

Л.Й. Межиловська, Г.Я. Бабушак

## Дефектна підсистема і фізико-хімічні властивості цинк сульфід

*Кафедра фізики і хімії твердого тіла Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника  
вул. Шевченка, 57, 76000, Україна, E-mail:fcss@pu.if.ua*

Запропоновано кристалоквазіхімічні формули нестехіометричного n- і p-ZnS за умови існування складної дефектної підсистеми за схемою Шоткі-Френкеля. Розраховано залежність концентрації дефектів і холлівської концентрації носіїв від ступеня відхилення від стехіометрії та диспропорціонування точкових дефектів.

**Ключові слова:** цинк сульфід, точкові дефекти, кристалохімія, дефекти Шоткі, дефекти Френкеля.

*Стаття поступила до редакції 06.06.2006; прийнята до друку 10.10.2006.*

### Вступ

Цинку сульфід відіграє у прикладній люмінесценції таку ж роль як і кремній чи германій у напівпровідниковій електроніці. На його основі виготовляється велика кількість люмінофорів з різноманітними властивостями процесу свічення – від тих, які практично повністю затухають за доли мілісекунд, до тих, що зберігають збудження протягом годин. Існують і такі, яскравість яких мінімально залежить від температури, а також і ті, що помітно змінюють яскравість свічення навіть при незначному нагріванні [1].

Стехіометричному ZnS відповідає 67,06 мол. % Zn і 32,94 мол. % S. Цинк сульфід існує у двох поліморфних модифікаціях: низькотемпературна кубічна типу сфалериту і високотемпературна гексагональна типу в'юрциту (таблиця). У ZnS може також утворюватися ромбодрична модифікація, як перехідна між структурами сфалериту і в'юрциту [1].

У системі Zn – S утворюється єдина сполука – цинку сульфід. Температура плавлення сполуки слабо залежить від тиску і при  $(9,8 \cdot 10^6 - 1,5 \cdot 10^7)$  Па складає  $(2070-2170)$  К [2], при  $1,5 \cdot 10^6$  Па –  $2100 \pm 20$  К. При атмосферному тиску сульфід цинку взагалі не плавиться, так як його температура сублімації значно нижча температури плавлення і складає  $1441 \pm 2$  К для сфалериту і  $1458 \pm 6$  К для в'юрциту [2]. При значних температурах  $\sim 1470$  К ZnS у паровій фазі повністю дисоціює згідно схеми  $2ZnS_g \leftrightarrow 2Zn_{(g)} + S_{2(g)}$  і тиском пари сполуки можна знехтувати. Оптична ширина забороненої зони в ZnS складає 3,58 еВ (таблиця).

Не дивлячись на значну кількість публікацій, цинк сульфід залишається складним об'єктом для дослідження завдяки особливостям кристалічної

структури, різноманітності структурних дефектів, багатому спектру точкових дефектів, що призводить, у ряді випадків, до суперечливих результатів [1].

У даній роботі проаналізовано спектр домінуючих точкових дефектів у нестехіометричному цинк сульфіді.

### I. Власні точкові дефекти

З літературних джерел [1, 3 – 6] відомо, що у цинк сульфіді одним із переважаючих типів дефектів є двозарядні вакансії Цинку  $V_{Zn}^{2-}$ , які завжди присутні у ZnS, про що свідчать смуги випромінювання (1,5 – 1,7) мкм [3-6]. Вакансії Цинку  $V_{Zn}^{2-}$  проявляють себе у поєднанні з фотопровідністю, люмінесценцією і поглинанням. Дослідження поглинання [3] дають оптичну глибину рівня  $V_{Zn}^{2-}$  (1,25 – 1,36) еВ, а дослідження центрів фотопровідності ZnS [5] співставляються з рівнями (1,08 – 1,3) еВ від  $E_v$ . Таким чином, двозарядні вакансії Цинку  $V_{Zn}^{2-}$  дають глибокі рівні, розміщені біля середини забороненої зони. Це дає можливість очікувати смуги випромінювання в інфрачервоній області спектру, що неодноразово підтверджувалося експериментально [7-9].

Однозарядна вакансія Цинку  $V_{Zn}^{-}$  має рівень, термічна енергія якого складає  $E_{\text{терм}} = (0,35 - 0,4)$  еВ по відношенню до валентної зони  $E_v$ . Акцепторні рівні глибиною  $E_{\text{терм}} = 0,58$  еВ (від  $E_v$ ), які пов'язують з дефектами відповідальними за випромінювання (460 – 470) нм і поглинання (364 – 675) нм при 77 К, ототожнюють також з  $V_{Zn}^{-}$  [1].

Основні фізико-хімічні параметри Zn-S [15 – 17]

1	Ширина забороненої зони	$\Delta E = 3,7 \text{ eV}$
2	Ефективна маса електронів	$m_e^*/m_0 = 0,27$
3	Ефективна маса дірок	$m_h^*/m_0 = 0,58$
4	Рухливість електронів	$\mu_e = 200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
5	Рухливість дірок	$\mu_h = 5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$
6	Діелектрична стала (оптична)	5,13
7	Діелектрична стала (статична)	8,32
8	Температура Дебая	315 K
9	Теплопровідність при 300 K	0,026 Вт/см град
10	Коефіцієнт лінійного розширення при 300 K	$16,2 \cdot 10^{-6} \text{ град}$
11	Стала ґратки сфалерит в'юрцит	$a = 5,409 \text{ \AA}$ $a = 3,826 \text{ \AA}$ $c = 6,2615 \text{ \AA}$
12	Відстань між різнойменними атомами	2,36 \AA
13	Густина	$\rho = 4,09 \text{ г/см}^3$
14	Температура плавлення (S)	2103 K
15	Теплота утворення	$\Delta H = 49,1 \pm 0,6 \text{ ккал/моль}$
16	Вільна енергія утворення	$\Delta G = 47,973 \text{ ккал/моль}$
17	Ентропія	$S_{298,15}^0 = 13,8 \pm 0,1 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$
18	Теплоємність	$C_{298,15}^0 = 10,88 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}$

Дослідження оптичних властивостей кристалів ZnS [10] показало, що онозарядні вакансії Сульфуру  $V_S^+$  відповідальні за полоси додаткового поглинання 430 нм і 540 нм, а також випромінювання у інфрачервоній області спектра (847 – 1170) нм [10-11]. Згідно експериментальних даних для  $V_S^+$ , а також для Сульфуру у вузлах кристалічної решітки  $V_S^\times$  отримано значення  $E_{\text{терм}}$  рівне 2,17 та 1,7 eV (по відношенню до зони провідності  $E_c$ ) відповідно [1].

Присутність міжвузлового Цинку в ZnS проявляється при дослідженні його електропровідності, процесів самодифузії в шарах, термовисвічуванні, термостимульованій провідності та ін. [11-13]. Багато експериментальних результатів свідчать про участь  $Zn_i^+$  у голубій самоактивованій люмінесценції. Теоретично розрахована глибина донорного рівня складає  $\sim 0,2 \text{ eV}$  і може відповідати також двічі іонізованому стану міжвузлового Цинку  $Zn_i^+$  [1].

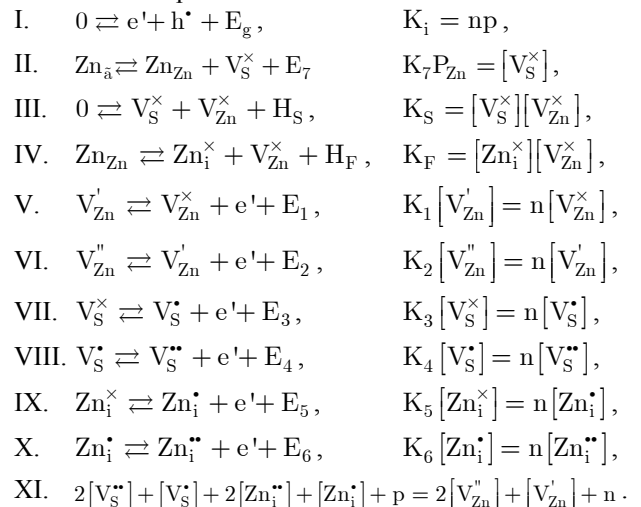
Присутність у ZnS міжвузлового Сульфуру не було виявлено експериментально.

## II. Квазіхімічні рівняння утворення точкових дефектів

Накопичений літературний матеріал дає змогу провести розрахунок рівноваги точкових дефектів у ZnS.

Рівноважний стан дефектної підсистеми цинк сульфід у парі при двотемпературному відпалі у парах цинку згідно [1] можна описати наступною системою

квазіхімічних рівнянь:



Тут рівняння (I) описує прояв власної провідності; (II) – перехід Цинку із пари у катіонні вузли  $Zn_{Zn}$  кристалічної решітки з утворенням вакансій Сульфуру  $V_S^\times$ ; (III) – утворення дефектів Шоткі; (VI) – утворення дефектів Френзеля у катіонній підґратці; (V), (VI) – іонізацію вакансій Цинку, а (VII) і (VIII) – вакансій Сульфуру; (IX), (X) – іонізацію міжвузлового Цинку. Рівняння (XI) визначає умову повної електронейтральності.  $K$  – константи рівноваги квазіхімічних рівнянь.

Порівняння результатів експерименту і розрахунку підтверджують те, що найбільш оптимальним для цинк сульфід у парі є спектр точкових дефектів, який характеризується енергетичною схемою (рис.1) [1].

На рис.2 наведено результати розрахунку залежності рівноважної концентрації дефектів у

кристалах відпалених у парах цинку при температурі 1173 К. Видно, що точка р-п-рівноваги на діаграмі лежить в області тисків пари сірки  $P_{S_2} = 1,01 \cdot 10^4 - 1,01 \cdot 10^3$  Па. Таким чином р-ZnS можна отримати відпалом у парі сірки при  $P_{S_2} > 1,01 \cdot 10^4$  Па. При цьому у кристалах переважають вакансії Цинку ( $V_{Zn}^-$ ). При відпалі за умови значних значень парів цинку домінують донорні центри, пов'язані з іонами Цинку ( $Zn_i^+$ ,  $Zn_i^{2+}$ ) (рис. 2). Так, як енергія їх іонізації складає (0,1-0,2) еВ, то можна вважати, що якраз ці мілкі донори відіграють основну роль в електропровідності. Слід також зауважити, що негативно заряджені вакансії Цинку компенсуються переважно міжвузловим Цинком із малою енергією іонізації. Утворення вакансій у аніонній підгрупі ( $V_S^x$ ,  $V_S^+$ ,  $V_S^{2+}$ ) із значною енергією іонізації (1,6-2,0) еВ малоімовірно.

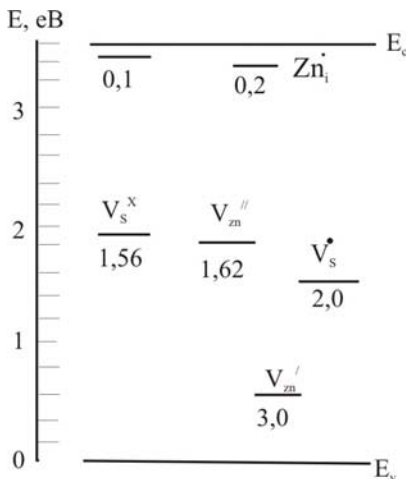


Рис. 1. Енергетична діаграма рівнів власних точкових дефектів ZnS: цифрами вказано термічні рівні від зони провідності  $E_c$ ;  $E_v$  – валентна зона [1].

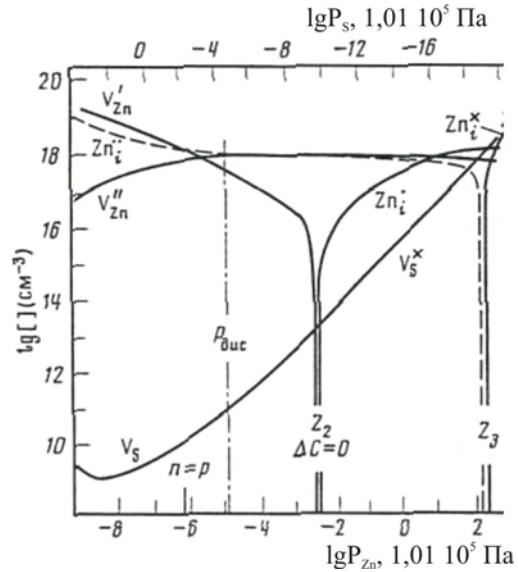
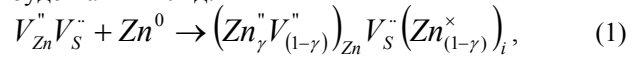


Рис. 2. Залежність концентрації точкових дефектів цинк сульфиду від парціального тиску парів компонентів при температурі відпалу 1173 К [1].

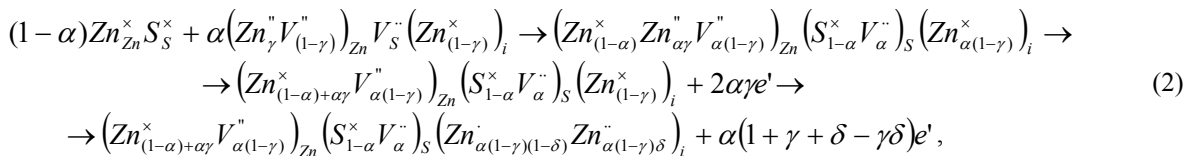
### III. Кристалоквазіхімічні формули та концентрація точкових дефектів

За умови, що переважаючими дефектами у n-ZnS (надлишок Цинку) є двозарядні вакансії Цинку ( $V_{Zn}''$ ) та міжвузлові атоми Цинку ( $Zn_i^+$ ,  $Zn_i^{2+}$ ) кристалоквазіхімічна формула легуючого кластера буде мати вигляд:

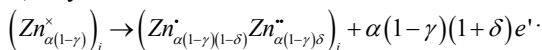


де  $V_{Zn}'' V_S^{\cdot\cdot}$  – антиструктура ZnS [14].

При накладанні кластера (1) на кристалохімічну формулу ZnS отримаємо:



за умови іонізації і диспропорціювання міжвузлового Цинку за схемою



Тут  $\alpha$  - відхилення від стехіометричного складу;  $\gamma$  - частка атомів Цинку у вузлах кристалічної ґратки;  $\delta$  - коефіцієнт диспропорціювання міжвузлових атомів Цинку;  $Zn_{Zn}^x$  - Цинк у вузлах кристалічної ґратки;  $V_S^{\cdot\cdot}$  - двозарядні вакансії Сульфуру;  $e'$  - електрони, “.”, “””, “x”, “0” – позитивний, негативний, нейтральний та нульовий заряди.

Концентрації переважаючих дефектів та основних носіїв заряду можна розрахувати наступним чином:

$$[V_{Zn}''] = A\alpha(1-\gamma); \quad (3)$$

$$[Zn_i^+] = A\alpha(1-\gamma)(1-\delta); \quad (4)$$

$$[Zn_i^{2+}] = A\alpha(1-\gamma)\delta; \quad (5)$$

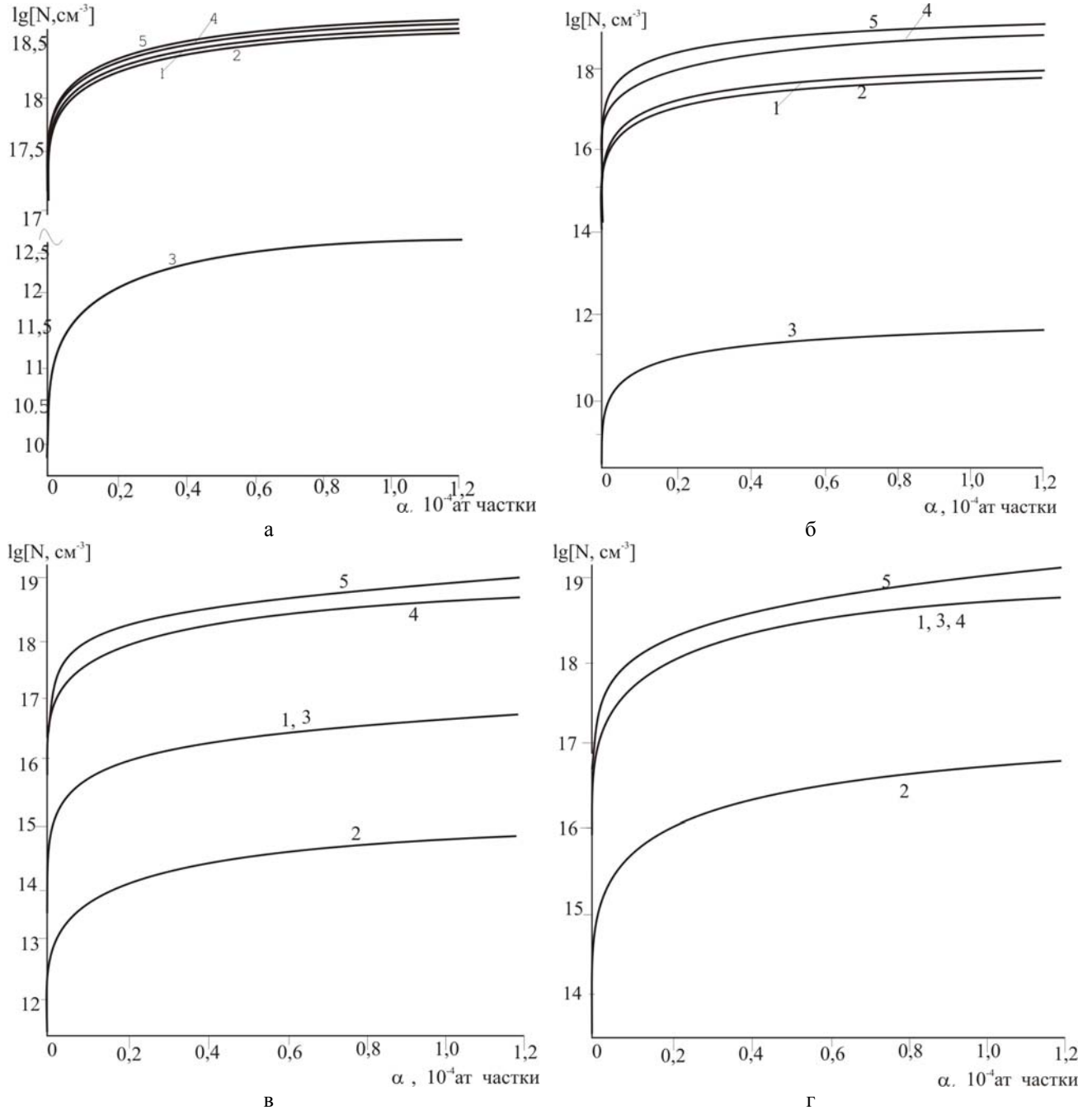
$$[V_S^{\cdot\cdot}] = A\alpha; \quad (6)$$

$$n = A\alpha(1+\gamma+\delta-\gamma\delta). \quad (7)$$

Тут  $A = \frac{2Z}{a_{zp}^3}$  ( $Z=4$  - число структурних одиниць у

елементарній комірни,  $a_{zp}^3 = 158,2 \cdot 10^{-24}$  см<sup>3</sup> – об'єм елеметарної комірки сфалериту).

Рівняння електронейтральності в цьому випадку буде мати вигляд



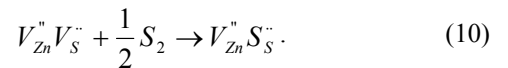
**Рис. 3.** Залежність концентрації переважаючих дефектів 1 -  $V_{Zn}''$ , 2 -  $Zn_i^+$ , 3 -  $Zn_i^-$ , 4 -  $V_S''$ , основних носіїв  $n$  та холлівської концентрації  $n_H - 5$  у  $n$ -ZnS від відхилення від стехіометрії для різних значень долі атомів цинку у вузлах кристалічної ґратки  $Zn_{Zn}\gamma$  і коефіцієнта диспропорціонування між вузлового Цинку  $\delta$ : а -  $\gamma = 10^{-5}$ ,  $\delta = 10^{-5}$ ; б -  $\gamma = 0,99$ ,  $\delta = 10^{-5}$ ; в -  $\gamma = 0,99$ ,  $\delta = 0,99$ ; г -  $\gamma = 10^{-5}$ ,  $\delta = 0,99$ .

$$2[V_{Zn}'' ] + n = [Zn_i^+ ] + 2[Zn_i^- ] + 2[V_S'' ], \quad (8)$$

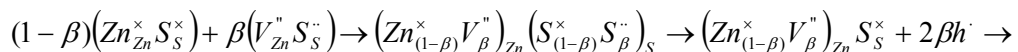
а холлівська концентрація носіїв  $n_H$ :

$$n_H = n - p = [Zn_i^+ ] + 2[Zn_i^- ] + 2[V_S'' ] - 2[V_{Zn}'' ], \quad (9)$$

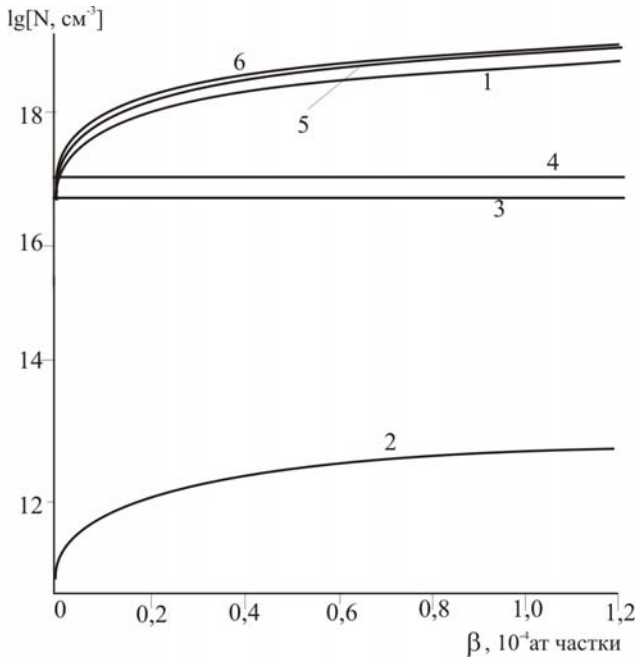
Для  $p$ -ZnS (надлишок Сульфуру) із переважаючими дефектами  $V_{Zn}''$ ,  $V_{Zn}'$  та  $Zn_i''$  формула кластера буде мети вигляд:



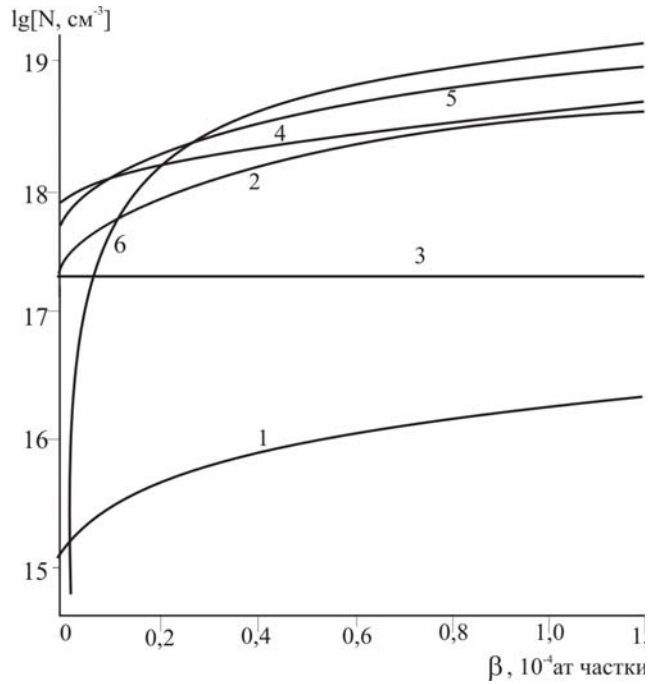
При диспропорціуванні вакансій Цинку згідно  $(V_{(1-\beta)\epsilon+\beta}'' )_{Zn} \rightarrow (V_{((1-\beta)\epsilon+\beta)(1-\mu)}'' )_{Zn} + ((1-\beta)\epsilon + \beta)\mu e'$  кристалоквазіхімічна формула запишеться наступним чином:



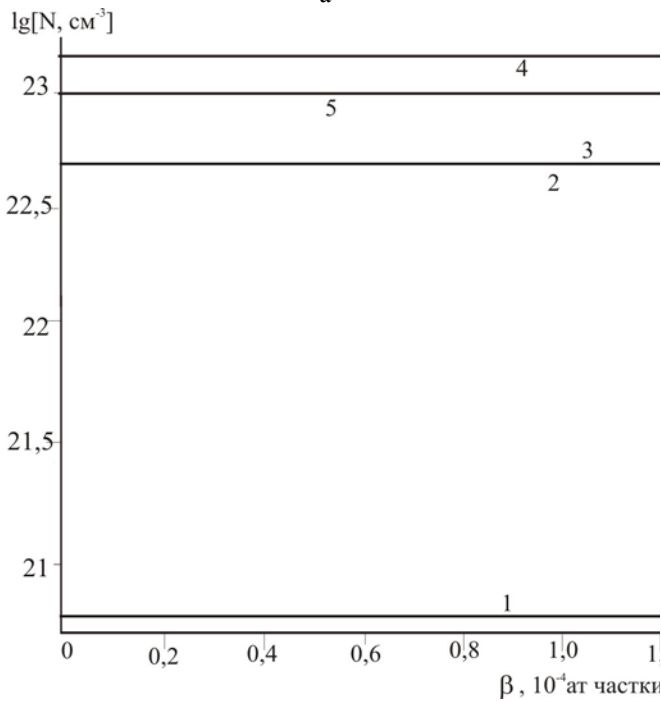
$$\begin{aligned}
 & (Zn_{(1-\beta)(1-\varepsilon)}^{\times} V_{(1-\beta)\varepsilon}^{\times} V_{\beta}^{\prime\prime})_{Zn} S_S^{\times} (Zn_{(1-\beta)\varepsilon}^{\times})_i + 2\beta h^{\cdot} \rightarrow (Zn_{(1-\beta)(1-\varepsilon)}^{\times} V_{(1-\beta)\varepsilon}^{\prime\prime} V_{\beta}^{\prime\prime})_{Zn} S_S^{\times} (Zn_{(1-\beta)\varepsilon}^{\times})_i + 2(\beta + \varepsilon - \beta\varepsilon)h^{\cdot} + 2(1-\beta)\varepsilon e^{\prime} \rightarrow \\
 & (Zn_{(1-\beta)(1-\varepsilon)}^{\times} V_{(1-\beta)\varepsilon+\beta}^{\prime\prime})_{Zn} S_S^{\times} (Zn_{(1-\beta)\varepsilon}^{\times})_i + 2(\beta + \varepsilon - \beta\varepsilon)h^{\cdot} + 2(1-\beta)\varepsilon e^{\prime} \rightarrow \\
 & (Zn_{(1-\beta)(1-\varepsilon)}^{\times} V_{((1-\beta)\varepsilon+\beta)(1-\mu)}^{\prime} V_{((1-\beta)\varepsilon+\beta)\mu}^{\prime})_{Zn} S_S^{\times} (Zn_{(1-\beta)\varepsilon}^{\times})_i + 2(\beta + \varepsilon - \beta\varepsilon)h^{\cdot} + (\varepsilon(2-2\beta+\mu-\mu\beta) + \mu\beta)e^{\prime}
 \end{aligned}
 \tag{11}$$



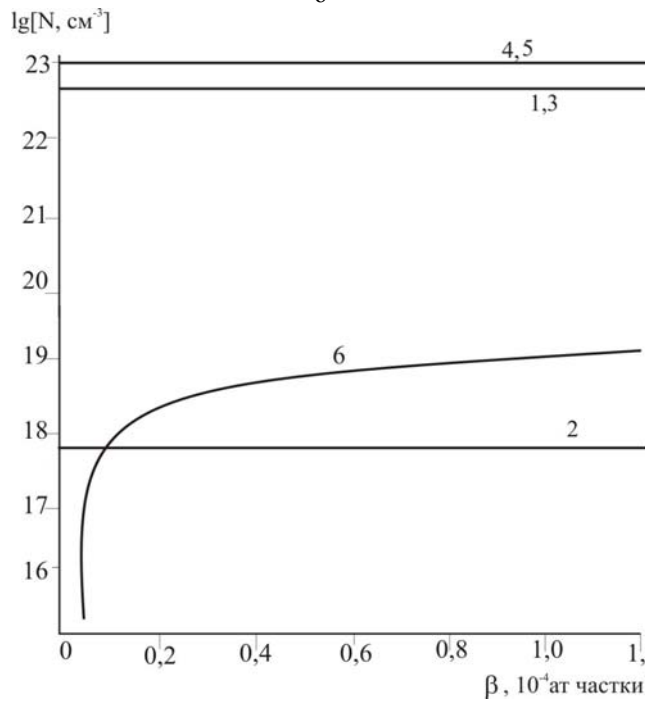
а



б



в



г

**Рис. 4.** Залежність концентрації переважаючих дефектів 1 -  $V_{Zn}^{\prime\prime}$ , 2 -  $V_{Zn}^{\prime}$ , 3 -  $Zn_i^{\times}$ , основних носіїв п - 4 і р - 5 та холлівської концентрації  $n_H$  - 6 у р-ZnS від відхилення від стехіометрії для різних значень коефіцієнта диспропорціонування вакансій Цинку  $\mu$  та частки цинку у вузлах кристалічної ґратки  $\varepsilon$ : а -  $\mu = 10^{-5}$ ,  $\varepsilon = 10^{-5}$ ; б -  $\mu = 0,99$ ,  $\varepsilon = 10^{-5}$ ; в -  $\mu = 0,99$ ,  $\varepsilon = 0,99$ ; г -  $\mu = 10^{-5}$ ,  $\varepsilon = 0,99$ .

Концентрація дефектів буде рівна:

$$[V_{Zn}^{\prime\prime}] = A(1-\mu)(\varepsilon(1-\beta) + \beta); \tag{12}$$

$$[V_{Zn}^{\prime}] = A\mu(\varepsilon(1-\beta) + \beta); \tag{13}$$

$$[Zn_i^{\times}] = A\varepsilon(1-\beta); \tag{14}$$

$$n = A(\varepsilon(2-2\beta+\mu-\mu\beta) + \mu\beta); \tag{15}$$

$$p = 2A(\beta + \varepsilon - \beta\varepsilon). \tag{16}$$

Рівняння електронейтральності визначиться як

$$2[V_{Zn}^{\prime\prime}] + [V_{Zn}^{\prime}] + n = 2[Zn_i^{\prime\prime}] + p, \quad (17)$$

а холлівська концентрація носіїв

$$n_H = n - p = 2[Zn_i^{\prime\prime}] - 2[V_{Zn}^{\prime\prime}] - [V_{Zn}^{\prime}]. \quad (18)$$

Результати розрахунку концентрації точкових дефектів, електронів  $n$ , дірок  $p$  та холлівської концентрації носіїв  $n_H$  подано на рис. 3 – 4.

#### IV. Аналіз результатів

З аналізу кристалоквазіхімічних формул (2), (11) та проведених розрахунків (рис. 3, 4) видно, що для випадку  $n$ -ZnS із збільшенням відхилення від стехіометрії ( $\alpha$ ) відбувається зростання усіх типів точкових дефектів та носіїв заряду (рис. 3). Для  $p$ -ZnS із збільшенням відхилення від стехіометрії в сторону Сульфур ( $\beta$ ) зростає концентрація двозарядних  $V_{Zn}^{2-}$  та однозарядних  $V_{Zn}^{-}$  вакансій Цинку, концентрація ж двозарядного міжвузлового Цинку  $Zn_i^{2+}$  зменшується (рис. 4).

Із рис. 3 видно, що збільшення величини диспропорціювання міжвузлового Цинку ( $\delta$ ) у  $n$ -ZnS при сталому значенні кількості Цинку у власних вузлах ( $\gamma = 0,99$  – рис. 3, б, в та  $\gamma = 10^{-5}$  – рис. 3, а, г) веде до перерозподілу дефектів, а саме, збільшується концентрація двозарядного міжвузлового цинку  $Zn_i^{2+}$  та зменшується концентрація однозарядного міжвузлового цинку  $Zn_i^{+}$  (рис. 3 – криві 2 і 3). Зростання кількості Цинку у власних вузлах при сталому коефіцієнті диспропорціювання міжвузлового Цинку ( $\delta$ ) призводить до незначного зменшення концентрації усіх типів дефектів. Треба відзначити, що всі ці зміни ніяким чином не відображаються на концентрації вільних носіїв заряду через компенсацію заряджених дефектів.

У випадку  $p$ -ZnS, згідно рис. 4, збільшення величини диспропорціювання вакансій Цинку ( $\mu$ ) при сталій величині міжвузлового Цинку ( $\epsilon$ ) веде до

зростання концентрації однозарядних  $V_{Zn}^{-}$  та зменшення концентрації двозарядних  $V_{Zn}^{2-}$  вакансій Цинку. При сталому ж коефіцієнті диспропорціювання вакансій Цинку ( $\mu$ ) із зменшенням кількості Цинку у власних вузлах ( $\epsilon$ ) спостерігаємо зростання концентрації усіх типів дефектів та вільних носіїв на декілька порядків ( $\mu = 0,99$  – рис. 4, б, в та  $\mu = 10^{-5}$  – рис. 4, а, г). Холлівська ж концентрація при цьому також залишається постійною.

#### Висновки

1. Представлено огляд літератури з питань дефектоутворення у кристалах цинк сульфід.
2. На основі квазіхімічних рівнянь зроблено висновок про домінуючі дефекти у ZnS при двотемпературному відпалі у парах цинку.
3. Запропоновано кристалоквазіхімічні формули нестехіометричного  $n$ - та  $p$ -ZnS.
4. Розраховано залежність концентрації дефектів у  $n$ -ZnS ( $V_{Zn}^{2-}$ ,  $Zn_i^{+}$ ,  $Zn_i^{2+}$ ) і  $p$ -ZnS ( $V_{Zn}^{2-}$ ,  $V_{Zn}^{-}$  та  $Zn_i^{2+}$ ), вільних носіїв та холлівської концентрації від відхилень від стехіометрії та величини диспропорціювання міжвузлового Цинку ( $n$ -ZnS) та вакансій Цинку ( $p$ -ZnS).

Автори висловлюють вдячність проф. Фреїку Д.М. за постановку проблеми досліджень, обговорення отриманих результатів та цінні зауваження.

Робота частково фінансується МОН України (державний реєстраційний номер 0106U000220).

**Межиловська Л.Й.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент;  
**Бабуцук Г.Я.** – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла;

- [1] Н.К. Морозова, В.А. Кузнецов. *Сульфид цинка. Получение и оптические свойства*. Наука, М. 200 с., (1987).
- [2] М. Хансен, К. Андроко. *Структуры бинарных сплавов*. Металургиздат, М. (1962).
- [3] А.Н. Георгобиани, Р.В. Маев, Ю.В. Озеров, Э.В. Струмбан // *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, **40**, 9, сс. 1973-1983 (1976).
- [4] A.N. Geogobiani, Yu.V. Oserov, E.E. Strumban, V.V. Aniaimov // *Ibid.* Vol. **35**, pp. 251-257.
- [5] А.В. Титов, К.Б. Димидов // *Оптика и спектроскопия*, **50**(2), сс. 400-403 (1981).
- [6] А.Н. Георгобиани, М.Б. Котляревский // *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, **43**(6), сс. 1179-1185 (1984).
- [7] A.F.J. Cox, W.E. Hagston, C.J. Radford // *J. Phys. Chem. Ser. 2*, **1**, pp. 1746-1758 (1968).
- [8] *Излучательная рекомбинация в полупроводниках* / Под ред. Я.Е. Покровского. Наука, М. сс. 195-201 (1972).
- [9] D. Schäfer, A. Scharman // *Ztschr. Phys.* Bd. 240, S. 62-70 (1970).
- [10] K. Leutwein, A. Räuber, J. Schneider // *Ubid.* pp. 783-786.
- [11] К.П. Лотт, Ю.А. Варвас // *Проблемы физики соединений A<sup>2</sup>B<sup>6</sup>*. Вильнюс, **2**, с.264-268 (1972).

- [12] А.П. Оконечников. Взаимодействие между центрами люминесценции и захвата в облученных нейтронами монокристаллах сульфида цинка: Дис. канд. физ.-мат. наук: 01.04.10. Свердловск, 134с. (1970).
- [13] К.В. Шалимова, Н.К. Морозова, И.А. Каретников // *Электрон. техника. Сер. 14. Материалы*. Вып.5. С.83 – 87 (1971).
- [14] С.С. Лисняк. Кристаллоквахимическая модель исследований в химии твердого тела // *Неорганические материалы*. **32**(2), сс. 1913-1917 (1992).
- [15] *Физика соединений  $A^2B^6$*  / Под ред. А.Н. Георгобiani, М.К. Шейнкмана. М.: Наука, 320 с. (1986).
- [16] M. Aven, V. Segall. // *Phys. Rev.*, **130**(1), p. 81 (1963).
- [17] Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкина, Л.В. Порецкая. // *Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе*. М.: Наука, 219 с. (1975).

L.Y. Meyhzlovska, H.Ya. Babushchak

## The Subsystem of Defects and Physical-Chemical Properties Selenid of Zinc

*Physical-Chemical Institute at the 'Vasiliy Stefanyk' Precarpathian National University,  
201, Galytska Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, E-mail: [freik@pu.if.ua](mailto:freik@pu.if.ua)*

The crystal-quasichemical formulas of nonstoichiometry n- and p-ZnS are proposed on condition of existence the complex defects subsystem at the Shotki-Frenkel scheme. The dependences concentration of defects and Hall concentration of carrier were calculated from the degree of nonstoichiometry and disproportion of point defects.