量 Cu, 在较低的纯 ZnS 立方相晶化温度下再煅烧一段时间, 发现 ZnS 从六角相转到立方相^[6]。热处理过程中的气氛(如 H₂S, O₂ 等), 共激活剂(如 Cl⁻, Al³⁺ 等)和磷光体高温煅烧后的冷却速度等都对生成的 ZnS 相结构有某种影响。但最重要又不可避免的是作为激活剂 Cu 和 Mn 的影响。确定和利用这种影响, 控制生成 ZnS 的相结构, 以达到增加发光线, 提高发光亮度的目的是可能的。

本文研究在目前最常用的电致发光磷光体制备条件下和典型激活剂配比范围内, 微量激活剂 Cu 和 Mn 的量和煅烧温度对生成的 ZnS 磷光体微晶结构的影响。其结构分析采用 X 射线粉末衍射定量分析绝标法。建立了定量分析 ZnS 中 α 和 β 相结构的具体方法, 确定了各样品中六角相和立方相的比例, 发现微量 Cu 和 Mn 对 ZnS 相变温度的显著影响和截然相反的变化规律, 并对此进行了讨论。

二、实验方法

1. 样品制备

本实验所用样品 ZnS, ZnS:Cu, ZnS:Mn 和 ZnS:Cu, Mn 等都是用固相反应法制成。采用稳定的硫气氛, 而不采用 H₂S 气流法。荧光纯 ZnS 原料加入一定量预先配制成溶液的激活剂, 混匀, 烘干, 研磨松散, 先装入小石英管内, 再装入大石英管中, 放入恒温炉, 在一定温度下煅烧一定时间。石英管一端经细橡皮管通向缓冲瓶。每次煅烧, 样品量约 10g。由于所研究的 ZnS 结晶情况与出炉后的冷却方式有关, 选用方便的较快冷却方式。若样品随炉冷却, 时间超过 1h, 这样的冷却过程会改变煅烧过程中形成的晶相。若采用样品出炉后迅速放入冷却液中, 使样品在数秒钟内快冷, 这样虽可严格保持煅烧过程中形成的晶相, 但操作困难。选取了样品出炉后在空气中较快冷却的办法, 约 1 到 2min 使样品冷下来, 仍达到保持高温煅烧时晶相的目的。煅烧后的样品, 经选粉, 洗涤, 烘干。

实验中, ZnS 原料采用荧光纯, 硫是分析纯, 加入量为 ZnS 重量的 2%。激活剂 Cu 和 Mn 分别以 CuBr₂ 和 MnCl₂ 溶液形式加入。

2. X 射线定量分析 ZnS 相结构

(1) X 射线粉末衍射实验 用日本理学电机 D/max-r_A 型转靶 X 射线衍射仪测样品的粉末 X 射线衍射谱。测试条件为 40kV, 100mA, Cu 靶, 石墨单色器。高角度区 d 值(面间距)分辨率优于 0.001Å。ZnS 粉末样品轻压在平板上。样品不经过研磨, 无粘结剂。所有测量都在室温下进行。

(2) 绝热法 为了定量分析 ZnS 样品中 α 相和 β 相的比例, 采用了 X 射线粉末衍射定量分析法中的绝标法。这方法不需外加标准物质, 取 β 相为自身标准。为确定在定量分析中可表征 α 相和 β 相的特征 X 射线粉末衍射谱谱线, 做了 800℃ 和 1200℃ 煅烧的纯 ZnS 的 X 射线粉末衍射谱, 并参照标准的“粉末衍射文件 (PDF)”^[9] 中 5-566(β -ZnS), 5-492 (α -ZnS), 10-434 (α -ZnS[2H]) 和 12-688 (α -ZnS[8H 和 10H]) 的数据(见表

1), 发现对 d 值在 $3.123-0.9138\text{\AA}$ 范围内的 12 条 β -ZnS 粉末衍射线中, 仅有一条 $d=2.705\text{\AA}$ 的谱线与 α -ZnS (包括它的多形态 2H, 8H 和 10H) 的谱线不相重, 于是选此线作为 β 相的定标谱线. 而 α -ZnS (包括它的多形态) 可选用 $d=3.309\text{\AA}$ 的谱线作为其定标谱线.

若 I_α 和 I_β 分别为面间距 $d=3.309\text{\AA}$ 和 $d=2.705\text{\AA}$ 谱线的累积强度(扣除本底), M_α 和 M_β 分别为样品中 α 相和 β 相的重量, 且在样品中可忽略非晶和其它相的情况下, 则 I_α/I_β 和 M_α/M_β 成正比(绝标法公式)^[10]

表 1 α 相和 β 相 ZnS 粉末 X 射线衍射的主要谱线

样 品	β -ZnS		α -ZnS		α -ZnS(2H)		α -ZnS(8H 和 10H)	
PDF 编号	5-566		5-492		10-434		12-688	
空间群	$T_D^2(F\bar{4}3m)$		$C_{6v}^4(P6_3mc)$		$C_{6v}^4(P6_3mc)$		$C_{6v}^4(P6_3mc)$	
谱线编号	面间距 $d(\text{\AA})$	相对强度	面间距 $d(\text{\AA})$	相对强度	面间距 $d(\text{\AA})$	相对强度	面间距 $d(\text{\AA})$	相对强度
1	—	—	3.309	100	3.31	95	3.31	2
2	3.123	100	3.128	86	3.13	50	3.12	100*
3	—	—	2.925	84	2.925	100	—	—
4	2.705	10	—	—	—	—	—	—
5	—	—	2.273	29	2.273	40	—	—
6	1.912	51	1.911	74	1.911	65	1.904	50*
7	—	—	1.764	52	1.764	60	—	—
8	1.633	30	1.630	45	1.630	30	1.626	35*

* 所给强度值包含有 β 相的强度.

$$\frac{I_\alpha}{I_\beta} = K_\beta^\alpha \frac{M_\alpha}{M_\beta}, \quad (1)$$

比例系数 K_β^α 对该材料和已选定的定标谱线为一个常数. (1) 式也可改写为

$$\frac{M_\alpha}{M_\beta} = (K_\beta^\alpha)^{-1} \frac{I_\alpha}{I_\beta}. \quad (2)$$

若对 ZnS, 用标准样品组先确定出 K_β^α 后, 又测得待测样品的 I_α/I_β , 则可按 (2) 式算出该样品中 α 相和 β 相的相对重量比 M_α/M_β .

(3) K_β^α 常数的确定 为先确定 K_β^α 常数, 制备了纯 ZnS 在 800°C (基本上为 β 相) 和 1200°C (纯 α 相) 的样品, 并将两样品按不同重量比混和均匀制成一组样品, 测每个样品的 X 射线粉末衍射谱, 分别确定其 I_α 和 I_β , 结果如表 2 所示.

表 2 α 和 β 相 ZnS 混合样品的 M_α/M_β 与 I_α/I_β 的关系

样品标号	B	混 1	混 2	混 3	A
样品(煅烧温度)	ZnS(800°C)	AB 混合	AB 混合	AB 混合	ZnS(1200°C)
A 重量:B 重量	0:1	1:3	1:1	3:1	1:0
M_α/M_β	0	1/3	1	3	∞
I_α/I_β	0.752	3.99	12.5	34.0	∞

从表 2 可知, 样品 A (1200°C 制备的 ZnS) 的 I_α/I_β 为 ∞ (因为 I_β 为零), 因此为完

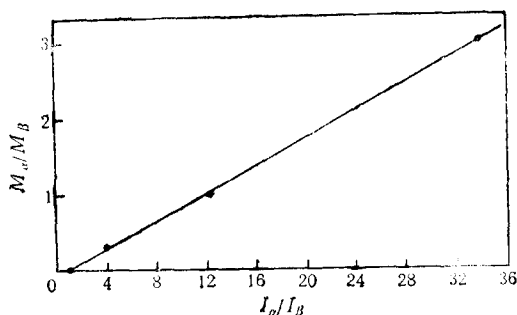


图1 纯 ZnS 的 α 相与 β 相的重量比 M_α/M_β 随 α 相与 β 相的累积强度 I_α/I_β 的变化规律

全的 α 相。而样品 B (800℃ 制备的 ZnS) 的 I_α/I_β 为 0.752, 不为零, 可见此时的 I_α 不为零, 这表明该样品不是纯 β 相, 而是含有少量 α 相的样品。根据表 2 数据, M_α/M_β 和 I_α/I_β 的关系如图 1 所示。由图 1 可见, M_α/M_β 和 I_α/I_β 的关系是很好的直线, 但不通过原点, 有一小的偏差。该直线满足

$$\frac{M_\alpha}{M_\beta} = 0.0902 \frac{I_\alpha}{I_\beta} - 0.068. \quad (3)$$

直线偏离原点也表明, 800℃ 烧制的 ZnS 并不是纯 β 相, 它含有少量的 α 相。因此, 对表 2, 图 1 和 (3) 式的数据要作一小的修正, 以便求出正确的 K_β^α 值。

设在表 2 样品中, 含 A 和 B 样品的重量分别为 M_α 和 M_β 。而 B 样品中所含少量 α 相的重量 g_α 和它的重量 M_β 之比为 $k = g_\alpha/M_\beta$, 则在混合样品中真正的 α 相和 β 相的重量分别为 M'_α 和 M'_β , 则

$$\begin{aligned} M'_\alpha &= M_\alpha + g_\alpha = M_\alpha + kM_\beta, \\ M'_\beta &= M_\beta - g_\alpha = M_\beta - kM_\beta. \end{aligned}$$

因此

$$\frac{M'_\alpha}{M'_\beta} = \frac{M_\alpha + kM_\beta}{M_\beta - kM_\beta} = \frac{1}{1-k} \left(\frac{M_\alpha}{M_\beta} + k \right). \quad (4)$$

将 (3) 式代入 (4) 式, 有

$$\frac{M'_\alpha}{M'_\beta} = \frac{1}{1-k} \left(0.0902 \frac{I_\alpha}{I_\beta} - 0.068 + k \right). \quad (5)$$

当 $I_\alpha/I_\beta = 0$ 时, 应该有 $M'_\alpha/M'_\beta = 0$, 即直线过原点, 所以

$$k = 0.068. \quad (6)$$

这表明在 800℃ 煅烧生成的 ZnS 中还含有 6.8% 的 α 相六角 ZnS。将 (6) 式代入 (5) 式有修正后直线方程

$$M'_\alpha/M'_\beta = 0.0968 I_\alpha/I_\beta. \quad (7)$$

根据 (1) 和 (2) 式, 求出 ZnS 中以 β 相为自身基准时 α 相的常数 $K_\beta^\alpha = 10.3$ (α 相和 β 相的定标谱线分别取面间距 d 为 3.309 Å 和 2.705 Å 的谱线)。

三、结果与讨论

1. 微量 Cu 对 ZnS 微晶结构的影响

制备了几组 ZnS:Cu 样品, 激活剂 Cu 与 ZnS 的重量比为 5×10^{-5} , 1×10^{-4} , 2×10^{-3} 和 1×10^{-2} , 煅烧温度在 800—1200°C 范围内. 作为比较, 在同样温度范围内也制备了纯 ZnS 样品. 对每一个样品都作了 X 射线粉末衍射, 测量出 I_α 和 I_β 值, 计算出 I_α/I_β 和 M_α/M_β , 再换算成 $M_\alpha/(M_\alpha + M_\beta)$ 值, 即样品中 α 相的重量与总样品重量的比值. 结果示于图 2.

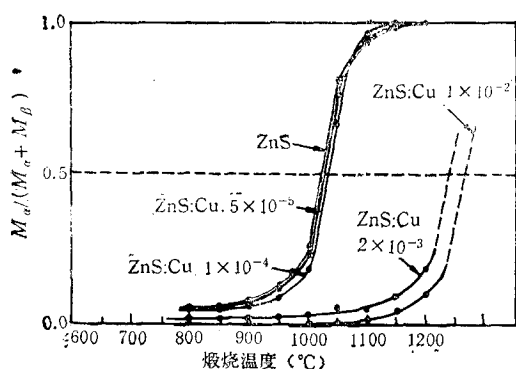


图 2 在不同煅烧温度下制备的 ZnS:Cu 中, α 相(六角)重量与总重量之比 $M_\alpha/(M_\alpha + M_\beta)$ 随煅烧温度的变化

1200°C 后, 几乎全部变为 α 相.

从图 2 可以看到, 当微量激活剂 Cu 掺入后, 曲线向高温移动. 但当 Cu 浓度很低时, 如 5×10^{-5} , 1×10^{-4} (这是阴极射线 ZnS:Cu 绿色磷光体所用的激活剂量) 时, 这种移动不明显. 然而当 Cu 的浓度增加到电致发光 ZnS:Cu 磷光体所需的 Cu 浓度 2×10^{-3} 时, 曲线有明显移动, 使相变温度超过 1200°C (约为 1230°C). 由于本实验所用炉子的最高温为 1200°C, 因此没能制备更高温度的样品. 高浓度 Cu 的样品 ZnS:Cu 2×10^{-3} 和 ZnS:Cu 1×10^{-2} 的体色发灰, 有过量 Cu (或 Cu_2S) 析出, 为提高发光亮度, 通常采用粉表面洗去 Cu 离子工艺^[17]. 但这二样品的 X 射线衍射谱中, 仍然没有发现 Cu 和硫化铜的特征谱线, 这是因为与 ZnS 相比 Cu 的量还是很少. 然而为什么这么少的 Cu 却那样明显地改变 ZnS 的相变温度, 诱发从六角到立方相的转变呢? 有人^[7]解释为, 在煅烧过程中硫化铜从六角 ZnS 中析出时放出的热量使得 ZnS 从六角相向立方相转变. 也有人^[6]认为, 分离的硫化铜相本身就可以成为立方 ZnS 的结晶成核中心. 从我们的实验可知, 要明显改变相变温度, Cu 的掺入量要多于 1×10^{-3} , 这个浓度可能已超过 Cu 在 ZnS 中的溶解度, 致使局部有硫化铜析出. 我们先前的工作^[4]和最近 Ono 等人的工作^[11]都用电子显微镜成份分析法确定了 ZnS 中局部的 Cu 的富集, 后者甚至拍摄到 Cu_2S 析出物. 从 X 射线粉末衍射 PDF 卡片 12-175 和 12-176, 以及 Djurle^[12] 和 Kullerud^[13-15] 等人研究的硫化铜的结构和相图看到, Cu_2S 在高于 470°C 时为面心立方相. 因此, 在高温煅烧过程中, 析出的 Cu_2S 先形成立方晶核, 促使了 ZnS 从六角相向立方相的转变.

2. 微量 Mn 对 ZnS 微晶结构的影响

图 3 给出在不同煅烧温度下制备的 ZnS:Mn 中 $M_\alpha/(M_\alpha + M_\beta)$ 与煅烧温度的关系。Mn 与 ZnS 的重量比为 1×10^{-4} , 1×10^{-3} 和 5×10^{-3} 。从图 3 可以看出, Mn 掺入对 ZnS 相变温度的影响与 Cu 完全相反。Mn 的掺入使 ZnS 相变温度向低温移动, 且当 Mn 浓度超过 1×10^{-3} 后, 移动十分明显。当 Mn 量达 5×10^{-3} 时, 相变温度降到约为 730°C , 比纯 ZnS 相变温度降低约为 300°C 。相变温度向低温移动, 可以解释为过量 Mn 析出生成六角相的 MnS, 作为晶核引起立方相 ZnS 向六角相的转变。 5×10^{-3} 的 Mn 量是电致发光磷光体中常用的 Mn 量, 这表明, 在热处理中激活剂 Mn 对 ZnS 结构的影响是不容忽视的。ZnS:Mn 5×10^{-3} 的曲线与图 3 和图 2 中其它曲线的一个明显不同是在煅烧温度低于约 950°C 后, 曲线没有明显下降, 而是一个缓慢下降的平台。煅烧温度在 $950-700^\circ\text{C}$ 的约 250°C 下, α 相和 β 相的重量接近, 这表明在 ZnS 中 α 和 β 两相共存的情况。由于本实验是用 X 射线粉末衍射谱来确定两相的量, 这就不可能区分这样的两相是存在于不同的磷光体颗粒中或是存在于一颗磷光体颗粒的不同宏观区域中, 还是在原子尺度的微观区域上共存。对 ZnS:Mn, ZnS:Cu 的高分辨电子显微镜 (HREM) 研究表明, ZnS:Mn 中存在大量的在原子尺度上 α 相和 β 相的交替生长, 在 ZnS:Cu 中存在大量的 β 相孪晶结构, 详细结果将另文发表^[16]。

3. 微量 Cu 和 Mn 共同对 ZnS 微晶结构的影响

ZnS:Cu, Mn 是常用的橙色交流电致发光磷光体。Mn 是发光中心, Cu 是共激活剂。常用量 Cu 为 2×10^{-3} , Mn 为 5×10^{-3} 。由 X 射线定量分析确定的该材料的立方相与总重量之比 $M_\alpha/(M_\alpha + M_\beta)$ 随煅烧温度的变化如图 4 所示。作为对比, 图 4 中也画出纯 ZnS,

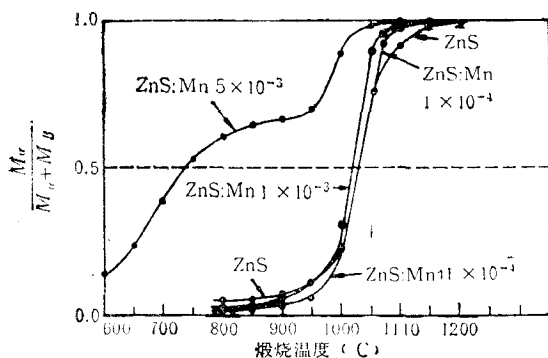


图 3 在不同煅烧温度下制备的 ZnS:Mn 中, α 相(六角)重量与总重量比 $M_\alpha/(M_\alpha + M_\beta)$ 随煅烧温度的变化

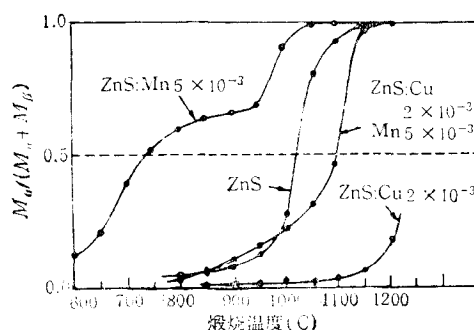


图 4 在不同煅烧温度下 ZnS:Cu, Mn; ZnS:Cu; ZnS:Mn 和 ZnS 中 α 相(立方)重量与总重量之比 $M_\alpha/(M_\alpha + M_\beta)$ 随煅烧温度的变化

ZnS:Cu 2×10^{-3} 和 ZnS:Mn 5×10^{-3} 的相应曲线。可以看到 ZnS:Cu 2×10^{-3} , Mn 5×10^{-3} 的相变温度约为 1100°C 。与 ZnS 的曲线相比, ZnS:Cu, Mn 的曲线高温部分向高温移动较明显, 表明在这种浓度下, Cu 和 Mn 的合作作用是使 ZnS 从六角相向立方相转变; 曲线的低温部分的形状与纯 ZnS 曲线的下部也有一些改变。这都是 Cu 和 Mn 两种离子使 ZnS 向相反方向相变竞争的结果。

四、结 论

1. 本文用 X 射线粉末衍射绝标法定量测定 ZnS 微晶中 α 相和 β 相的重量比。若定标中,测定累积强度的谱线, α 相用面间距 $d = 3.309\text{\AA}$ 的谱线, β 相用 $d = 2.705\text{\AA}$ 的谱线时, K_p^* 常数的值被确定为 10.3。

2. 研究了在 600—1200°C 范围内煅烧制成的纯 ZnS, ZnS:Cu, ZnS:Mn 和 ZnS:Cu, Mn 微晶的 α 相重量与总重量之比 $M_\alpha/(M_\alpha + M_\beta)$ 随煅烧温度的变化。结果表明,煅烧时 Cu 使 ZnS 从六角相向立方相转变,从而使 ZnS 相变温度升高;而 Mn 使 ZnS 从立方相向六角相转变,从而使 ZnS 相变温度降低。当 Cu 和 Mn 共激活时,其效果取决于它们的加入量,其变化反映上述两作用竞争的结果。

3. 从 ZnS:Mn 5×10^{-3} 的 α 相与总重量之比随煅烧温度变化曲线看出,在 700—950°C 范围内有一个 α 和 β 两相重量接近的共存区。

4. α 相到 β 相的相变温度,对纯 ZnS 为 1020°C, ZnS:Cu 2×10^{-3} 超过 1200°C (约为 1230°C), ZnS:Mn 5×10^{-3} 为 730°C, ZnS: Cu 2×10^{-3} , Mn 5×10^{-3} 为 1100°C。

- [1] Zuo-chen Yang, *J. Luminescence*, 27(1982), 257.
- [2] 杨左宸,发光与显示,(6)(1980), 24.
- [3] 谢玉钧,杨左宸,发光与显示,(2)(1980), 17.
- [4] Guo Changxin, Zhang Shuyuan, Li Bilin, *Luminescence*, 40 & 41 (1988), 782.
- [5] Phase Diagrams for Ceramists, 1969 Supplement, p. 526, Fig. 3994, Edited by E. M. Levin *et al.*, The American Ceramic Society, U. S. A., (1969).
- [6] J. Nickerson *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, 110(1963), 1228.
- [7] M. Aven and J. A. Parodi, *J. Phys. Chem. Solids*, 13(1960), 56.
- [8] M. J. Presland *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, 111(1964), 168.
- [9] Powder Diffraction File, International Centre for Diffraction Data, Published by JCPOS, Swarthmore, Pennsylvania, U. S. A., (1980).
- [10] 黄胜涛主编,固体 X 射线学(一),高等教育出版社,北京,(1985),p.218.
- [11] Y. Ono *et al.*, 日本学术振兴会,光电相互变换第 125 委员会第 132 回研究会资料,1990年 2 月16日, p. 18.
- [12] S. Djurle, *Acta Chem. Scand.*, 12(1958), 1415.
- [13] G. Kullerud and R. Yund, *Geol. Soc. Amer.*, Abstracts of Denver Meeting, (1960), 143.
- [14] N. Morimoto and G. Kullerud, *Am. Mineral.*, 48(1963), 110.
- [15] G. Kullerud, *Fortschr. Mineral.*, 41 (1964), 232; Phase Diagrams for Ceramists, 1969 Supplement, p. 515, Fig. 3945, Edited by E. M. Levin *et al.*, The American Ceramic Society, U. S. A., (1969).
- [16] The HREM study of microstructure of ZnS powder phosphors with different doping, Shuyuan Zhang, Guo Changxin, Li Bilin, *Philosophical Magazine*, to be published, (1990).
- [17] 固体发光,中国科学技术大学和中国科学院长春物理研究所合编,合肥,(1976). §4.33.

INFLUENCE OF DOPING BY TRACE Cu OR Mn IN SINTERING PROCESS ON STRUCTURAL TRANSFORMATIONS OF ZnS ELECTROLUMINESCENT PHOSPHOR

LI BI-LIN GUO CHANG-XIN WAN YUE-TING

Laboratory of Structure Analysis, University of Science and Technology of China, Hefei, 230026

(Received 4 May 1990)

ABSTRACT

The structures of a family of pure ZnS and ZnS doped by activator Cu and Mn with different concentration ranges under sintering temperature ranging from 600°C to 1200°C have been investigated by x-ray powder diffraction method. Using the absolute standard method, the weight ratio of α phase to β phase of ZnS microcrystal and the constant K_a^2 of this method have been determined. The results show that the transition temperature of low temperature β phase to high temperature α phase is 1020°C for pure ZnS, as generally accepted. When the concentration of doped Cu is in excess of 1×10^{-3} , the phase transition temperature (PTT) moves obviously to high temperature. As the concentration of Cu reaches 2×10^{-3} , the PTT is higher than 1200°C. The results can be explained by postulating when the concentration of Cu is greater than the solubility of Cu in ZnS, a separate phase of copper sulfide serves as a nucleating phase for the growth of cubic ZnS and thus promotes the hexagonal-to-cubic transition. When the concentration of doped Mn is in excess of 1×10^{-3} , the PTT moves obviously to low temperature. As the concentration of Mn reaches 5×10^{-3} , the PTT is lowered to 730°C. In the range from 700°C to 950°C, the weights of α phase and β phase are close to each other. The PTT of ZnS: Cu 2×10^{-3} , Mn 5×10^{-3} are also determined approximately as 1100°C.

PACC: 7860F; 8130H; 6110; 6170R