ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 7, № 3 (2006) С. 511-515

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 7, № 2 (2006) P. 511-515

УДК 537.311.33

ISSN 1729-4428

І.В. Рогозін

Діаграми рівноваги власних дефектів і відхилення від стехіометрії нітриду галію та оксиду цинку

Бердянський державний педагогічний університет, 71100, м. Бердянськ, вул.. Шмідта, 4
тел. (06153) 71583, rogozin@bdpu.org

Проведено термодинамічний аналіз складу власних дефектів у GaN та ZnO. Розглянуто причини, що визначають схильність GaN та ZnO до монополярного типу провідності. Запропоновано метод, що дозволяє ефективно керувати відхиленням від стехіометрії даних сполук.

Ключові слова: GaN, ZnO, власні дефекти.

Стаття поступила до редакції 21.10.2005; прийнята до друку 15.05.2006

Вступ

Серед широкозонних сполук A^3B^5 і A^2B^6 GaN і ZnO є найбільш перспективними матеріалами у зв'язку з одержанням на їхній основі напівпровідникових світлодіодів і лазерів, що випромінюють у голубій і ультрафіолетовій областях спектра, а також ультрафіолетових детекторів [1-3]. За своїми фізичними властивостями ці матеріали дуже близькі. Близькість ширини забороненої зони, подоба зонної структури, близькість сталих кристалічних ґрат і коефіцієнтів термічного розширення дозволяє використовувати ці матеріали для одержання гетероепітаксіальних шарів високої досконалості як GaN на ZnO так і навпаки.

Суттєві результати отримані у синтезі GaN та ZnO *p*–типу, за рахунок легування акцепторними домішками [4-5]. Однак поряд з цим мається ряд принципових труднощів, що пов'язані, насамперед з тим, що дані з'єднання практично незалежно від способів одержання володіють *n*–типом провідності [6,7]. Для нітриду галію та оксиду цинку, як і для всіх широкозонних напівпровідників груп A^3B^5 та A^2B^6 характерним є явище самокомпенсації – нейтралізації дії введених домішок донорного чи акцепторного типу утворенням власних дефектів, що є енергетично вигідним для кристалу. Імовірність цього процесу зростає із ростом ширини забороненої зони. Якщо E_g більше за енергію утворення ізольованого власного дефекту H, то компенсація буде повною. Нітрид галію та оксид цинку мають ту особливість, що в них $H \geq E_g$ [8,9]. Питання про механізм компенсації не є тривіальним і потребує розв'язку у кожному конкретному випадку.

Синтез кристалів із заданим складом власних дефектів є складною технологічною проблемою. Власні атомні дефекти в значній мірі визначають оптичні й електричні властивості сполук A^3B^5 і A^2B^6 – спектри випромінювання, тип провідності. У легованих напівпровідниках від складу власних дефектів залежить розчинність домішки, структура домішкових центрів і механізм компенсації провідності.

У залежності від методів отримання і наступних термічних обробок, механізм компенсації має різний характер. Так, за компенсацію *n*–типу GaN відповідає V_{Ga} граюча роль акцепторного центра, при цьому інші дефекти не враховуються, оскільки енергія їх утворення вища ніж у V_{Ga} ($H_{\mathrm{Ga}_V} \approx 4\text{еВ}$) [8]. У GaN *p*–типу легованого Mg основним компенсуючим центром є V_{N} або комплекси типу $\mathrm{Mg_{Ga}}$–V_{N} [10]. Більшість авторів схильні до думки, що за компенсацію *p*–типу ZnO відповідає вакансія кисню – V_{O} або Zn_i [9].

I. Експеримент та обговорення

Теоретична оцінка концентрації власних дефектів дозволяє представити загальну картину присутності різних типів дефектів. Крім того, такий аналіз дає можливість перевірити правильність експериментальних даних про глибину залягання дефектів і оцінити внесок різних типів дефектів в оптичні і електрофізичні властивості термообробленого в парах компонентів матеріалу.

GaN та ZnO характеризуються досить складним набором власних точкових дефектів. Згідно з [8,11-13] вакансія галію потрійний акцептор із глибиною залягання 0,2÷0,3 еВ, 0,7÷0,8 еВ і 1,1÷1,7 еВ вище

стелі валентної зони. З вакансією галію у бездомішкових плівках GaN пов'язують смугу фотолюмінісценції (ФЛ) 3,45 еВ – екситону зв'язаного на нейтральному акцепторі з глибиною залягання 0,2 еВ [14]. Хоча прямими методами (ОДМР) вакансії галію не спостерігалися, автори [15] досліджуючи природу "жовтої" ФЛ в області 2,2 еВ пропонують дві моделі, що пояснюють механізм рекомбінації. Згідно першого варіанту відбувається перехід електрону з мілкого донорного рівня (імовірно V_N з $E_D \approx 35$ меВ) на глибокий акцепторний рівень ($E_A \approx 1{,}3$ еВ), або глибокий донор ($E_D \approx 2{,}2$ еВ). Варіант два передбачає безвипромінювальний перехід електрону з мілкого донорного рівня на глибокий донорний рівень з наступною рекомбінацію на мілкому акцепторі (імовірно – вакансія галію V_{Ga} з $E_A \approx 0{,}2$ еВ). У [16] методами ФЛ та ОДМР досліджені бездомішкові плівки GaN. Так смуга 3,27 еВ пов'язується з переходом мілкий донор ($E_D \approx 40$ меВ) – мілкий акцептор ($E_A \approx 0{,}19$ еВ), у якості донора може виступати вакансія азоту, а акцептора – вакансія галію. Механізм рекомбінації відповідальний за смугу 2,2 еВ тотожній варіанту два роботи [15].

Енергетичне положення вакансії азоту є найбільш дискусійним. З вакансією азоту зв'язують рівні 0,03 еВ, 0,1 еВ і 0,4 еВ, що залягають нижче дена зони провідності [11]. Автори [10] з вакансією азоту пов'язують глибокий рівень $E_D < 480$ меВ. У сильно легованому GaN:Mg автори [17] спостерігали донорні рівні з енергіями залягання 240 меВ, 350 меВ та 850 меВ нижче дна зони провідності, які пов'язуються з власними дефектам. Теоретичні оцінки показують, що вакансія азоту у стані $V_N^{\bullet\bullet\bullet}$ матиме енергетичний рівень $E_D > 1$ еВ [8].

З катіонною вакансією у оксиді цинку пов'язують енергетичні рівні 0,8 еВ і 2,0 еВ вище стелі валентної зони [18]. Першопринципні розрахунки вказують на те, що енергетичний рівень $V_{Zn}^{'}$ розташований близько ~ 0,8 еВ, а $V_{Zn}^{''}$ > 1еВ вище стелі валентної зони відповідно [9]. Як показано у [19], вакансія цинку є домінуючим акцептором у ZnO *n*–типу. Хоча ZnO досліджується багато років, положення аніонної вакансії як і у випадку GaN є неоднозначним. Згідно з [9,20] рівень двократно іонізованої вакансії кисню розташований на 2,7 еВ вище стелі валентної зони (E_V+2,73 еВ). У [18] з однократно – $V_O^{\bullet}$ і двохкратно – $V_O^{\bullet\bullet}$ іонізованою вакансією кисню зв'язують рівні E_C-0,05 еВ і E_C-2,0 еВ, у [21] відповідно E_C-0,5 еВ і E_C-2,0 еВ, а у [22] з $V_O^{\bullet}$ - E_C-0,3 еВ.

Розрахунок рівноваги власних точкових дефектів у GaN і ZnO проводився за схемою Шоткі в інтервалі температур 700–1400 К. Наведемо рівняння, що описують прийняту схему дефектоутворення. У цих рівняннях символом *A* позначимо метал – Zn (Ga), а символом *B* металоїд – O (N).

$$0 = V_A^{\times} + V_B^{\times} + H_S; \qquad [V_A^{\times}]\cdot[V_B^{\times}] = K_S \tag{1}$$

$$V_A^{\times} = V_A^{'} + h + E_{a_1} \qquad [V_A^{'}]\cdot p/[V_A^{\times}] = K_{a_1} \tag{2}$$

$$V_B^{\times} = V_B^{\bullet} + e + E_{b_1} \qquad [V_B^{\bullet}]\cdot n/[V_B^{\times}] = K_{b_1} \tag{3}$$

$$V_A^{'} = V_A^{''} + h + E_{a_2} \qquad [V_A^{''}]\cdot p/[V_A^{'}] = K_{a_2} \tag{4}$$

$$V_B^{\bullet} = V_B^{\bullet\bullet} + e + E_{b_2} \qquad [V_B^{\bullet\bullet}]\cdot n/[V_B^{\bullet}] = K_{b_2} \tag{5}$$

$$0 = h + e + E_g \qquad p\cdot n = K_g \tag{6}$$

$$A_A = A_{\text{газ}} + V_A + H_{A_V} \qquad K_A = [V_A]\cdot P_A \tag{7}$$

$$AB_{\text{тв}} = A_{\text{газ}} + \frac{1}{2}B_{2\,\text{газ}} + H_{AB} \qquad K_{AB} = P_A \cdot P_{B_2}^{1/2} \tag{8}$$

У випадку нітриду галію власні дефекти можуть перебувати у трьохзарядовому стані, тому запишемо два додаткових рівняння:

$$V_A^{''} = V_A^{'''} + h + E_{a3} \qquad [V_A^{'''}]\cdot p/[V_A^{''}] = K_{a3} \tag{9}$$

$$V_B^{\bullet\bullet} = V_B^{\bullet\bullet\bullet} + e + E_{b_3} \qquad [V_B^{\bullet\bullet\bullet}]\cdot n/[V_B^{\bullet\bullet}] = K_{b_3} \tag{10}$$

Рівняння електронейтральності з урахування всіх дефектів запишемо у вигляді:

$$n + [V_A^{'}] + 2[V_A^{''}] + 3[V_A^{'''}] = p + [V_B^{\bullet}] + 2[V_B^{\bullet\bullet}] + 3[V_B^{\bullet\bullet\bullet}] \tag{11}$$

При розрахунку не враховувалися асоціати й антиструктурні стани дефектів. Враховуючи розбіжності з приводу глибини залягання аніонних вакансій у GaN і ZnO проведемо розрахунок для можливих варіантів їх енергетичного спектру. Для GaN приймемо наступні варіанти енергетичних рівнів: вакансії галію V_{Ga} – $E_{a_1} = 0{,}2$ еВ, $E_{a_2} = 0{,}8$ еВ, $E_{a_3} = 1{,}2$ еВ; вакансії азоту V_N – $E_{b_1} = 0{,}03$ еВ, $E_{b_2} = 0{,}4$ еВ, $E_{b_3} = 1{,}3$ еВ – 1-й варіант та $E_{b_1} = 0{,}3$ еВ, $E_{b_2} = 0{,}8$ еВ, $E_{b_3} = 1{,}3$ еВ – 2-й варіант. Для ZnO: вакансії цинку V_{Zn} – $E_{a_1} = 0{,}8$ еВ, $E_{a_2} = 2{,}0$ еВ; вакансії кисню V_O – $E_{b_1} = 0{,}05$ еВ, $E_{b_2} = 2{,}0$ еВ – 1-й варіант та $E_{b_1} = 0{,}3$ еВ, $E_{b_2} = 2{,}0$ еВ – 2-й варіант. Ширина забороненої зони для GaN – $E_g = 3{,}5$ еВ та ZnO – $E_g = 3{,}43$ еВ. Представлені енергії іонізації дефектів відраховувалися від дна зони провідності (E_b) і стелі валентної зони (E_a). Зміну ширини забороненої зони з температурою розраховували за формулою $E_g = E_g(0) - \alpha \times T^2/(T+\beta)$, де α і β коефіцієнти наведені у [23,24] для GaN та ZnO відповідно. При розрахунках припускали, що всі енергетичні відстані змінюються пропорційно ширині забороненої зони. Розрахунки діаграм рівноваги власних точкових дефектів виконувалися за методикою наведеною у [18]. Проведено точний розрахунок рівняння (14) з використанням математичного пакету MathCAD. Для розрахунку констант рівноваги застосовували значення ефективної маси електрона і дірки для GaN – $m_n = 0{,}22m_0$, $m_p = 0{,}75m_0$ [25] та ZnO – $m_n = 0{,}2m_0$, $m_p = 0{,}73m_0$ [26], де m_0 - маса вільного електрона. Концентрації власних дефектів при визначеній температурі розраховувалися в залежності від тиску компонентів з'єднання. Ентальпію утворення дефектів по Шоткі H_S визначали за енергією

атомізації. Для ZnO – $H_{\text{ат}} = 7{,}05$ еВ [27], GaN – $H_{\text{ат}} = 8{,}9$ еВ [28].

На рис. 1 наведено діаграму високотемпературної рівноваги власних дефектів у GaN для при T = 1400 К. Як показують розрахунки переважним типом дефектів у GaN в області великих тисків азоту (P_{N_2} > 10^9 атм) є вакансії галію - V'_{Ga}, а в області великих тисків галію ($P_{Ga} > 10^7$ атм), вакансії азоту - $V^{\bullet}_{N}$. При тисках $P_{N_2} < 10^9$ атм. та $P_{Ga} < 10^7$ атм переважними є двозарядні вакансії V''_{Ga} та $V^{\bullet\bullet}_{N}$ відповідно. Але, як показано у [8,12] двохзарядні стани вакансій є нестабільними і провідність контролюється одно- і трьохзарядними вакансіями. Компенсація *p*-типу здійснюється вакансіями азоту - $V^{\bullet\bullet\bullet}_{N}$, *n*-типу – вакансіями галію , що добре узгоджується з даними [29]. Як видно з розрахунків, помітну діркову

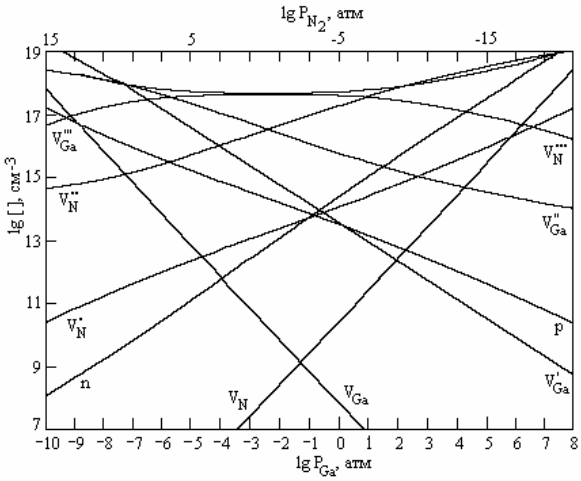

Рис. 1. Діаграма концентрації власних точкових дефектів у GaN при 1400 К для варіанту 1.

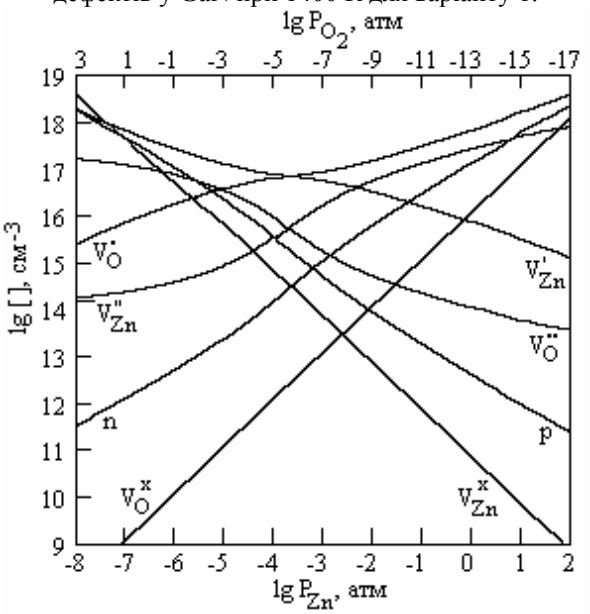

Рис. 2. Діаграма концентрації власних точкових дефектів у ZnO при 1400 К для варіанту 1.

провідність обумовлену рівнем V'_{Ga} варто очікувати після обробки в атмосфері азоту з тиском 10^9 атм, у точці в якій концентрація однократно іонізованих вакансій галію дорівнює концентрації трикратно іонізованих вакансій азоту. Енергія активації електропровідності в цьому випадку буде визначатися енергією іонізації рівня V'_{Ga}. При тисках азоту $P_{N_2} 10^3 \div 10^9$ атм провідність контролюватиметься V'''_{Ga}. Розрахунки з урахуванням різних варіантів енергетичного положення вакансій азоту показують неможливість одержання в звичайних умовах термообробки ($P_{N_2} \le 10^9$ атм) зразків GaN *p*–типу. Справа в тім, що точка стехіометрії відповідає досяжним тискам азоту тільки при низьких температурах (зі збільшенням температури ця точка зміщується убік великих тисків азоту). Перехід до високотемпературного відпалу кристалів, коли дифузія азоту стає помітною, зміщує точку стехіометрії до великих тисків азоту.

Розрахунки високотемпературної рівноваги дефектів в оксиді цинку наведено на рис.2. Із отриманих розрахунків видно, що як при мілкому так і при глибокому заляганні енергетичних рівнів вакансій кисню, преважним дефектом, що визначає моно полярну електрону провідність є вакансії кисню які знаходяться у однократному зарядовому стані - $V^{\bullet}_{O}$. Діаграма рис.2 також як і у випадку GaN показує неможливість отримання за реальних умов синтезу (P_{O_2} ≤ 100 атм) зразків ZnO *p*–типу, що добре узгоджується з даними [27]. Порівняння експериментальних результатів з теоретичними розрахунками свідчить про те, що у GaN та ZnO вакансії неметалу відіграють роль мілкого донору.

Проаналізуємо, які чинники визначають схильність більшості з'єднань A^3B^5 і A^2B^6 до електронного типу провідності. Як показано нами у [30] одним із суттєвих факторів є енергетичне положення рівнів дефектів. У GaN, AlN, ZnO, ZnS, ZnSe, CdS E_a>E_d. Однак найбільш важливим фактором є те, що атоми металоїду (N, O, S, Se) присутні в газовій фазі у молекулярному вигляді –N_2, O_2, S_2, Se_2.

Розглянемо реакції утворення нейтральних вакансій в підгратках метала і металоїду:

$$A_{\text{газ}} = A_A + V_B + H_{A_V}, \quad K_{A_V} = [V_B]P_A^{-1}; \qquad (12)$$

$$B_{\text{газ}} = B_B + V_A + H_{B_V}, \quad K_{B_V} = [V_A]P_B^{-1}. \qquad (13)$$

Ентальпії цих реакцій приблизно однакові, так як в обох випадках відбувається приблизно однакова релаксація кристалічної грати [31]. Але концентрація атомарного металоїду, що взаємодіє з кристалом згідно реакції (13) незначна, оскільки металоїд присутній у газовій фазі в основному у вигляді молекул B_2, які мають відносно велику енергію дисоціації *D*. Для азоту N_2 величина *D* дорівнює 9,8 еВ [28], для O_2 – 5,12 еВ [30]. Тому реакції (13) передує реакція дисоціації

$$1/2\,B_{2_{\text{газ}}} = B_{\text{газ}} + D/2\,, \qquad K_D = P_B P_{B_2}^{-1/2}\,. \qquad (14)$$

Додаючи реакції (13) та (14), отримаємо

$$1/2\,B_{2_{\text{газ}}} = B_B + V_A + H_{B_V} + D/2\,,$$

$$K_{B_2V} = [V_A]P_{B_2}^{-1/2} = K_{B_V}K_D\,. \qquad (15)$$

Константа цієї реакції буде в багато разів менше констант реакцій (12) і (13). Наприклад, для N_2 при 1000 К значення $K_D = 1{,}7\cdot 10^{-21}\text{атм}^{3/2}$, для O_2 – $K_D = 4{,}2\cdot 10^{-10}\text{атм}^{3/2}$, S_2 – $K_D = 2{,}8\cdot 10^{-8}\text{атм}^{3/2}$. Отже, для створення однакової концентрації нейтральних вакансій $[V_A] = [V_B]$ потрібний тиск пари металоїду $P_{B_2} = \left([V_A]/K_{B_2V}\right)^2$ значно більший, ніж металу $P_A = [V_B]/K_{A_V}$. Тому точка стехіометрії і точка переходу до *p*-типу провідності нітридів галію, алюмінію та оксидів, сульфідів і селенідів цинку зміщена убік великих тисків металоїду.

При вирощуванні або термообробці кристалів цих з'єднань найчастіше реалізуються умови, коли тиск пари металоїду менше тиску, необхідного для одержання стехіометричного складу, тому кристали одержують з надлишком металу. Наприклад, для кристалів ZnO, термооброблених при 1420 К і тиску $P_{O_2} = 10^7$ Па, спостерігається тільки перехід до високоомного матеріалу *n*-типу [32]. Подібний результат отримано для кристалів GaN термооброблених при 1300 К і тиску $P_{N_2} = 1{,}6\cdot 10^9$ Па [33].

Як показано вище, одним чинників який визначає схильність з'єднань, що розглядаються до електронного типу провідності, є те, що металоїд присутній у газовій фазі в молекулярному вигляді. Для того, щоб взаємодіяти з кристалом, молекули металоїду повинні попередньо продисоціювати. Отже термообробка кристалів у газовій фазі з підвищеним вмістом атомарного металоїду повинна приводити до більш інтенсивної взаємодії металоїду з кристалом. Підвищеного вмісту атомарного металоїду можна набути за рахунок фотолізу або ВЧ-розряду [30].

Як показано нами у [30] при дисоціації 0,01% молекул кисню з тиском $P_{O_2} \sim 1$ Па тиск атомарного кисню складе $P_O \sim 10^{-2}$ Па. Такий же тиск атомарного кисню може бути досягнутий за рахунок термічної дисоціації при 1000 К молекулярного кисню з тиском $P_{O_2} = P_O^2/K_D = 10^{11}$ Па, де K_D – константа реакції (17). Отже, при термообробці в газовій фазі з ВЧ- активацією створюється тиск атомарного кисню, практично недосяжний за рахунок термічної дисоціації при використовуваних умовах термообробки. Нерівноважна концентрація атомів металоїду при відпалі відповідає ефективному, значно більш високому тискові P_{B_2} і як наслідок, досягнення стехіометричного і надстехіометричного вмісту металоїду у з'єднанні. На прикладі таких з'єднань як ZnO, ZnSe, ZnS нами показана можливість інверсії провідності з *n*–типу в *p*-тип у результаті відпалу монокристалів в атмосфері активованого металоїду [30].

[1] S. Nakamura, T. Mukai and M. Senoh. High-power GaN *p-n* junction blue-light-emitting diodes // *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, pp. L1998-L2001 (1991).

[2] Y.R. Ryu, W.J. Kim, H.W. White. Fabrication of homostructural ZnO *p-n* junction // *J. Cryst. Growth*, **219**, pp. 419-422 (2000).

[3] Т.В. Бланк, Ю.А. Гольдберг. Полупроводниковые фотоэлектропреобразователи для ультрафиолетовой области спектра // *ФТП*, **37**, с. 1025-1055 (2003).

[4] I. Akasaki, H. Amano, M. Kito and K. Hiramatsu. Photoluminescence of Mg-doped *p*-type GaN and electroluminescence of GaN *p-n* junction LED // *J. Luminescence*, **48&49**, pp. 666-670 (1991).

[5] M. Joseph, H. Tabata, H. Saeki, K. Ueda, T. Kawai. Fabrication of the low-resistive *p*-type ZnO by codoping method // *Phys. B.*, **302–303**, pp. 140-148 (2001).

[6] X. Wang, Sh. Yang, J. Wang, M. Li, X. Jiang, G. Du, X. Liu, R.P.H. Chang. Nitrogen doped ZnO films grown by the plasma-assisted metal-organic chemical vapor deposition // *J. Cryst. Growth*, **226**, pp. 123-128 (2001).

[7] I. Akasaki, H. Amano, N. Sawaki, M. Hashimoto, Y. Ohki and Y. Toyoda. Crystal growth and properties of gallium nitride and its blue light-emitting diode // *Semicond. Technol.*, **19**, pp. 295-307 (1986).

[8] Chris G. Van de Walle, C. Stampfl, Jörg Neugebauer. Theory of doping and defects in III-V nitrides // *J. Cryst. Growth*, **189/190**, pp. 505-510 (1998).

[9] A.F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, Chris G. Van de Walle. First-principles study of native point defects in ZnO // *Phys. Rev. B*, **61**, pp. 15019-15027 (2000).

[10] U. Kaufmann, P. Schlotter, H. Obloh, K. Köhler, M. Maier. Hole conductivity and compensation in epitaxial GaN:Mg layers // *Phys. Rev.* B, **62**, pp. 10867-10872 (2000).

[11] T.L. Tansley and R.J. Egan. Point-defect energies in the nitrides of aluminum, gallium, and indium // *Phys. Rev.* B, **45**, pp. 10942-10950 (1992).

[12] P. Boguslawski, E.L. Briggs, J. Bernholc. Native defects in gallium nitride // *Phys. Rev.* B, **51**, pp. 17255-17258 (1995).

[13] T. Mattila and R.M. Niminen. Point-defect complexes and broadband luminescence in GaN and AlN // *Phys. Rev.* B, **55**, pp.9571-9576 (1997).
[14] B. Moneman, O. Lagerstedt, H.P. Gislason. Properties of Zn-doped VPE-grown GaN. I. Luminescence data in relation to doping conditions // *J. Appl. Phys*. **51**, pp. 625-639 (1980).
[15] D.M. Hofmann, D. Kovalev, G. Steude, B.K. Meyer, A. Hoffmann, L. Eckey, R. Heitz, T. Detchprom, H. Amano, I. Akasaki. Properties of the yellow luminescence in undoped GaN epitaxial layers // *Phys. Rev*. B, **52**, pp. 16702-16706 (1995).
[16] E.R. Glaser, T.A. Kennedy, K. Doverspike, L.B. Rowland, D.K. Gaskill, J.A. Freitas, M. Asif Khan, D.T. Olson, J.N. Kuznia, D.K. Wickenden. Optically detected magnetic resonance of GaN films grown by organometallic chemical-vapor deposition // *Phys. Rev*. B, **51**, pp.13326-13336 (1995).
[17] B. Schineller, A. Guttzeit, P.H. Lim, M. Schwamberra, K. Heime, O. Schön, M. Heuken. The influence of Mg-concentration and carrier gas on the electrical and optical properties of GaN:Mg grown by MOVPE // *J. Cryst. Growth*, **195**, pp. 274-279 (1998).
[18] Ф. Крегер. *Химия несовершенных кристаллов*. Мир, М. 654 с. (1969).
[19] F. Tuomisto, V. Ranki, K. Saarinen, D.C. Look. Evidence of the Zn vacancy acting as the dominant acceptor in n-type ZnO // *Phys. Rev. Lett*, **91**, pp.205502-205505 (2003).
[20] Chris G. Van de Walle. Defect analysis and engineering in ZnO // Phys. B., **308-310**, pp. 899-903 (2001).
[21] M.H. Sukkar and H.L. Tuller, in Advances in Ceramics, edited by M.F. Yan and A. H. Heuer (American Ceramic Society, Columbus, OH), **7**, pp.71-90 (1983).
[22] J.C. Simpson and J.F. Cordaro. Characterization of deep levels in zinc oxide // *J. Appl. Phys*. **63**, pp. 1781-1783 (1988).
[23] M. Ilegems, R. Dingle, and R.A. Logan. Luminescence of Zn- and Cd-doped GaN *// J. Appl. Phys*. **43**, pp. 3797-3800 (1972).
[24] L. Wang and N.C. Gilles. Temperature dependence of the free-exciton transition energy in zinc oxide by photoluminescence excitation spectroscopy *// J. Appl. Phys*. **94**, pp. 973-978 (2003).
[25] R.Y. Korotkov, M.A. Reshchikov, B.W. Wessels. Acceptors in undoped GaN studied by transient photoluminescence // *Phys. B*., **325**, pp. 1-7 (2003).
[26] Y.R. Ryu, S. Zhu, D.C. Look, J.M. Wrobel, H.M. Jeong, H.W. White. Synthesis of *p*-type ZnO films // *J. Cryst. Growth*, **216**, pp. 330-334 (2000).
[27] В.А. Никитенко, П.Г. Пасько. Термодинамический анализ собственных дефектов в монокристаллах окиси цинка с отклонением от стехиометрии // *Неорган. Матер*., **13**, с.2026-2030 (1977).
[28] I. Grzegory, M. Bockowski, B. Lucznik, S. Krukowski, M. Wroblewski, S. Porowski. Recent results in the crystal growth of GaN at high N_2 pressure // *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res*., **1**, 20 (1996).
[29] Gyu-Chul Yi and Won Il Park. Compensation model for n-type GaN *// Jpn. J. Appl. Phys*., 4**0**, pp. 6243-6247 (2001).
[30] A.N. Georgobiani, M.B. Kotlyarevsky, and I.V. Rogozin. Methods of high-energy chemistry in the technology of wide-gap chalcogenide semiconductors // *Inorganic Materials*, **40**, Suppl. 1, S1-S18 (2004).
[31] J.A. Chisholm, D.W. Lewis and P.D. Bristowe. Classical simulations of the properties of group-III nitrides // J. *Phys.: Condens. Matter*, **11** (1999) L235–L239.
[32] И.П. Кузьмина, В.А. Никитенко. *Окись цинка. Получение и оптические свойства*. Наука, М. 116 с. (1984).
[33] S. Porowski, J. Jun, S. Krukowski, I. Grzegory, M. Leszczynski, T. Suski, H. Teisseyre, C.T. Foxon, D. Korakakis. Annealing of gallium nitride under high N_2 pressure // *Phys. B*., **265**, pp. 295-299 (1999).

I.V. Rogozin

Diagrams of Equilibrium of Intrinsic Defects and Deviation from Stoichiometry of Gallium Nitride and Zinc Oxide

Berdyansk State Pedagogical University, 71100, Berdyansk, 4 Shmidt Prospekt

Thermodynamic analysis in content intrinsic defects for GaN and ZnO was carrier out. The causes depending the tendency of GaN and ZnO to monopolar conductivity type were observed. The method, allowing effectively operating by deviation from stoichiometry of giving compounds has been suggested.