

Г.Я. Бабушак¹, Н.Д. Фреїк²

Механізми самолегування та дефектна підсистема у кристалах цинк сульфїду

¹Фізико-хімічний інститут Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,
вул. Галицька, 201, Івано-Франківськ, 76000, Україна, E-mail: freik@pu.if.ua ;

²Івано-Франківська державна гімназія №1, вул. Калуське шосе,1, Івано-Франківськ, 76008, Україна

Розглянуто механізми самолегування Сульфуром кристалів n-ZnS та Цинком кристалів p-ZnS. Запропоновано кристалоквазіхімічні формули самолегованих кристалів n-ZnS:S та p-ZnS:Zn. Визначено залежність концентрації домінуючих точкових дефектів, концентрації вільних носіїв та холлівської концентрації носіїв струму від величини відхилення від стехіометричного складу (α , β), Цинку у вузлах кристалічної ґратки (γ) та у міжвузлях (ϵ), а також коефіцієнтів диспропорціонування міжвузлових атомів Цинку (δ) та вакансій Цинку (μ).

Ключові слова: цинку сульфід, точкові дефекти, кристалоквазіхімічні формули, самолегування.

Стаття поступила до редакції 01.03.2007; прийнята до друку 15.06.2007.

Вступ

Цинк сульфід – доволі складний об'єкт для дослідження завдяки особливостям кристалічної структури, різноманітності структурних дефектів, багатому спектру точкових дефектів, що призводить до суперечливих результатів [1]. Тому до цього часу немає чіткого розуміння, які типи дефектів переважають у цинк сульфїді в залежності від умов його одержання. Не виявлені і кількісні співвідношення між різними типами дефектів, які дозволили б встановити залежність фізичних властивостей, зокрема типу провідності, від концентрації і типу точкових дефектів.

Як відомо з літературних джерел [1-5], одним з переважаючих дефектів у цинк сульфїді є двозарядні вакансії Цинку V_{Zn}^{-2} , які завжди присутні у ZnS, про що свідчать смуги випромінювання (1,5-1,7) мкм [2-5]. Вакансії Цинку V_{Zn}^{-2} проявляють себе у поцесах фотопровідності, люмінесценції і поглинання. Дослідження поглинання [2] дають оптичну глибину рівня V_{Zn}^{-2} (1,25-1,36) еВ, а дослідження центрів фотопровідності ZnS [4] 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 [6-8].

Однозарядна вакансія Цинку V_{Zn}^{-1} 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} [1].

Дослідження оптичних властивостей кристалів ZnS [9] показало, що онозарядні вакансії Сульфуру V_S^{+1} відповідальні за полоси додаткового поглинання 430 нм і 540 нм, а також випромінювання у інфрачервоній області спектра (847-1170) нм [9-10]. Згідно експериментальних даних для V_S^{+1} , а також для Сульфуру у вузлах кристалічної решітки V_S^{\times} отримано значення $E_{\text{терм}}$ рівне 2,17 та 1,7 еВ (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. [10-12]. Багато експериментальних результатів свідчать про участь Zn_i^{+1} у голубій самоактивованій люмінесценції. Теоретично розрахована глибина донорного рівня складає $\sim 0,2$ еВ і може відповідати також двічі іонізованому стану міжвузлового Цинку Zn_i^{+2} [1].

Присутність у ZnS міжвузлового Сульфуру не було виявлено експериментально.

Для практичних цілей потрібно мати можливість отримувати матеріал як електронного так і діркового типу провідності. Змінювати тип провідності можна

відпалом кристалів у парах компонентів, легуванням, а також самолегуванням. У роботі [13] було показано, що при відпалі кристалів ZnS у парах Цинку утворюється матеріал n-типу провідності, при надлишку ж Сульфур у одержуємо р-ZnS.

У нашій роботі вперше на основі кристалоквазіхімічних уявлень виконано аналіз можливих механізмів самолегування Сульфуром та Цинком відповідно n-ZnS та р-ZnS.

I. Самолегування Сульфуром n-ZnS:S

При самолегуванні n-ZnS Сульфуром переважаючими точковими дефектами є двозарядні

$$\begin{aligned}
 & (1-x)[(Zn_{(1-\alpha)+\alpha\gamma}^{\times} V_{\alpha(1-\gamma)}^{\prime\prime})_{Zn} (S_{1-\alpha}^{\times} V_{\alpha}^{\bullet\bullet})_S (Zn_{\alpha(1-\gamma)(1-\delta)}^{\bullet} Zn_{\alpha(1-\gamma)\delta}^{\bullet\bullet})_i + \\
 & + \alpha(1+\gamma+\delta-\gamma\delta)e^{\prime} J + x(V_{Zn}^{\times} S_S^{\times}) \rightarrow \\
 & (Zn_{(1-x)/(1-\alpha)+\alpha\gamma}^{\times} V_{\alpha(1-\gamma)(1-x)+x}^{\prime\prime})_{Zn} (S_{(1-\alpha)(1-x)}^{\times} S_S^{\times} V_{\alpha(1-x)}^{\bullet\bullet})_S (Zn_{\alpha(1-\gamma)(1-\delta)(1-x)}^{\bullet} Zn_{\alpha(1-\gamma)(1-x)\delta}^{\bullet\bullet})_i + \\
 & + \alpha(1-\gamma+\delta-\gamma\delta)(1-x)e^{\prime} + 2xh^{\bullet} \rightarrow \\
 & (Zn_{(1-x)/(1-\alpha)+\alpha\gamma}^{\times} V_{\alpha(1-\gamma)(1-x)+x}^{\prime\prime})_{Zn} (S_{(1-\alpha)(1-x)+x}^{\times} V_{\alpha(1-x)}^{\bullet\bullet})_S (Zn_{\alpha(1-\gamma)(1-\delta)(1-x)}^{\bullet} Zn_{\alpha(1-\gamma)(1-x)\delta}^{\bullet\bullet})_i + \\
 & + \alpha(1-\gamma+\delta-\gamma\delta)(1-x)e^{\prime} + 2xh^{\bullet}
 \end{aligned} \tag{2}$$

Тут α – відхилення від стехіометричного складу в сторону Цинку; γ – частка атомів Цинку у вузлах кристалічної ґратки; δ – коефіцієнт диспропорціювання міжвузлових атомів Цинку; Zn_{Zn}^{\times} – Цинк у вузлах кристалічної ґратки; S_S^{\times} – Сульфур у вузлах кристалічної ґратки; e^{\prime} – електрони, h^{\bullet} – дірки “,” “p,” “x,” “0” – позитивний, негативний, нейтральний та нульовий заряди відповідно, x – концентрація Сульфур у

Концентрація дефектів у цьому випадку буде:

$$[V_{Zn}^{\prime\prime}] = A\alpha(1-\gamma)(1-x) + x; \tag{3}$$

$$[V_S^{\bullet\bullet}] = A\alpha(1-x); \tag{4}$$

$$[Zn_i^{\bullet}] = A\alpha(1-\gamma)(1-\delta)(1-x); \tag{5}$$

$$[Zn_i^{\bullet\bullet}] = A\alpha(1-\gamma)(1-x)\delta; \tag{6}$$

$$p = 2Ax; \tag{7}$$

$$n = A\alpha(1+\gamma+\delta-\gamma\delta)(1-x). \tag{8}$$

Рівняння електронейтральності матиме вигляд:

$$2[V_{Zn}^{\prime\prime}] + n = [Zn_i^{\bullet}] + 2[Zn_i^{\bullet\bullet}] + 2[V_S^{\bullet\bullet}] + p, \tag{9}$$

а холлівська концентрація носіїв n_H :

$$n_H = |n - p| = |A(\alpha(1-x)(1-\gamma+\delta-\gamma\delta) - 2x)|. \tag{10}$$

Результати розрахунків приведені на рис. 1 - 3.

Як видно з формули (2) та рис. 1, із збільшенням концентрації Сульфур відбувається зменшення концентрації двозарядних вакансій Сульфур $V_S^{\bullet\bullet}$ за рахунок їх “заліковування”. При цьому концентрація вакансій Цинку залишається незмінною і їх внесок у провідність матеріалу є домінуючим. При незначній концентрації Сульфур n-ZnS:S володіє електронним

$Zn_i^{\bullet\bullet}$ та однозарядні Zn_i^{\bullet} міжвузлові атоми Цинку, двозарядні вакансії Сульфур $V_S^{\bullet\bullet}$ та двозарядні вакансії Цинку $V_{Zn}^{\prime\prime}$. Легуючий кластер для цього випадку матиме вигляд [14]:

$$V_{Zn}^{\prime\prime} V_S^{\bullet\bullet} + \frac{1}{2} S_2 = V_{Zn}^{\times} S_S^{\times} \tag{1}$$

Накладання кластера на кристалоквазіхімічну формулу n-ZnS згідно [13] дає наступний результат:

типом провідності, відповідальними за який є двозарядні вакансії Сульфур (рис. 1). Із збільшенням концентрації Сульфур концентрація електронів зменшується, відбувається конверсія провідності з n- на р-тип і подальше зростання концентрації дірок (рис. 1). Процеси переходу кристалів від n- до р- типу обумовлені зменшенням концентрації вакансій Сульфур, парціальний коефіцієнт компенсації яких спадає із збільшенням концентрації Сульфур (рис. 2).

Як видно з рис. 3 на реалізацію переходу кристалів від n- до р- типу впливає ряд факторів. Так, із збільшенням відхилення від стехіометрії на бік Цинку концентрація Сульфур зростає (рис. 3, а). Так само, із збільшенням кількості Цинку у власних вузлах, зростає концентрація Сульфур, при якій наступає цей перехід (рис. 3, б). Зростання ж величини диспропорціювання міжвузлового Цинку (δ), навпаки, призводить до зменшення концентрації Сульфур (рис. 3, в).

II. Самолегування Цинком р-ZnS:Zn

У випадку самолегування ZnS р-типу провідності Цинком (р-ZnS:Zn) будемо мати наступний спектр точкових дефектів: двозарядні $V_{Zn}^{\prime\prime}$ та однозарядні V_{Zn}^{\prime} вакансії Цинку, двозарядні між вузлові атоми Цинку $Zn_i^{\bullet\bullet}$ та двозарядні вакансії Сульфур $V_S^{\bullet\bullet}$. Відповідний кластер матиме вигляд:

$$V_{Zn}^{\prime\prime} V_S^{\bullet\bullet} + Zn^0 \rightarrow (Zn_{\gamma}^{\prime\prime} V_{(1-\gamma)}^{\prime\prime})_{Zn} V_S^{\bullet\bullet} (Zn_{(1-\gamma)}^{\times})_i. \tag{11}$$

Накладаючи кластер (11) на

кристалоквазіхімічну формулу p-ZnS [13] матимемо:

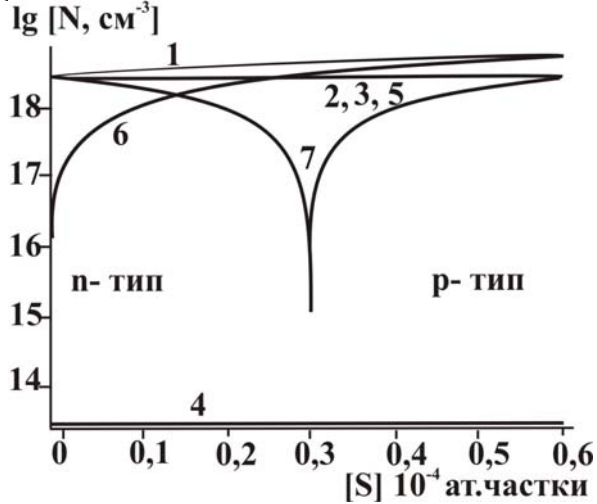


Рис. 1. Залежність концентрації переважаючих точкових дефектів 1 – $V_{Zn}^{//}$, 2 – V_S^{**} , 3 – Zn_i^{\bullet} , 4 – Zn_i^{**} , основних носіїв n – 5 і p – 6 та холлівської концентрації n_H – 7 у n-ZnS:S від концентрації легуючого компонента [S] ($\alpha = 0,6 \cdot 10^{-4}$ мол. частки, $\gamma = 10^{-5}$, $\delta = 10^{-5}$).

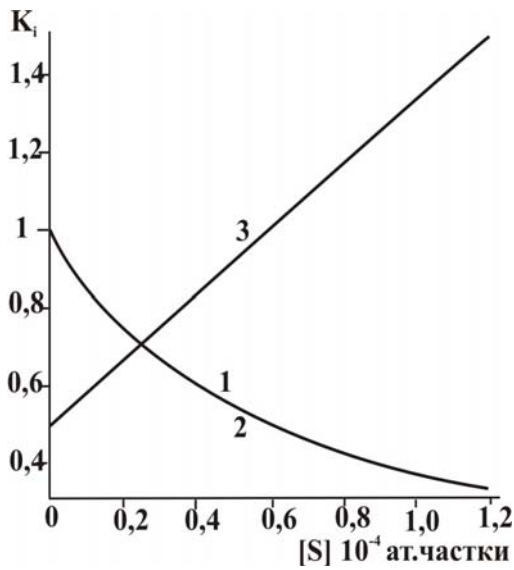


Рис. 2. Залежність парціальних коефіцієнтів компенсації донорних $K_1 = \frac{V_S^{**}}{V_{Zn}^{//}}$, $K_2 = \frac{Zn_i^{\bullet}}{V_{Zn}^{//}}$ (криві 1, 2) та акцепторних $K_3 = \frac{V_{Zn}^{//}}{\sum_i D_i^{\bullet}}$ (крива 3) точкових

дефектів у кристалах n-ZnS:S від концентрації легуючого компонента [S].
 $\sum_i D_i^{\bullet} = [V_S^{**}] + [Zn_i^{\bullet}] + [Zn_i^{**}]$ ($\alpha = 0,6 \cdot 10^{-4}$ мол. частки, $\gamma = 10^{-5}$, $\delta = 10^{-5}$).

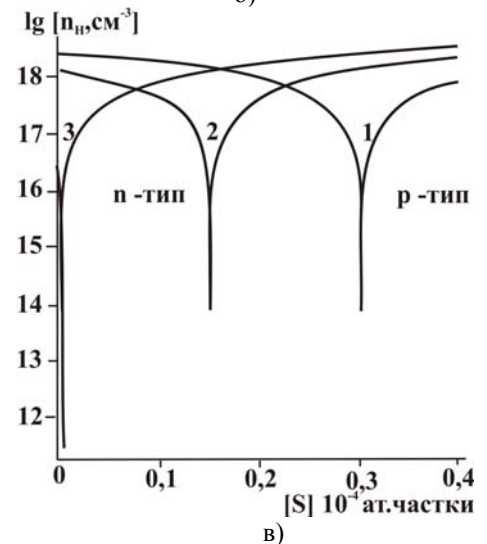
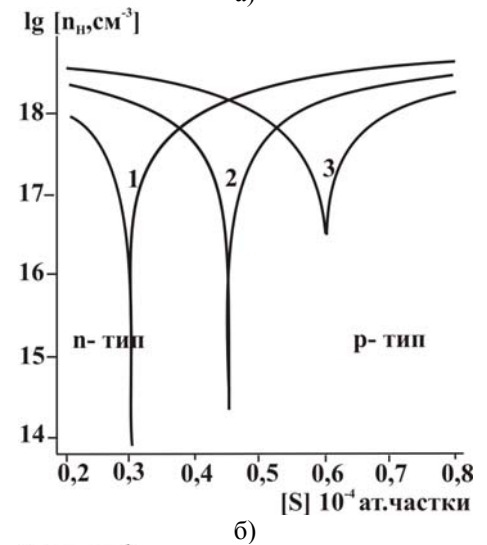
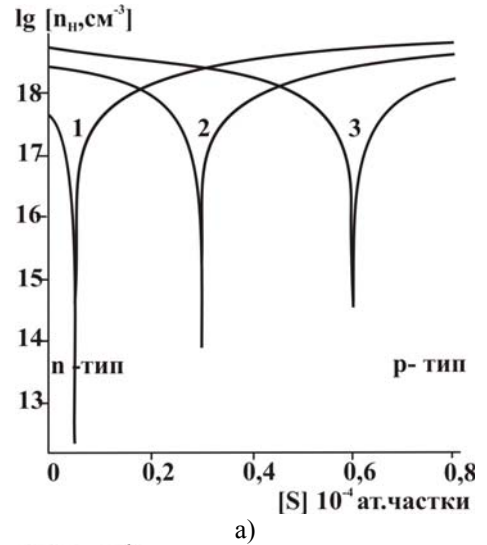


Рис. 3. Вплив концентрації Сульфуру на конверсію переходу в n-ZnS:S з n- до p-типу для різних значень: а) відхилення від стехіометрії α , ат.частки: 0,1 10^{-4} (1), 0,6 10^{-4} (2), 1,2 10^{-4} (3); б) кількості Цинку у власних вузлах γ : 0,1 10^{-4} (1), 0,5 (2), 0,99 (3); в) величини диспропорціювання міжвузлового Цинку δ : 0,1 10^{-4} (1), 0,5 (2), 0,99 (3).

$$\begin{aligned}
 & (1-y) \left[\left(Zn_{(1-\beta)(1-\varepsilon)}^{\times} V_{((1-\beta)\varepsilon+\beta)(1-\mu)}^{\prime\prime} V_{((1-\beta)\varepsilon+\beta)\mu}^{\prime} \right)_{Zn} S_S^{\times} \left(Zn_{(1-\beta)\varepsilon}^{\bullet\bullet} \right)_i + \right. \\
 & \left. + 2(\beta + \varepsilon - \beta\varepsilon) h^* + (\varepsilon(2 - 2\beta + \mu - \mu\beta) + \mu\beta) e' \right] + y \left[\left(Zn_{(1-\gamma)}^{\times} V_{(1-\gamma)}^{\prime\prime} \right)_{Zn} V_S^{\bullet\bullet} \left(Zn_{(1-\gamma)}^{\times} \right)_i \right] \rightarrow \\
 & \left(Zn_{(1-y)(1-\beta)(1-\varepsilon)}^{\times} Zn_{y\gamma}^{\prime\prime} V_{y(1-\gamma)}^{\prime\prime} V_{(1-y)((1-\beta)\varepsilon+\beta)(1-\mu)}^{\prime\prime} V_{(1-y)((1-\beta)\varepsilon+\beta)\mu}^{\prime} \right)_{Zn} \left(S_{(1-y)}^{\times} V_y^{\bullet\bullet} \right)_S \left(Zn_{(1-y)(1-\beta)\varepsilon}^{\bullet\bullet} Zn_{y(1-\gamma)}^{\times} \right)_i + \\
 & + 2(1-y)(\beta + \varepsilon - \beta\varepsilon) h^* + (1-y)(\varepsilon(2 - 2\beta + \mu - \mu\beta) + \mu\beta) e' \rightarrow \\
 & \left(Zn_{(1-y)(1-\beta)(1-\varepsilon)+y\gamma}^{\times} V_{(1-y)((1-\beta)\varepsilon+\beta)(1-\mu)+y(1-\gamma)}^{\prime\prime} V_{(1-y)((1-\beta)\varepsilon+\beta)\mu}^{\prime} \right)_{Zn} \left(S_{(1-y)}^{\times} V_y^{\bullet\bullet} \right)_S \left(Zn_{(1-y)(1-\beta)\varepsilon+y(1-\gamma)}^{\bullet\bullet} \right)_i + \\
 & + 2(1-y)(\beta + \varepsilon - \beta\varepsilon) h^* + ((1-y)(\varepsilon(2 - 2\beta + \mu - \mu\beta) + \mu\beta) + 2y) e' \rightarrow
 \end{aligned} \tag{12}$$

Тут β – відхилення від стехіометричного складу в сторону Сульфуру, ε – кількість Цинку у міжвузлях, μ – коефіцієнт диспропорціонування вакансій Цинку, y – концентрація цинку.

Концентрації дефектів:

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

$$[V_{Zn}^{\prime}] = A(1-y)\mu((1-\beta)\varepsilon + \beta); \tag{14}$$

$$[Zn_i^{\bullet\bullet}] = A(1-y)(1-\beta)\varepsilon + y(1-\gamma); \tag{15}$$

$$[V_S^{\bullet\bullet}] = Ay; \tag{16}$$

$$n = (1-y)(\varepsilon(2 - 2\beta + \mu - \mu\beta) + \mu\beta) + 2y; \tag{17}$$

$$p = 2(1-y)(\beta + \varepsilon - \beta\varepsilon). \tag{18}$$

Рівняння електронейтральності матиме вигляд:

$$2[V_{Zn}^{\prime\prime}] + [V_{Zn}^{\prime}] + n = 2[Zn_i^{\bullet\bullet}] + 2[V_S^{\bullet\bullet}] + p, \tag{19}$$

а холлівська концентрація носіїв n_H :

$$n_H = n - p = 2[Zn_i^{\bullet\bullet}] + 2[V_S^{\bullet\bullet}] - 2[V_{Zn}^{\prime\prime}] - [V_{Zn}^{\prime}]. \tag{20}$$

Результати розрахунку приведені на рис.4 – 6.

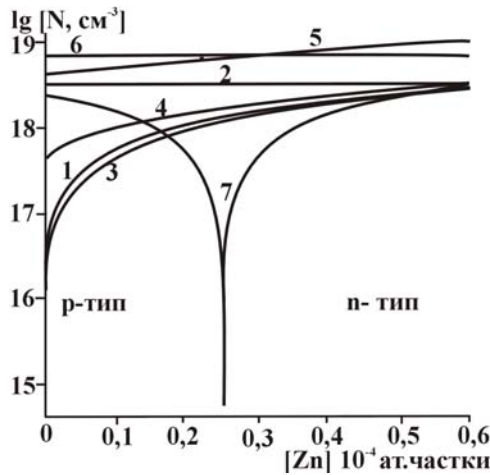


Рис. 4. Залежність концентрації переважаючих точкових дефектів 1 – $V_{Zn}^{\prime\prime}$, 2 – V_{Zn}^{\prime} , 3 – $V_S^{\bullet\bullet}$, 4 – $Zn_i^{\bullet\bullet}$, основних носіїв 5 – n , 6 – p та холлівської концентрації 7 – n_H у p -ZnS:Zn від концентрації легуючого компонента $[Zn]$ ($\beta = 0,6 \cdot 10^{-4}$ мол.частки, $\mu = 10^{-5}$, $\varepsilon = 10^{-5}$).

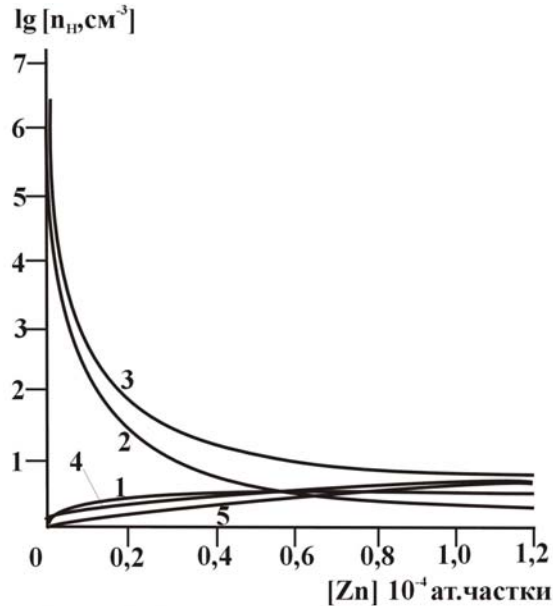


Рис. 5. Залежність парціальних коефіцієнтів компенсації акцепторних $K_1 = \frac{V_{Zn}^{\prime\prime}}{Zn_i^{\bullet\bullet} + V_S^{\bullet\bullet}}$,

$$K_2 = \frac{V_{Zn}^{\prime}}{Zn_i^{\bullet\bullet} + V_S^{\bullet\bullet}}, \quad K_3 = \frac{V_{Zn}^{\prime\prime} + V_{Zn}^{\prime}}{Zn_i^{\bullet\bullet} + V_S^{\bullet\bullet}} \text{ (криві 1, 2, 3) та}$$

$$\text{донорних } K_4 = \frac{Zn_i^{\bullet\bullet}}{V_{Zn}^{\prime\prime} + V_{Zn}^{\prime}}, \quad K_5 = \frac{V_S^{\bullet\bullet}}{V_{Zn}^{\prime\prime} + V_{Zn}^{\prime}} \text{ дефектів}$$

(криві 4 і 5) у кристалах p -ZnS:Zn від концентрації легуючого компонента $[Zn]$ ($\beta = 0,6 \cdot 10^{-4}$ мол.частки, $\mu = 10^{-5}$, $\varepsilon = 10^{-5}$).

З формули (12) та рис.4 видно, що із збільшенням концентрації Цинку відбувається зменшення концентрації однозарядних V_{Zn}^{\prime} та двозарядних $V_{Zn}^{\prime\prime}$ вакансій Цинку за рахунок їх “заліковування”. При цьому зростає концентрація вакансій Сульфуру $V_S^{\bullet\bullet}$, чий внесок у провідність матеріалу є домінуючим. При незначній концентрації Сульфуру (рис.4) p -ZnS:Zn володіє дірковим типом провідності, відповідальними за який є двозарядні та однозарядні вакансії Цинку. Із збільшенням концентрації Цинку концентрація дірок зменшується, відбувається конверсія матеріалу з p -типом провідності на n -тип і подальше зростання концентрації електронів (рис. 4).

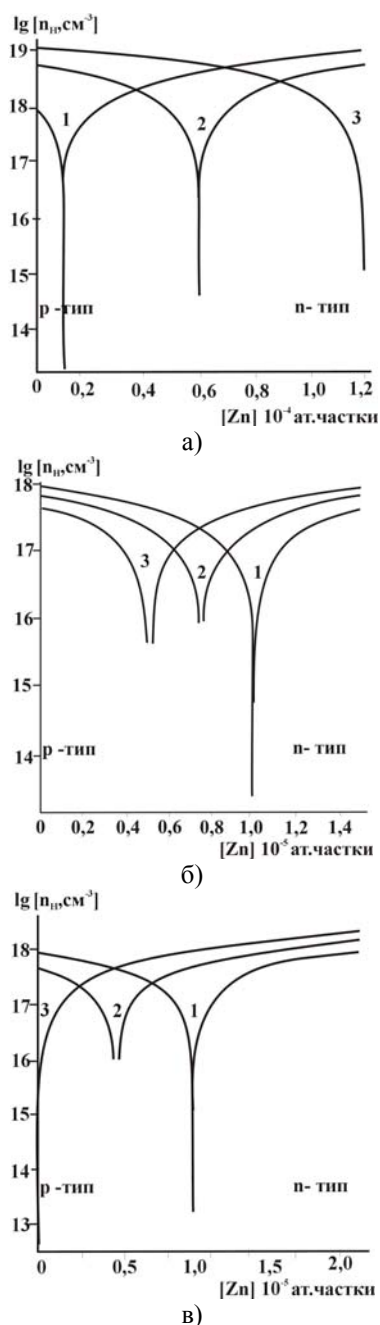


Рис. 6. Залежність холлівської концентрації n_H у кристалах $p\text{-ZnS:Zn}$ від вмісту надлишкового Цинку для: а) відхилення від стехіометрії β , ат.частки: $0,1 \cdot 10^{-4}$ (1), $0,6 \cdot 10^{-4}$ (2), $1,2 \cdot 10^{-4}$ (3); б) кількості Цинку у власних вузлах ϵ : $0,1 \cdot 10^{-4}$ (3), $0,5$ (2), $0,99$ (1); в) величини диспропорціювання міжвузлового Цинку μ : $0,1 \cdot 10^{-4}$ (3), $0,5$ (2), $0,99$ (1).

Ці процеси обумовлені зменшенням концентрації

вакансій Цинку, парціальний коефіцієнт компенсації яких спадає із збільшенням концентрації Цинку (рис. 5 – криві 2,3). Крім того, на конверсію типу провідності впливає ще ряд факторів. Так, зокрема, із збільшенням відхилення від стехіометрії на бік Сульфуру концентрація Цинку буде зростати (рис. 6, а), а із збільшенням кількості Цинку у міжвузлях (ϵ) – зменшуватися (рис. 6,б). Так само зростання величини диспропорціювання вакансій Цинку (μ), обумовлює конверсію типу провідності при нижчих концентраціях Цинку (рис. 6,в).

Висновки

1. Запропоновано кристалоквазіхімічні формули для самолегуюваних Сульфуром кристалів $n\text{-ZnS:S}$ та Цинком $p\text{-ZnS:Zn}$ відповідно і на їх основі розраховано залежності концентрації переважаючих дефектів, вільних носіїв та холлівської концентрації від вмісту легуючого компонента.
2. Проаналізовано вплив концентрації Сульфуру та Цинку на умови формування кристалів $n\text{-ZnS:S}$ і $p\text{-ZnS:Zn}$ відповідно.
3. Показано, що із збільшенням відхилення від стехіометрії на бік Цинку у $n\text{-ZnS:S}$, а також кількості Цинку у власних вузлах концентрація Сульфуру, яка відповідає конверсії типу провідності із n - на p - тип, зростає, а із збільшенням величини диспропорціювання міжвузлового Цинку – зменшується.
4. У $p\text{-ZnS:Zn}$ із збільшенням відхилення від стехіометрії на бік Сульфуру концентрація Цинку, яка відповідає конверсії типу провідності з p - на n -тип зростає, а із збільшенням величини диспропорціювання вакансій Цинку та частки Цинку у міжвузлях – зменшується.

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

Робота частково фінансується МОН України (Державний реєстраційний номер 0106U00220) та ДФФД МОН України (проект № 14.1/028).

Бабуцак Г.Я. – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла;
Фреїк Н.Д. – гімназистка.

- [1] Н.К. Морозова, В.А. Кузнецов. *Сульфид цинка. Получение и оптические свойства*. Наука, М. 200 с. (1987).
- [2] А.Н. Георгобиани, Р.В. Маев, Ю.В. Озеров, Э.В. Струмбан // *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, **40**(9) сс. 1973-1983 (1976).
- [3] A.N. Geogobiani, Yu.V. Oserov, E.E. Strumban, V.V. Aniaimov // *Ibid.*, **35**, pp. 251-257.
- [4] А.В. Титов, К.Б. Димидов // *Оптика и спектроскопия*, **50**(2), сс. 400-403 (1981).
- [5] А.Н. Георгобиани, М.Б. Котляревский // *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, **43**(6), сс. 1179-1185 (1984).
- [6] A.F.J. Cox, W.E. Hagston, C.J. Radford // *J. Phys. Chem. Ser. 2*, **1**, pp. 1746-1758 (1968).

- [7] *Излучательная рекомбинация в полупроводниках* / Под ред. Я.Е. Покровского. Наука, М. сс. 195-201 (1972).
- [8] D. Schäfer, A. Scharman // *Ztschr. Phys.* Bd. 240, S. 62-70 (1970).
- [9] K. Leutwein, A. Räuber, J. Schneider // *Ubid.* pp. 783-786.
- [10] К.П. Лотт, Ю.А. Варвас // *Проблемы физики соединений А²В⁶*. Вильнюс, **2**, сс. 264-268 (1972).
- [11] А.П. Оконечников. Взаимодействие между центрами люминесценции и захвата в облученных нейтронами монокристаллах сульфида цинка: Дис. канд. физ.-мат. наук: 01.04.10. Свердловск, 134 с. (1970).
- [12] К.В. Шалимова, Н.К. Морозова, И.А. Каретников // *Электрон. техника. Сер. 14. Материалы*. Вып.5. сс.83-87 (1971).
- [13] Л.Й. Межиловська, Г.Я. Бабушак. Дефектна підсистема і фізико-хімічні властивості цинк сульфїду // *Фізика і хімія твердого тіла*, **8**(1), сс. 128-134 (2007).
- [14] С.С. Лисняк. Кристаллоквазіхимическая модель исследований в химии твердого тела // *Неорганические материалы*, **32**(2), сс. 1913-1917 (1992).

Н.Ya. Babushchak¹, N.D. Freik²

Mechanisms of Self-Doping and the Defects Subsystem on the Crystals of Sulphide Zinc

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

²*Ivano-Frankivsk gymnasium state №1, 1, Kaluske shose Str, Ivano-Frankivsk, 76008, Ukraine*

It is viewed mechanisms of self-doping by Sulfur of n-ZnS crystals and Zinc of p-ZnS crystals. It is offered crystal-quazy-chemical formulas of the self- doped crystals n-ZnS:S and p-ZnS:Zn. It is determine dependence of concentration dominating point defect, concentrations of the free charge and Hall concentration of current carriers from dimensions of deflection at the stoichiometry composition (α , β), Zinc in knots of crystalline lattice (γ) and in interknots (ϵ), and also coefficients disproportion interstitial atoms of Zinc (δ) and vacancies of Zinc (μ).