



Universidad Técnica Particular de Loja
La Universidad Católica de Loja

ÁREA BIOLÓGICA

TÍTULO DE INGENIERO QUÍMICO

Origen de la conductividad eléctrica tipo-*n* y cambio al tipo-*p* del material ZnO

TRABAJO DE TITULACIÓN

AUTOR: Marcillo Rivadeneira, Freddy Patricio

DIRECTOR: Stashans, Arvids, Ph.D.

LOJA – ECUADOR
2016



Esta versión digital, ha sido acreditada bajo la licencia Creative Commons 4.0, CC BY-NY-SA: Reconocimiento-No comercial-Compartir igual; la cual permite copiar, distribuir y comunicar públicamente la obra, mientras se reconozca la autoría original, no se utilice con fines comerciales y se permiten obras derivadas, siempre que mantenga la misma licencia al ser divulgada. <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/deed.es>

Septiembre, 2016

APROBACIÓN DEL DIRECTOR DE TRABAJO DE TITULACIÓN

Ph.D. Arvids Stashans

DOCENTE DE LA TITULACIÓN

De mi consideración:

El presente trabajo de titulación: "Origen de conductividad eléctrica tipo-*n* y cambio al tipo-*p* del material ZnO", realizado por Freddy Patricio Marcillo Rivadeneira, ha sido orientado y revisado durante su ejecución, por cuanto se aprueba la presentación del mismo.

Loja, agosto del 2016

f)

Ph.D. Arvids Stashans

C.I: 1716402753

DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y CESIÓN DE DERECHOS

“Yo, Freddy Patricio Marcillo Rivadeneira declaro ser autor del presente trabajo de titulación: “Origen de conductividad eléctrica tipo-*n* y cambio al tipo-*p* del material ZnO”, de la titulación de Ingeniería Química, siendo el Ph.D. Arvids Stashans director del presente trabajo, y eximo expresamente a la Universidad Técnica Particular de Loja y a sus representantes legales de posibles reclamos o acciones legales. Además, certifico que las ideas, conceptos, procedimientos, y resultados vertidos en el presente trabajo investigativo, son de mi exclusiva responsabilidad.

Adicionalmente declaro conocer y aceptar la disposición del Art. 88 del Estatuto Orgánico de la Universidad Técnica Particular de Loja que en su parte pertinente textualmente dice: “Forman parte del patrimonio de la Universidad la propiedad intelectual de investigaciones, trabajos científicos o técnicos y tesis de grado que se realicen a través, o con el apoyo financiero, académico o institucional (operativo) de la Universidad”.

f) _____
Autor: Freddy Marcillo R.
C.I: 1314724111

DEDICATORIA

A mis padres, y a mis futuras generaciones.

AGRADECIMIENTO

En primer lugar, tengo que agradecer a mis padres por su amor y apoyo durante toda mi vida. Gracias por darme las fuerzas para alcanzar las estrellas y perseguir mis sueños, gracias María Patricia y Fredy.

Me gustaría agradecer sinceramente a mi director de trabajo de titulación, el profesor Arvids Stashans, Ph.D., por su orientación y apoyo a lo largo de este estudio científico y, sobre todo por su confianza depositada en mí.

Para el Dr. Luis Villamagua, estoy agradecido por la discusión y la interpretación de algunos resultados presentados en esta tesis. Asimismo, quiero expresar mi más sincero agradecimiento por su guía y apoyo.

También me gustaría agradecer a los Mgtr. Patricio Puchaicela y Mgtr. Darwin Castillo por servir como miembros de mi comité de tesis, como presidente y primer vocal respectivamente.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

Universidad Técnica Particular de Loja.....	1
Aprobación del director de trabajo de titulación.....	ii
Declaración de autoría y cesión de derechos	iii
DEDICATORIA.....	iv
AGRADECIMIENTO	v
ÍNDICE DE CONTENIDOS.....	vi
RESUMEN.....	1
ABSTRACT	2
INTRODUCCIÓN.....	3
CAPÍTULO I.....	6
PRESENTACIÓN	6
1.1 Fin del Trabajo de Investigación:.....	7
1.2 Propósito del Trabajo de Investigación.....	7
1.3 Componentes del Trabajo de Investigación:.....	7
CAPÍTULO II.....	8
ANTECEDENTES Y FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	8
2.1 Antecedentes.	9
2.2 Fundamentos Teóricos.....	11
2.2.1 Métodos en la ciencia computacional de materiales.	11
2.2.1.1 Procedimientos básicos de la ciencia computacional de materiales.....	11

2.2.1.2	Método de los elementos finitos (FEA, <i>finite element analysis</i> , por sus siglas en inglés).....	12
2.2.1.3	Método de Monte Carlo (MC, <i>Monte Carlo method</i> , por sus siglas en inglés). 12	
2.2.1.4	Dinámica Molecular (MD, <i>molecular dynamics</i> , por sus siglas en inglés).	13
2.2.1.5	Métodos de primeros principios (métodos ab-initio).	13
2.2.2	Teoría del funcional de la densidad (DFT, <i>density functional theory</i> , por sus siglas en inglés).....	14
2.2.2.1	Funcionales de intercambio-correlación (XC, <i>exchange correlation</i> , por sus siglas en inglés).	15
2.2.2.2	Aproximación local de la densidad (LDA, <i>Local density approximation</i> , por sus siglas en inglés).	15
2.2.2.3	Aproximación de gradiente generalizado (GGA, <i>Generalized gradient approximation</i> , por sus siglas en inglés).	17
2.2.3	Sólidos cristalinos.	18
2.2.3.1	Celda Unitaria.	18
2.2.3.2	Sistemas cristalográficos.....	18
2.2.3.3	Espacio Reciproco.	19
2.2.3.4	Defectos cristalinos.	20
2.2.3.5	Paquetes computacionales y softwares.	21
CAPÍTULO III.....		23
METODOLOGÍA.....		23
3.1	Modelado y diseño del material de ZnO (aislante).....	24
3.1.1	Celda unitaria del material de ZnO.....	24

3.1.2	Optimización de la energía de corte (<i>E_{cut}</i>).....	25
3.1.3	Optimización de malla de puntos- <i>k</i>	25
3.1.4	Optimización de la geometría de la celda unitaria.....	25
3.1.5	Calculo de banda de energías prohibida.....	25
3.1.6	Expansión a supercelda 3x3x3.	25
3.2	Modelado y diseño del material de ZnO con deficiencia de oxígeno.....	26
3.3	Modelado y diseño del material semiconductor tipo-n ZnO (ZnO:VO+H).....	27
3.4	Modelado y diseño del material semiconductor tipo-n ZnO (ZnO:VO+H+Zni).....	27
3.5	Proceso de cambio en la conductividad eléctrica tipo-n a tipo-p.....	28
3.5.1	Monodopaje de N.....	28
3.5.2	Codopaje de AlN.....	29
3.5.3	Tridopaje AlAsN.....	30
CAPÍTULO IV		32
RESULTADOS Y DISCUSIÓN		32
4.1	Origen de la conductividad eléctrica tipo- <i>n</i>	34
4.1.1	Deficiencia de oxígeno en el material de ZnO.....	34
4.1.2	Hidrogeno omnipresente en material de ZnO.....	36
4.1.3	Efecto de intersticiales de zinc en material de ZnO.....	40
4.2	Cambio de la conductividad eléctrica tipo- <i>n</i> a tipo- <i>p</i>	44
4.2.1	Monodopaje de N en las configuraciones de ZnO:V _O +H _i y ZnO:H _O	44
4.2.2	Monodopaje de N en la configuración de ZnO:H _O +Zn _i	52
4.2.3	Codopaje de AlN en las configuraciones de ZnO:V _O +H _i y ZnO:H _O	55

4.2.4	Codopaje de AlN en la configuración de ZnO:H _o +Zn _i .	64
4.2.5	Tridopaje de AlAsN en las configuraciones de ZnO:V _o +H _i y ZnO:H _o .	71
4.2.6	Tridopaje de AlN en la configuración de ZnO:H _o +Zn _i .	79
CONCLUSIONES		84
RECOMENDACIONES		88
Referencias bibliográficas:		89
ANEXOS		95
Anexo I: Propiedades en monodopaje de N en las configuraciones de ZnO:V _o +H _i y ZnO:H _o .		96
Anexo II: Propiedades en monodopaje de N en la configuración de ZnO:H _o +Zn _i .		102
Anexo III: Propiedades en codopaje de AlN en las configuraciones de ZnO:V _o +H _i y ZnO:H _o .		106
Anexo IV: Propiedades en codopaje de AlN en la configuración de ZnO:H _o +Zn _i .		116
Anexo V: Propiedades en tridopaje de AlAsN en las configuraciones de ZnO:V _o +H _i y ZnO:H _o .		127
Anexo VI: Propiedades en tridopaje de AlAsN en la configuración de ZnO:H _o +Zn _i .		136
Anexo VII: Artículo resumen.		141

RESUMEN

Utilizando el método DFT+ U , reproducimos tanto la conductividad eléctrica tipo- n , así como conductividad de tipo- p en el ZnO. Inicialmente, una vacancia de oxígeno (1.85% mol de concentración) se combina con un hidrógeno en lugar estratégico en la red cristalina para lograr la conductividad eléctrica de tipo- n . Más adelante, para alcanzar la conductividad tipo- p , el semiconductor que ya poseía conductividad de tipo- n , fue dopado con la impureza de nitrógeno (5.56–7.41% en moles de concentraciones). Después, fue codopado con las impurezas de aluminio (1.85% mol de concentración) y de nitrógeno (7.41 a 9.26% mol de concentración). Por último, fue tridopado con impurezas de aluminio (1.85% mol de concentración), arsénico (1.85% mol de concentración) y de nitrógeno (3.70% mol de concentración). Se ha obtenido una explicación detallada de los cambios estructurales sufridos por la geometría del material, así como los cambios en sus propiedades magnéticas y eléctricas. Nuestros resultados teóricos concuerdan con los resultados encontrados a nivel experimental

PALABRAS CLAVE: Óxido de zinc (ZnO), teoría del funcional de la densidad, conductividad tipo- n , conductividad tipo- p , hidrogeno.

ABSTRACT

Using the DFT+ U method, we reproduce both intrinsic n -type as well as p -type electrical conductivity. Initially, an oxygen vacancy (1.56 mol% concentration) combined with a hydrogen situated in a strategic site of the lattice was used to achieve the n -type electrical conductivity. Later, to attain the p -type conductivity, semiconductor already possessing n -type conductivity, was doped with nitrogen (5.56 - 7.41 mol% concentrations) impurity. After, it was codoped with aluminium (1.85 mol% concentration) and nitrogen (7.41 - 9.26 mol% concentration) impurities. Finally, it was triple-doped with aluminium (1.85 mol% concentration), arsenic (1.85 mol% concentration) and nitrogen (3.70 mol% concentration) impurities. Detailed explanation of structural changes of the material due to the doping as well as the changes in its magnetic and electrical properties has been given. Our theoretical results to a very good extent match the available experimental data.

KEYWORDS: Zinc oxide (ZnO), density functional theory, n -type conductivity, p -type electrical conductivity, hydrogen.

INTRODUCCIÓN

Desde los comienzos la humanidad aprendió mediante las actividades agrícolas; posteriormente fuimos aprendiendo una inmensa cantidad de conocimientos que nos dieron enseñanza principalmente de los animales. Después la invención de la máquina de vapor, fue realmente el boom de la revolución industrial, y ahora con la llegada de los ordenadores dio inicio a la revolución informativa.¹

Los ordenadores de hoy en día son muy potentes, para la realización de cálculos avanzados, y obedece a una ley experimental, la ley de Moore² que nos dice, que desde los años setenta hasta hoy en día, la potencia de los ordenadores y la capacidad de cálculo ha ido multiplicándose por dos, cada dieciocho meses. Esto antecediendo, a una conferencia dada por el físico Richard Feynman, el 29 de diciembre 1959, llamada "There's Plenty of Room at the Bottom"³ dentro del congreso anual de la Sociedad Americana de Física en Caltech, que nos dice que si podemos dominar el mundo de lo más pequeño eso nos dará nuevas oportunidades.

Toda esta revolución, nos ha permitido cambiar y entender casi por completo la materia (partículas, átomos, y moléculas). Una de las aplicaciones subyace dentro del marco de las ciencias computacionales de los materiales; en el cual se pretende entender varias propiedades, fenómenos y logrando diseños que de por sí, están en la naturaleza. Los materiales más atractivos a escala industrial y tecnológico, son los llamados óxidos conductores transparentes⁴ (TCOs, *transparent conductive oxides*, por sus siglas en inglés).

Típicamente, los materiales de TCOs que han sido ampliamente estudiados consisten en: óxido de indio (In_2O_3), óxido de estaño (SnO_2), y óxido de zinc (ZnO); se han utilizado en aplicaciones optoelectrónicas tales como electrodos transparentes en paneles táctiles, pantallas planas (FPDs, flat panel displays, por sus siglas en inglés), y otros dispositivos.⁵ Para el modelamiento de esta alta tecnología, estos tipos de materiales semiconductores, pueden ser de tipo-*n* (donde hay electrones libres en exceso en el material), y de tipo-*p* (donde se generan huecos en exceso en el material).⁶

Para el presente trabajo de investigación, se eligió el material de ZnO , en su fase wurtzita-hexagonal⁷ ya que es un material muy importante desde el punto de vista tecnológico e industrial. El ZnO da cauce a muchas aplicaciones en la vida diaria, tales como la odontología y la ortopedia⁸⁻¹¹ y en el suministro de fármacos, cosméticos, dispositivos médicos.¹²⁻¹⁹ Además, debido a su amplia banda de energía prohibida (E_G) $\sim 3.4\text{eV}$ ²⁰ es un material potencial para emisores de luz azul y diodos láser. Otros aspectos favorables del material de ZnO incluyen sus propiedades químicas que conllevan a muchas oportunidades,

destacándose su bajo umbral de potencia de bombeo óptico, y biocompatibilidad; todo este conjunto de cualidades, lo convierten en un candidato ideal para una variedad de dispositivos que van desde los sensores a través de dispositivos basados en la nanotecnología tales como los diodos láser ultra-violeta (UV) y los displays.²¹ Sin embargo, ciertas dificultades como la obtención de la conductividad tipo-*p* en materiales de ZnO hasta ahora han estancado el desarrollo de dispositivos, y no han logrado ser superados.²⁰

El origen de la conductividad eléctrica tipo-*n* de ZnO ha sido un enigma experimental durante varias décadas, debido a que los experimentalistas, *a priori* poseen o tienen la conductividad eléctrica tipo-*n*. Por lo tanto, se busca por medio de este proyecto, elucidar y dar respuestas a este misterio que aún permanece, realizando la inserción de un átomo de hidrogeno (H) como un dopante no intencional dentro del material, en conjunción de dos defectos nativos²² propios de este material: (i) una vacancia de oxígeno (V_O), y (ii) el efecto de la incorporación de un zinc intersticial (Zn_i) en el material compuesto por ZnO: V_O +H. Y *a posteriori* realizando el proceso de switch a conductividad eléctrica tipo-*p* en los materiales anteriormente detallados (ZnO: V_O +H y ZnO: V_O +H+ Zn_i). Para el cambio de conductividad a tipo-*p*, se empleará los siguientes elementos químicos: nitrógeno (N), aluminio (Al), y arsénico (As). Primero con el monodopaje de N, luego el codopaje AlN, finalmente el tridopaje de AlNAs.

Con la adición de defectos intrínsecos (V_O y Zn_i e H) en el material de ZnO se espera obtener conductividad tipo-*n*, a su vez con los procesos de monodopaje, codopaje, y tridopaje se pretende cambiar la conductividad a tipo-*p*, todos los cambios producidos por los defectos intrínsecos y puntuales se los analizará con la ayuda de los cálculos basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT, *density functional theory*, por sus siglas en inglés) dentro de la aproximación del gradiente generalizado (GGA, *generalized gradient approximation*, por sus siglas en inglés) y empleando el proyector de ondas aumentadas (PAW, *projector augmented wave*, por sus siglas en inglés) con el fin de dar descripción a la densidad electrónica de los átomos en el material de ZnO.

CAPÍTULO I
PRESENTACIÓN

1.1. Fin del Trabajo de Investigación:

Encontrar el origen de la conductividad tipo- n y cambio a conductividad tipo- p del material de ZnO.

1.2. Propósito del Trabajo de Investigación:

Estudiar las diferentes propiedades, tales como las propiedades estructurales, magnéticas y eléctricas del material semiconductor tipo- n y tipo- p y compararlos con los resultados experimentales disponibles.

1.3. Componentes del Trabajo de Investigación:

Con el desarrollo de este trabajo de investigación se desea analizar el cambio en las propiedades estructurales, magnéticas y eléctricas del material semiconductor tipo- n y tipo- p empleando el nivel de teoría DFT+ U .

CAPÍTULO II
ANTECEDENTES Y FUNDAMENTOS TEÓRICOS

El capítulo II, tiene la intención de dar a conocer los trabajos experimentales en torno al estudio de ZnO como material semiconductor tipo-*n*, y tipo-*p*, además cubrir los aspectos esenciales en el área de la ciencia de los materiales, específicamente en los sólidos cristalinos, ayudando a entender los procesos de simulación, esto dará lugar a una interpretación más significativa de los resultados.

2.1. Antecedentes.

Una gran controversia se ha manifestado, desde principios de los años treinta,²³ cuando se comenzó a estudiar el ZnO. Y esta controversia radica, en cómo se origina la conductividad eléctrica tipo-*n* del ZnO. Ya es un hecho, que los experimentalistas en sus muestras observan y cuantifican dicha conductividad, y se asumía que era debido a defectos intrínsecos donadores²⁴ como: V_O y Zn_i , que de por si son existentes y abundantes en la naturaleza del material²², pero no fue hasta inicios de este siglo, que científicos teóricos como Kohan *et al.*,²⁵ y Van de Walle²⁶ lo desmienten, debido a que han manifestado que ninguno de los defectos nativos (V_O y Zn_i) exhibe características consistentes con un donante de alta concentración, y esto no origina la conductividad tipo-*n*.

Hidrógeno es un átomo muy reactivo, que se produce en casi todos los compuestos orgánicos e inorgánicos.²⁷⁻²⁸ En los sólidos, el H puede ocupar un número de diferentes posiciones en una red cristalina. Por ejemplo, en los semiconductores elementales, tales como silicio, H forma un enlace de tres centros, Si-H-Si, y el comportamiento de H es como donante de electrones.²⁹⁻³⁰ Existe poca evidencia experimental, para las observaciones previstas de su contraparte el átomo exótico el muonio, como otro causante de la conductividad tipo-*n*.³¹⁻³²

Varios grupos experimentales han hecho esfuerzo en un intento para utilizar N como un posible dopante aceptor, en busca de la conductividad tipo-*p*.²² Iwata *et al.*³³ ha intentado el dopaje de tipo-*p* de en este material utilizando crecimiento epitaxial por haces moleculares (MBE, *molecular beam epitaxy*, por sus siglas en inglés) introduciendo simultáneamente O_2 y N a través de una fuente de plasma, aunque obtuvo una concentración de N de hasta 10^{19} cm^{-3} , no se produjo la conversión de tipo-*n* a tipo-*p*. No obstante, Look *et al.*³⁴ reportaron conductividad tipo-*p* en el material por MBE con dopaje de N, usando litio difundido, sustratos de ZnO y una fuente de plasma de N. También, Ashrafi *et al.*³⁵ utilizó N como dopante para la conversión a tipo-*p* junto con vapor de H_2O como una fuente de oxígeno por MBE metalorgánico, con magnitudes en el rango de $\sim 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Es menester mencionar, que varios grupos obtienen la conductividad tipo-*p* en películas delgadas de ZnO añadiendo amoníaco (NH_3) en oxígeno molecular (O_2); o hidrogeno molecular (H_2) como fuente de N.²²

Minegishi *et al.*³⁶ reportaron la conductividad eléctrica tipo-*p* de ZnO en crecimiento por deposición química de vapor de (CVD, *chemical-vapor deposition*, por su siglas en inglés). Ye *et al.*³⁷ empleó NH₃ como fuente de N, por método de pulverización catódica con magnetrón reactivo en este material, obteniendo concentraciones tipo hueco en el orden de $3.2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Sin embargo, no se puede subestimar que, a pesar de bibliografía antes citada, acerca de monodopaje de N para la obtención de la conductividad de tipo-*p*, sigue siendo un tema muy controversial.

Si bien es cierto, el N es un firme candidato como dopante en este material, para la obtención de la conductividad tipo-*p*. Es necesario considerar la solubilidad límite de N en el material, por tal motivo algunos grupos de investigación han incluidos métodos de codopaje (donor-aceptor) de N con elementos de grupo III. Existe evidencia experimental, donde se muestra el codopaje de AlN durante el crecimiento de películas de ZnO en N₂O+O atmosférico, sobre sustratos usando técnicas recubrimientos metálicos (pulverización catódica magnetrón reactivo), a condiciones de temperatura del sustrato de 500 °C, obteniéndose la conductividad eléctrica tipo-*p* del material, con concentración de hueco grandes en el orden de $1.1 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.³⁸ Yamamoto *et al.*³⁹ también propuso un método de codopaje donante-aceptor en base a cálculos teóricos, y dentro de estas propuestas fueron empleados Al, Ga, e In, como donores y N como aceptor, obteniendo la conductividad tipo-*p*. Recientemente, Balakrishnan *et al.*⁴⁰ obtuvieron conductividad tipo-*p* por métodos de pulverización catódica, con concentraciones altas de huecos, en el orden de $3.772 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Y Bhuvana *et al.*⁴¹ por técnicas de pulverización catódica magnetrón RF, concibe la conductividad tipo-*p*, en películas delgadas a 1% mol de AlN, con concentraciones de huecos por encima de $9.797 \cdot 10^{18}$ y $2.415 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Cabe destacar, que la adición de Al, como dopante en codopaje, mejora las concentraciones de huecos.²²

Entre los escasos trabajos de tridopaje (AlAsN) que existen, se cita a los de Balakrishnan *et al.*⁴²⁻⁴⁵ por métodos de pulverización catódica magnetrón, donde los autores logran mejorar prácticamente la concentración de huecos a $4.7 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, usando el mecanismo de ($\text{As}_{\text{Zn}} + \text{V}_{\text{Zn}}$). La idea de este caso de tridopaje a nivel experimental; se basa en mejorar el rendimiento que se puede dar a dispositivos, en su fabricación de alta calidad a partir de los semiconductores tipo-*p*. Todos los estudios citados anteriormente (monodopaje, codopaje, y tridopaje), tanto experimentales como teóricos, servirán para la comparación con los datos que se obtengan en el presente trabajo de investigación.

2.2. Fundamentos Teóricos.

2.2.1. Métodos en la ciencia computacional de materiales.

En esta sección, se describe en detalle los procedimientos y métodos básicos de la ciencia computacional de los materiales.

2.2.1.1. *Procedimientos básicos de la ciencia computacional de materiales.*

Si la materia se ve afectada de alguna manera en este mundo, podemos decir con toda seguridad, que es el resultado de una de las cuatro interacciones fundamentales conocidas: interacción nuclear fuerte, interacción nuclear débil, interacción electromagnética e interacción gravitatoria.⁴⁶

Afortunadamente, en lo que se refiere a la ciencia de materiales, tenemos que considerar sólo la interacción electromagnética; rara vez nos encontramos con casos, en donde existan las tres interacciones restantes. Por lo tanto, lo que sucede en cualquier material, está reducido a las interacciones electromagnéticas entre núcleos, electrones y átomos. Sobre la base de este simple hecho, los procedimientos básicos de la ciencia computacional de materiales pueden indicarse como:

- a) Definir lo que se va a calcular;
- b) Hacer un sistema modelo que represente el sistema real correctamente;
- c) Seleccionar las normas pertinentes, es decir, mecánica clásica, mecánica cuántica, teorías, algoritmos, etc.;
- d) Seleccione un código/módulo/programa/paquete en donde se correrá las simulaciones.

La relevancia de los resultados obtenidos de la simulación se deriva de situaciones un tanto idealizados y por lo tanto debe ser examinada críticamente a partir de datos experimentales.

En la Figura 1, se muestra cuatro métodos, los cuales tienen ventajas y limitaciones en términos de tamaño del sistema y el tiempo de simulación. Métodos multiescala, en donde combinan dos o más métodos, además se observa como el tiempo, y el tamaño aumenta, la disciplina cambia desde la física a la química, ciencia de los materiales e ingeniería.

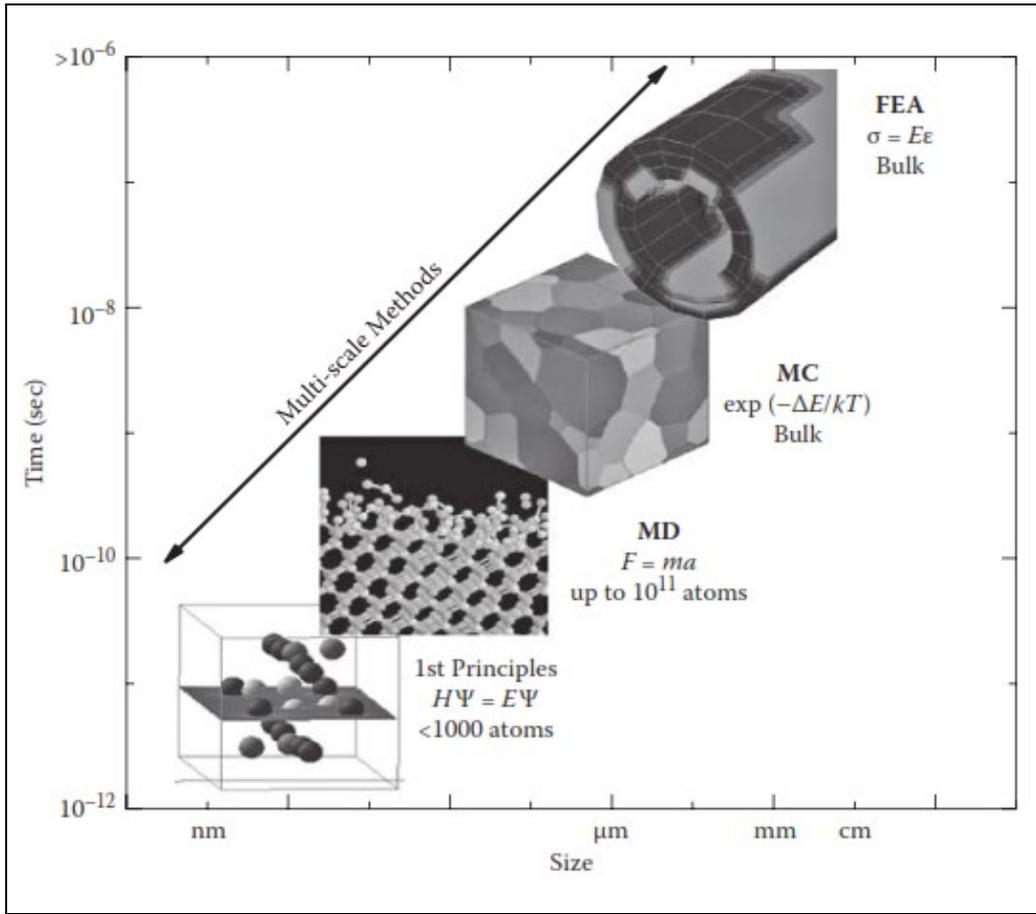


Figura 1. Métodos típicos de la ciencia computacional de los materiales en términos de tamaño y el tiempo.

Fuente: Computational Materials Science: An Introduction.⁴⁷

2.2.1.2. Método de los elementos finitos (FEA, finite element analysis, por sus siglas en inglés).

FEA como se muestra en Figura 1, este método consiste en dividir un determinado sistema en muchos elementos pequeños y el cálculo de variables tales como la tensión, temperatura, y presión. Dando solución a sets de conjuntos algebraicos, diferenciales y ecuaciones integrales, resolviéndose mediante técnicas numéricas basados en ordenadores. Este método proporciona soluciones a una amplia variedad de problemas de ingeniería, muy complejos, incluyendo propiedades de los materiales y fenómenos (deformación elástica y plástica, fractura, transferencia de calor, etc.) para la escala de los componentes reales.⁴⁸

2.2.1.3. Método de Monte Carlo (MC, Monte Carlo method, por sus siglas en inglés).

MC es un método estadístico que implica el uso de paseos aleatorios discretos y al azar para el muestreo y el factor de Boltzmann $e^{(-E_i/k_B T)}$ para la probabilidad de resolver problemas en los materiales y muchos otros sistemas. Aquí, E_i es la energía de un estado, k_B es la

constante de Boltzmann, y T es la temperatura. El método es conceptualmente muy simple y fácil de implementar, ya que simplemente permite que los átomos salten al azar y elige un estado de menor energía. Se puede equilibrar cualquier grado de libertad, y no se necesita la dinámica ya que se basa en mecánica estadística.

La llamada Metropolis MC normalmente simula un conjunto termodinámico y se usa para la minimización de la energía del sistema. El método Cinética de Monte Carlo (KMC, *Kinetic Monte Carlo*, por sus siglas en inglés) generalmente funciona para los procesos activados tales como la migración atómica. La escala del método de Monte Carlo es en unidades de micras y por lo tanto puede tratar microestructuras de materiales.⁴⁹⁻⁵⁰

2.2.1.4. Dinámica Molecular (MD, molecular dynamics, por sus siglas en inglés).

MD considera a los átomos como las partículas básicas y hace caso omiso a los núcleos o electrones. Por lo tanto, el sistema puede ser bien descrito clásicamente mediante el uso de ecuaciones de movimiento de Newton que involucran ecuaciones diferenciales relativamente fáciles para interacciones átomo-átomo. En la década de 1960, sólo unos cientos de átomos se simulaban por MD, pero el número de átomos se ha incrementado a más de 100 mil millones actualmente.

El problema radica, en que tenemos que generar empíricamente el potencial de interacción entre los átomos desde los orígenes de potenciales, núcleos, y los electrones están completamente excluidos en este método. Por la misma razón, las propiedades electrónicas y magnéticas no se pueden obtener. Una vez que el potencial se conoce, se dan las posiciones y velocidades iniciales, los tiempos de las evoluciones de los átomos pueden ser revelados de una manera bastante sencilla.⁵¹

2.2.1.5. Métodos de primeros principios (métodos ab-initio).

Los métodos de primeros principios consideran núcleos y electrones como las partículas básicas y describen los acontecimientos en un mundo subatómico. Los sistemas, por lo tanto, puede expresarse solamente por la mecánica cuántica que involucra derivadas parciales, y ecuaciones relativamente difíciles. Por lo tanto, los cálculos de primeros principios no dependen de los parámetros externos, excepto los números atómicos de los átomos constituyentes en una simulación.

En la década de 1930, sólo el simple de átomo de hidrógeno, fue calculado por los métodos de la mecánica cuántica, pero ahora el número de átomos se ha incrementado, por el advenimiento de la teoría del funcional de la densidad. Todas las propiedades incluyendo

electrónicas y magnéticas se puede obtener teniendo en cuenta que los núcleos y los electrones, si se consideran en este método.⁴⁷

2.2.2. Teoría del funcional de la densidad (DFT, *density functional theory*, por sus siglas en inglés).

La ecuación de onda de Schrödinger, $H\Psi = E\Psi$, es sin duda una obra fantástica, basada en el origen mismo de la Física. Sin embargo, desafortunadamente la ecuación es útil en la práctica sólo para los sistemas más sencillos, debido a las dificultades subyacentes del efecto cuántico de muchos cuerpos.⁵² Como es de conocimiento, que la introducción de determinantes de Slater para la función de onda y la aproximación de campo medio, el método Hartree-Fock (HF) fue capaz de facilitar el cálculo. Sin embargo, su aplicación en la práctica es aún limitada a sistemas pequeños, que están lejos del régimen de los materiales.⁴⁷

El problema en la descripción de la estructura electrónica de los materiales es resolver la ecuación de Schrödinger para un sistema de muchos electrones. Según la aproximación de Born–Oppenheimer, la energía cinética del núcleo se desprecia y las interacciones núcleo-núcleo puede considerarse como una constante. Así, la ecuación de Schrödinger para un sistema que consiste en N núcleos con coordenadas constantes $\vec{R} \equiv \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_n$ y N_e electrones es:

$$[T_e + V_{ee}(\vec{r}) + V_{Ne}(\vec{r}, \vec{R})] \Psi(\vec{r}) = E\Psi(\vec{r}); \quad (1)$$

Donde T_e es la energía cinética de los electrones, V_{ee} es la energía potencial de repulsión electrón-electrón, y V_{Ne} es la energía de interacción núcleo-electrón. La función de onda para muchos electrones $\Psi(\vec{r})$, es una función de $3N_e$ coordenadas, que contiene toda la información dinámica de los electrones del sistema.

Dado que la ecuación de Schrödinger de un sistema de muchos electrones es difícil de resolver, algunos métodos alternativos han sido desarrollados para la descripción de la mecánica cuántica de las moléculas y cristales. La teoría funcional de la densidad (DFT) ofrece un enfoque alternativo para resolver el problema de muchos cuerpos, donde las propiedades del sistema se determinan en función de la densidad electrónica $n(\vec{r})$.

De acuerdo con los teoremas de Hohenberg-Kohn⁵³ (KS), es decir, los teoremas fundamentales de DFT): (i) la energía del sistema es un funcional único de la densidad electrónica y (ii) la densidad electrónica del estado fundamental es aquella que minimiza al

funcional de la energía. Por lo tanto, la densidad del estado fundamental del sistema original, se puede parametrizar en los términos de un conjunto de orbitales de un solo electrón (*i.e.*, orbitales de Kohn-Sham).⁵⁴ Además, se incorporan todos los términos de muchos cuerpos en el funcional intercambio-correlación E_{xc} .

Uno de los enfoques de DFT para determinar E_{xc} es la aproximación de la densidad local (LDA), donde el funcional se aproxima mediante las energías correspondientes de un gas homogéneo de electrones que tiene la misma densidad local. Otro enfoque común es la aproximación de gradiente generalizado (GGA, *generalized gradient approximation*, por sus siglas en inglés), que tiene en cuenta la densidad local y el gradiente de la densidad en el mismo punto.⁵⁵

Se sabe que los funcionales de DFT como LDA y GGA predicen de manera errónea la interacción de los electrones tipo-*d*. Esta inexactitud ha sido minimizada por la introducción de correcciones de tipo Coulomb.⁵⁶ Dentro del enfoque GGA o LDA, este método se conoce como GGA+*U* o LDA+*U*, respectivamente.

2.2.2.1. Funcionales de intercambio-correlación (XC, exchange correlation, por sus siglas en inglés).

Ahora tenemos un método práctico para resolver el problema del estado fundamental electrónico y, si se da la densidad de electrones, cualquier propiedad deseada se puede calcular por medio de las ecuaciones KS. Esto ha sido posible debido al modelo de un electrón KS.⁵⁷

Las consecuencias de la adopción de este modelo ficticio en lugar del modelo de *n*-electrones, es una evaluación de la energía desconocida de XC. De hecho, el enfoque KS a la energía desconocida de XC parece no ser diferente, al enfoque adoptado por una persona cuando se enfrenta a una tarea difícil. Digamos, al tomar un examen, por ejemplo, por lo general se resuelve los problemas más fáciles primero y después los más difíciles. Si los problemas difíciles siguen sin respuesta casi al final del examen, sólo hacemos nuestro mejor esfuerzo y esperamos que sea la respuesta correcta o cerca de ella. Prácticamente, este es el enfoque Kohn y Sham que tomaron cuando se trata de la energía desconocida de XC que solo lleva toda la carga de los efectos de los *n*-electrones.

2.2.2.2. Aproximación local de la densidad (LDA, Local density approximation, por sus siglas en inglés).

Al considerar aproximaciones para la energía XC, una forma sencilla de dar cuenta de

las diferentes densidades de electrones en un sistema es suponer que los electrones ven un panorama general de la misma manera como se ven localmente.

El complejo sistema puede ser transformado en muchas piezas de densidad de electrones uniforme, con valores diferentes. Ahora es posible para calcular la energía XC para cada electrón con la densidad de electrones que se supone que es constante en esa pieza. Y las energías asociadas con estos elementos locales se pueden resumir para igualar la energía total XC.⁴⁷

2.2.2.2.1. Modelo de gas de electrones homogéneo.

En un sistema de gas de electrones homogéneo, los electrones están distribuidos equitativamente con un potencial externo positivo uniforme, y la neutralidad de carga global se conserva. En este sistema altamente simplificado, todos los términos de energía se pueden identificar convenientemente y con bastante precisión, utilizando las simulaciones cuánticas de MC.⁵⁸ Las energías de intercambio por electrones con la densidad de electrones, $\rho(r)$, r se pueden especificar en una forma analítica simple:

$$\varepsilon_x^{hom}(\rho) = -C\rho^{\frac{1}{3}}(r); \quad (2)$$

2.2.2.2.2. Energía de Intercambio.

La energía exacta de intercambio puede calcularse utilizando el método HF, pero computacionalmente es más costoso de evaluar Hartree o energías cinéticas.⁴⁷ Por lo tanto, una práctica común a la aproximación de la energía de intercambio, es con la energía de correlación, suponiendo que el gas de electrones es homogéneo. Sus energías y potenciales funcionales se describen a continuación:

$$E_X^{LDA}[\rho(r)] = -C \int \rho^{\frac{4}{3}}(r) dr; \quad (3)$$

$$U_X^{LDA}[\rho(r)] = \varepsilon_x^{hom}[\rho(r)] = -C\rho^{\frac{1}{3}}(r); \quad (4)$$

donde C representa diferentes constantes. Con este potencial aproximado, la parte de la auto-interacción de la energía de Hartree será usada en gran medida, pero no completamente eliminada. Y esta eliminación, libre interacción causará algunos problemas y errores, entre ellos una muy mala estimación de la banda de energías prohibida (band-gap) en los materiales.

2.2.2.2.3. Energía de Correlación.

La energía de correlación exacta para el gas de electrones homogéneo se calcula con

diferentes densidades electrónicas, punto por punto. Sin embargo, es difícil de expresar en una forma analítica incluso para el gas de electrones uniforme.⁵⁹

2.2.2.2.4. *Energía XC.*

Dado que tanto las energías de intercambio como las energías de correlación son funcionales de la densidad de electrones, la energía XC será funcional de la densidad de electrones:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(r)] = E_X^{LDA}[\rho(r)] + E_C^{LDA}[\rho(r)]; \quad (5)$$

2.2.2.3. *Aproximación de gradiente generalizado (GGA, Generalized gradient approximation, por sus siglas en inglés).*

Los sistemas reales, evidentemente no son homogéneos y tienen diferentes densidades alrededor de los electrones. Para generar funcionales XC más precisos, la aproximación del gradiente generalizado (GGA) captura prácticamente toda la información local y semilocal: la densidad de electrones y su gradiente en un punto dado:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}^{GGA}[\rho(r), \nabla \rho(r)] dr; \quad (6)$$

Cuando el funcional de la energía está en forma integral, la forma general de $U_X^{GGA}[\rho(r)]$ es:

$$U_{XC}^{GGA}[\rho(r)] = \frac{\delta E_{XC}^{GGA}}{\delta \rho(r)} = \rho(r) \frac{d\varepsilon_{XC}^{GGA}[\rho(r)]}{d\rho(r)} + \varepsilon_{XC}^{GGA}[\rho(r)]; \quad (7)$$

2.2.2.3.1. *Perdew y Wang (PW91).*

PW91⁶⁰ ha sido muy populares en aplicaciones para una amplia gama de materiales debido a su precisión razonable y aplicabilidad general. Se basa firmemente en la física y las limitaciones de los huecos de energías de XC utilizando los datos del gas de electrones uniforme conocidos y por lo tanto mantiene una naturaleza no empírica. Sin embargo, tiene una tendencia a dar problemas en el potencial XC tanto a altas y bajas densidades de electrones.

2.2.2.3.2. *Perdew, Burke, y Ernzerhof (PBE).*

Basado en PW91, PBE⁶¹ presenta una versión simplificada y mejorada GGA sin elementos empíricos. Incluye características como la densidad local de electrones y sus

gradientes, además, gradientes de segundo orden que por medio de factores mejoran la aproximación electrónica en los materiales. Esta funcionalidad se ha demostrado ser muy precisa y computacionalmente eficiente, y ahora es el funcional más utilizado.

2.2.3. Sólidos cristalinos.

Un cristal es un objeto sólido, donde los átomos se repite una y otra vez en las tres dimensiones, a manera de patrón. Con el fin de describir la estructura de un cristal, es necesario saber el número de repeticiones para poder conocer las dimensiones del cristal.

2.2.3.1. Celda Unitaria.

El volumen de repetición más pequeña de una red cristalina, se llama celda unitaria, ya que se caracteriza por tres constantes de red $a, b, y c$ (las longitudes de los vectores de la base) y por los tres ángulos $\alpha, \beta, y \gamma$ que separan estos vectores uno del otro. Por definición, α es el ángulo entre los vectores b y c , β entre a y c ; y γ entre a y b , como se muestra en Figura 2.⁶²

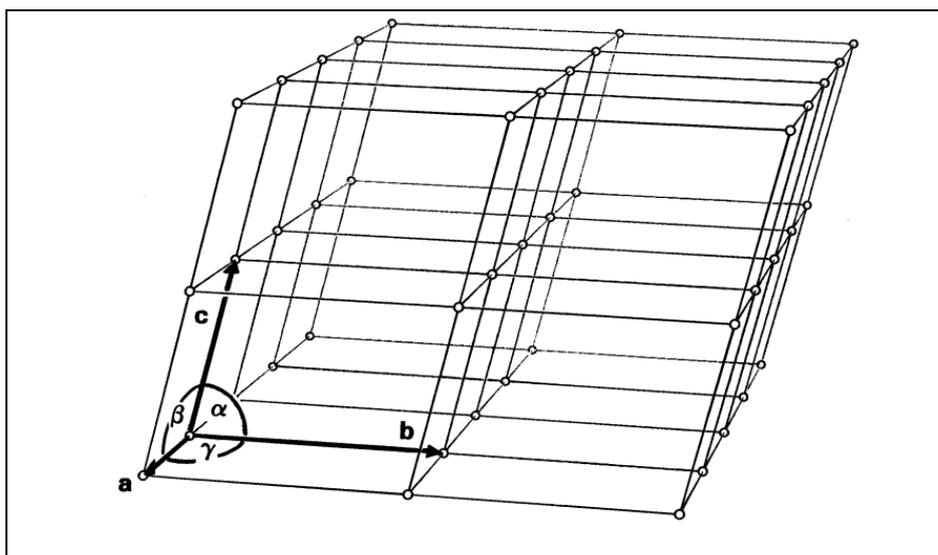


Figura 2. Esquema de celda unitaria, con parámetros y ángulos.
Fuente: Crystal structure determination.⁶²

2.2.3.2. Sistemas cristalográficos.

Cuando la celda unitaria de un cristal desconocido se determina experimentalmente, su simetría da una indicación del tipo de sistema cristalino. Sin embargo, son los elementos de simetría subyacentes, que sólo pueden ser determinados completamente en una etapa posterior de las investigaciones, que determinan en sí, el sistema cristalino. Existen siete tipos de sistemas cristalinos (ver, Tabla 1).

Tabla 1. Representación de sistemas cristalinos.

Sistemas	Parámetros	Ángulos
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorrómbico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma; \alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$

Fuente: Crystal structure determination.⁶²

2.2.3.3. *Espacio Recíproco.*

Los átomos dentro de la red cristalina, se muestran ordenados, dentro de un espacio coordinado, en dichos espacios podemos observar la posición de los átomos dentro de un sistema. Sin embargo, para el movimiento de los electrones, se considera, otro tipo de espacio, llamado espacio recíproco. El espacio recíproco nace a partir de la mecánica cuántica. En Ec.8 se muestra en detalle la relación con la frecuencia de los electrones, que atraviesa un sistema cristalino.⁶³

$$f = \frac{\omega}{2\pi}; \quad (8)$$

Como se detalla en la Ec. 9 la frecuencia (f), está relacionada con la longitud de onda (λ), y la velocidad de la onda (v).

$$\lambda f = v; \quad (9)$$

Realizando las sustituciones correspondientes, se obtiene el vector de onda (k), como se muestra en Ec. 10:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}, \quad (10)$$

k es inversamente proporcional a λ . Por ende, el espacio k nos permite describir el movimiento de los electrones. El espacio k, es el espacio recíproco correspondiente a una red real, permitiéndonos sustituir, un conjunto de planos del espacio real de un cristal, por otro conjunto de puntos, en el espacio recíproco, del espacio k.⁶³

2.2.3.4. Defectos cristalinos.

La presencia de defectos en las redes cristalinas modifica el esquema de energías de bandas en los sólidos y tiene influencia profunda sobre las propiedades conductoras de los semiconductores.⁶⁴ En la Figura 3, se muestra en detalle, los defectos puntuales más representativos.

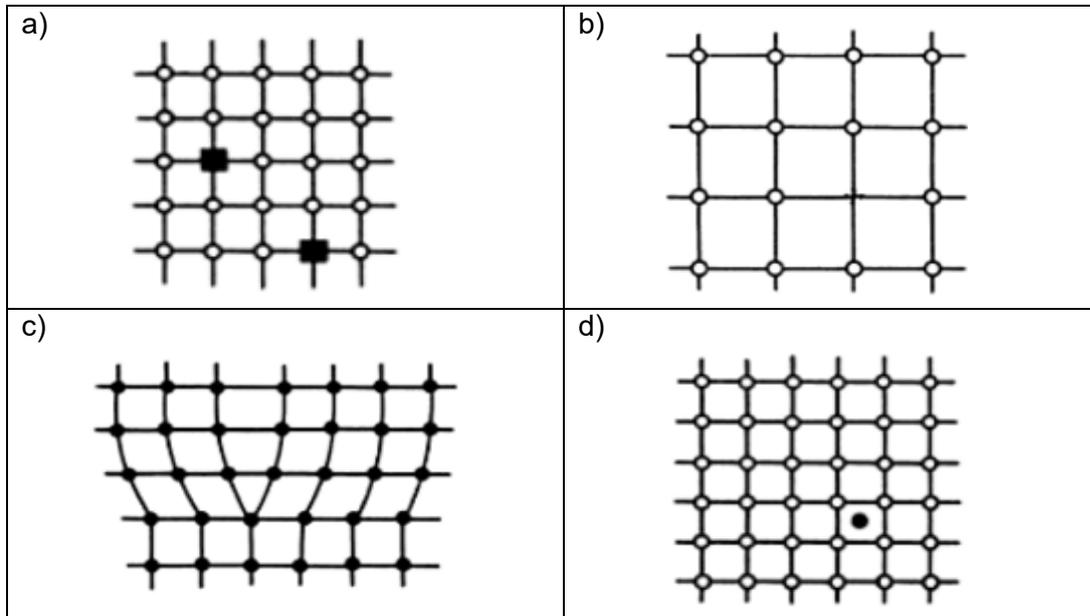


Figura 3. Representación bidimensional en sistema periódico cristalino: a) Impurezas de sustitución, b) Defecto por ausencia o de defecto de Schottky, c) Dislocaciones, d) Impurezas intersticiales o defectos de Frenkel.
Fuente: Introducción a la electrónica cuántica.⁶⁴

2.2.3.4.1. Impurezas de sustitución o dopantes.

En ciertos puntos de la red cristalina, está ocupada por átomos extraños, como se observa en la Figura 3a. En este tipo de defectos, se introduce deliberadamente en semiconductores, para aplicaciones en transistores.⁶⁴ Estos dopantes, modifican al material dándoles nuevas propiedades.

2.2.3.4.2. Defecto por ausencia (vacancia) o de defecto de Schottky.

Ciertos puntos de la red cristalográfica faltan sus correspondientes átomos (ver, Figura 3b). Dentro de los óxidos metálicos, es muy común encontrar experimentalmente deficiencia de oxígeno o vacancias de oxígenos.

2.2.3.4.3. Dislocaciones.

Estas son irregularidades en la red cristalina, no relacionadas con ausencias o con átomos extraños, como se muestra en la Figura 3c. La red tridimensional, puede presentarse una gran variedad de dislocaciones estructurales.

2.2.3.4.4. Impurezas intersticiales o defectos de Frenkel.

Estos difieren de los átomos dopantes en que los átomos adicionales se incrustan entre los átomos de la red regular (Figura 3d).

2.2.3.4.5. Paquetes computacionales y softwares.

Finalmente, en esta sección se presenta los softwares empleados, en el presente trabajo de investigación.

2.2.3.4.6. Paquete de simulación de Viena Ab-initio (VASP, Vienna Ab-initio Simulation Package, por sus siglas en inglés).

VASP es un código de DFT eficiente desarrollado recientemente⁶⁵⁻⁶⁷ para el estudio de los sistemas cristalinos (bulk, en inglés), dentro del marco de las condición de contorno periódicas (*periodic boundary conditions*).⁶⁸ VASP resuelve cálculos de estructura electrónica a partir del nivel de teoría DFT.⁶⁹ En VASP, cantidades centrales, como las funciones de onda de un solo electrón, la densidad de carga electrónica, y el potencial local se expresan a través de ondas planas, y las interacciones entre los iones y electrones se describen utilizando el método de proyector de onda aumentada (PAW).⁷⁰⁻⁷¹

Para la realización de los cálculos mecano-cuánticos, es necesario tener cuatro ficheros de entrada o input files.

- 1) POSCAR: Este fichero, contiene la disposición de los átomos en el espacio, es decir, la geometría del material. Las primeras líneas de este fichero, contiene los parámetros de red y los vectores de traslación;
- 2) POTCAR: Este fichero, contiene toda la información de los átomos, o la identidad de los átomos que describen a un sistema particular;
- 3) KPOINTS: En este fichero, se dispone la información de los puntos-*k*, que representan el espacio recíproco del sistema;
- 4) INCARs: Los archivos INCAR, contienen la parametrización y condiciones de las simulaciones computacionales.

Y los ficheros de salida más importantes u output files.

- 1) CONTCAR: Contiene la geometría optimizada del equilibrio.
- 2) DOSCAR: Representa a la densidad de estados (DOS), la integración de DOS, versus la energía, en cada punto.

- 3) ELFCAR: Contiene la información de la función de localización de electrones o *electron localization function* (ELF).
- 4) OUTCAR: En su extensión *.st*, contiene la población en electrones y la magnetización de un sistema en particular (magnéticos, ferromagnéticos, anti ferromagnético, etc.)

2.2.3.4.7. Vesta.

Es un software open source de los creadores de VASP. Dentro de la variedad de aplicaciones que presenta, permite exportar los archivos de geometría de VASP a archivos de información cristalográfica (Crystallographic Information File, CIF).

2.2.3.4.8. Materials Studio.

Es un software para la simulación y el modelado de materiales. Permite visualizar archivos CIF. Este software fue de gran ayuda, para la expansión de material a escala atómica.

2.2.3.4.9. Virtual Nano Lab (VNL).

VNL ofrece una amplia gama de herramientas para la construcción y diseño de materiales, moléculas, cristales, nanoestructuras etc. Este software contribuyo en la lectura de ELFCAR, para la realización del mapa de densidad electrónica.

2.2.3.4.10. Código: Análisis de cargas Bader.

Este código abierto, fue desarrollado por el grupo Henkelman. Y permite elucidar el estado de oxidación de los elementos químicos, dentro de un material.

CAPÍTULO III
METODOLOGÍA

El Capítulo III, contiene la información cristalográfica del material, la parametrización de las simulaciones computacionales, y el procedimiento para la obtención de la conductividad tipo-*n* y proceso de switch a tipo-*p* empleando monodopaje, codopaje, y tridopaje.

3.1. Modelado y diseño del material de ZnO (aislante).

El modelado y diseño del material de ZnO, se lo llevó a cabo usando de referencia al texto de Wyckoff.⁷² Los parámetros computacionales empleados en el trabajo de investigación, se detallan en manera de resumen en la Tabla 2.

Tabla 2. Resumen de los parámetros usados en la simulación mecano-cuántica del material ZnO. Donde E_{cut} representa a la energía de corte, UC a la celda unitaria.

Condiciones del nivel de teoría DFT+U en las simulaciones	
Pseudopotencial	PAW
Parámetro U	5 eV
Funcional de correlación e intercambio	PBE
E_{cut}	540 eV
Condición de la UC	
Malla de puntos-k optimizados	9x9x5
Condiciones de la supercelda	
Malla de puntos-k optimizados	3x3x2
Parámetros de red	$a = 3.239 \text{ \AA}$, $c/a = 1.605$ y $u = 0.379$, similares a datos, obtenidos experimentalmente: ($a = 3.25 \text{ \AA}$, $c/a = 1.602$ y $u = 0.375$). ⁷³
Expansión	3x3x3 (27 veces)

Fuente: Freddy Marcillo R. (autor)

3.1.1. Celda unitaria del material de ZnO.

La celda unitaria (unit cell, UC) de ZnO, lo conforman cuatro átomos, dos átomos de zinc y dos átomos de oxígenos. Las posiciones Wyckoff y de las coordenadas atómicas para cada elemento se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3. Posiciones Wickoff de la celda unitaria.

Cristal	Estructura	Grupo espacial	Posición Wyckoff	Sitio de simetría	Coordenadas cartesianas
ZnO	hexagonal	$P6_3mc$ (186)	2a	3m	$(0, 0, 0)$; $(0, 0, uc)$; $a(1/2, \sqrt{3}/6, c/2a)$ y $a(1/2, \sqrt{3}/6, [u+1/2]c/a)$.

Fuente: Crystal structures.⁷²

3.1.2. Optimización de la energía de corte (E_{cut}).

Con el fin de determinar el valor óptimo de la energía de corte de la onda plana, se realizó un cálculo estático, para la celda unitaria con energías de corte que van de 100 a 800 eV. Para este proceso, se utilizó una alta precisión de 1×10^{-7} eV. El valor óptimo para la energía de corte, se consideró como el punto donde la energía total permanece constante con respecto al valor de la energía de corte.

3.1.3. Optimización de malla de puntos- k .

Para llevar a cabo la optimización del parámetro que define el número de puntos- k en el espacio recíproco. Se realizó un cálculo estático con mallas de puntos- k que van desde $8 \times 8 \times 4$ hasta $18 \times 18 \times 10$. En todas las simulaciones, la zona de Brillouin para la geometría del bulk se muestreó en mallas de puntos- k , estas fueron generadas a través del esquema Monkhorst-Pack (MP).

3.1.4. Optimización de la geometría de la celda unitaria.

Para la relajación de la celda unitaria, no existió ningún tipo de restricción. Se mantuvo constante la simetría del material.

3.1.5. Cálculo de banda de energías prohibida.

Se empleó, el método del tetraedro con las correcciones de Blöchl, los cuales son recomendados para las relajaciones electrónicas de alta precisión. La banda prohibida fue calculada a través de la densidad de estados (DOS) vs. la energía total en fichero DOSCAR, como la diferencia entre el último nivel ocupado de banda de valencia alta y el primer nivel vacío de la banda de conducción.

3.1.6. Expansión a supercelda $3 \times 3 \times 3$.

Se procedió a realizar la expansión veintisiete veces (tres veces en el eje-x, tres veces en el eje-y; y tres veces en el eje-z), para la introducción de defectos puntuales y realización de trabajo de investigación. A continuación, se muestra en la Figura 4, la supercelda de ZnO, correspondiente a 108-átomos.

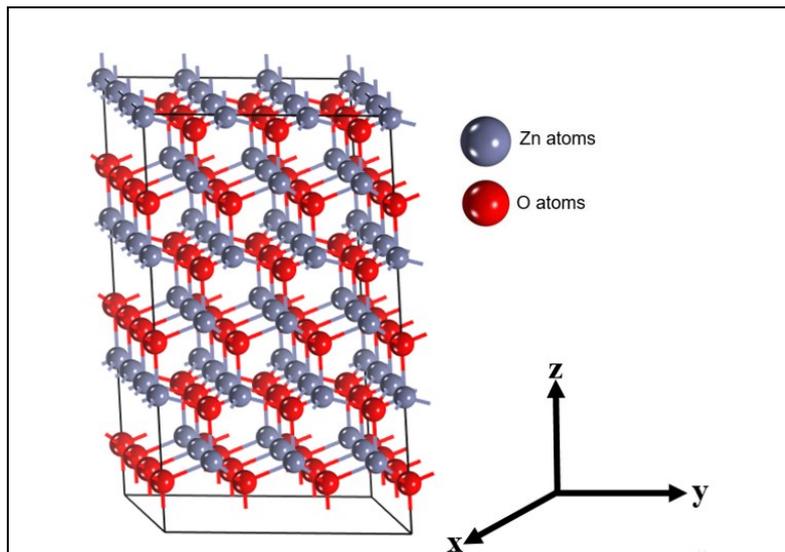


Figura 4. Modelo esquemático del material de ZnO. Conformado por 108 átomos, de los cuales, 54 son átomos de Zn, y 54 son átomos de O.
Fuente: Freddy Marcillo R. (autor)

3.2. Modelado y diseño del material de ZnO con deficiencia de oxígeno.

Se procedió a retirar un átomo de oxígeno del material, con el objetivo de generar una vacancia de oxígeno, la supercelda contiene en total 107-átomos, es decir, material ZnO:V_O (ver, Figura 5).

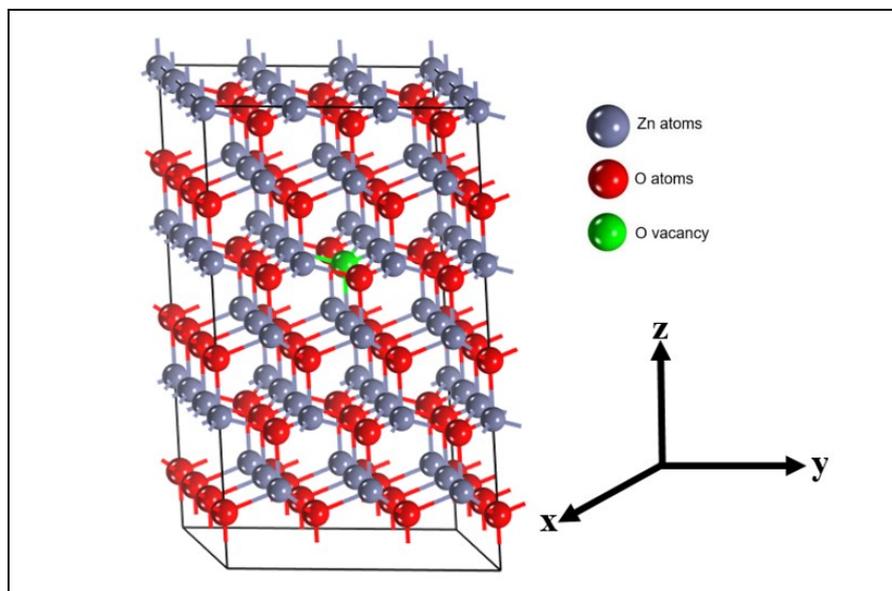


Figura 5. Modelo esquemático del material de ZnO:V_O. Conformado por 107 átomos, de los cuales, 54 son átomos de Zn, y 53 son átomos de O.
Fuente: Freddy Marcillo R. (autor)

3.3. Modelado y diseño del semiconductor tipo-*n* ZnO (ZnO:V_O+H).

Se añadió un átomo de H, dentro del material. El rol H, es como un dopante no intencional, es decir, H ya se encuentra en la naturaleza del material semiconductor tipo-*n*. Las posiciones de H en el sistema con deficiencia de oxígeno (material de ZnO:V_O), fueron cercanas y lejanas al defecto intrínseco de V_O, con el fin observar, cuales son más estables energéticamente. En la Figura 6, se presenta un esquema de la formación de grupo O–H dentro del material.

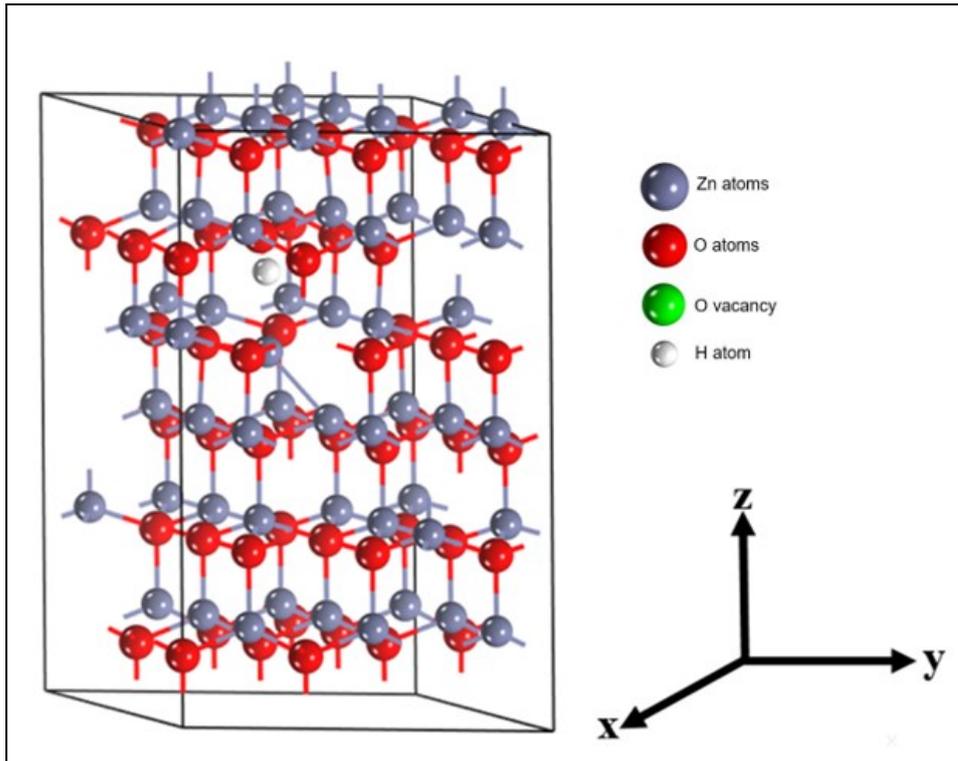


Figura 6. Modelo esquemático de la interacción de H en el material de ZnO:V_O. Conformado por 108 átomos, de los cuales, 54 son átomos de Zn, 53 son átomos de O y un solo átomo de H.
Fuente: Freddy Marcillo R. (autor)

3.4. Modelado y diseño del semiconductor tipo-*n* ZnO (ZnO:V_O+H+Zn_i).

Se colocó Zn_i en los sistemas, con el fin de analizar el efecto que produce este defecto intrínseco sobre el material semiconductor, la ubicación de Zn_i el material de ZnO:V_O+H, fueron cercanas y lejanas a los defectos V_O y H. En la Figura 7, se muestra un esquema de las posiciones de Zn_i de acuerdo a un trabajo teórico.⁷⁴

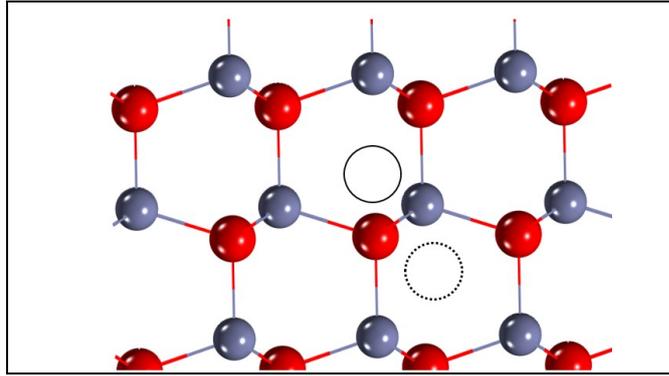


Figura 7. Esquema de diferentes ubicaciones de Zn_i .
Fuente: Freddy Marcillo R. (autor)

3.5. Proceso de cambio en la conductividad eléctrica tipo- n a tipo- p .

En esta sección, se presenta los mecanismos para la obtención de la conductividad tipo- p . A través del monodopaje de N, codopaje de AlN, y tridopaje de AlNAs en los materiales $ZnO:V_O+H$ y $ZnO:V_O+H+Zn_i$.

3.5.1. Monodopaje de N.

Como se explicó en la sección anterior de “Defectos cristalinos”, se realizó la introducción de forma intencional un dopante o elemento químico, diferente del sistema ZnO. En el caso de monodopaje, se analizará los cambios producidos con respecto al semiconductor tipo- n , por la presencia de átomos de N, en sustitución de átomos de O, como se aprecia en Figura 8. Como ya es de conocimiento, el O presenta 6 electrones de valencia, y el N tiene 5 electrones de valencia, quedando un electrón menos en la supercelda ($N \rightarrow O$). Debido a ese cambio, se pretende entender las propiedades estructurales, eléctricas, electrónicas, y magnéticas, en los materiales $ZnO:V_O+H$ y $ZnO:V_O+H+Zn_i$.

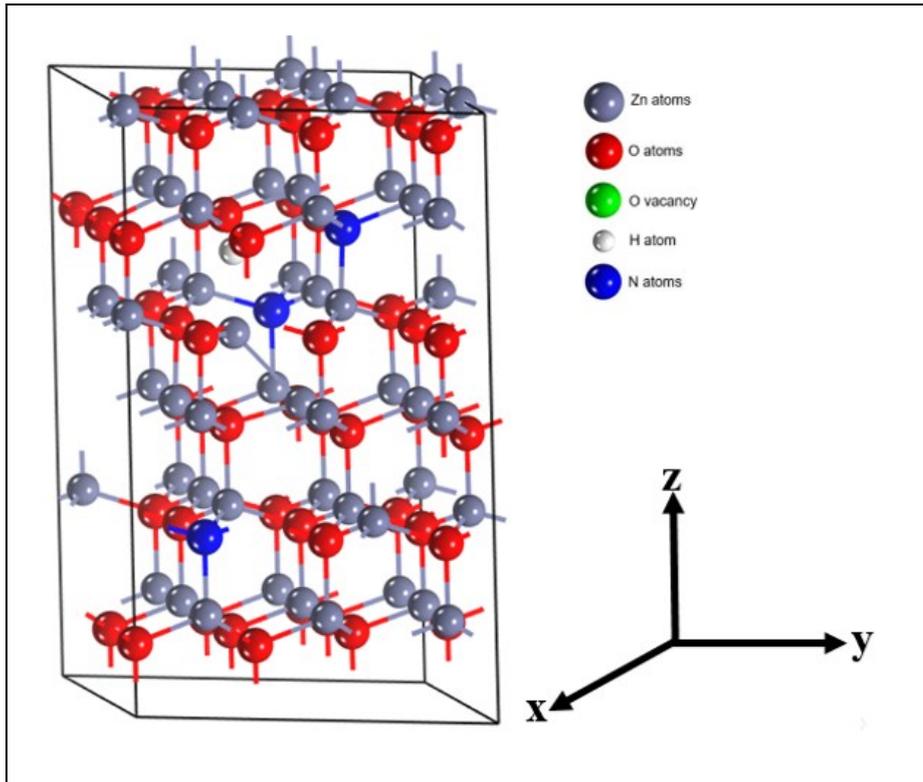


Figura 8. Modelo esquemático del material de ZnO:Vo+H. Contenido con átomos de nitrógeno en reemplazo de oxígeno.
Fuente: Freddy Marcillo R. (autor)

3.5.2. Codopaje de AlN.

En el caso de codopaje (aceptor-donor), será estudiado el efecto de Al, en las muestras del material del monodopaje de N. En este caso, $Al^{+3} \rightarrow Zn^{+2}$ dispuestos en posiciones estratégicas dentro de la supercelda de 107-átomos.

Dentro del marco de las posiciones estratégicas, radica en poner al Al cerca y lejos de los grupos O-H y H_o de los materiales ZnO:Vo+H y ZnO:Vo+H+Zn_i, como se observa en el modelo esquemático, ver Fig. 9. Al igual que el monodopaje, se pretende analizar el cambio de propiedades estructurales, eléctricas, electrónicas, y magnéticas con respecto al semiconductor tipo-*n* debido a estos dos defectos puntuales.

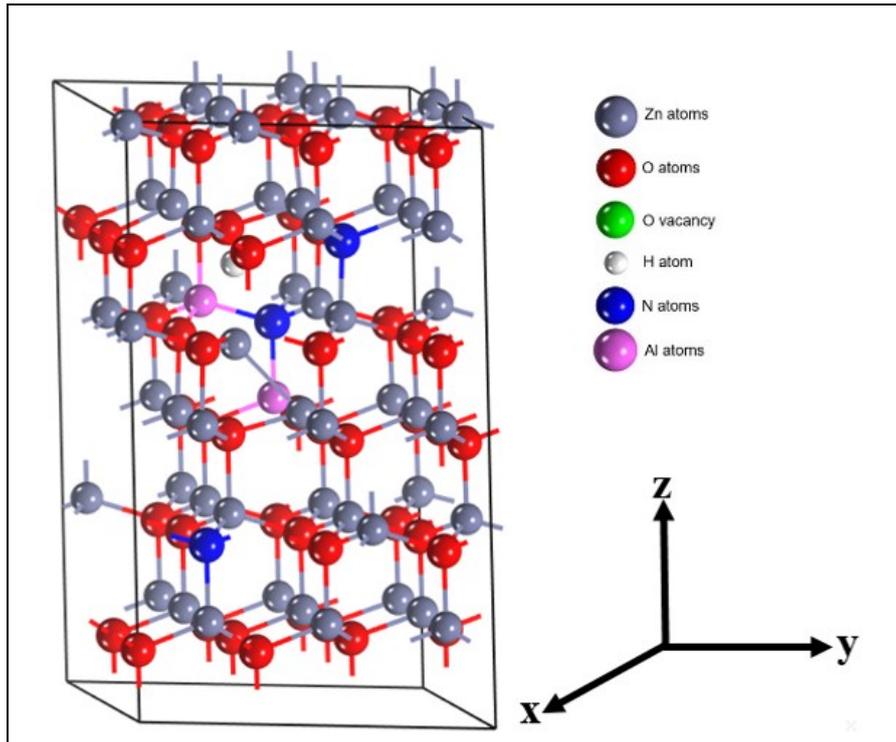


Figura 9. Modelo esquemático del material de ZnO:V_O+H. Contenido con átomos de nitrógeno en reemplazo de átomos de oxígeno y átomos de aluminio en reemplazo de átomos de zinc.
Fuente: Freddy Marcillo R. (autor)

3.5.3. Tridopaje AlAsN.

En el caso de tridopaje, se pretende analizar la incorporación de As, en las muestras del material del codopaje de AlN. De acuerdo algunos trabajos experimentales⁷⁵⁻⁷⁷ se confirma que la presencia de conductividad tipo-*p*, ocurre cuando As sustituye a un Zn, en presencia de vacancias de Zn (V_{Zn}).

Se pretende seguir la estrategia propuesta por los experimentales, en los materiales ZnO:V_O+H y ZnO:V_O+H+Zn_i. En la Figura 10, se muestra un modelo esquemático para el caso de tridopaje. Al igual que el monodopaje y el codopaje, se analizarán los cambios de propiedades estructurales, eléctricas, y magnéticas con respecto al semiconductor tipo-*n*.

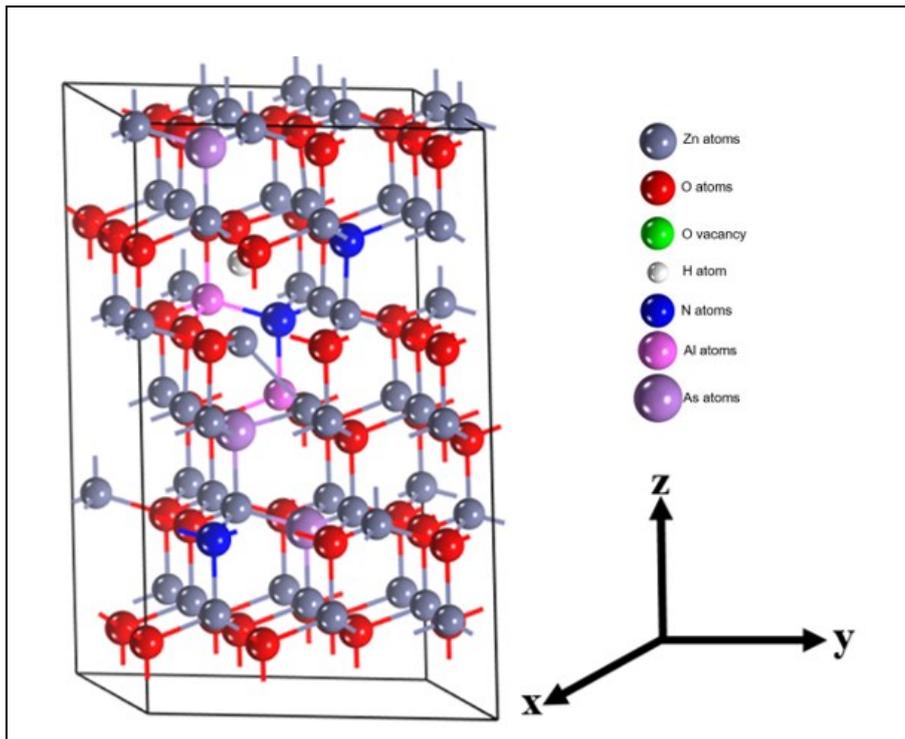


Figura 10. Modelo esquemático del material de ZnO:V_O+H. Contenido con átomos de nitrógeno en reemplazo de átomos de oxígeno, átomos de aluminio en reemplazo de átomos de zinc, átomos de arsénico en reemplazo .
Fuente: Freddy Marcillo R. (autor)

CAPÍTULO IV
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En Capítulo III se indicará los resultados que se obtuvieron respecto al origen de la conductividad tipo- n , es decir, el proceso de generación de vacancia de O, y la presencia de H en distintos puntos estratégicos del material, además el proceso de transición de la conductividad eléctrica desde tipo- n a tipo- p a través del mecanismo de monodopaje, codopaje, y tridopaje, de N, AlN, y AlAsN, respectivamente.

El análisis de la densidad de estados (DOS) se llevó a cabo para las propiedades eléctricas del material. Por otro lado, mostramos la concentración de electrones (n_o) de las muestras a través de la siguiente ecuación:⁷⁸

$$n_o = \int_{E_c}^{\infty} g_c(E) f(E) dE; \quad (11)$$

De igual manera, para el proceso de cambio de conductividad eléctrica tipo- n a tipo- p . Se analizó la concentración de huecos (p_o) de las muestras a través de la siguiente ecuación ⁷⁸:

$$p_o = \int_{-\infty}^{E_c} g_v(E) [1 - f(E)] dE; \quad (12)$$

Donde $g_c(E)$, $g_v(E)$ es la densidad de estados cuánticos en la banda de conducción y banda de valencia, respectivamente. Y $f(E)$ es la función de probabilidad de Fermi-Dirac dada en la Ec. 13.

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)}}; \quad (13)$$

Donde E es la energía que está ocupada por las partículas, E_F representa la energía de Fermi, k la constante de Boltzmann, y T la temperatura.

Las cargas Bader, fueron obtenidas mediante el algoritmo de Sanville *et. al*⁷⁹. El estudio estructural de las posiciones de los átomos cercanos de defectos intrínsecos y extrínsecos serán explorados en el presente trabajo científico.

4.1. Origen de la conductividad eléctrica tipo-*n*.

4.1.1. Deficiencia de oxígeno en el material de ZnO.

El ZnO no presenta ni carencia o exceso de electrones. Por lo tanto, el ZnO no muestra ningún ordenamiento magnético en su estado fundamental. La posición exacta de la vacancia del oxígeno (V_O) fue en la región central de una supercelda de 108 átomos. La concentración de V_O fue relativamente baja $\sim 1.85\%$ mol. Es importante mencionar que el sistema ZnO con V_O , es decir, ZnO: V_O no presenta ningún rastro de conductividad tipo-*n* (Fig. 11), esto es debido, a que los dos electrones desapareados de O se quedan atrapados en el mismo sitio donde se retira el ion de O, es decir, los átomos de zincs cercanos ((Zn(1)–Zn(5)), véase en Tabla 4. En la estructura deficiente de oxígeno con una V_O neutra, se puede ver claramente dos estados locales ocupados localizados 0.99 eV en spin alfa y 1.67 eV en spin beta por encima de la banda de valencia alta (VBM) (Fig. 11).

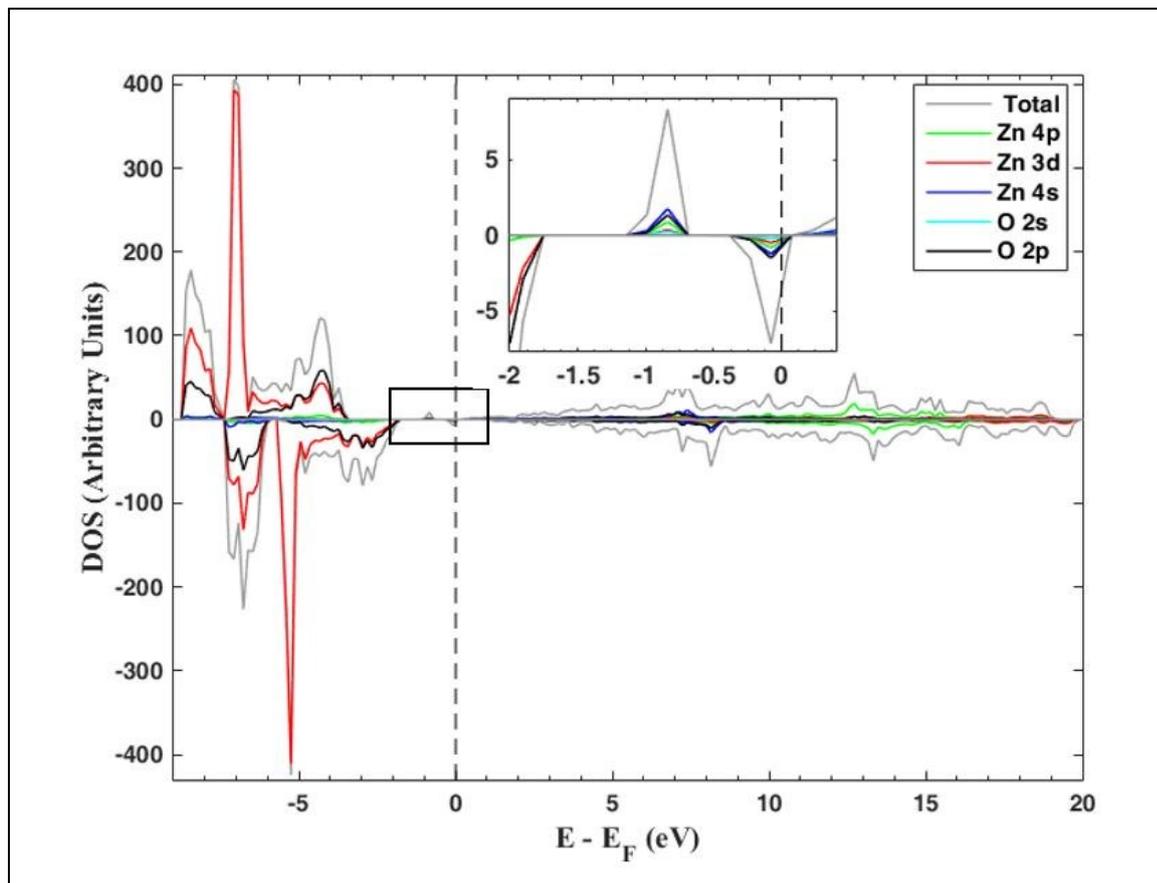


Figura 11. DOS total y parcial para el ZnO con deficiencia de O. Se observa estados locales (zoom en la imagen insertada) se deben a Zn 3p, Zn 3d, Zn 4s, O2s, y O 2p estados. La línea vertical indica el nivel de Fermi (E_F)

Fuente: Freddy Marcillo R. (autor)

La banda de energía prohibida (E_G) calculada es de 2.28 eV. En Fig. 11 se observa dos niveles ocupados, y esto es debido a la generación de un centro-F (carga 0) en el material

ZnO:V_O. *A priori* no hay suposiciones donde se localización o deslocalización estos electrones. Dado que el sistema es neutro, la principal causa de los movimientos atómicos es principalmente la reubicación de su carga. La deficiencia del O, produce cambios en la geometría, como se muestra en la Tabla 4, los electrones están localizados entre los átomos de Zn más cercanos a la vacancia. Solamente los átomos situados más cerca del defecto intrínseco fueron analizados, debido a que estos tienden a desplazarse en busca de posiciones más estables (mirar, Fig. 12b y Tabla 4).

Los átomos de O y Zn tienen tendencia a desplazarse hacia V_O alrededor de 0.045 y 0.165 Å respectivamente. Pero el átomo de Zn (5) se desplaza 0.011 Å a lo largo de eje z, alejándose del defecto puntual, esto es debido a que el átomo de Zn (5) presenta una distancia con respecto a la V_O está a 3.231 Å no muy cercana al defecto. Esto implica que los dos electrones realmente si se localizan dentro de la región de la vacancia, provocando cierto solapamiento entre estos dos electrones y los electrones de la capa externa de los átomos de Zn, sumándose a eso, el espacio vacío cuando se retira al ion de O, conduciendo así a los movimientos hacia dentro de la V_O.

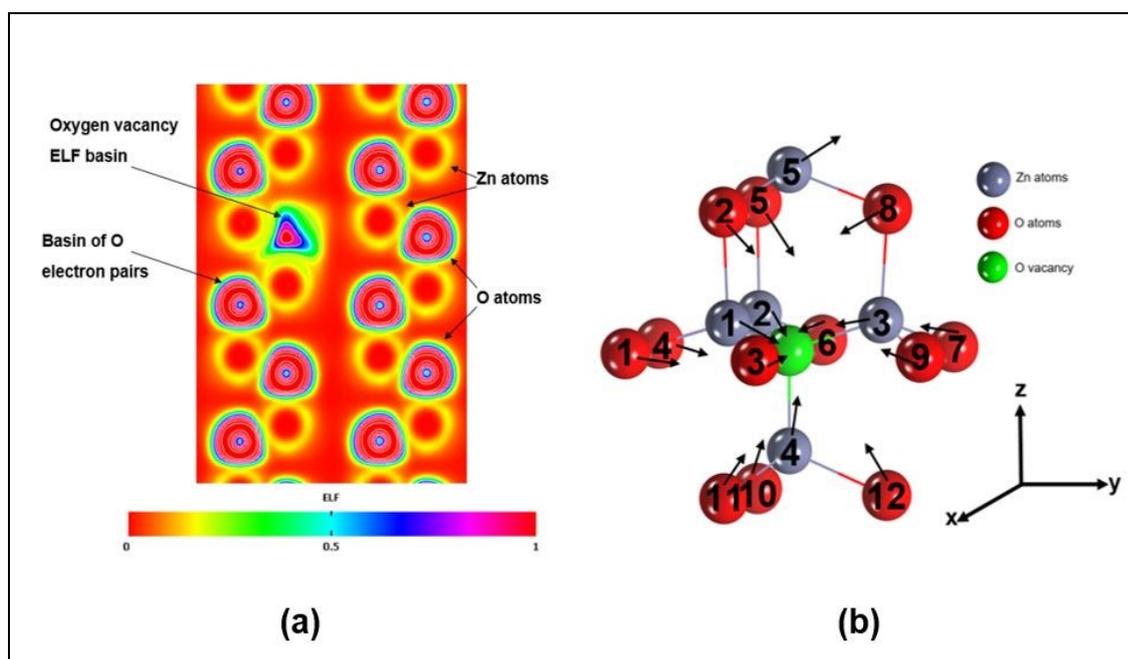


Figura 12. a) Análisis ELF de la región donde se encuentran los electrones atrapados de O, ahora V_O. b) Bosquejo de la región de átomos cercanos al defecto.

Fuente: Freddy Marcillo R. (autor)

La presencia del par de electrones atrapados se ve apoyado desde el análisis de la función de localización de electrones (ELF), que exhibe una cuenca de localización bien definido tal como se muestra en la Fig. 12a. Las cargas atómicas fueron calculadas, utilizando

el método de análisis de la población Bader⁷⁹ mostrándose una disminución de 0.19 e en promedio por átomo de Zn esto es debido a la presencia de centro-F, mientras que no existió cambio significativo en la carga atómica para el resto de los átomos de O (Tabla 4).

Tabla 4: q_0 representa a las cargas Bader del material puro, q_1 a las cargas de material con deficiencia de oxígeno, ΔR_1 se expresa los desplazamientos atómicos.

Átomos cercanos	q_0 (e)	q_1 (e)	ΔR_1 (Å)
Zn (1)	0.85	0.61	-0.16
Zn (2)	0.85	0.62	-0.16
Zn (3)	0.84	0.61	-0.16
Zn (4)	0.85	0.59	-0.19
Zn (5)	0.85	0.84	0.01
O (1)	-0.85	-0.84	-0.04
O (2)	-0.85	-0.85	-0.05
O (3)	-0.84	-0.84	-0.04
O (4)	-0.85	-0.84	-0.04
O (5)	-0.85	-0.85	-0.05
O (6)	-0.84	-0.84	-0.04
O (7)	-0.85	-0.84	-0.04
O (8)	-0.85	-0.85	-0.05
O (9)	-0.85	-0.86	-0.04
O (10)	-0.85	-0.85	-0.05
O (11)	-0.85	-0.85	-0.05
O (12)	-0.85	-0.86	-0.05

Fuente: Freddy Marcillo R. (autor)

Otro resultado esencial es la aparición de un momento magnético local en la región que rodea a la V_O . La magnitud del momento magnético local calculado, para el material ZnO: V_O es igual a $2.94 \mu_B$, la mayor contribución es procedente de los átomos de O y es igual a $4.2 \mu_B$. Sin embargo, la parte restante del momento magnético, es decir, los átomos de Zn contribuyeron con $-1.26 \mu_B$, la aparición de magnetismo en el material de ZnO es debido a la deficiencia de O en el material. Estos resultados teóricos son confirmados por los obtenidos a nivel experimental⁸⁰⁻⁸² en los cuales observan magnetismo en sus muestras.

4.1.2. Hidrógeno omnipresente en material de ZnO.

Esta sección se destaca los cambios que se producen dentro del material defectuoso ZnO: V_O y, además a la impureza omnipresente H. El hidrógeno es un elemento omnipresente en cualquier material de óxido y es muy difícil de ser detectado experimentalmente. Como se verá, la impureza de H tiene un impacto importante en la conductividad eléctrica del ZnO.

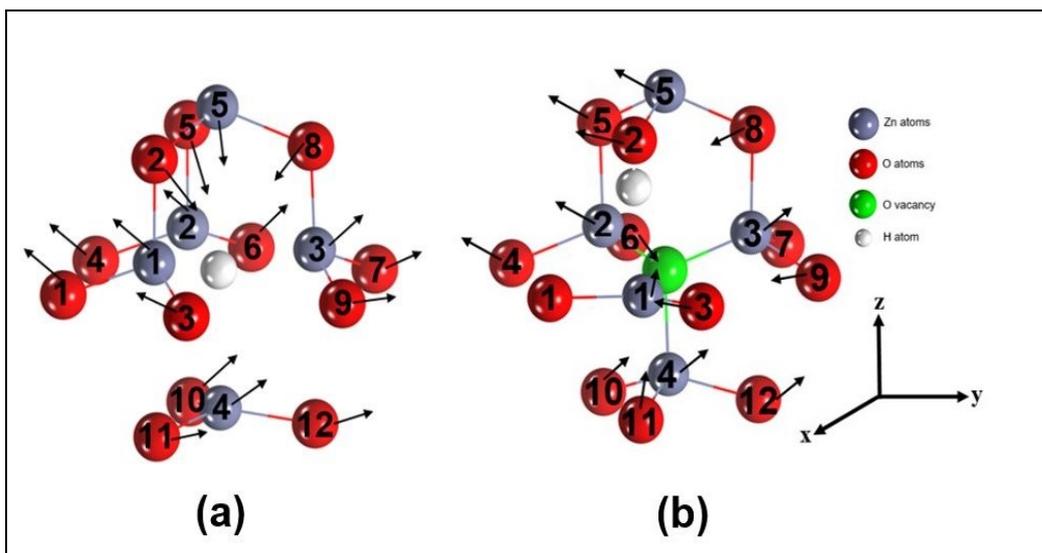


Figura 13. Modelo esquemático del material de ZnO:V_O+H. a) Representa a muestra 1, b) Representa a muestra 2.

Fuente: Freddy Marcillo R. (autor)

La primera configuración considerado en la presente investigación corresponde al caso cuando el átomo de H se encuentra en el sitio de V_O (denotado como H_O) y se muestra en la Fig. 13a. Esta configuración se denomina como la muestra 1 y que parece ser la posición más estable para el átomo de H, debido a su energía total que es la más baja. El análisis de carga Bader⁷⁹ átomo de H posee una carga negativa de -0.27 e. Esto se debe a la compensación de cargas, entre H y el centro-F. Los átomos de Zn que rodean al átomo de H exhiben una disminución en sus cargas atómicas en ~0.12 e (Tabla 5). Los átomos de O, por el contrario, no experimentan ningún cambio apreciable.

Tabla 5: q₁ representa a las cargas Bader del material ZnO:Ho, q₂ a las cargas de material ZnO:V_O+H_i, ΔR₁ y ΔR₂ expresa los desplazamientos atómicos.

Átomos cercanos	Muestra 1		Muestra 2	
	Q ₁ (e)	ΔR ₁ (Å)	Q ₂ (e)	ΔR ₂ (Å)
Zn (1)	0.75	0.14	0.38	-0.18
Zn (2)	0.74	0.13	0.64	0.06
Zn (3)	0.75	0.15	0.64	0.07
Zn (4)	0.77	0.81	0.65	0.25
Zn (5)	0.88	-0.17	0.84	0.20
O (1)	-0.84	0.02	-0.85	–
O (2)	-0.86	-0.13	-1.17	0.23
O (3)	-0.84	0.02	-0.84	0.02
O (4)	-0.84	0.01	-0.83	0.01
O (5)	-0.85	-0.14	-0.84	0.05
O (6)	-0.84	0.02	-0.83	-0.01
O (7)	-0.84	0.02	-0.84	–
O (8)	-0.86	-0.13	-0.84	0.04

O (9)	-0.84	0.02	-0.83	0.01
O (10)	-0.85	0.26	-0.83	0.07
O (11)	-0.84	0.26	-0.84	-0.02
O (12)	-0.84	0.26	-0.83	0.08

Fuente: Freddy Marcillo R. (autor)

En el análisis del DOS (Fig. 14a) se indica la presencia de un solo nivel local dentro de la región de la banda prohibida está situado en ~ 1.52 eV por encima de la VBM. Se cree que esto se produce debido a algún tipo de compensación de carga entre los dos electrones localizados inicialmente y el átomo de H introducido, es decir, uno de los estados locales desaparece debido a la transferencia de electrones a la región de banda de conducción (CB). Por lo tanto, el átomo de H es directamente el responsable de la conductividad eléctrica tipo-*n* en el material de ZnO. La E_G es igual a 2.24 eV, que es casi el mismo que en el sistema ZnO:V_O. Por otra parte, el átomo de H produce ciertas perturbaciones en la banda de valencia (VB) y en la CB del material: los estados de Zn 4*p*, Zn 4*s* y H 1*s* se observan en la parte superior de la VB. Los estados O 2*p* y H 1*s* aparecen en la parte inferior de la CB.

Por último, la impureza de hidrógeno facilita el aumento en el momento magnético de la supercelda alrededor $0.53 \mu_B$. Este número se debe al aumento correspondiente en momentos magnéticos de los átomos de O, Zn e H por $0.16 \mu_B$, $0.19 \mu_B$ y $0.18 \mu_B$, respectivamente.

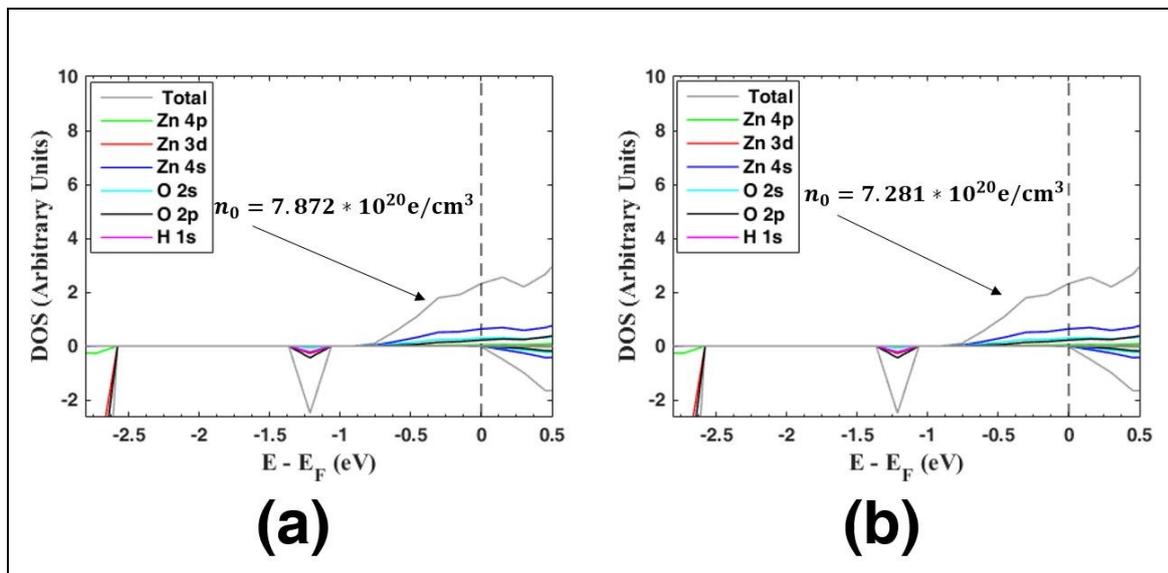


Figura 14. a) Zoom de DOS de muestra 1 en el área cerca al nivel de Fermi, b) Zoom de DOS de muestra 2 en el área cerca al nivel de Fermi (E_F).

Fuente: Freddy Marcillo R. (autor)

La muestra 2 corresponde a la posición de un H intersticial denotado como material de

ZnO:V_O+H_i. Doce diferentes posiciones de H intersticiales fueron analizadas dentro del material. En general, los resultados para todos los casos eran muy similares y por eso se analizó una sola configuración, nombrado como muestra 2, debido al hecho de que este caso tenía la energía total más baja en comparación con todos los demás casos. Sin embargo, la energía total correspondiente a la muestra 2 es ~0.73 eV mayor comparada con el sistema de H en la posición de V_O.

En caso de la muestra 2, el átomo de H se encuentra en ~2.484 Å con respecto a V_O como se muestra en Fig. 12b. La distancia dentro del grupo O-H, es decir, entre oxígeno a hidrogeno fue igual a 0.98 Å. El ángulo entre H–O(2)–Zn(5) calculado fue igual a 93.98°. Del mismo modo, el ángulo de torsión H–O(2)–Zn(5)–O(5) fue ~52.90°.

El análisis de carga Bader⁷⁹ indica que la carga atómica de H es ~0.66 e. Hay disminución de cargas atómicas en los átomos de Zn (Tabla 5) mientras que las cargas calculadas sobre los átomos de O prácticamente no cambian a la excepción del átomo O(2). Este resultado es comprensible, ya que el átomo de O(2) forma parte del grupo OH y debido a eso recibe la transferencia de carga negativa de la impureza de hidrogeno. Hablando del DOS, que se muestra en la Fig. 12b la existencia de un nivel ocupado en espín alfa a 0.944 eV por encima de la banda de valencia alta (UVM). El pico de alta intensidad en el espín beta justo antes del inicio de la CB no puede ser considerado como un nivel local, debido a que prácticamente no tiene separación con la CB. Por lo tanto, la muestra 2 presenta resultados similares a los de la muestra 1, pero tienen una mayor diferencia de energía total y, como resultado menor posibilidad que se produzca en la naturaleza.

La E_G fue aproximadamente de 2.41 eV, que es similar a los números de casos anteriores. Finalmente, la impureza de hidrógeno facilita el aumento en el momento magnético en el material por alrededor de 0.51 μ_B comparado con el sistema ZnO:V_O. Este número se debe al aumento correspondiente en momentos magnéticos de los átomos de O, Zn and H en 0.15 μ_B, 0.28 μ_B and 0.08 μ_B, respectivamente. Como resultado, el momento magnético total del material que contiene el H intersticial es 2.94 μ_B más 0.51 μ_B que es igual a 3.45 μ_B.

Otra interesante propiedad a analizar es la conductividad eléctrica en un material, expresado a través de la concentración de electrones n₀, la cual fue calculado a partir de ecuación (1). Los valores calculados n₀ para ambas muestras son detalladas en Tabla 6. Estos

valores n_0 son parecidos a los valores experimentales de Minami *et al.*⁸³ los cuales reportan valores de n_0 en el rango de 10^{20} e/cm³. Confirmando la validez de que la impureza omnipresente de H es el único responsable de la conductividad eléctrica tipo-*n* en el material de ZnO.

Tabla 6: Resumen de propiedades magnéticas y eléctricas.

Muestra	m_H (μ_B)	m (μ_B)	n_0 (e/supercell)	n_0 (e/cm ³)
1	0.18	3.47	1.009	$7.872 \cdot 10^{20}$
2	0.08	3.45	0.936	$7.281 \cdot 10^{20}$

Fuente: Freddy Marcillo R. (autor)

4.1.3. Efecto de intersticiales de zinc en material de ZnO.

Consideramos la inclusión de un intersticial de Zn (Zn_i), en las muestras más estables energéticamente de la sección anterior (grupo O–H y H en sitio de vacancia(H_O) presente en el material de ZnO), a una concentración de 1.85% mol. Un total de ocho muestras fueron analizadas. Las posiciones de Zn_i , fueron consideradas de acuerdo al trabajo teórico de Oba *et al.*⁷⁴, es decir, las posiciones de zinc intersticial octahedral (Zn_i^O) y zinc intersticial tetrahedral (Zn_i^T) fueron ubicadas preliminarmente cerca y lejos de los defectos (Fig. 15 a y b). En todos los casos, Zn_i casi regresa a su sitio original, es decir, mantiene enlace Zn–O.

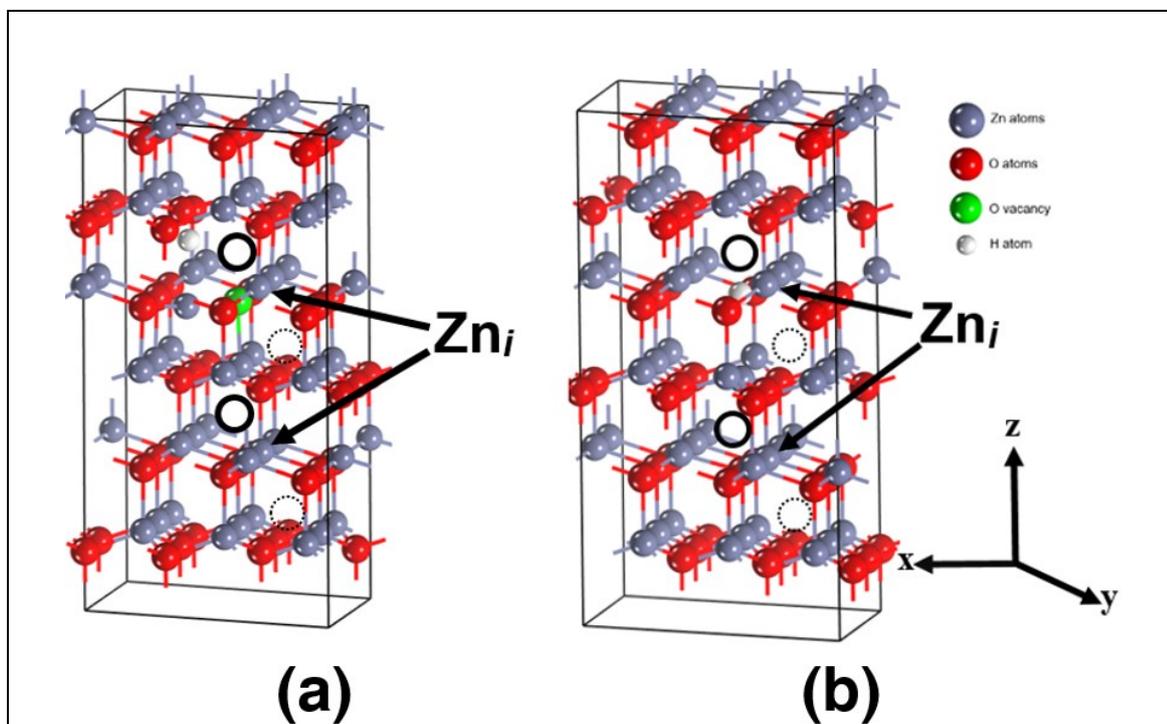


Figura 15. Localización de Zn_i en las muestras de ZnO. Sitio de Zn en posición octahedral y tetrahedral denotado por círculos con líneas y círculos con línea punteada. a) Representa a sistema ZnO:H_O, y b) sistema ZnO:V_O+H, respectivamente.

Fuente: Freddy Marcillo R. (autor)

Debido a la optimación de la geometría en las muestras, todas las muestras estuvieron comprendidas con diferencia de energía total más o menos (ΔE) dentro del rango de 0.0 eV a 1.17 eV (Tabla 7). Obviamente, la configuración con la energía total más baja fue cuando Zn_i se encuentra dispuesto en posición tetrahedral (Zn_i^T), por lo tanto, tiene mayor probabilidad de manifestarse en la naturaleza, pero las demás muestras pueden darse en condiciones experimentales específicas. Para el propósito de este trabajo científico, únicamente se analizará la muestra cuando H está en lugar oxígeno, con átomo Zn_i^T cercano a defectos, el cual nombraremos como muestra 1.

Tabla 7: Ubicación de Zn_i en el amaterial de $ZnO:V_o+H_i$. ΔE representa a la diferencia de energía total, con respecto a Zn_i^T en el material $ZnO:H_o$.

Tipo de muestra	Aproximación inicial	Localización de Zn_i respecto de V_o y H	ΔE (eV)
ZnO:V_o+H_i	Zn_i^O	Cerca	1.17
	Zn_i^T		0.82
	Zn_i^O	Lejos	0.92
	Zn_i^T		0.85
ZnO:H_o	Zn_i^O	Cerca	0.47
	Zn_i^T		–
	Zn_i^O	Lejos	0.09
	Zn_i^T		0.10

Fuente: Freddy Marcillo R. (autor)

En caso de muestra 1, la distancia relativa de $Zn_i^O-H_o$ fue 5.36 Å. Las distancias entre los átomos de Zn (Zn(1), Zn(2), Zn(3), Zn(4) y Zn (5)) a H_o , calculadas fueron 1.91, 1.91, 1.99, 3.03, y 2.69 Å, respectivamente. Debido al proceso de generación de Zn_i en el material, H se aleja de su posición original en 0.01 y 0.04 Å a lo largo de eje x, y perpendicular al eje-z, respectivamente (Tabla 8). La perturbación más fuerte se refleja cuando Zn (4) se aleja a lo largo del eje-z en 0.24 Å (ver, Fig. 15a. y Tabla 9) en el área de la V_o . Los átomos de Zn (Zn (1) a Zn (5)) tienden alejarse en 0.12 Å, y acercase en 0.04 Å en promedio, mientras que los átomos de O (O (1) a O (12)) tienden alejarse en un 0.05 Å, y acercase en 0.03 Å en promedio con respecto a V_o/H_o (ver, Tabla 9).

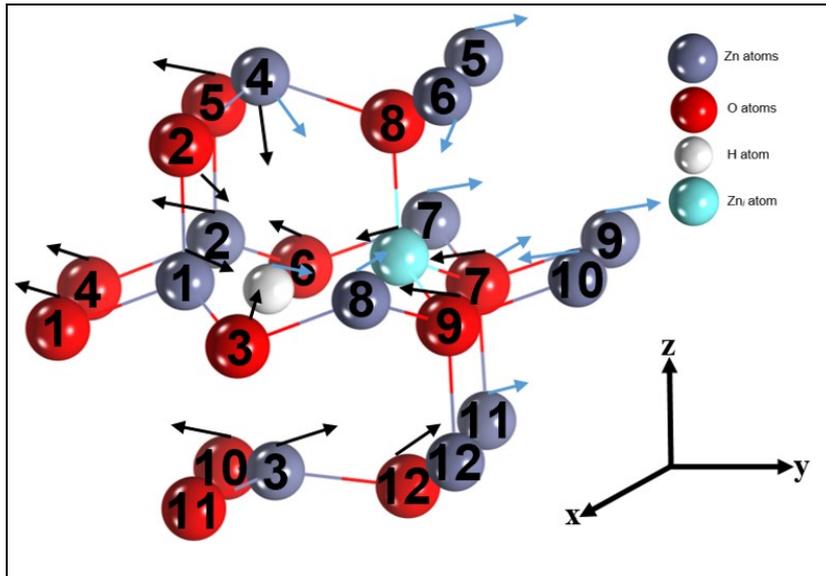


Figura 16. Modelo esquemático del material de ZnO:Vo+H+Zn_i.
Fuente: Freddy Marcillo R. (autor)

Tabla 8: Cambio en la geometría de H en el material ZnO:Vo+H+Zn_i.

Ion	Coordenadas	Material ZnO:Ho	Muestra 1	Δr_1 (Å)
H	x	4.3171	4.3688	0.05
	y	5.3898	5.4510	0.06
	z	9.9676	9.997	0.03

Fuente: Freddy Marcillo R. (autor)

Tabla 9: Cambio en la geometría de Zn_i en el material ZnO:Ho+Zn_i.

Ion	Coordenadas	Material ZnO:Ho	Muestra 1	Δr_1 (Å)
Zn _i	x	3.2103	3.2988	0.09
	y	6.4959	6.5558	0.06
	z	10.4082	10.4456	0.04

Fuente: Freddy Marcillo R. (autor)

En cambio para la muestra 1, la distancia de Zn_i^T-H₀ fue de 1.94 Å. Las distancias entre los átomos de Zn (Zn(1) a Zn(4)) a H₀, calculadas fueron de 1.92, 2.01, 2.63 y 3.05 Å, respectivamente. El átomo de H se desplaza hacia afuera de su posición inicial más fuertemente en eje-y en 0.06 Å (ver, Fig. 15b and Tabla 8). En el análisis estructural del fragmento de V₀ (Fig. 15b), los átomos de Zn (Zn (1) a Zn (4)) incluyendo a Zn_i^T presentan tendencia a alejarse y acercarse en 0.05 y 0.02 Å en promedio, mientras que los átomos de O (O (1) a O (12)), de similar forma, se alejaron y se acercaron al defecto en 0.03 y 0.02 Å en promedio (ver, Tabla 10) con respecto a H₀.

El átomo de Zn_i^T se alejó respecto a su posición original cristalográfica en 0.09 Å, perpendicular al eje-x a (Tabla 9), su carga se reduce en 0.03 e. En esta región, únicamente

los átomos de Zn tienden a disminuir su carga en 0.02 e/átomo. Por otro lado, en la zona de Zn_i^T los átomos vecinos de zincs (Zn (4) a Zn (12)) tuvieron tendencia a alejarse y acercarse en 0.03 y 0.04 Å en promedio, mientras que únicamente O (7) se aleja en 0.01 Å (ver, Tabla 11) con respecto al defecto.

Tabla 10: Desplazamientos atómicos y cargas Bader para muestra 2.

Tipo de defecto	Átomos cercanos	q_1 (e)	q_2 (e)	ΔR_1 (Å)
V_o	Zn (1)	0.75	0.75	-0.03
	Zn (2)	0.74	0.73	0.06
	Zn_i	0.75	0.72	-0.03
	Zn (3)	0.77	0.77	0.03
	Zn (4)	0.88	0.82	-0.01
	O (1)	-0.84	-0.84	0.01
	O (2)	-0.86	-0.87	-0.03
	O (3)	-0.84	-0.84	-0.02
	O (4)	-0.84	-0.84	0.04
	O (5)	-0.85	-0.84	0.02
	O (6)	-0.84	-0.84	0.03
	O (7)	-0.84	-0.86	-0.03
	O (8)	-0.86	-0.84	–
	O (9)	-0.84	-0.84	-0.01
	O (10)	-0.85	-0.84	0.05
	O (11)	-0.84	-0.84	–
O (12)	-0.84	-0.84	0.02	
Zn_i	O (7)	-0.84	-0.86	0.01
	O (8)	-0.86	-0.84	–
	O (9)	-0.84	-0.84	–
	H	-0.27	-0.27	-0.03
	Zn (4)	0.88	0.82	-0.02
	Zn (5)	0.85	0.86	0.01
	Zn (6)	0.85	0.86	-0.02
	Zn (7)	0.85	0.85	0.03
	Zn (8)	0.85	0.86	-0.07
	Zn (9)	0.83	0.83	0.03
	Zn (10)	0.83	0.84	-0.04
	Zn (11)	0.84	0.87	0.04
Zn(12)	0.84	0.85	–	

Fuente: Freddy Marcillo R. (autor)

Otra propiedad importante, fue el aumento de la conductividad eléctrica de la muestra 1, en 0.007 e/supercelda (Tabla 11), con respecto al material de ZnO:H₀, el valor de n_0 fue de $7.925 \cdot 10^{20}$ e/cm³ similar con los datos experimentales disponibles por métodos de vapor enfriamiento⁸⁴ y crecimientos de soluciones⁸⁵ reportan valores en el intervalo de 10^{20} e/cm⁻³ en caso de material puro de ZnO, sin ningún dopante no intencional, mientras que en las propiedades magnéticas, no se observa cambio alguno, con respecto a muestra original.

Tabla 11: Resumen de propiedades de muestra 1.

Propiedades	Muestra 1
Momento magnético (μ_B) inducido por átomo de H	0.18
Momento magnético total (μ_B)	3.47
n_o (e/supercelda)	1.016
n_o (e/cm ³)	$7.925 \cdot 10^{20}$

Fuente: Freddy Marcillo R. (autor)

En el análisis de DOS, muestra 1 se observan un nivel ocupado localizado a 1.52 eV (estado beta) por encima UVM. (ver, Fig. 16). El valor de E_G calculado fue de 2.12 eV (Fig. 17).

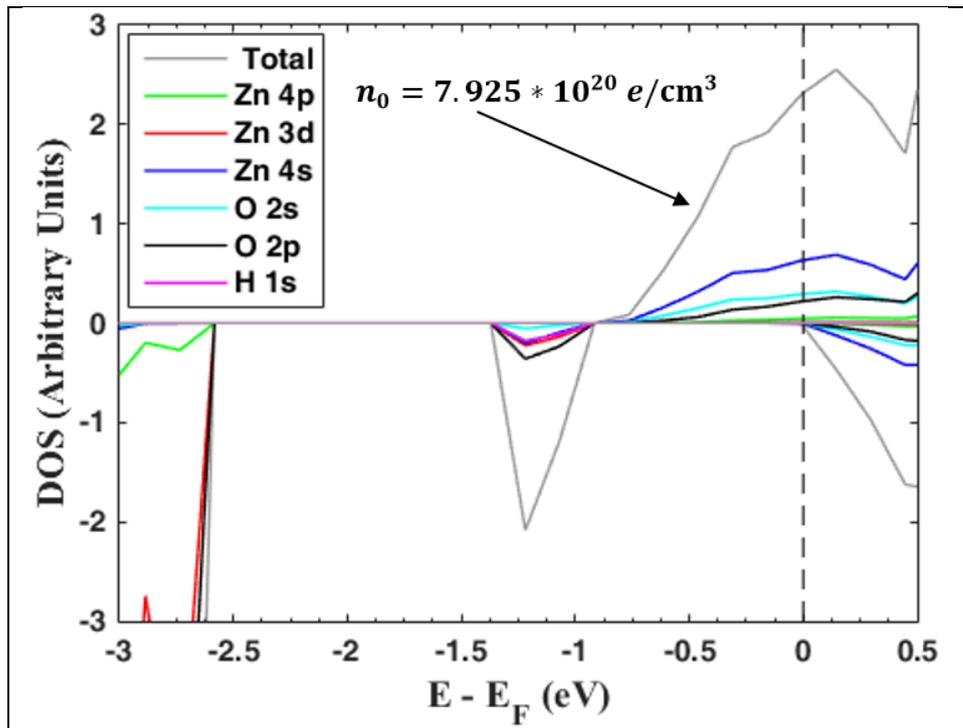


Figura 16 Zoom de DOS de muestra 1 en el área cerca al nivel de Fermi.

Fuente: Freddy Marcillo R. (autor)

4.2. Cambio de la conductividad eléctrica tipo-*n* a tipo-*p*.

4.2.1. Monodopaje de N en las configuraciones de ZnO:V_o+H_i y ZnO:H_o.

El dopaje de N en el material de ZnO se ha obtenido por difracción de rayos (XRD, *X-ray diffraction*) por sus siglas en inglés, y se ha revelado que N⁻³ se encuentra sustituido por sitios de O⁻², es decir, reaccionando por sustitución aniónica.⁸⁶ Como se mencionó anteriormente, el modelo de supercelda contenido con la deficiencia de oxígeno e hidrogeno (108 átomos), es decir, el material semiconductor tipo-*n*. Se ha empleado para el estudio, la incorporación de nitrógeno en el óxido de zinc de tipo wurzita. Uno de los átomos de O, situados estratégicamente cerca y lejos de V_o e H, fue reemplazado por un átomo de N.

Las configuraciones de nitrógeno en sitio de oxígeno (N_O) que se muestran en el presente trabajo teórico son admisibles, debido al gran tamaño de la supercelda dentro de un modelo periódico cristalino. En consecuencia, se espera que a cierta concentración de N produzca efectos locales sobre las propiedades estructurales, eléctricas y magnéticas en el material de ZnO. El criterio de selección para elegir a las mejores configuraciones energéticamente fue por medio del cambio de la energía total (ΔE) para cada sistema.

La perturbación inducida por los dopantes de N se muestra en las Figs. 1 y 2 (ver, Anexo I) y sus respectivas magnitudes y cargas atómicas del material tipo-*n* y tipo-*p* están dadas en la Tabla 3 y 4 (ver, Anexo I). El radio iónico en el sólido cristalino está en función del número de coordinación (CN), en el caso del material ZnO, $CN = 4$ ⁸⁷, por lo tanto, el radio iónico de los iones N^{-3} y O^{-2} fueron 1.46 Å and 1.38 Å, respectivamente⁸⁸. Basándose en estos hechos, es posible dilucidar que los desplazamientos atómicos con respecto a las proximidades de N obedecen a dos tendencias: (i) fuerza atracción en la interacción electrostática de Coulomb debido al aumento de la carga atómica de la impureza, y (ii) el aumento en el espacio ocupado por los átomos de N en comparación con la ocupada por el anfitrión, es decir, átomos de O. Prácticamente, estas dos tendencias permiten elucidar la naturaleza de los desplazamientos atómicos, ya que el primero permitiría describir el acercamiento de los átomos Zn hacia los defectos extrínsecos, mientras que el segundo provocaría que algunos iones de O^{-2} se alejen hacia el exterior de los defectos nativos y dopantes. Sin embargo, aunque parece que los cambios en los movimientos atómicos son bastantes desordenados del material tipo-*p* con respecto al material tipo-*n*, uno puede observar los efectos de la alta concentración de dopantes de N produciéndose una reordenación atómica en toda la supercelda.

El cambio de la conductividad eléctrica en el material de ZnO, se llevó a cabo desde 1.85 hasta 7.41% mol, donde 1.85% mol (correspondiente a $1N \rightarrow 1O$), 3.70 % mol (correspondiente a $2N \rightarrow 2O$), 5.56% mol (correspondiente a $3N \rightarrow 3O$) y 7.41 % mol (correspondiente a $4N \rightarrow 4O$). En las concentraciones de 1.85% mol y 3.70% mol, *no muestra rastro* de ninguna manera de la conductividad eléctrica tipo-*p*. Mientras que a la concentración de 5.56% mol solo cambia la conductividad tipo-*n* a tipo-*p* los modelos teóricos cuando H está presente en el sitio de la vacancia de oxígeno.

Nosotros afirmamos, que H_O es el modelo más estable energéticamente de acuerdo a nuestro trabajo, y otras investigaciones computacionales ^{26, 89} lo corroboran, esto

probablemente facilitaría al proceso de monodopaje de N, a una baja concentración. Por otro lado, a la concentración de 7.41% mol de N, ambos modelos, es decir, ZnO contenido con H_o y V_o+H_i se observa la conductividad eléctrica tipo- p .

El primero grupo de configuraciones, a una concentración de 5.56% mol, corresponde a un ΔE con respecto a la mejor configuración, es decir, $0.00 \text{ eV} \leq \Delta E \leq 0.1 \text{ eV}$ (Tabla 1, ver Anexo I) en nuestra investigación, nos referiremos a la muestra 1, debido a que fue el modelo más estable, de acuerdo al principio de minimización de energía.

En caso de la muestra 1, N (1) y N (2) presentaron un incremento en su carga de 0.07 e (Tabla 12), para ambos átomos, con respecto a los átomos de O, antes del mecanismo de monodopaje (semiconductor tipo- n) de -0.86 y 0.84 e, dentro del análisis de la carga de electrones en las regiones cercanas a N (1) y N (2), se aprecia una disminución de la carga átomos de Zn en $\sim 0.02 \text{ e/átomo}$ para ambos átomos, mientras que las cargas de los átomos de O no sufre ningún cambio (Tabla 3, ver Anexo I). Los átomos de Zn, que forma enlace con N (1) y N (2), se acercaron en $\sim 0.05 \text{ \AA}$ en promedio, para ambas regiones (Fig. 1 y Tabla 3, ver Anexo I). En cambio, para N (3) presentó un incremento en su carga de 0.06 e (Tabla 12) además las cargas de átomos de Zn y O disminuyen en 0.03, y 0.01 e/átomo, respectivamente (Tabla 3, ver Anexo I). Los átomos de Zn que forman enlace con N (3), se acercaron en $\sim 0.03 \text{ \AA}$ en promedio. La distancia inter-atómica entre N–N, y N– H_o en el material de ZnO se muestran en Tabla 2 (ver, Anexo I). La distancia de N–N, y N– H_o en ZnO al 5.56% mol de N es de 6.59 y 4.28 \AA en promedio.

Tabla 12: Diferencia en cargas atómicas entre el semiconductor tipo- n (q_0) y semiconductor tipo- p (q_1).

Ion	q_0 (e)	q_1 (e)
H_o	-0.27	-0.13
N (1)	-0.86	-0.93
N (2)	-0.84	-0.91
N (3)	-0.84	-0.90

Fuente: Freddy Marcillo R. (autor)

El segundo grupo de configuraciones, a una concentración de 7.41% mol, el cambio de energía total estuvo comprendida entre $0.00 \text{ eV} \leq \Delta E \leq 0.12 \text{ eV}$ (Tabla 1, ver Anexo I), la configuración más estable energéticamente fue muestra 5, N (1) a N (4) mostraron una tendencia en el incremento en su carga de 0.07, 0.01, 0.02, y 0.03 e, respectivamente (Tabla

13), los átomos Zn y O cercanos al átomo de N (1) mostraron una disminución de 0.02 y 0.01 e/átomo, respectivamente. Los átomos de Zn que forman enlace con N (1) se acercaron en 0.06 Å en promedio a N (1). Los átomos de Zn cercanos a N (2), N (3) y N (4) disminuyeron en 0.03 e/átomo en las tres regiones, mientras que los átomos de O no sufrieron cambios en su carga, los átomos que forman enlace químico entre los átomos de Zn y los átomos N (2), N (3) y N (4), se acercaron en 0.02 Å en promedio para N (2), y 0.03 Å en promedio para N (3) y N (4) para ambas vecindades (Tabla 5, ver Anexo I).

La distancia inter-atómica entre N–N, y N–H_o en el material de ZnO para la muestra 5, se muestra en Tabla 2 (Anexo I). La distancia de N–N, y N–H_o en ZnO al 7.41% mol de N es de 4.48 y 3.24 Å en promedio. La distancia de enlace entre Zn–N, cuando se presenta una concentración de N de 5.56% mol, y 7.41% mol fue de 1.93 y 1.94 Å en promedio, similar dentro del rango de otros compuestos químicos inorgánicos (enlace Zn–N), cuantificando enlaces de 1.846 Å⁹⁰ a 2.214 Å⁹¹.

Tabla 13: Diferencia en cargas atómicas entre el semiconductor tipo-*n* (q_0) y el semiconductor tipo-*p* (q_1)

Ion	q_0 (e)	q_1 (e)
H _o	-0.27	-0.14
N (1)	-0.84	-0.91
N (2)	-0.86	-0.87
N (3)	-0.85	-0.87
N (4)	-0.86	-0.89

Fuente: Freddy Marcillo R. (autor)

La concentración de dopantes de N genera efectos locales en la estructura de bandas electrónica. En el análisis de DOS de muestra 1 y 5 (mirar, Figs. 17 y 19), muestra en detalle la contribución de N y esta se ha encontrado en la parte superior de la región VB donde se originan estados en sus orbitales atómicos (AOs). La contribución en la conductividad tipo-*p* se origina en N específicamente en los estados 2s y 2p AOs (ver, Figs. 18 y 20), junto con una mezcla con los estados de Zn 3p, Zn 3d, Zn 4s, y O 2p AOS para muestra 1, y Zn 3p, Zn 3d, y O 2p AOs para muestra 5. Nosotros observamos un estrechamiento de E_G . El valor de la anchura de E_G calculada fue de 1.07 eV para muestra 1 y 0.92 eV para muestra 5, es decir, se reduce 1.17 eV y 1.32 eV, con respecto al material tipo-*n*, experimentalmente se ha observado la reducción del E_G , autores como Persson *et. al*⁹², Yang *et. al*⁹³, Nian *et. al*⁹⁴, y Shifu *et. al*⁹⁵ lo confirman, los demás valores de E_G con respecto a ΔE se reportan en la Tabla 1 (ver,

Anexo I). En caso de las muestras 1 y 5, se observa un nivel desocupado en espín beta de 0.31 eV y 0.61 eV, respectivamente por debajo de la banda de conducción mínima (CBM) (mirar, Fig. 17 y Fig. 18).

Otra propiedad importante es el incremento del magnetismo de manera considerable, en las configuraciones. En caso de muestra 1, el valor de m fue de $4.07 \mu_B$, considerándose una disminución por parte de los átomos de Zn en $0.02 \mu_B$ y un incremento por parte de los átomos de O y átomo de H de 0.09 y $0.07 \mu_B$ respectivamente, mientras que N contribuye en $0.46 \mu_B$. En caso de muestra 5, el valor de m fue de $4.90 \mu_B$, considerándose un incremento por parte de los átomos de Zn y átomo de H en 0.43 y $0.06 \mu_B$, mientras que los átomos de O presentaron una disminución en $0.04 \mu_B$, N contribuyó en $0.98 \mu_B$. El aumento del magnetismo se da, con referencia al material semiconductor tipo- n . Experimental⁹⁶⁻⁹⁷ y teóricamente ⁹⁸⁻⁹⁹ se ha observado magnetismo en la incorporación de N en el ZnO validando nuestros resultados. En Tabla 1 (ver, Anexo I) se detalla los momentos magnéticos para el resto de muestras, con respecto a ΔE .

El análisis de la conductividad eléctrica en un determinado material, está dado por la concentración de hueco p_0 , que se determinó empleando la ecuación (12). Los valores calculados de p_0 para todas las muestras se enumeran en la Tabla 1 (Anexo I). Todos los valores son parecidos a los reportes experimentales de Tsukazaki *et al.*²⁰ en el rango de 10^{20} hueco/cm³, finalmente varios autores reportan rangos de p_0 en el orden 10^{21} hueco/cm³ en la conductividad eléctrica tipo- p ¹⁰⁰⁻¹⁰² en el caso del dopaje-aceptor de N en el material de ZnO.

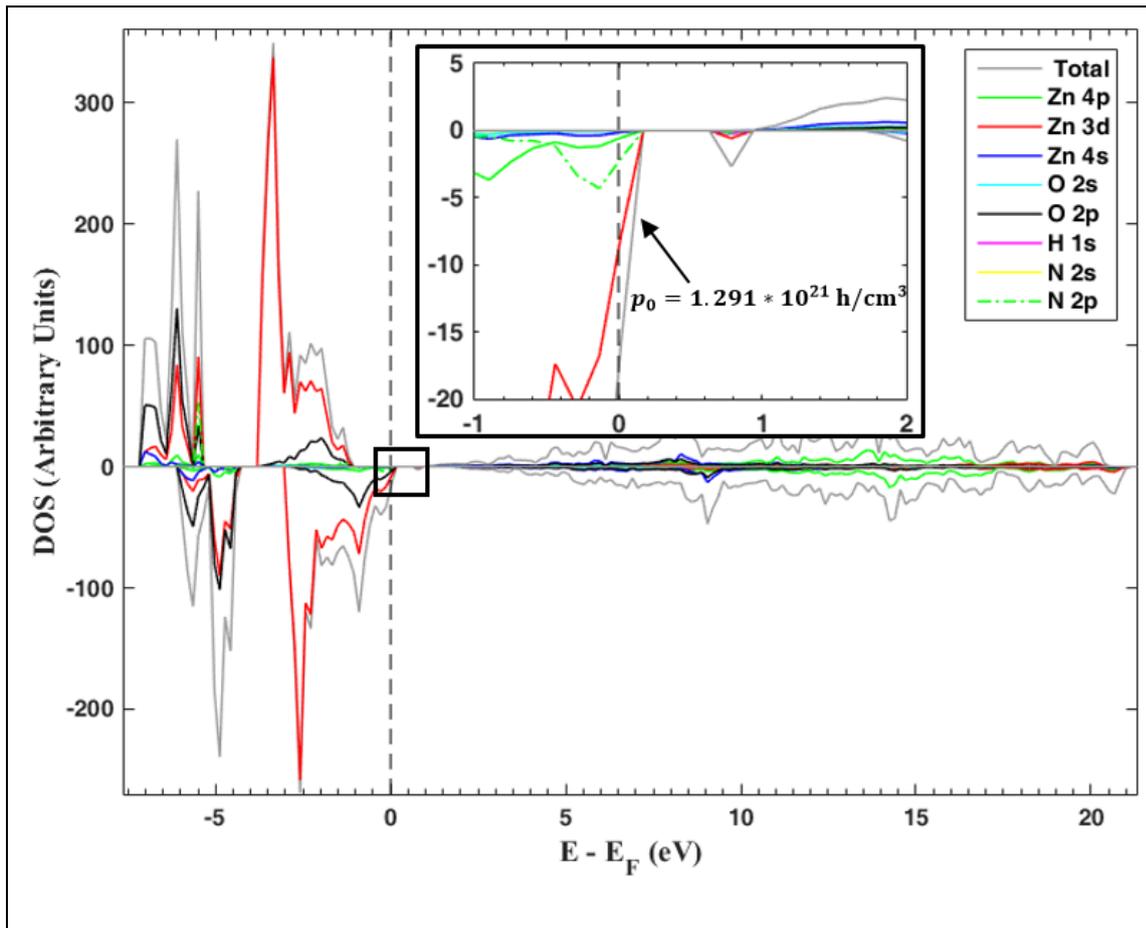


Figura 17. DOS total y parcial para el ZnO con deficiencia de O, un hidrógeno, y tres nitrógenos. Se observa un nivel desocupado (zoom en la imagen insertada. La línea vertical indica el nivel de Fermi (E_F))

Fuente: Freddy Marcillo R. (autor)

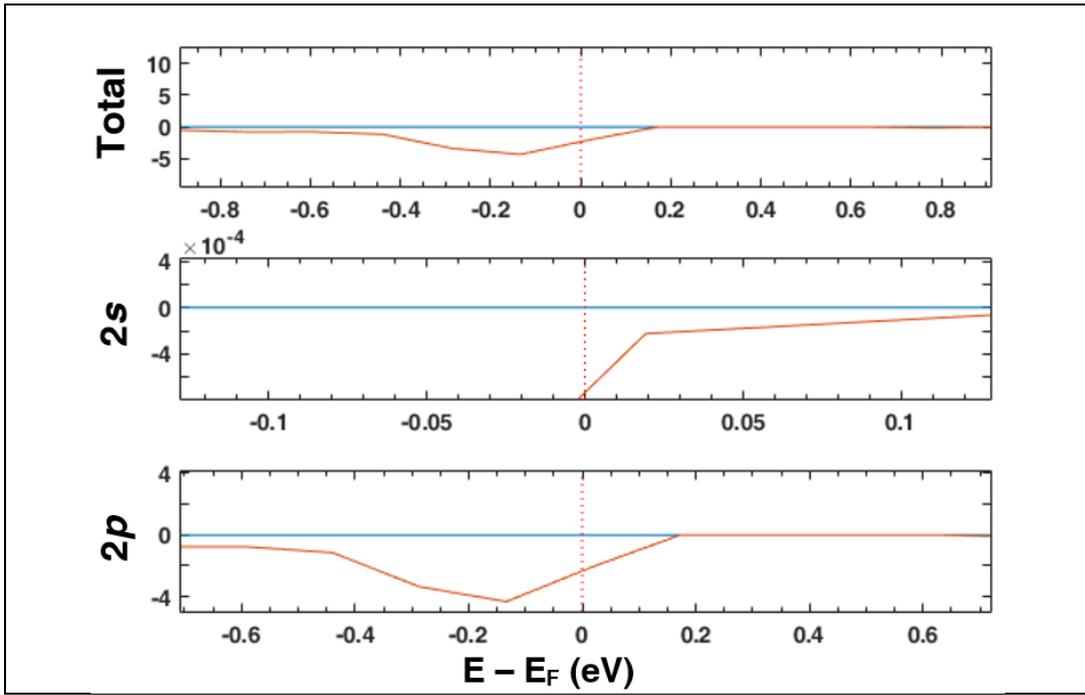


Figura 18. DOS parcial para átomos de N, para muestra 1. La línea vertical indica el nivel de Fermi (E_F). Prácticamente similar a muestra 5.
 Fuente: Freddy Marcillo R. (autor)

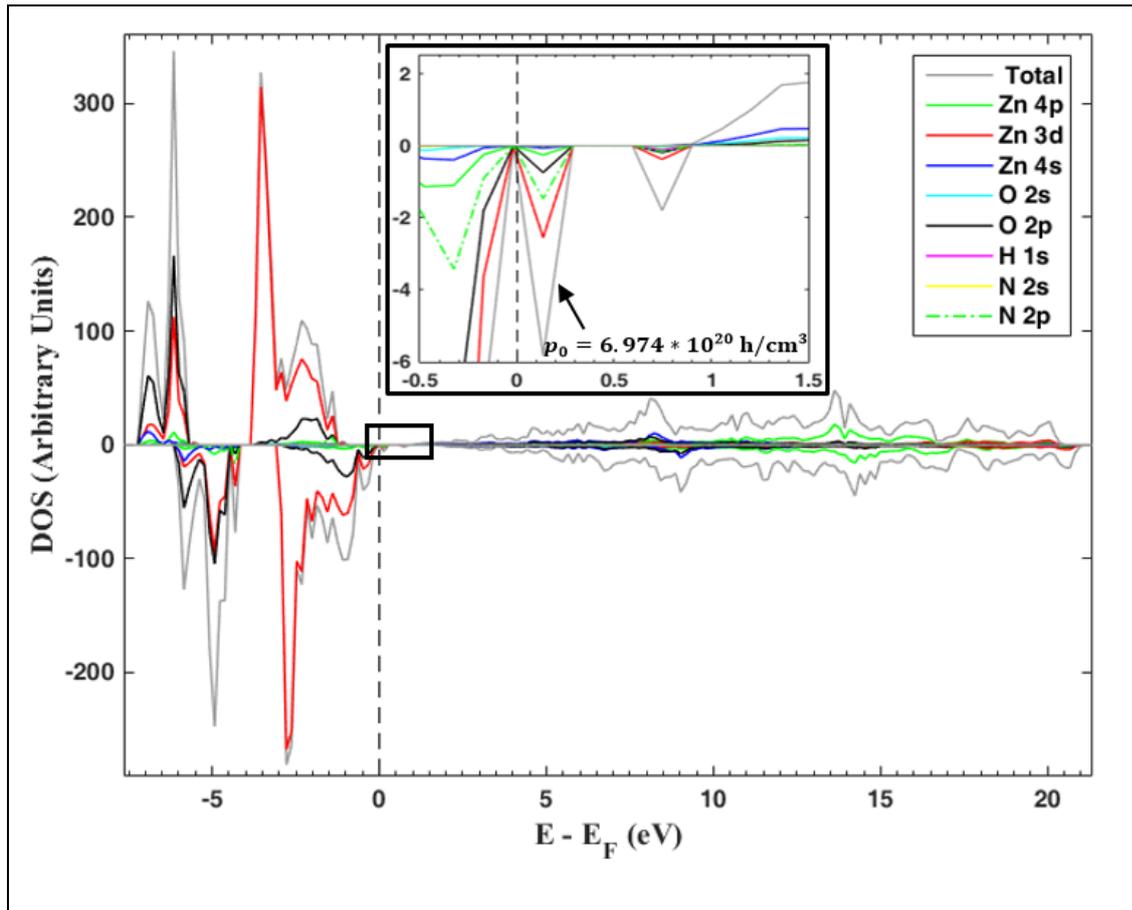


Figura 19. DOS total y parcial para el ZnO con deficiencia de O, un hidrógeno, y cuatro nitrógenos. Se observa un nivel desocupado (zoom en la imagen insertada. La línea vertical indica el nivel de Fermi (E_F))
Fuente: Freddy Marcillo R. (autor)

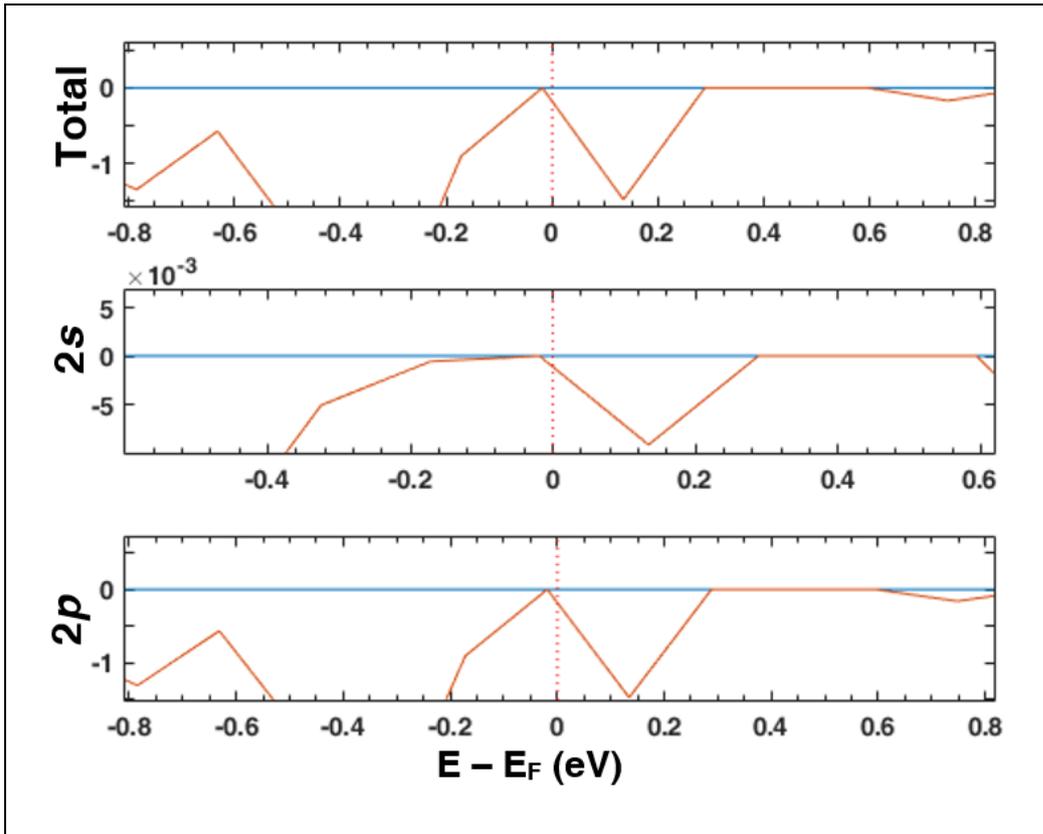


Figura 20. DOS parcial para átomos de N, para muestra 5. La línea vertical indica el nivel de Fermi (E_F).

Fuente: Freddy Marcillo R. (autor)

4.2.2. Monodopaje de N en la configuración de $ZnO:H_O+Zn_i$.

Se analizó un total de cuatro muestras. La muestra 1, es la energéticamente más estable, de acuerdo a ΔE (Tabla 1, ver Anexo II). En la muestra 1, la impureza N (1) presentó un incremento en su carga de 0.05 e, (Tabla 14), las cargas de los iones de Zn y O cercanos a N (1) no evidenciaron cambio aparente (Tabla 3, ver Anexo II), los átomos de Zn que forman enlace con N (1), se acercaron en ~ 0.04 Å en promedio (Tabla 3, ver Anexo II). N (2), presentó un incremento en su carga de 0.07 e (Tabla 14), las cargas de átomos de Zn cercanos a N (2), decrecieron en 0.01 e/átomo (Tabla 3, ver Anexo II) y mientras que los átomos de O, no sufrieron cambios en su carga. Los átomos de Zn que forman enlace con N (2), se acercaron en ~ 0.04 Å en promedio (Tabla 3, ver Anexo II) a N (2). Y para N (3), su carga se incrementó en 0.06 e (Tabla 14), las cargas de átomos de Zn cercanos a N (2), decrecieron en 0.02 e/átomo (Tabla 3, ver Anexo II) y mientras que los átomos de O, no sufrieron cambio alguno. Los átomos de Zn que forman enlace con N (3), se acercaron en ~ 0.06 Å en promedio (Tabla 3, ver Anexo II) a N (3).

Las distancias inter-atómica entre N–N, y N–H_O en el material de ZnO se muestran en Tabla 3 (ver, Anexo II). La distancia de N–N, y N–H_O en ZnO con la concentración de 5.56%

mol de N es de 5.39 y 3.19 Å en promedio, respectivamente.

La distancia de enlace entre Zn–N, cuando se presenta una concentración de N de 5.56% mol fue de 1.93 Å en promedio, similar dentro del rango de otros compuestos inorgánicos con enlaces entre Zn–N de 1.846 Å⁹⁰ a 2.214 Å⁹¹.

Tabla 14: Diferencia en cargas atómicas entre el semiconductor tipo-*n* (q_0) y el semiconductor tipo-*p* (q_1).

Ion	q_0 (e)	q_1 (e)
H _O	-0.27	-0.13
Zn _i	0.72	0.69
N (1)	-0.84	-0.89
N (2)	-0.84	-0.91
N (3)	-0.84	-0.90

Fuente: Freddy Marcillo R. (autor)

En la Fig. 21, se muestra en detalle el DOS total/parcial del monodopaje de N, en la muestra con Zn_i, se aprecia que la conductividad tipo-*p*, está dada con la mezcla de los estados de N en sus estados 2s y 2p AOs (ver Fig. 22), junto con los estados de Zn 3p, Zn 3d, Zn 4s, y O 2p AOs. Además, observamos un estrechamiento de E_G . El valor de la anchura de E_G calculada fue de 1.67 eV, en otras palabras, se reduce 0.45 eV, con respecto al material tipo-*n*, experimentalmente se ha observado la reducción del E_G , como se mencionó anteriormente,^{92-93, 95} los demás valores de E_G con respecto a ΔE se reportan en la Tabla 1 (ver, Anexo II). Además, se observa un nivel desocupado en espín beta de 0.30 eV por debajo de la BCM (mirar, Fig. 21).

El magnetismo se vio afectado en el material, de manera positiva. Se observa un incremento del magnetismo de manera considerable $\sim 0.96 \mu_B$, para muestra 1. En este caso, el valor de m fue de $4.43 \mu_B$, considerándose una disminución por parte de los átomos de O en $0.05 \mu_B$ y un incremento por parte de los átomos de Zn y átomo de H de 0.37 y $0.08 \mu_B$, respectivamente. El aumento del magnetismo se da, con referencia al material semiconductor tipo-*n*. Mientras que N contribuye en $0.56 \mu_B$. En Tabla 1 (ver, Anexo II) se detalla el magnetismo del resto de muestras, con respecto a ΔE .

Los valores calculados de p_0 para todas las muestras se enumeran en la Tabla 1 (Anexo II), y son similares a los reportes experimentales en el orden de 10^{20} hueco/cm³ y 10^{21}

hueco/cm³ en la conductividad eléctrica tipo-p.^{20,100-102}

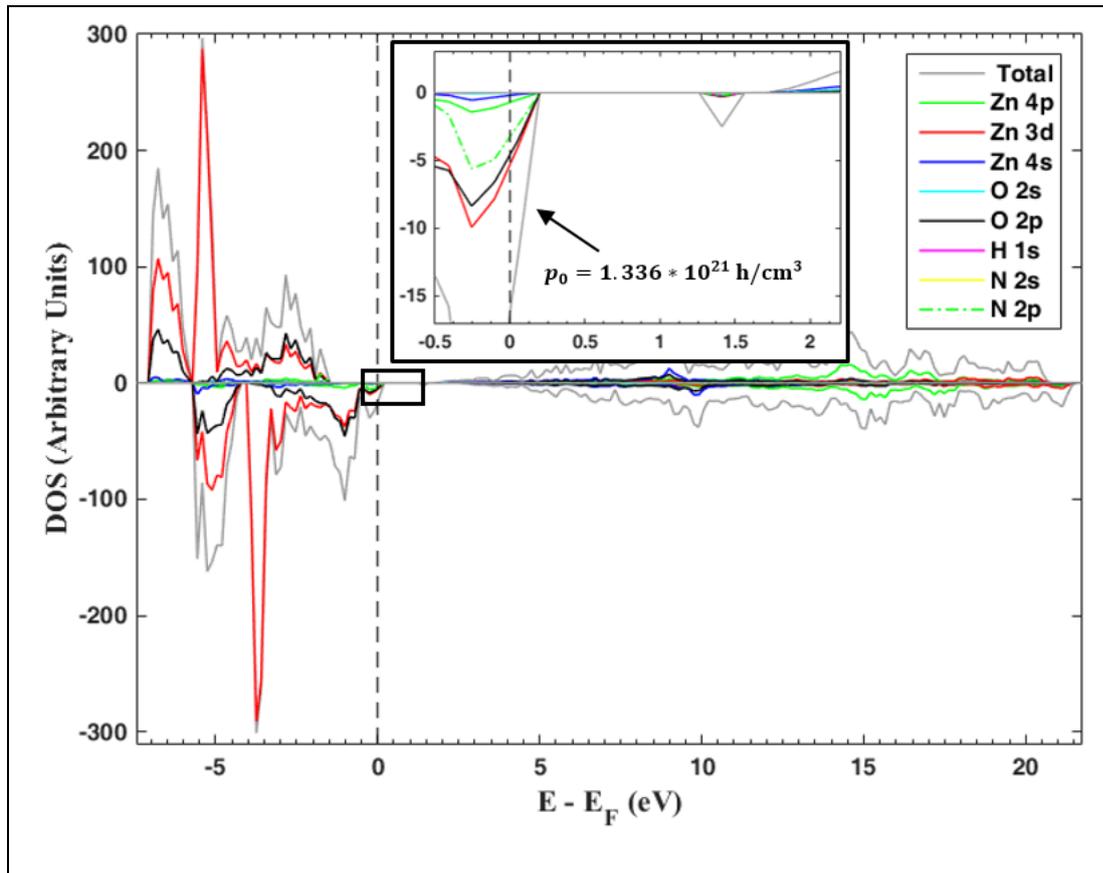


Figura 21. DOS total y parcial para el ZnO con deficiencia de O, un hidrógeno, y tres nitrógenos. Se observa un nivel desocupado (zoom en la imagen insertada). La línea vertical indica el nivel de Fermi (E_F)

Fuente: Freddy Marcillo R. (autor)

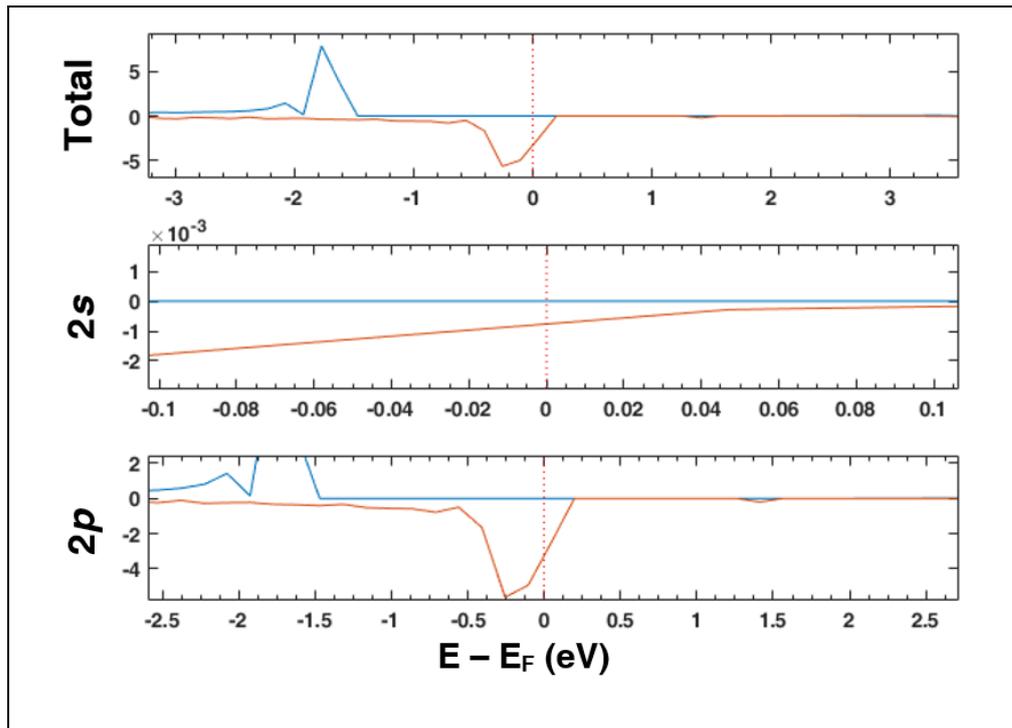


Figura 22. DOS parcial para átomos de N, para muestra 5. La línea vertical indica el nivel de Fermi (E_F).

Fuente: Freddy Marcillo R. (autor)

4.2.3. Codopaje de AlN en las configuraciones de ZnO:V_o+H_i y ZnO:H_o.

El proceso de dopaje de N ha sido considerado como el mejor mecanismo para la obtención de la conductividad eléctrica tipo-*p* en el material ZnO. Sin embargo, la solubilidad del N en el material de ZnO es relativamente baja²² en sus formas de estado gaseoso como nitrógeno molecular (N_2), óxido de nitrógeno (NO), monóxido de dinitrógeno (N_2O), o amoníaco (NH_3), por tal razón podría generar un número insuficiente de huecos para compensar los electrones libres con el fin de obtener semiconductor tipo-*p*.¹⁰³

Por tal motivo, es necesario encontrar métodos que pueden mejorar el límite de solubilidad de N en ZnO. Uno de esos métodos es la incorporación de Al, como un donador de electrones ($Al^{+3} \rightarrow Zn^{+2}$), la solubilidad tiende a mejorarse, con la presencia de donores de electrones²², es decir, el electrón extra de Al en sitio de Zn. El codopaje de aluminio y nitrógeno (AlN) en el material de ZnO se ha obtenido por métodos de XRD, y se ha revelado que Al^{+3} ocupa sitios de Zn^{+2} , reaccionando por sustitución catiónica y N^{-3} se encuentra sustituido por sitios de O^{-2} , es decir, reaccionando por sustitución aniónica.¹⁰⁴⁻¹⁰⁵

Previamente se consideraron las muestras de N_o implantado en el material semiconductor tipo-*n* de ZnO (contenido con la deficiencia de oxígeno e hidrogeno) energéticamente más favorables. Uno de los átomos de Zn, situados estratégicamente cerca

y lejos de V_O , H y átomos de N, fue reemplazado por un átomo de Al. El criterio de selección para elegir a las mejores configuraciones energéticamente fue por medio de ΔE para cada sistema.

Los radios iónicos de los iones $Al^{+3} \rightarrow Zn^{+2}$ y $N^{-3} \rightarrow O^{-2}$ fueron 0.39 Å, y 0.6 Å, para Al y Zn, 1.46 Å y 1.35 Å para N y O, en función a CN.⁸⁸ Se observaron dos tendencias en los desplazamientos atómicos: (i) fuerza atracción en la interacción electrostática de Coulomb debido al aumento de la carga atómica de las impurezas (átomo de Al, y átomos de N), y (ii) la presencia de un átomo de Al_{Zn} , y cantidad alta de átomos de N_O , ocasionan cierta distorsión y cambios bruscos en los desplazamientos de los iones. Estas dos tendencias permiten dar respuesta a la naturaleza de los desplazamientos atómicos, ya que el primero permitiría describir el acercamiento de los átomos O hacia Al, y átomos de Zn hacia N, y el segundo el desorden de los demás desplazamientos debido a la alta concentración de dopantes extrínsecos.

El cambio de la conductividad eléctrica a tipo-*p* del material de ZnO, se llevó a cabo a las muestras de N_O en el ZnO desde 7.41% mol y 9.26% mol, donde 7.41% mol (corresponde a $4N \rightarrow 4O$), y 9.26% mol (correspondiente a $5N \rightarrow 5O$). Con la incorporación única de Al_{Zn} de 1.85% mol (correspondiente a $1Al \rightarrow 1Zn$) en todas las muestras, esto debido a que Al_{Zn} no ayuda para nada en la obtención de la conductividad eléctrica tipo-*p*, por introducir un electrón extra, y no genera hueco alguno.

Todas las muestras de AlN en el material de ZnO *muestran rastro* de la conductividad eléctrica tipo-*p*. Los cambios en los desplazamientos causada por los dopantes de átomo de Al y átomos de N se muestran en la Fig. 1 y 2 (ver, Anexo III), sus respectivos desplazamientos y cargas atómicas del material tipo-*n* y tipo-*p* están dadas en la Tabla 4 y 5 (ver, Anexo III).

El primero grupo de configuraciones, a una concentración de 1.85% mol de Al y 7.41% mol de N, corresponde a un ΔE con respecto a la mejor configuración (Tabla 1, ver Anexo III) nos referiremos a muestra 1, debido a que fue el sistema con más baja energía. En caso de muestra 1, Al presentó un incremento en su carga de 1.34 e (Tabla 15), con respecto al átomo de Zn antes del mecanismo de codopaje. El análisis de la carga de atómica a la región cercana hacia Al, se aprecia un decremento en las cargas de los átomos de O en ~ 0.21 e/átomo, mientras que las cargas de los átomos de Zn disminuyen en 0.01 e/átomo (Tabla 4, ver Anexo III). Los átomos de O, que forma enlace con Al, se acercaron en ~ 0.17 Å en promedio (Fig. 1 y Tabla 4, ver Anexo III). En caso de N (1) presentó un incremento en su carga de 0.09 e (Tabla 15) además las cargas de átomos de Zn y O cercanos a N (1) disminuyeron en 0.02 e/átomo,

para ambas especies (Tabla 4, ver Anexo III). Los átomos de Zn que forman enlace con N (1), se acercaron en ~ 0.05 Å en promedio. Para N (2) y N (3) presentó un incremento en su carga en electrones de 0.02 y 0.04 e (Tabla 15). Además, las cargas de átomos de Zn y O cercanos a N (1) disminuyeron en 0.03 y 0.01 e/átomo para ambas regiones de átomos (Tabla 4, ver Anexo III). Los átomos de Zn que forman enlace con N (2) y N (3), se acercaron en ~ 0.05 Å en promedio. En caso de impureza N (4) su carga aumentó en 0.06 e (Tabla 15), las cargas en electrones de los átomos circundantes a N (4), decreció 0.01 y 0.04 e/átomo para átomos de Zn y O.

La disposición inter-atómica para muestra 1, entre N–N, N–Al, N–H_o y Al–H_o en el material de ZnO se muestran en Tabla 2 (ver, Anexo III). La distancia entre N–N fue de 6.22 Å en promedio, la distancia entre N–Al fue de 7.18 Å en promedio, la distancia entre N–H_o fue de 3.96 Å en promedio, y la distancia entre Al–N_o fue de 7.17 Å. La distancia entre Al–O, en muestra 1, fue de 1.81 Å en promedio, similar a enlaces de Al–O, obtenidos en óxido de aluminio (Al₂O₃) experimentalmente por: Shamin *et. al*¹⁰⁶ reporta entre 1.76–1.98 Å. La distancia entre Zn–N, fue de 1.93 Å en promedio, similar a otros compuestos inorgánicos con enlaces entre Zn–N de 1.846 Å⁹⁰ a 2.214 Å.⁹¹

Tabla 15: Diferencia en cargas atómicas entre el semiconductor tipo-*n* (q_0) y el semiconductor tipo-*p* (q_1).

Ion	q_0 (e)	q_1 (e)
H _o	-0.27	-0.14
Al	0.86	2.20
N (1)	-0.84	-0.93
N (2)	-0.86	-0.89
N (3)	-0.86	-0.90
N (4)	-0.84	-0.90

Fuente: Freddy Marcillo R. (autor)

El segundo grupo de configuraciones, a una concentración de 1.85% mol de Al y 9.26% mol de N, corresponde a un ΔE con respecto a la mejor configuración (Tabla 1, ver Anexo III), la muestra 5 es el sistema con más baja energía, al cual nos referiremos.

En caso de muestra 5, Al presentó un incremento en su carga de 1.34 e (Tabla 15), con respecto al átomo de Zn antes del codopaje. El análisis de la carga de electrones a la región cercana hacia Al, se aprecia una disminución en la carga atómica por parte de los iones de O

en $\sim 0.28 e/\text{átomo}$ (Tabla 5, ver Anexo III), mientras que las cargas de los átomos de Zn aumentan en $0.01 e/\text{átomo}$ (Tabla 5, ver Anexo III). Los átomos de O y N, que forma enlace con Al, se acercaron en 0.10 y 0.14 \AA en promedio (Fig. 1 y Tabla 5, ver Anexo III). Para la impureza N (1) presentó un incremento en su carga de $0.09 e$ (Tabla 15) además las cargas de átomos de Zn y O cercanos a N (1) aumentaron en $0.02 e/\text{átomo}$ para átomos de Zn, y los átomos O no sufrieron cambios en su carga (Tabla 5, ver Anexo III). Los átomos de Zn que forman enlace con N (1), se acercaron en $\sim 0.15 \text{ \AA}$ en promedio (Tabla 5, ver Anexo III). Para N (2) su carga se incrementó en $0.07 e$ (Tabla 15), además las cargas de átomos de Zn y O cercanos a N (1) se incrementaron en 0.03 y $0.01 e/\text{átomo}$ para ambas regiones de átomos (Tabla 5, ver Anexo III). Los átomos de Zn que forman enlace con N (2) se acercaron en $\sim 0.05 \text{ \AA}$ en promedio. En caso de impureza N (3) su carga aumento en $0.38 e$ (Tabla 15), las cargas atómicas de la vecindad cercana a N (3), decreció $0.01 e/\text{átomo}$ para átomos de Zn, y $0.06 e/\text{átomo}$ para átomos de O. Los átomos de Zn que forman enlace con N (3) se acercaron en $\sim 0.08 \text{ \AA}$ en promedio (Tabla 5, ver Anexo III). La impureza N (4) tuvo incremento en $0.28 e$ en su carga atómica, los átomos de Zn cercanos a N (4) incrementaron su carga en $0.03 e/\text{átomo}$, y los átomos de O cerca a N (4) tuvieron la tendencia en decrecer su carga en $0.05 e/\text{átomo}$ (Tabla 5, ver Anexo III), los átomos Zn que forman enlace con N (4) se acercaron en 0.05 \AA en promedio. Para N (5), su carga atómica se incrementó en $0.06 e$, los átomos de Zn y O cercanos a N (5) decrecieron su carga en 0.02 y $0.01 e/\text{átomo}$, respectivamente (Tabla 5, ver Anexo III), los átomos Zn que forman enlace con N (5) se acercaron en 0.05 \AA en promedio.

Tabla 16: Diferencia en cargas atómicas entre el semiconductor tipo- n (q_0) y el semiconductor tipo- p (q_1).

Ion	q_0 (e)	q_1 (e)
H_i	0.66	0.55
Al	0.84	2.18
N (1)	-0.84	-0.93
N (2)	-0.83	-0.90
N (3)	-0.84	-1.23
N (4)	-1.17	-1.45
N (5)	-0.83	-0.89

Fuente: Freddy Marcillo R. (autor)

En el análisis de DOS de muestra 1 y 5 (mirar, Fig. 23 y Fig. 25), muestra en detalle la contribución de Al N y esta se ha encontrado en la parte superior de la región VB donde se

originan estados de sus AOs. La contribución en la conductividad tipo-*p* se origina debido al dopante aceptor, en nuestro caso N, y este está presente en sus estados 2s y 2*p* AOs, (Figs. 24b, y 26b) en conjunto con los estados de Zn 4*p*, Zn 3*d*, Zn 4*s*, y O 2*p* AOs para muestra 1 y 5. El átomo de Al solo actúa como un donador de electrones, por tanto, no se aprecia ningún estado aceptor por encima de VB, únicamente se pequeñas contribuciones en sus estados orbitales 3s y 3*p* por debajo de la VBM (Figs. 24a, y 26b).

Nosotros observamos una reducción en los valores de E_G . El valor de la anchura de E_G calculada fue de 1.42 eV para muestra 1 y 1.28 eV para muestra 5, es decir, se reduce 0.82 eV y 1.13 eV, con respecto al material tipo-*n*. En los trabajos de Bu¹⁰⁷ y Shet *et. al*¹⁰⁸ también observan estrechamiento en la cuantificación de valores de E_G . En caso de la muestra 1 se observa un nivel desocupado en espín beta de 0.39 eV por debajo de la CBM (mirar, Fig. 21). Los demás valores de E_G en las demás muestras se detallan en Tabla 1 (ver, Anexo III).

Otra propiedad importante fue el incremento del magnetismo en las muestras. En caso de muestra 1, el valor de m fue de $4.39 \mu_B$, considerándose un incremento por parte de los átomos de Zn en $0.39 \mu_B$ y una disminución en la contribución por parte de los átomos de O de $0.31 \mu_B$, la contribución de átomo de H fue de $0.08 \mu_B$. La contribución N fue de $0.76 \mu_B$, mientras que en átomo de Al decrece en $0.01 \mu_B$. En caso muestra 5, el valor de m fue de $3.80 \mu_B$, considerándose un incremento por parte de los átomos de Zn de $0.1 \mu_B$, mientras que los átomos de O presentaron una disminución en $0.41 \mu_B$, los átomos de N contribuyeron en $0.66 \mu_B$, y aluminio disminuyó en $0.01 \mu_B$. El aumento del magnetismo se da, con referencia al material semiconductor tipo-*n*. La presencia del magnetismo en el sistema, es debido netamente por la incorporación de nitrógeno en las muestras, y a su alta concentración, experimentalmente confirman que N es el causante de ferromagnetismo en el material de ZnO.^{97, 109} En Tabla 1 (ver, Anexo III) se detalla el momento magnético total para el resto de muestras, con respecto a ΔE .

Los valores de p_0 , estuvieron comprendidos en los rangos de 10^{20} – 10^{21} hueco/cm³. Experimentalmente, Ye *et. al*¹¹⁰ reporta en sus muestras de ZnO:AlN el mejoramiento de la conductividad eléctrica tipo-*p* con proceso de codopaje *versus* monodopaje, y esto es debido a la presencia de aluminio. Por otra parte, Balakrishnana *et. al*¹¹¹ y Bhuvana *et. al*¹¹² informa valores de p_0 en el rango de 10^{20} hueco/cm³ en sus trabajos, lo cual nos permite validar nuestros resultados. A pesar de que nosotros en nuestras muestras, observamos rangos también de 10^{21} hueco/cm³, estos podrían llegar a darse a nivel de laboratorio, ya sea en

condiciones experimentales específicas (temperatura o presión). Por lo contrario, los experimentales no cuantifican correctamente sus muestras (películas o polvo) debido a que no están lo suficientemente limpias o simplemente pueden estar con otros tipos de defectos intrínsecos en mayor medida.

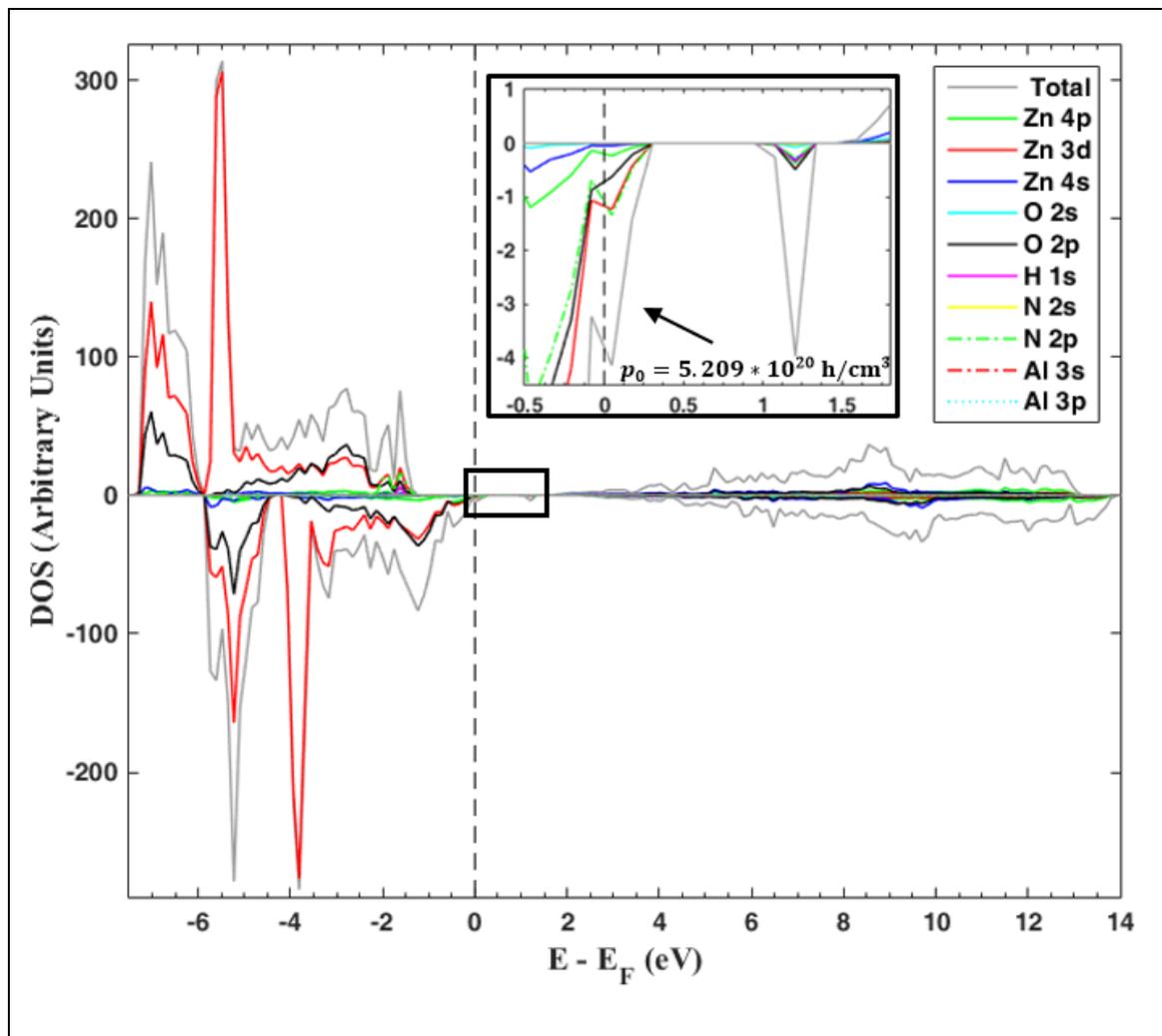


Figura 23. DOS total y parcial para el ZnO con deficiencia de O, un hidrógeno, cuatro nitrógenos y un aluminio. Se observa un nivel desocupado (zoom en la imagen insertada). La línea vertical indica el nivel de Fermi (E_F)

Fuente: Freddy Marcillo R. (autor)

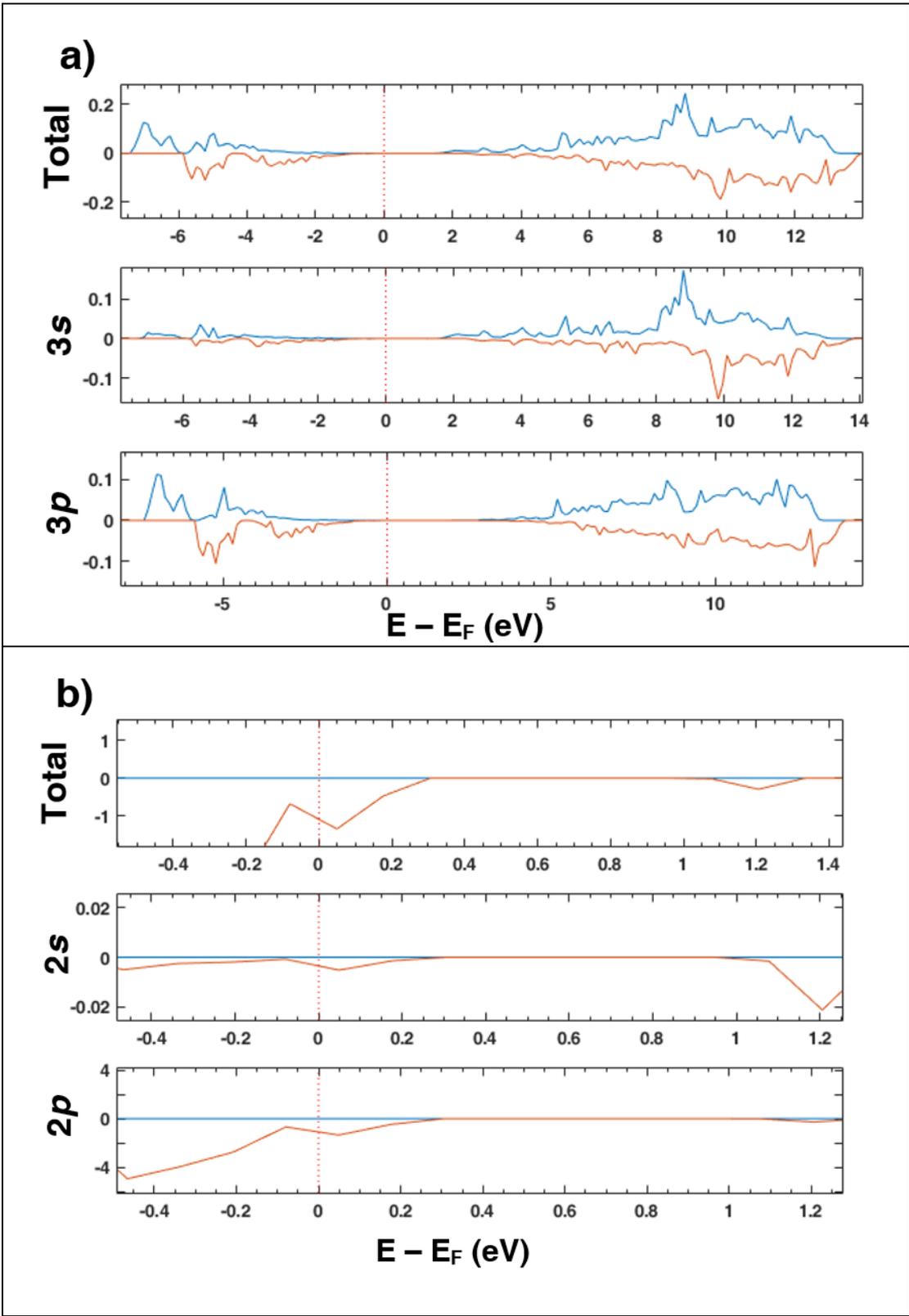


Figura 24. a) DOS parcial para átomo de Al, y b) DOS parcial para átomos de N, para muestra 1. La línea vertical indica el nivel de Fermi (E_F).
Fuente: Freddy Marcillo R. (autor)

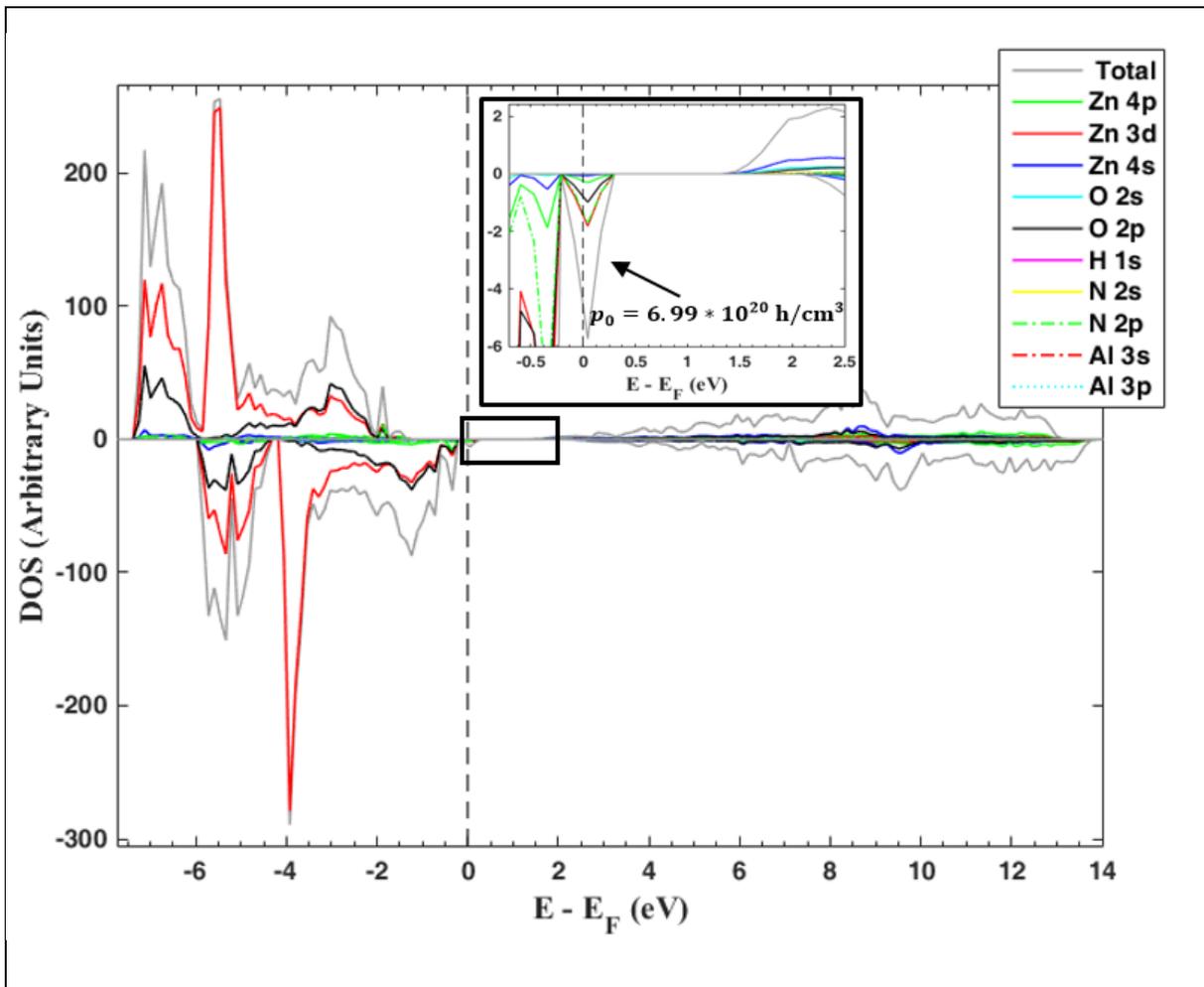


Figura 25. DOS total y parcial para el ZnO con deficiencia de O, un hidrógeno, cinco nitrógenos y un aluminio. La línea vertical indica el nivel de Fermi (E_F)

Fuente: Freddy Marcillo R. (autor)

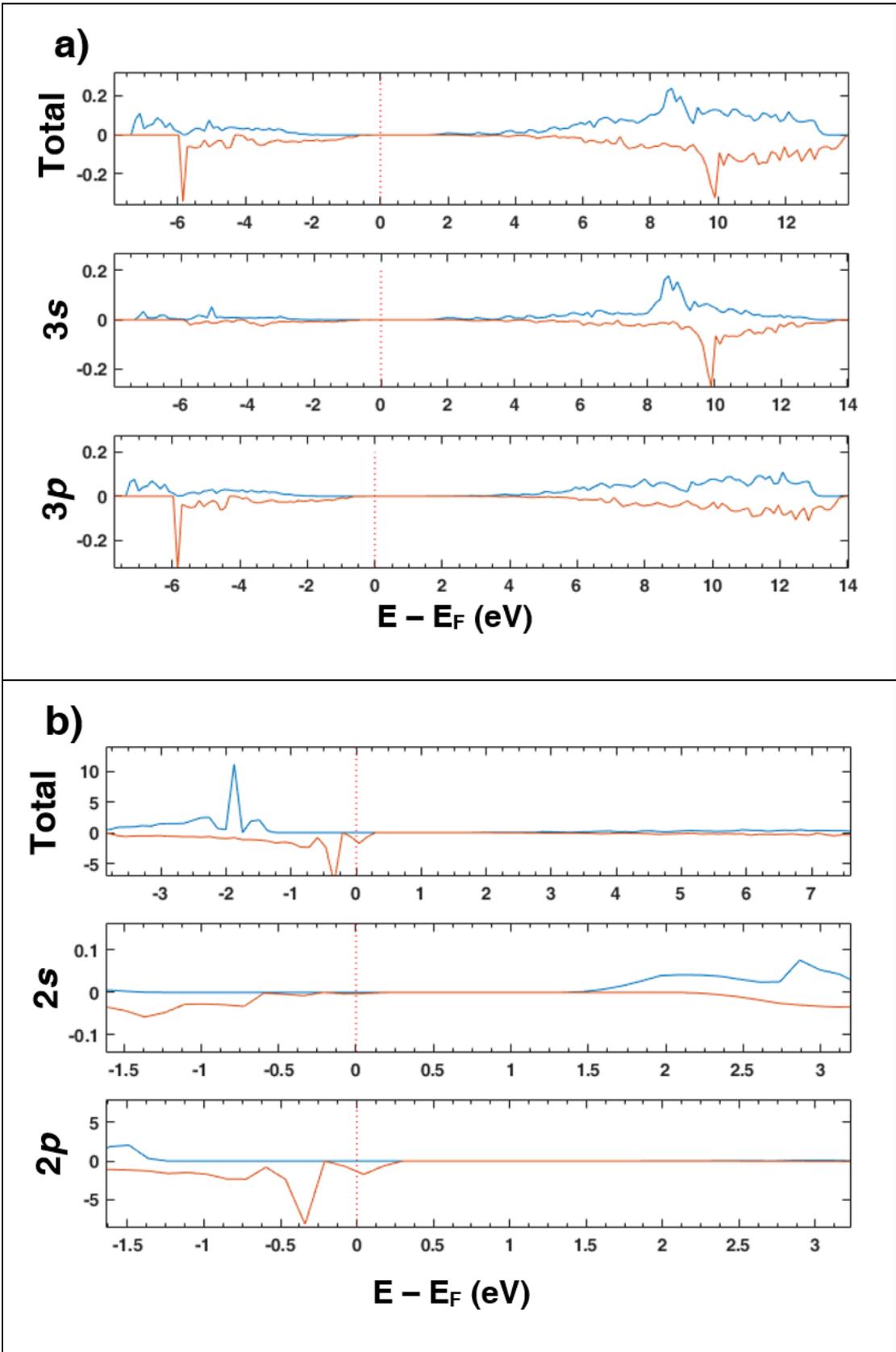


Figura 26. a) DOS parcial para átomo de Al, y b) DOS parcial para átomos de N, para muestra 5. La línea vertical indica el nivel de Fermi (E_F).
Fuente: Freddy Marcillo R. (autor)

La disposición inter-atómica para muestra 5, entre N–N, Al–N, N–V_O, N–H_i, Al–H_i, Al–V_O en el material de ZnO se muestran en Tabla 3 (ver, Anexo III). La distancia entre N–N fue de 5.32 Å en promedio, la distancia entre Al–N fue de 4.26 Å en promedio, la distancia entre N–V_O fue de 3.66 Å en promedio, la distancia entre N–H_i fue de 3.85 Å en promedio, la distancia entre Al–H_i fue de 2.40 Å y la distancias de Al–V_O de 4.15 Å.

La distancia entre el grupo N (4)–H fue de ~1.025 Å, similar al de NH₃ experimentalmente su distancia es de: 1.012 Å.¹¹³⁻¹¹⁴ El ángulo entre Al–N (4)–H fue de 108.785°, un compuesto químico de H₂AlNH₂ presenta un ángulo Al–N–H de 124.8°¹¹⁵ La distancia de enlace entre Al–O, en muestra 1, fue de 1.85 Å en promedio, similar a enlaces de Al–O, obtenidos en Al₂O₃ experimentalmente por: Shamin *et. al*¹⁰⁶ reporta entre de 1.76 y 1.98 Å. Y la distancia entre Al–N, fue de 1.85 Å en promedio, similar a enlaces de Al–N, del compuesto químico de nitruro de AlN experimentalmente es ~1.800–1.822 Å.¹¹⁶⁻¹¹⁷ La distancia de enlace entre Zn–N, fue de 1.95 Å en promedio, similar a otros compuestos inorgánicos con enlaces entre Zn–N de 1.846 Å⁹⁰ a 2.214 Å.⁹¹

4.2.4. Codopaje de AlN en la configuración de ZnO:H_O+Zn_i.

Se analizó un total de siete muestras. La muestra 1 (1.85% mol de Al, y 7.41% mol de N) y muestra 4 (1.85% mol de Al, y 9.26% mol de N), son las configuraciones energéticamente más estables, de acorde a ΔE (Tabla 1, ver Anexo IV).

En caso de muestra 1, Al presentó un incremento en su carga de 1.36 e (Tabla 17), las cargas de los átomos de O y Zn cercanos a Al disminuye en 0.21 y 0.01 e/átomo, respectivamente. Los átomos de O que forman enlace con Al, se acercaron al átomo de Al en ~0.17 Å en promedio (Tabla 4, y Fig. 1, ver Anexo IV). La impureza de N (1) presentó un incremento en su carga de 0.06 e (Tabla 17), se aprecia una disminución en las cargas Bader de los átomos cercanos de Zn y O a N (1) en 0.01 e/átomo, en ambas especies, los átomos de Zn que forman enlace con N (1) se acercaron a N (1) en ~0.05 Å en promedio (Tabla 4, ver Anexo IV). Por otra parte, N (2) presentó un incremento en su carga de 0.08 e (Tabla 17), se aprecia una disminución en las cargas Bader de los átomos cercanos de Zn y O a N (2) en 0.03 y 0.04 e/átomo respectivamente, los átomos de Zn que forman enlace con N (2), se acercaron a N (2) ~0.07 Å en promedio (Tabla 4, ver Anexo IV). En cambio, N (3) presentó un incremento en su carga de 0.07 e (Tabla 17), se aprecia una disminución en las cargas de electrones, únicamente de los átomos cercanos de Zn de 0.01 e/átomo, los átomos de Zn que forman enlace con N (3), se acercaron a N (3) ~0.05 Å en promedio (Tabla 4, ver Anexo IV). Para N (4) se observa un aumento de 0.02 e en su carga de electrones (Tabla 7). Los átomos de Zn

y O cercano a N (4) disminuyen su carga en 0.02 e/átomo. Los átomos de Zn se acercaron a N (4) ~0.05 Å en promedio (Tabla 4, ver Anexo IV).

La disposición inter-atómica para muestra 1, entre N–N, N–Al, N–H_o y Al–H_o en el material de ZnO se muestran en Tabla 2 (ver, Anexo IV). La distancia entre N–N fue de 4.84 Å en promedio, la distancia entre N–Al fue de 8.22 Å en promedio, la distancia entre N–H_o fue de 3.23 Å en promedio, y la distancia entre Al–H_o fue de 7.19 Å. La distancia de enlace entre Al–O, en muestra 1, fue de 1.81 Å en promedio, similar a enlaces de Al–O, obtenidos en Al₂O₃ experimentalmente de 1.76–1.98 Å.¹⁰⁶ La distancia de enlace entre Zn–N, fue de 1.93 Å en promedio, similar a otros compuestos con distancias de Zn–N de 1.846 Å⁹⁰ a 2.214 Å.⁹¹

Tabla 17: Diferencia en cargas atómicas entre el semiconductor tipo-*n* (q_0) y el semiconductor tipo-*p* (q_1).

Ion	q_0 (e)	q_1 (e)
H _o	-0.27	-0.15
Zn _i	0.72	0.70
Al	0.84	2.20
N (1)	-0.84	-0.89
N (2)	-0.84	-0.92
N (3)	-0.84	-0.91
N (4)	-0.87	-0.89

Fuente: Freddy Marcillo R. (autor)

En caso de muestra 4, Al presentó un incremento en su carga de 1.35 e (Tabla 18), las cargas de los átomos de O y Zn cercanos a Al disminuye en 0.22 y 0.01 e/átomo, respectivamente. Los átomos de O que forman enlace con Al, se acercaron Al en ~0.16 Å en promedio (Tabla 5, y Fig. 2, ver Anexo IV). La impureza de N (1) presentó un incremento en su carga de 0.05 e (Tabla 18), se aprecia una disminución en las cargas Bader de los átomos cercanos de Zn y O a N (1) en 0.02 y 0.01 e/átomo, en ambas especies, los átomos de Zn que forman enlace con N (1), se acercaron a N (1) en ~0.05 Å en promedio (Tabla 5, ver Anexo IV). N (2) mostró un incremento en su carga de 0.03 e (Tabla 18), se observa una disminución en las cargas Bader únicamente de los átomos Zn cercano a N (1) de 0.02 e/átomo. Los átomos de Zn cercanos a N (2), se acercaron a N (2) en ~0.03 Å en promedio (Tabla 5, ver Anexo IV). En cambio, N (3) presentó un incremento en su carga de 0.07 e (Tabla 18), se aprecia una disminución en las cargas atómica, únicamente de los átomos cercanos de Zn de 0.01 e/átomo, los átomos de Zn que forman enlace con N (3), se acercaron a N (3) en ~0.05 Å en promedio (Tabla 5, ver Anexo IV). Para N (4) se observa un aumento de 0.02 e en su

carga atómica (Tabla 18). Los átomos de Zn cercanos a N (4) disminuyen su carga en 0.03 e /átomo, y un aumento en las cargas de O en 0.01 e /átomo. Los átomos de Zn se acercaron a N (4) ~ 0.05 Å en promedio (Tabla 5, ver Anexo IV). Y N (5) se observa un incremento de 0.05 e en su carga Bader (Tabla 18), en los átomos de Zn y O cercanos a N (5) se observa un decremento en su carga de 0.01 e /átomo. Los átomos de Zn cercanos a N (5) se acercaron hacia el defecto en ~ 0.06 Å en promedio (Tabla 5, ver Anexo IV).

Las distancias inter-atómica para muestra 4, entre N–N, N–Al, N–H_o y Al–H_o en el material de ZnO se muestran en Tabla 3 (ver, Anexo IV). La distancia entre N–N fue de 4.77 Å en promedio, la distancia entre N–Al fue de 8.88 Å en promedio, la distancia entre N–H_o fue de 3.26 Å en promedio, y la distancia entre Al–H_o fue de 7.83 Å. La distancia de enlace entre Al–O, en muestra 4, fue de 1.81 Å en promedio, similar a enlaces de Al–O del material de Al₂O₃ experimentalmente obtenidos de 1.76–1.98 Å.¹⁰⁶ La distancia de enlace entre Zn–N, fue de 1.94 Å en promedio, similar a otros compuestos, con distancias de Zn–N de 1.846 Å⁹⁰ a 2.214 Å.⁹¹

Tabla 18: Diferencia en cargas atómicas entre el semiconductor tipo- n (q_0) y el semiconductor tipo- p (q_1).

Ion	q_0 (e)	q_1 (e)
H _o	-0.27	-0.14
Zn _i	0.72	0.70
Al	0.85	2.20
N (1)	-0.84	-0.90
N (2)	-0.84	-0.87
N (3)	-0.84	-0.91
N (4)	-0.84	-0.87
N (5)	-0.87	-0.90

Fuente: Freddy Marcillo R. (autor)

En el análisis de DOS de muestras 1 y 4 (Figs. 27 y 29), muestra en detalle la contribución de los estados que contribuyen a la conductividad tipo- p encontrándose en la VBM. La contribución en la conductividad tipo- p se forma mediante la mezcla de N específicamente en los estados 2s y 2p AOs (ver Figs. 28b, y 30b), junto con los estados de Zn 4p, Zn 3d, Zn 4s, y O 2p AOS para muestra 1 y 4. La contribución de Al (Fig. 28a, y 30a) se vio reflejado únicamente en sus estados 3s y 3p y se encuentran por debajo de VB, no contribuyendo en la conductividad tipo- p .

Además, se observa una reducción en la anchura de E_G . El valor de la anchura de E_G calculada fue de 1.43 eV para muestra 1 y 1.16 eV para muestra 4, es decir, se reduce 0.81 eV y 1.08 eV, con respecto al material tipo-*n*. Además, en muestra 1, se muestra un nivel desocupado de 0.26 eV por debajo de la CBM. Experimentalmente^{107,108} los valores E_G tienden a reducirse debido a la concentración de N. Los demás valores de E_G en las demás muestras se detallan en Tabla 1 (ver, Anexo IV).

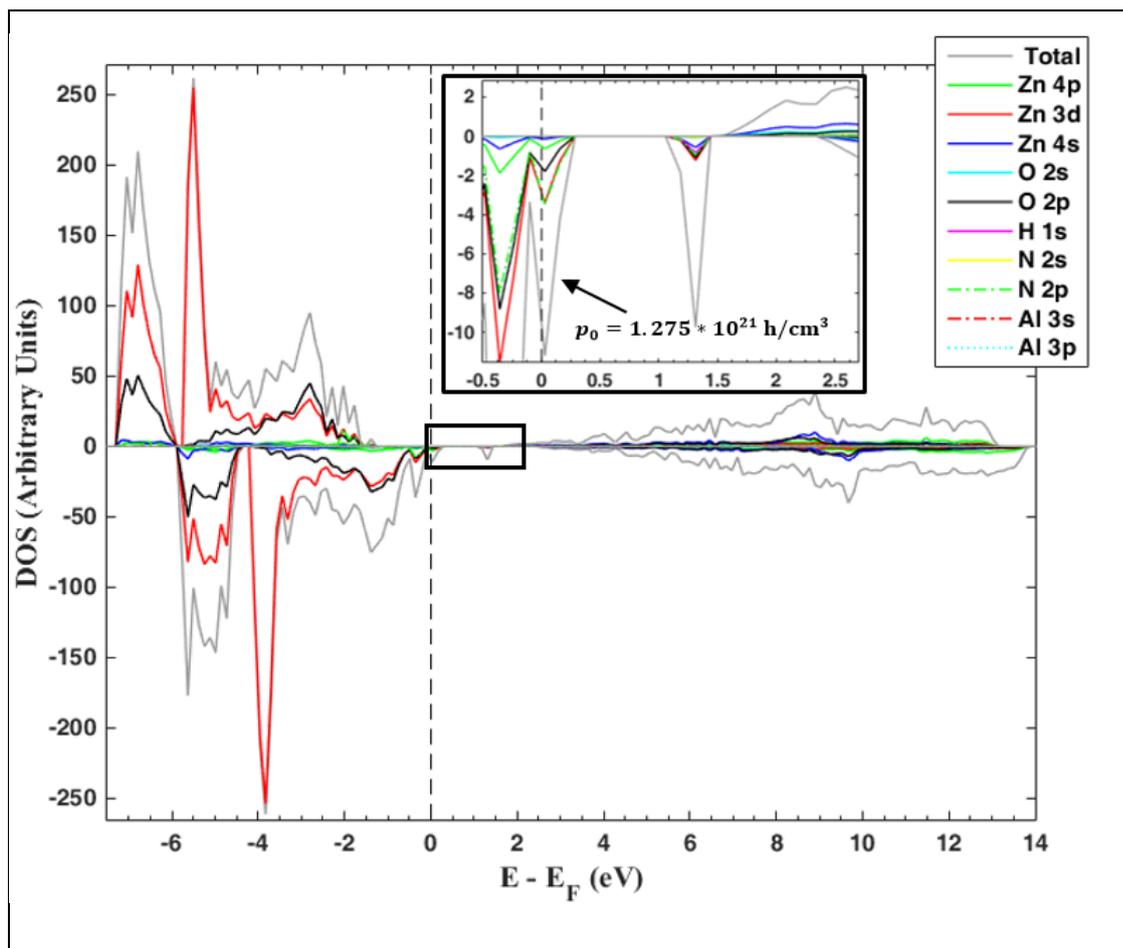


Figura 27. DOS total y parcial para el ZnO con deficiencia de O, un hidrógeno, cuatro nitrógenos y un aluminio. La línea vertical indica el nivel de Fermi (E_F)
Fuente: Freddy Marcillo R. (autor)

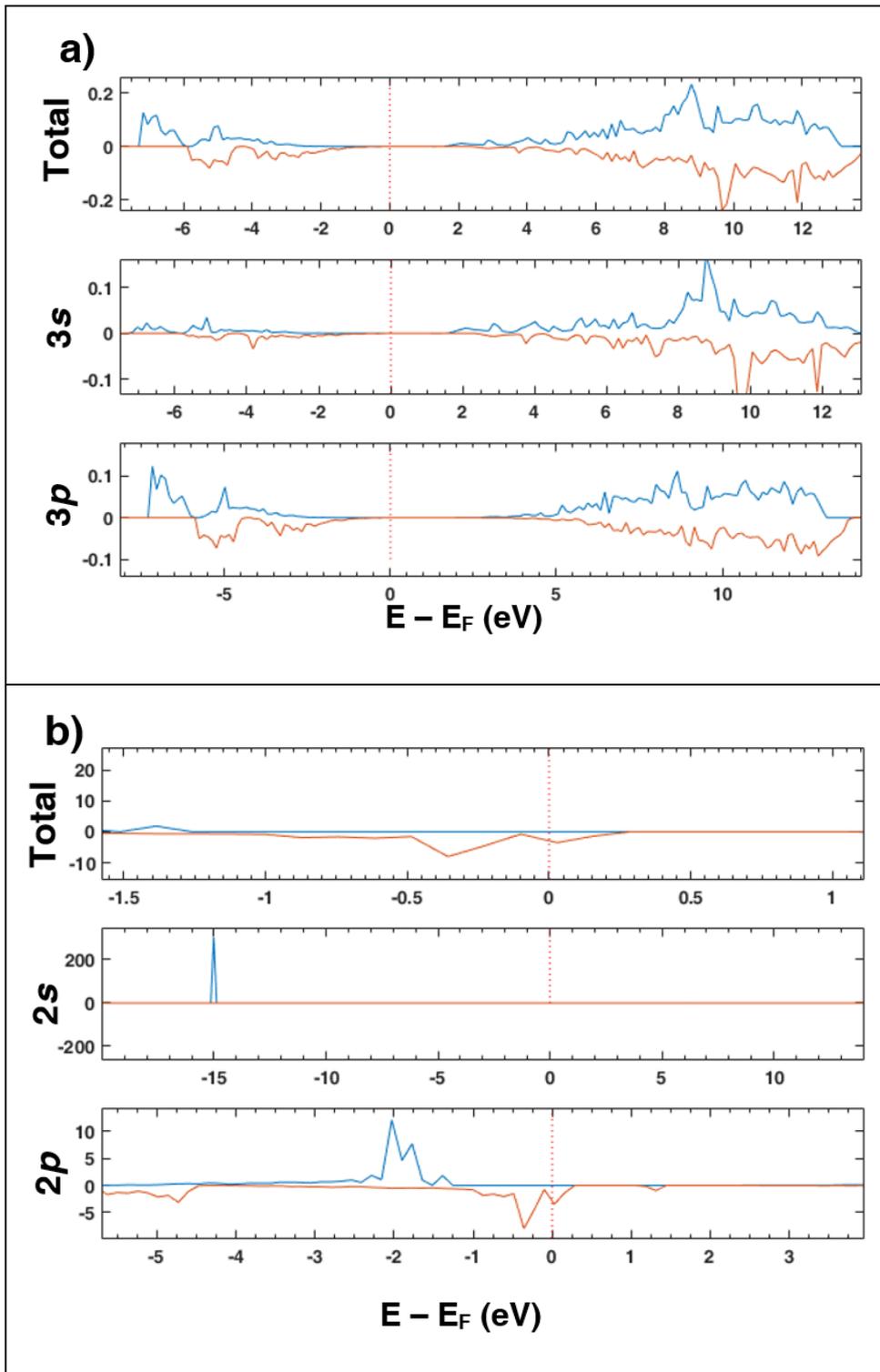


Figura 28. a) DOS parcial para átomo de Al, y b) DOS parcial para átomos de N, para muestra 1. La línea vertical indica el nivel de Fermi (E_F).
Fuente: Freddy Marcillo R. (autor)

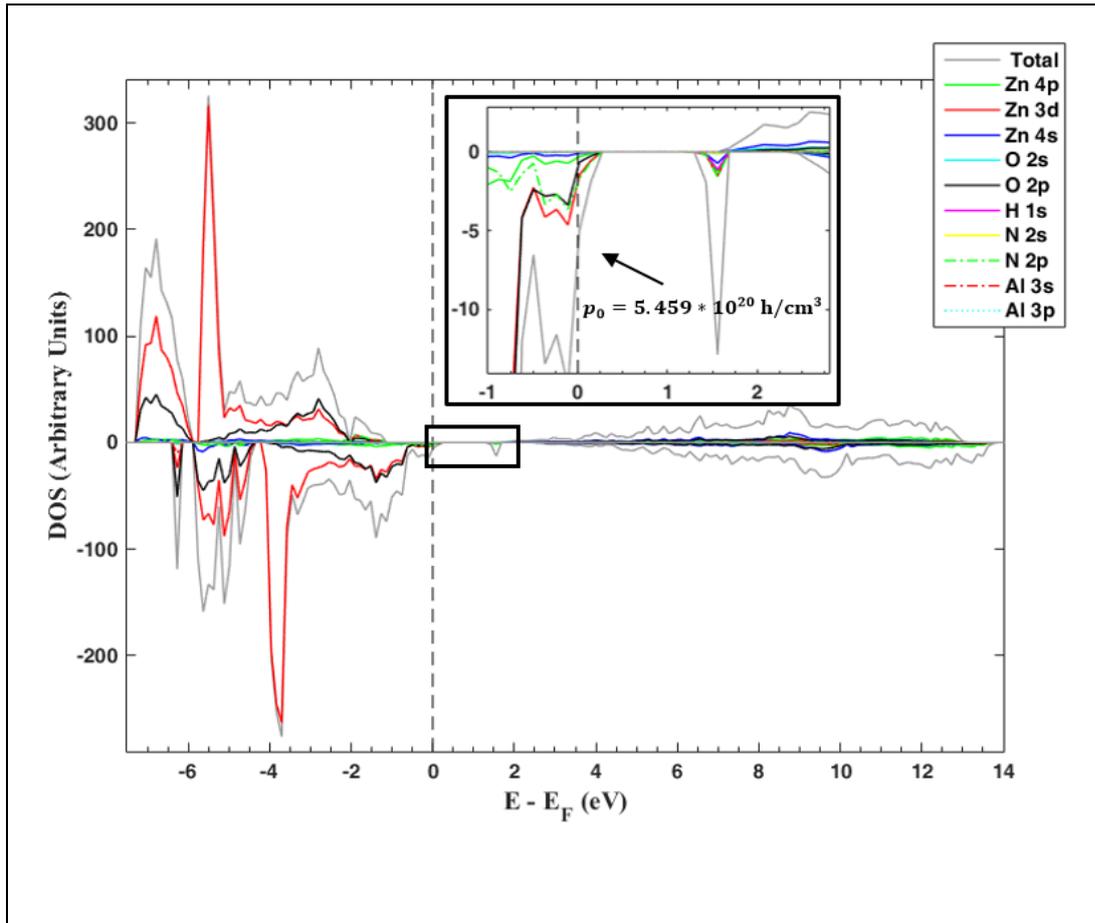


Figura 29. DOS total y parcial para el ZnO con deficiencia de O, un hidrógeno, cinco nitrógenos y un aluminio. Se observa un nivel desocupado (zoom en la imagen insertada). La línea vertical indica el nivel de Fermi (E_F)
Fuente: Freddy Marcillo R. (autor)

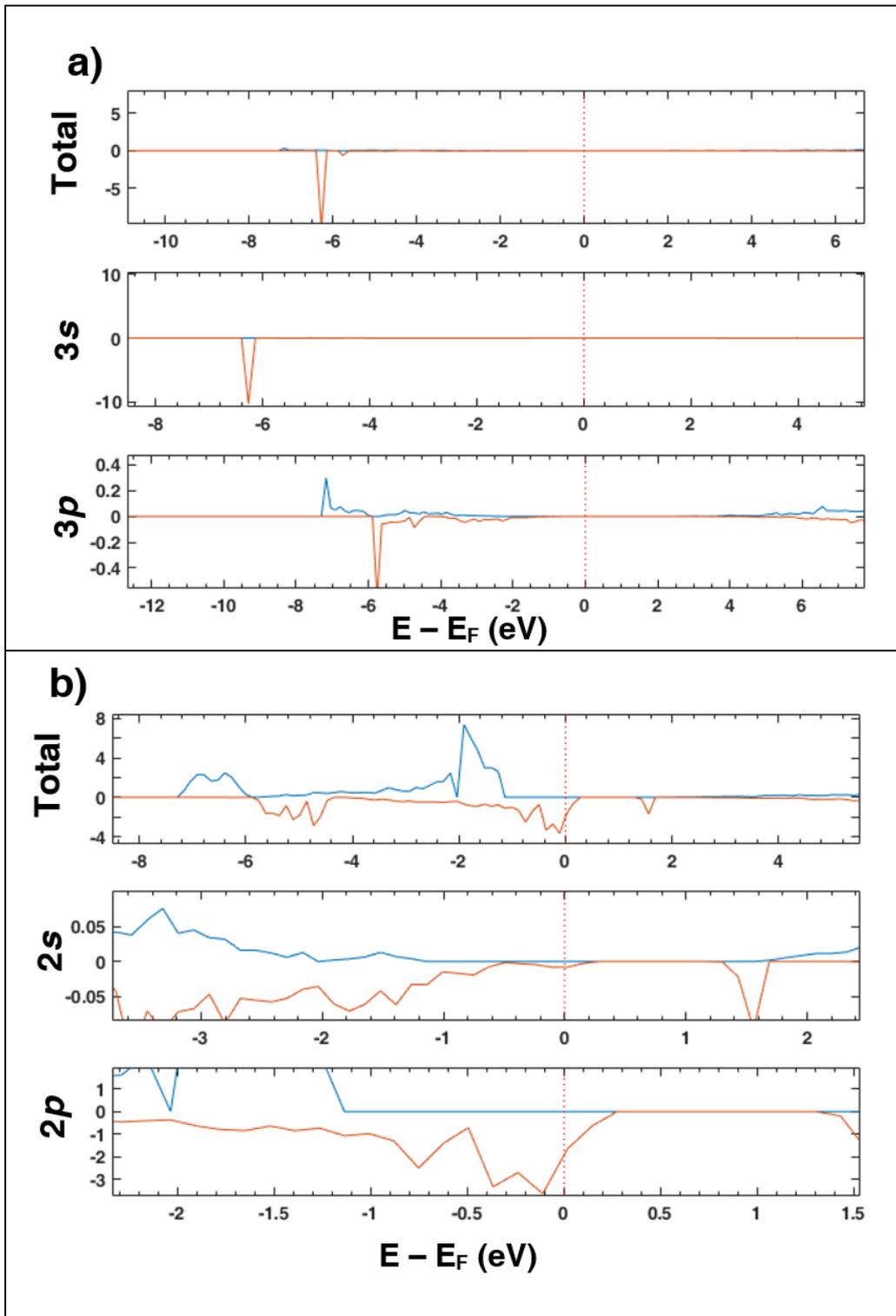


Figura 30. a) DOS parcial para átomo de Al, y b) DOS parcial para átomos de N, para muestra 1. La línea vertical indica el nivel de Fermi (E_F).
Fuente: Freddy Marcillo R. (autor)

Otra propiedad importante fue el incremento del magnetismo en las muestras. En caso de muestra 1, el valor de m fue de $4.39 \mu_B$, considerándose un incremento por parte de los átomos de Zn en $0.39 \mu_B$ y una disminución en la contribución por parte de los átomos de O

de $0.32 \mu_B$, la contribución de átomo de H fue de $0.08 \mu_B$. La contribución N fue de $0.79 \mu_B$, mientras que en átomo de Al decrece en $0.01 \mu_B$. En caso de muestra 4, el valor de m fue de $5.21 \mu_B$, considerándose un incremento por parte de los átomos de Zn de $0.73 \mu_B$, mientras que los átomos de O presentaron una disminución en $0.31 \mu_B$, los átomos de N contribuyeron en $1.25 \mu_B$, y aluminio disminuyó en $0.01 \mu_B$. Y átomo de H contribuyó $0.09 \mu_B$. El aumento del magnetismo se da, con referencia al material semiconductor tipo- n . En Tabla 1 (ver, Anexo IV) se detalla el magnetismo total para el resto de muestras, con respecto a ΔE .

Los valores de p_0 , estuvieron comprendidos en los rangos de 10^{20} – 10^{21} hueco/cm³, similares a los obtenidos experimentalmente¹¹⁰⁻¹¹² en el rango 10^{20} hueco/cm³. En Tabla 1 (ver, Anexo IV) se detalla los valores de p_0 para el resto de muestras, con respecto a ΔE .

4.2.5. Tridopaje de AlAsN en las configuraciones de ZnO:V_O+H_i y ZnO:H_O.

Para proseguir con el cambio en la conductividad eléctrica a tipo- p en el ZnO, se han empleado otros dopantes del grupo V. Curiosamente, varios grupos de investigación han informado recientemente de conductividad de tipo- p en ZnO con dopantes tales como fósforo (P),¹¹⁸ arsénico (As),¹¹⁹⁻¹²⁰ y antimonio (Sb)¹²¹. Los reportes de Balakrishnan *et. al*^{142-45, 111} han dado hincapié al dopaje simultáneo de dos átomos aceptores (arsénico y nitrógeno) y un átomo donador (de aluminio) en ZnO para la obtención de la conductividad tipo- p .

Sin embargo, al tener la sustitución aniónica de $As^{3-} \rightarrow O^{2-}$ (radio iónico: As^{3-} (2.22 Å), y O^{2-} (1.38 Å)), no conlleva a la obtención de la conductividad eléctrica tipo- p en el material,¹²² por dos razones: (i) a pesar que arsénico tiene 5 electrones de valencia y oxígeno 6 electrones de valencia sería fácil generar hueco, a nivel experimental cuando arsénico está en sitio de oxígeno presenta una alta energía de ionización como impureza aceptora, lo que hace casi imposible la obtención del cambio de conductividad³⁴ y (ii) para la obtención de la conductividad tipo- p , este tipo de impurezas del grupo V (P, As, y Sb) deben tener una baja solubilidad en sustitución de O en el material de ZnO, pero no la poseen.¹²³

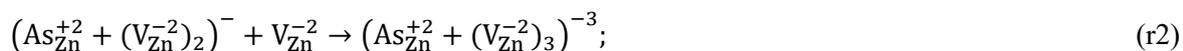
Recientemente, Limpijumnong *et. al*¹²⁴ propone un mecanismo de cambio en la conductividad eléctrica de ZnO, basado en los complejos $As_{Zn}-2V_{Zn}$ ver relación 1 (r1).



Donde As ocupa un sitio de Zn (As_{Zn}) debido a que arsénico un semimetal¹²⁵ (puede tener estados de valencia positivo y negativo), inducido por dos vacancias de Zn (V_{Zn}), Limpijumnong

et. al¹²⁴ teóricamente obtuvo una baja energía de formación e ionización, de similar forma experimentalmente Shen et. al¹²⁶ observaron la formación de V_{Zn} y As_{Zn} en el cambio de conductividad en sus muestras, por métodos de XRD, y espectroscopia fotoelectrónica emitidos por rayos X (por sus siglas en inglés, *X-ray photoelectron spectroscopy* (XPS)), principalmente en el aumento en las condiciones de temperatura alcanzaron el cambio en la conductividad. Otros trabajos mencionan que Al_{Zn} , mejora la calidad cristalina de las películas, debido a su misión como donador de electrones.¹²⁷⁻¹²⁸

Sin embargo, en todas nuestras muestras no observamos *rastros de cambio en la conductividad eléctrica a tipo-p* de acuerdo a r1 y esto es debido a que Limpijumnong et. al¹²⁴ en sus modelos teóricos solo proponen un sistema sin carencia o exceso de electrones, es decir, el material de ZnO puro. En cambio, nosotros presentamos *a priori* al semiconductor tipo-n (un electrón extra en sistema de ZnO), más nitrógeno (3.70% mol), y aluminio (1.85% mol), reproduciendo a los trabajos experimentales de Balakrishnan et. al,^{42-45, 111} cabe señalar que no hay reportes teóricos del tridopaje de AlAsN en el material de ZnO. Por esta obvia razón, se aumentó la concentración de V_{Zn} , es decir, una tercer V_{Zn} , ver relación 2 (r2).



A partir de lo antes señalado, se analizó un total de seis muestras. Se analizará en detalle a muestra 1, y muestra 2, a pesar que en los dos casos se observa la creación de grupo N–H, muestra 1 representa a muestra de ZnO:H₀ (H se desplaza hacia un nitrógeno cercano), y muestra 2 representa a sistema ZnO:V₀+H_i, ver Fig. 1 y 2 (Anexo V).

En caso de muestra 1, Al presentó un incremento en su carga de 1.37 e (Tabla 19), las cargas de los átomos de Zn cercanos a Al aumentan en 0.02 e/átomo, y las cargas de los átomos de O cercanos a Al disminuyen 0.2 e/átomo, los átomos de O que forman enlace con Al, se acercaron a Al en ~0.18 Å en promedio (Tabla 4, y Fig. 1, ver Anexo V). La impureza de As presentó un incremento en su carga de 0.54 e (Tabla 19), las cargas de los átomos de Zn y O cercanos a As disminuyen en 0.02 y 0.11 e/átomo, respectivamente, los átomos de O que forman enlace con As, se acercaron a As en ~0.11 Å en promedio (Tabla 4, y Fig. 1, ver Anexo V). La impureza de N (1) presentó un incremento en su carga de 0.36 e (Tabla 19), las cargas de los átomos de Zn cercanos a Al no mostraron ningún cambio, mientras que las cargas de los átomos de O cercanos a Al aumentaron en 0.04 e/átomo, los átomos de Zn que forman enlace con N (1), se acercaron a N (1) en ~0.23 Å en promedio (Tabla 4, y Fig. 1, ver Anexo V). Y la impureza de N (2) presentó un incremento en su carga de 0.18 e (Tabla 19), las cargas

de los átomos de Zn cercanos a Al disminuyen en 0.02 e/átomo, y los átomos de O cercanos a Al aumentaron en 0.05 e/átomo, los átomos de Zn que forman enlace con N (2), se acercaron a N (2) en ~ 0.12 Å en promedio (Tabla 4, y Fig. 1, ver Anexo V).

La disposición inter-atómica para muestra 1, entre N–N, N–Al, N–As, Al–V_O, As–V_O y N–V_O, en el material de ZnO se muestran en Tabla 2 (ver, Anexo V). La distancia entre N–N fue de 5.52 Å, la distancia entre N–Al fue de 6.20 Å en promedio, la distancia entre N–As fue de 3.75 Å en promedio, la distancia entre Al–H_O fue de 5.25 Å, la distancia entre As–V_O fue de 1.69 Å, y la distancia entre N–V_O fue de 2.90 Å en promedio.

La distancia entre el grupo N (1)–H fue de ~ 1.022 Å, similar al de NH₃ experimentalmente su distancia es de: 1.012 Å.¹¹³⁻¹¹⁴ La distancia de enlace entre Al–O, en muestra 1, fue de 1.80 Å en promedio, similar a enlaces de Al–O, obtenidos en el Al₂O₃ experimentalmente por: Shamin *et. al*¹⁰⁶ reporta entre rangos de 1.76–1.98 Å. La distancia de enlace entre As–O, fue de 1.84 Å en promedio, experimentalmente en el compuesto trióxido arsénico (As₂O₃) se ha observado una distancia de enlace entre As–O de 1.78 Å.¹²⁹ La distancia de enlace entre Zn–N, fue de 1.92 Å en promedio, similar a otros compuestos inorgánicos presentes en la naturaleza, con enlaces entre Zn–N de 1.846 Å⁹⁰ a 2.214 Å.⁹¹

Tabla 19: Diferencia en cargas atómicas entre el semiconductor tipo-*n* (q_0) y el semiconductor tipo-*p* (q_1).

Ion	q_0 (e)	q_1 (e)
H _i	-0.27	0.54
Al	0.84	2.20
As	0.74	1.28
N (1)	-0.84	-1.21
N (2)	-0.86	-0.68

Fuente: Freddy Marcillo R. (autor)

En caso de muestra 2, Al presentó un incremento en su carga de 1.35 e (Tabla 20), las cargas de los átomos de Zn cercanos a Al aumentan en 0.01 e/átomo, y las cargas de los átomos de O cercanos a Al disminuyen 0.16 e/átomo, los átomos de O que forman enlace con Al, se acercaron a Al en ~ 0.16 Å en promedio (Tabla 5, y Fig. 2, ver Anexo V). La impureza de As presentó un incremento en su carga de 0.88 e (Tabla 20), las cargas de los átomos de Zn cercanos a As aumentan en 0.05 e/átomo y los átomos de O cercanos a As disminuyen en 0.1 e/átomo, los átomos de O que forman enlace con As, se acercaron a As en ~ 0.28 Å en promedio (Tabla 5, y Fig. 2, ver Anexo V). La impureza de N (1) presentó un incremento en su carga de 0.01 e (Tabla 20), las cargas de los átomos de Zn cercanos a Al aumentaron su carga

en 0.01 e/átomo, y átomos de O cercanos a Al aumentaron en 0.02 e/átomo, los átomos de Zn que forman enlace con N (1), se acercaron a N (1) en ~ 0.05 Å en promedio (Tabla 5, y Fig. 2, ver Anexo V). Y la impureza de N (2) decreció su carga de 0.06 e (Tabla 20), las cargas de los átomos de Zn cercanos a Al disminuyen en 0.02 e/átomo, y los átomos de O cercanos a Al aumentaron en 0.02 e/átomo, los átomos de Zn que forman enlace con N (2), se acercaron a N (2) en ~ 0.10 Å en promedio (Tabla 5, y Fig. 2, ver Anexo V).

La disposición inter-atómica para muestra 2, entre N–N, N–Al, N–As, Al–V_O, As–V_O y N–V_O, en el material de ZnO se muestran en Tabla 3 (ver, Anexo V). La distancia entre N–N fue de 3.25 Å, la distancia entre N–Al fue de 9.57 Å en promedio, la distancia entre N–As fue de 3.66 Å en promedio, la distancia entre Al–V_O fue de 6.80 Å, la distancia entre As–V_O fue de 1.72 Å, y la distancia entre N–V_O de 3.33 Å en promedio. La distancia entre el grupo N (2)–H fue de ~ 1.021 Å, similar al de NH₃ experimentalmente su distancia es de: 1.012 Å.¹¹³⁻¹¹⁴ La distancia de enlace entre Al–O, en muestra 1, fue de 1.81 Å en promedio, similar a enlaces de Al–O, obtenidos en el Al₂O₃ experimentalmente por: Shamin *et. al*¹⁰⁶ reporta entre rangos de 1.76–1.98 Å. La distancia de enlace entre As–O, fue de 1.84 Å en promedio, experimentalmente en el compuesto As₂O₃ se ha observado una distancia de enlace entre As–O de 1.82 Å.¹²⁹ La distancia de enlace entre Zn–N, fue de 1.95 Å en promedio, similar a otros compuestos químico con enlaces entre Zn–N de 1.846 Å⁹⁰ a 2.214 Å.⁹¹

Tabla 20: Diferencia en cargas atómicas entre el semiconductor tipo-*n* (q_0) y el semiconductor tipo-*p* (q_1).

Ion	q_0 (e)	q_1 (e)
H _i	0.66	0.51
Al	0.85	2.20
As	0.38	1.26
N (1)	-0.84	-0.85
N (2)	-1.17	-1.10

Fuente: Freddy Marcillo R. (autor)

En el análisis de DOS de muestras 1 y 4 (Figs. 31 y 33), muestra en detalle la contribución de los estados que contribuyen a la conductividad tipo-*p* encontrándose en la parte superior de la región VB, en espín beta. La contribución en la conductividad tipo-*p* se forma mediante la mezcla de N específicamente en los estados 2s y 2p AOs (Figs. 32c, y 34c), y As en sus estados 4s, 4p, y 3d AOs (Figs. 32b y 34b), junto con los estados de Zn 4p, Zn 3d, Zn 4s, y O 2p AOs para muestra 1 y 4 (Fig. 26 y 27), de similar forma aluminio solo está presente en la parte baja de VB (Figs. 32a y 34a).

Para todas las muestras se aprecia un estrechamiento de E_G . El valor de la anchura de E_G calculada fue de 1.54 eV para muestra 1 y 1.80 eV para muestra 4, es decir, se reduce 0.7 eV y 0.61 eV, con respecto al material tipo- n . En los reportes de tridopaje de Balakrishnan *et. al*^{42-45, 111} no mencionan estrechamiento de E_G , ni tampoco en el dopaje simple de arsénico en ZnO, pero si hay registros a nivel teórico¹³⁰ y experimental¹³¹⁻¹³² donde han observado la reducción de E_G únicamente con la presencia de V_{Zn} . Sin embargo, es predecible el cambio de la E_G debido a la presencia de tres tipos de impurezas, es decir, de Al, As, y N, y la inducción de defectos intrínsecos ($3V_{Zn}$ y V_O). Los demás valores de E_G en las demás muestras se detallan en Tabla 1 (ver, Anexo V).

Otra propiedad importante fue el incremento del magnetismo en las muestras. En caso de muestra 1, el valor de m fue de $5.20 \mu_B$, considerándose un incremento por parte de los átomos de Zn en $0.54 \mu_B$ y los átomos de O en $0.28 \mu_B$, no obstante, la contribución de átomo de H decreció en $0.10 \mu_B$. La contribución N fue de $0.81 \mu_B$, mientras que en átomo de Al contribuye en $-0.01 \mu_B$, y As contribuye en $0.21 \mu_B$. En caso de muestra 2, el valor de m fue de $5.20 \mu_B$, considerándose un incremento por parte de los átomos de Zn en $0.66 \mu_B$ y los átomos de O en $0.35 \mu_B$, no obstante, la contribución de átomo de H aumento en $0.01 \mu_B$. La contribución N fue de $0.67 \mu_B$, mientras que en átomo de Al contribuye en $-0.01 \mu_B$, y As contribuye en $0.20 \mu_B$. El aumento en el magnetismo, se lo obtiene a partir del semiconductor tipo- n .

Los valores de p_0 , estuvieron comprendidos en los rangos de 10^{20} – 10^{22} hueco/cm³, en las investigaciones de tridopaje de Balakrishnan *et. al*^{42-45, 111} reportan valores de 10^{20} hueco/cm³, similar a nuestros resultados. Los rangos de 10^{21} – 10^{22} hueco/cm³ puede darse en la naturaleza en condiciones experimentales específicas (depende de la técnica o método, por ejemplo, variación de temperatura o presión). Los demás valores de p_0 en las demás muestras se detallan en Tabla 1 (ver, Anexo V). Cabe señalar que únicamente hay cinco reportes,^{42-45, 111} por lo que aún falta realizar más investigaciones, en torno a las concentraciones de hueco en tridopaje.

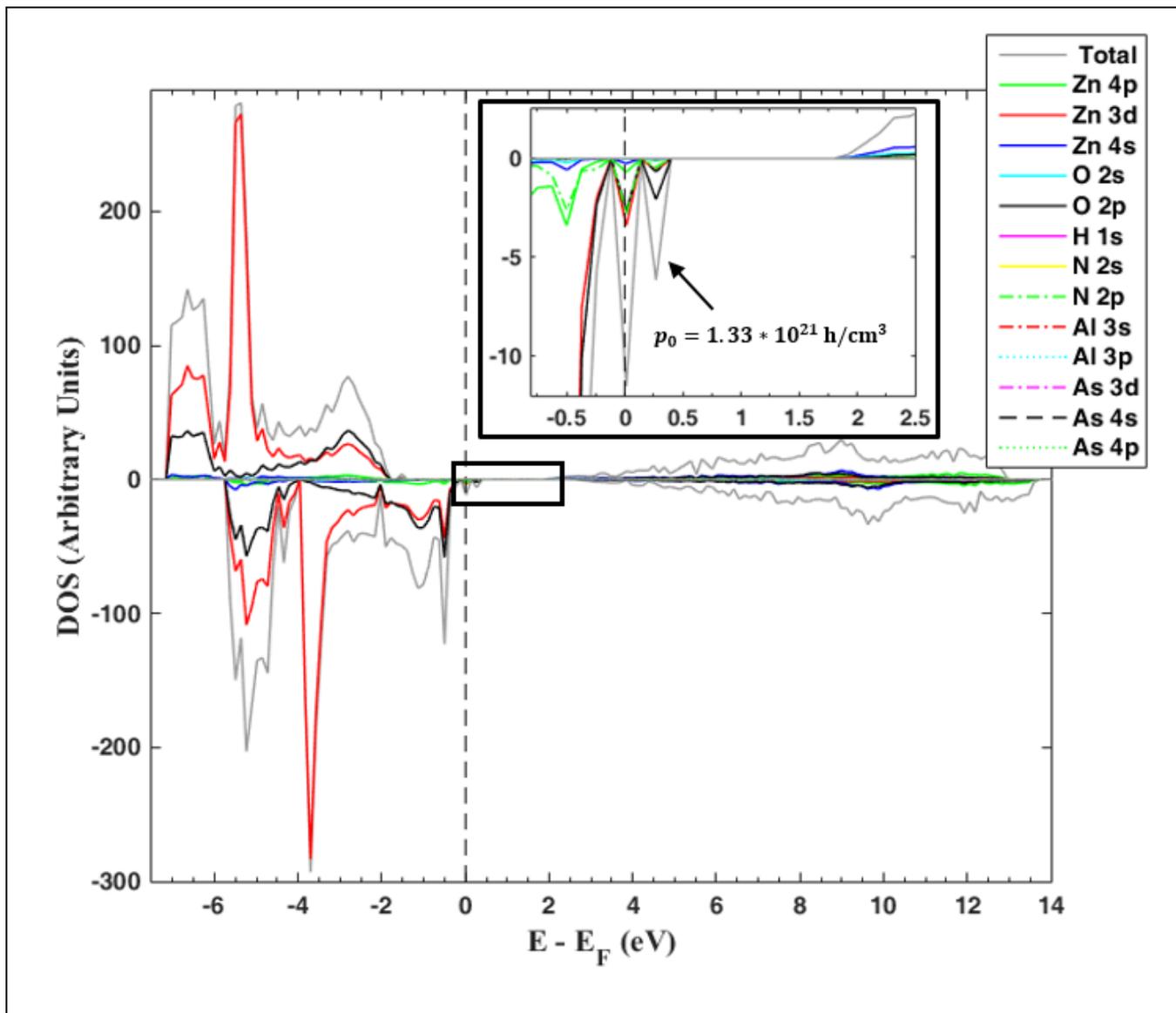


Figura 31. DOS total y parcial para el ZnO con deficiencia de O, un hidrógeno, dos nitrógenos un aluminio, y un arsénico. Se observa un nivel desocupado (zoom en la imagen insertada). La línea vertical indica el nivel de Fermi (E_F)

Fuente: Freddy Marcillo R. (autor)

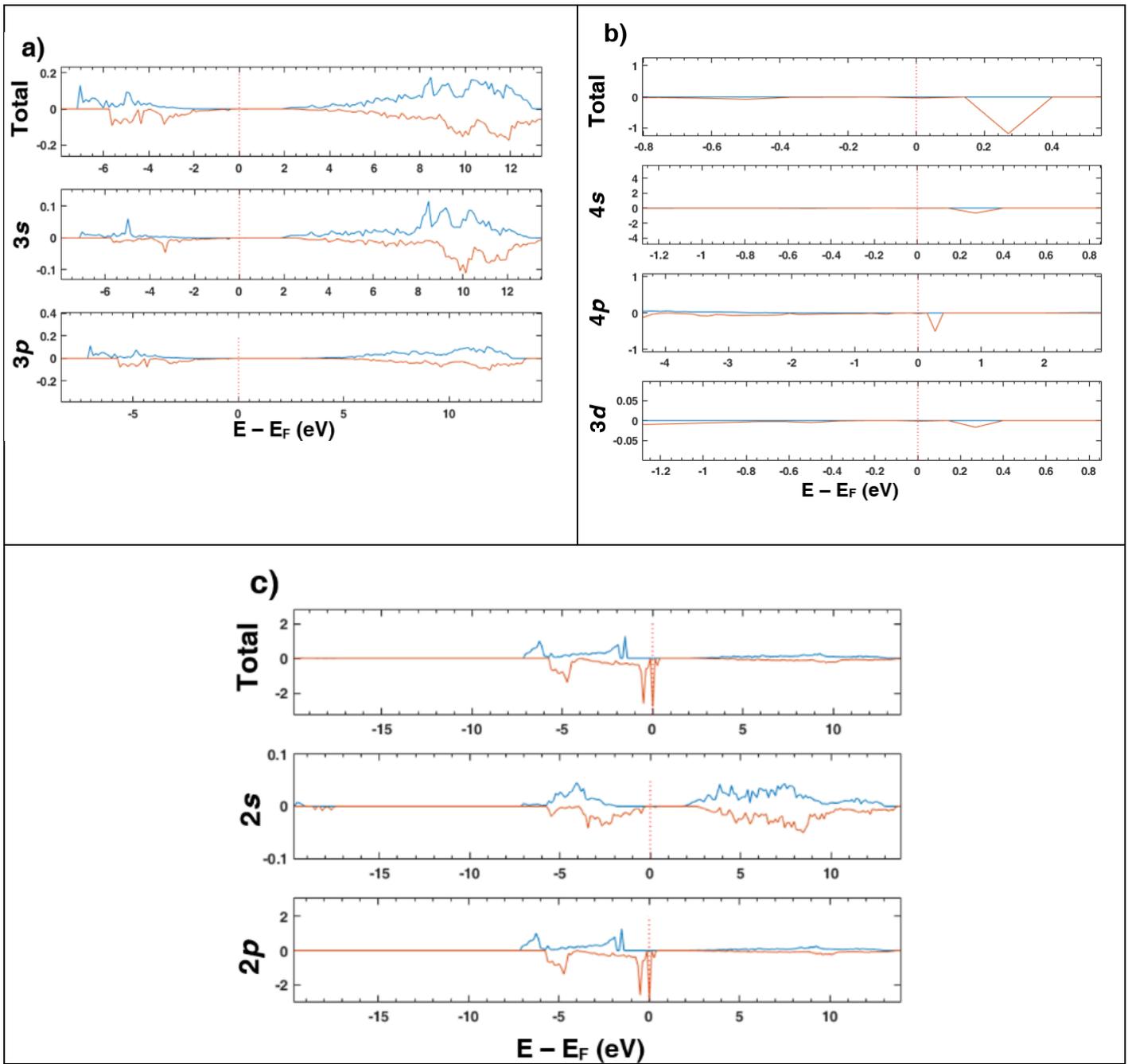


Figura 32. a) DOS parcial para átomo de Al, b) DOS parcial para átomo de As, y c) DOS parcial para átomos de N, para muestra 1. La línea vertical indica el nivel de Fermi (E_F).
Fuente: Freddy Marcillo R. (autor)

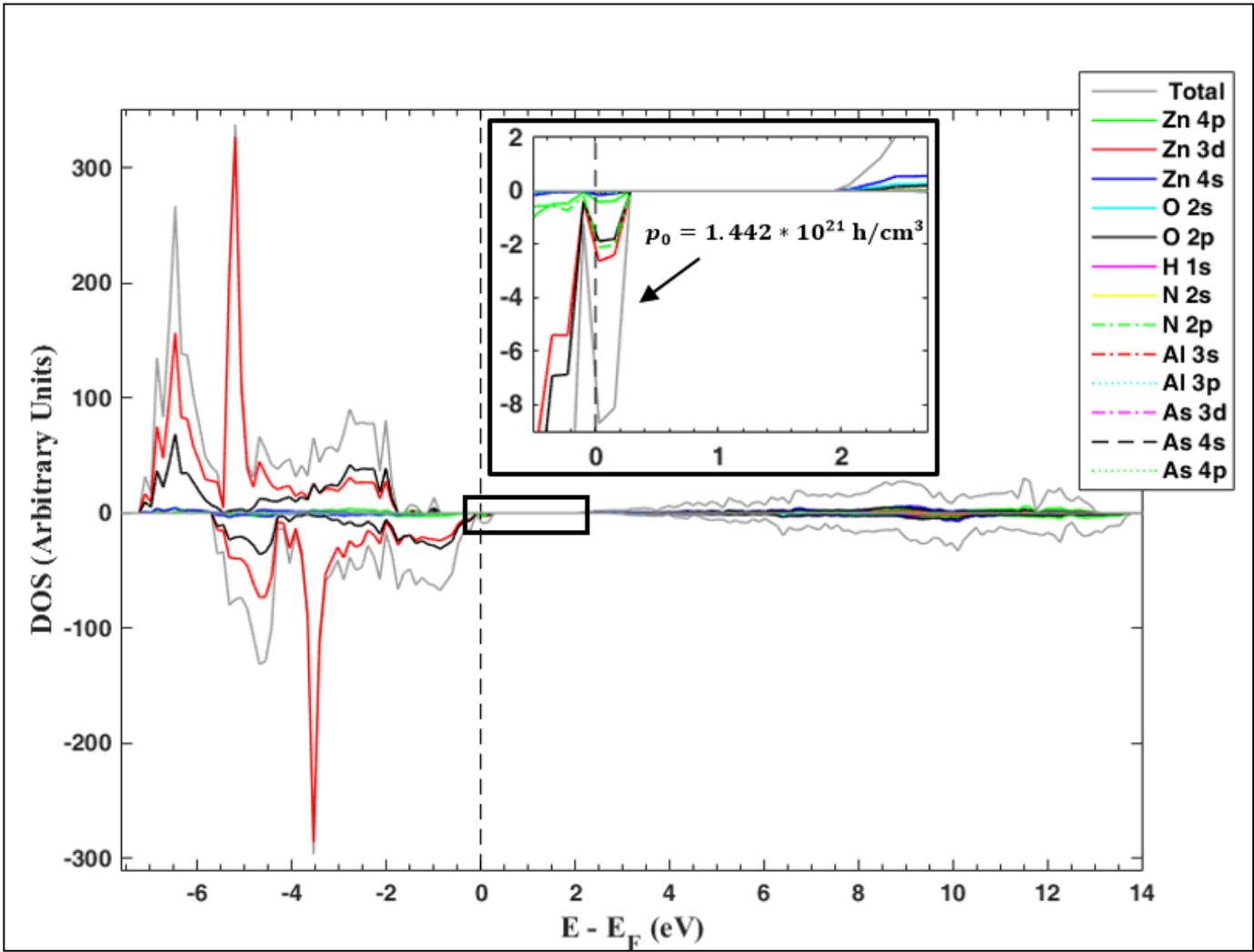


Figura 33. DOS total y parcial para el ZnO con deficiencia de O, un hidrógeno, dos nitrógenos un aluminio, y un arsénico. Se observa un nivel desocupado (zoom en la imagen insertada. La línea vertical indica el nivel de Fermi (E_F))

Fuente: Freddy Marcillo R. (autor)

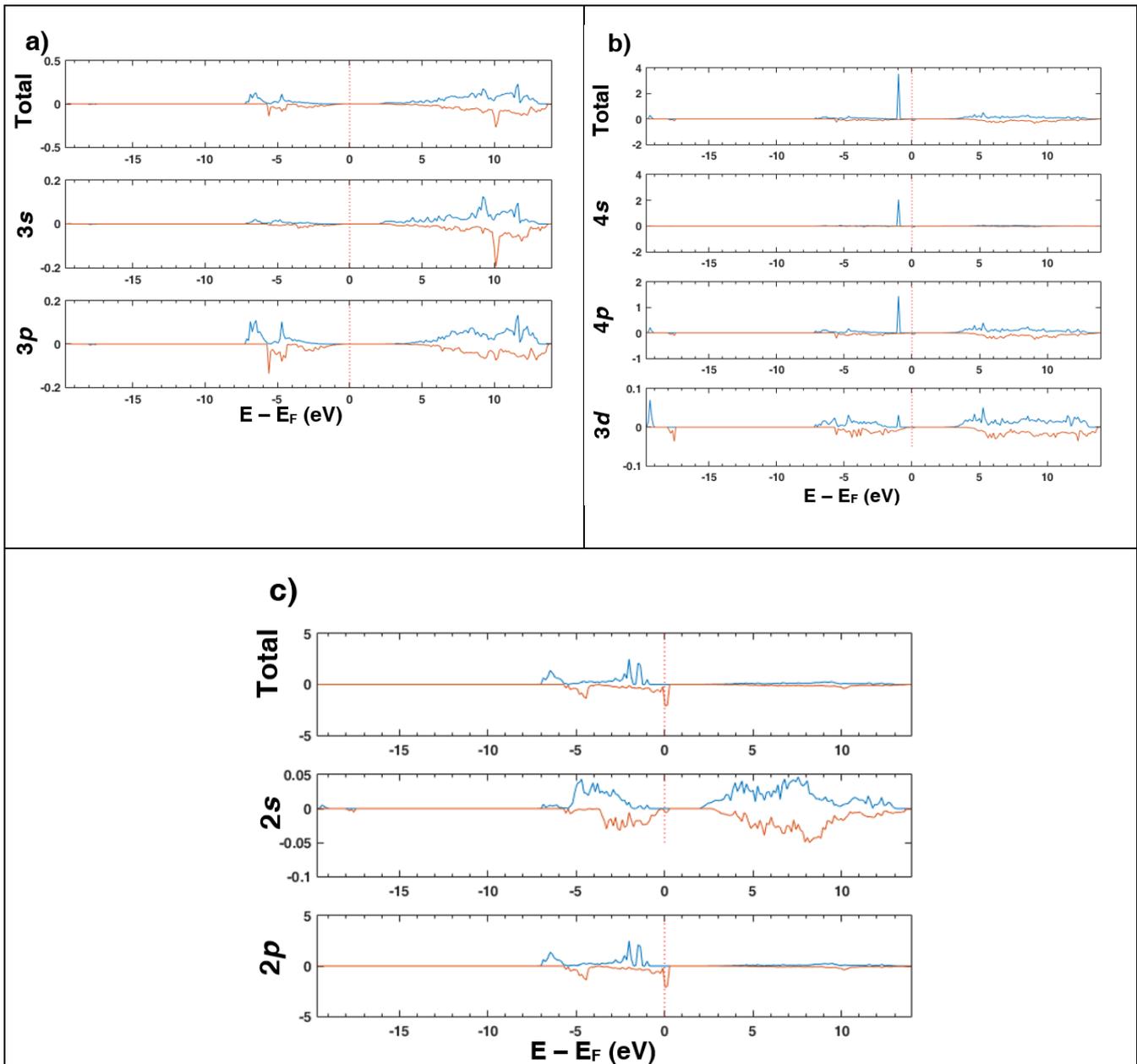


Figura 34. a) DOS parcial para átomo de Al, b) DOS parcial para átomo de As, y c) DOS parcial para átomos de N, para muestra 4. La línea vertical indica el nivel de Fermi (E_F).

Fuente: Freddy Marcillo R. (autor)

4.2.6. Tridopaje de AlN en la configuración de $ZnO:H_O+Zn_i$.

Se analizó un total de tres muestras. La muestra 1 (1.85% mol de Al, 1.85% mol de As, y 3.70% mol de As) es la configuración energéticamente más favorable, de acuerdo a ΔE (Tabla 1, ver Anexo VI). La figura esquemática de desplazamientos atómicos se denota en Fig. 1 (ver, Anexo VI).

En caso de muestra 1, Al presentó un incremento en su carga de 1.36 e (Tabla 21), las cargas de los átomos de Zn y O cercanos a Al disminuyen en 0.01 y 0.32 e/átomo,

respectivamente. Los átomos de O que forman enlace con Al, se acercaron a Al en ~ 0.15 Å en promedio (Tabla 3, y Fig. 1, ver Anexo VI). La impureza de As presentó un incremento en su carga de 0.55 e (Tabla 21), las cargas de los átomos de Zn no presentaron cambio alguno, mientras que los átomos de O cercanos a As disminuyen en 0.06 e/átomo. Los átomos de O que forman enlace con As, se acercaron en ~ 0.11 Å en promedio (Tabla 3, y Fig. 1, ver Anexo VI).

La impureza de N (1) presentó un incremento en su carga de 0.18 e (Tabla 21), las cargas de los átomos de Zn cercanos a Al disminuyeron en 0.03 e/átomo, mientras que las cargas de los átomos de O cercanos a Al aumentaron en 0.01 e/átomo, los átomos de Zn que forman enlace con N (1), se alejaron de N (1) en ~ 0.22 Å en promedio (Tabla 3, y Fig. 1, ver Anexo VI). Y la impureza de N (2) presentó una disminución en su carga de 0.16 e (Tabla 21), las cargas de los átomos de Zn y O cercanos a Al disminuyen en 0.01, y 0.07 e/átomo. Los átomos de Zn que forman enlace con N (2), se acercaron a N (2) en ~ 0.09 Å en promedio (Tabla 3, y Fig. 1, ver Anexo VI).

La disposición inter-atómica para muestra 1, entre N–N, N–Al, N–As, Al–V_O, As–V_O y N–V_O, en el material de ZnO se muestran en Tabla 3 (ver, Anexo VI). La distancia entre N–N fue de 4.91 Å, la distancia entre N–Al fue de 9.06 Å en promedio, la distancia entre N–As fue de 3.46 Å en promedio, la distancia entre Al–V_O fue de 8.03 Å, la distancia entre As–V_O fue de 2.02 Å, y la distancia entre N–V_O de 2.74 Å en promedio. La distancia de enlace entre Al–O, en muestra 1, fue de 1.81 Å en promedio, similar a enlaces de Al–O, obtenidos en el Al₂O₃ experimentalmente por: Shamin *et. al*¹⁰⁶ reporta entre rangos de 1.76–1.98 Å. La distancia de enlace entre As–O, fue de 1.84 Å en promedio, experimentalmente en el compuesto As₂O₃ se ha observado una distancia de enlace entre As–O de 1.82 Å.¹²⁹ La distancia de enlace entre Zn–N, fue de 2.27 Å en promedio, similar a las distancias obtenidas experimentalmente de Zn–N de 1.846 Å⁹⁰ a 2.214 Å.⁹¹

Tabla 21: Diferencia en cargas atómicas entre el semiconductor tipo-*n* (q_0) y el semiconductor tipo-*p* (q_1).

Ion	q_0 (e)	q_1 (e)
H _i	-0.27	0.44
Zn _i	0.72	0.73
Al	0.84	2.20
As	0.75	1.30
N (1)	-0.84	-1.02
N (2)	-0.84	-0.68

Fuente: Freddy Marcillo R. (autor)

En el análisis de DOS de muestras 1 (Fig. 35), muestra en detalle la contribución de los estados que contribuyen a la conductividad tipo-*p* encontrándose en la parte superior de VB. La contribución en la conductividad tipo-*p* se forma mediante la mezcla de N en los estados 2s y 2*p* AOs (Fig. 36c), y As en sus estados 4s, 4*p*, y 3*d* AOs (Fig. 36b), junto con los estados de Zn 4*p*, Zn 3*d*, Zn 4s, y O 2*p* AOs, la contribución de 3s Al y 3*p* Al solamente se localizan por debajo de VB (Fig. 36a). Para todas las muestras se aprecia un estrechamiento de E_G . El valor de la anchura de E_G calculada fue de 1.66 eV para muestra 1, es decir, se reduce 0.58 eV con respecto al material tipo-*n*.

Otra propiedad importante fue el incremento del magnetismo en las muestras. En caso de muestra 1, el valor de m fue de $5.20 \mu_B$, considerándose un incremento por parte de los átomos de Zn en $0.46 \mu_B$ y los átomos de O en $0.31 \mu_B$, no obstante, la contribución de átomo de H decreció en $0.07 \mu_B$. La contribución N fue de $0.86 \mu_B$, mientras que en átomo de Al contribuye en $-0.01 \mu_B$, y As contribuye en $0.19 \mu_B$. El incremento del magnetismo esta dado con respecto al material semiconductor tipo-*n*. Los demás valores de m de las demás muestras se detallan en Tabla 1 (ver, Anexo VI), con respecto a la variación de energía.

Los valores de p_0 , estuvieron comprendidos en los rangos de 10^{20} – 10^{21} hueco/cm³, similares a las investigaciones de tridopaje de Balakrishnan *et. al*^{42-45, 111} reportan valores de 10^{20} hueco/cm³, similar a nuestros resultados. Los demás valores de p_0 en las demás muestras se detallan en Tabla 1 (ver, Anexo VI).

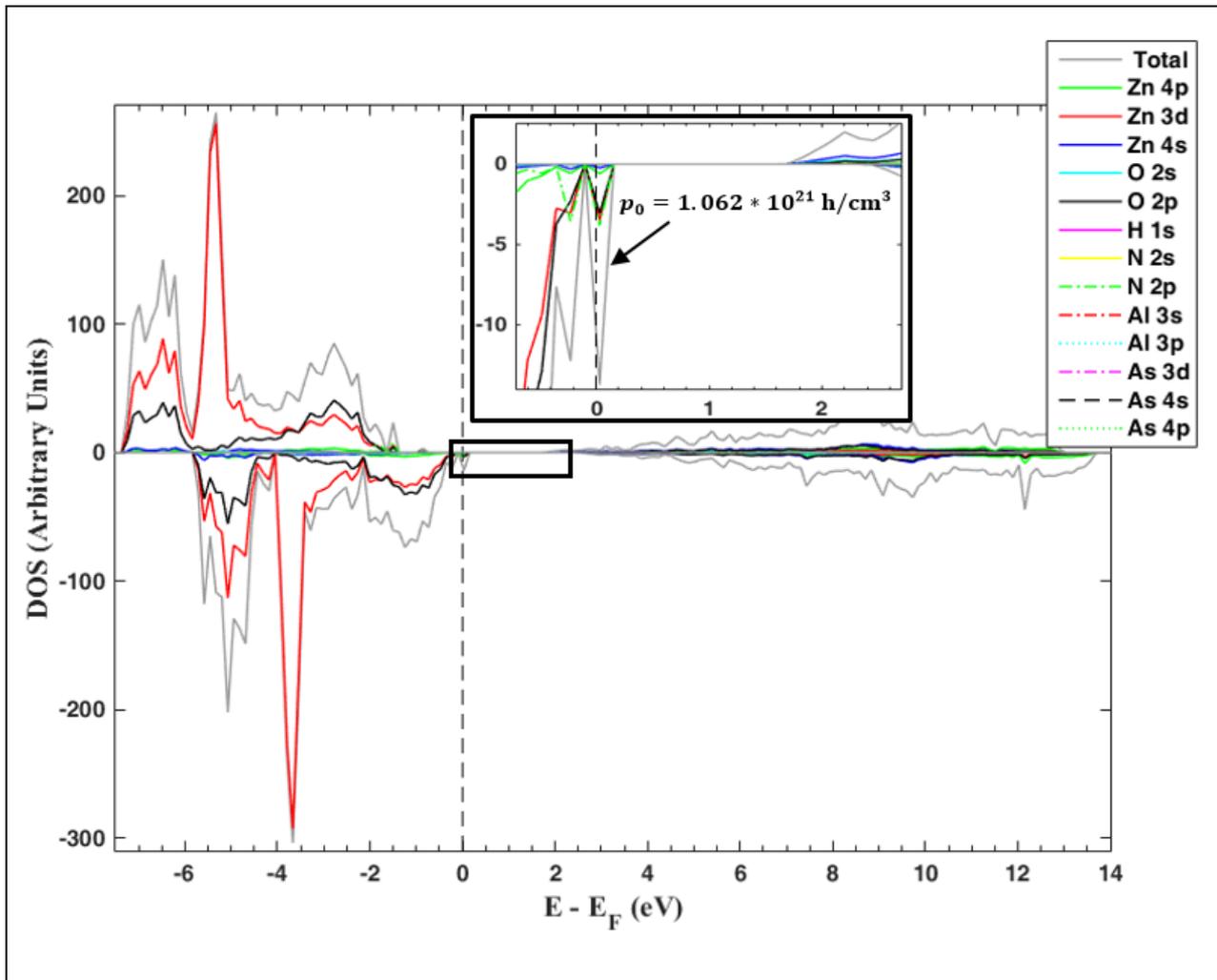


Figura 35. DOS total y parcial para el ZnO con deficiencia de O, un hidrógeno, dos nitrógenos un aluminio, y un arsénico. Se observa un nivel desocupado (zoom en la imagen insertada. La línea vertical indica el nivel de Fermi (E_F))

Fuente: Freddy Marcillo R. (autor)

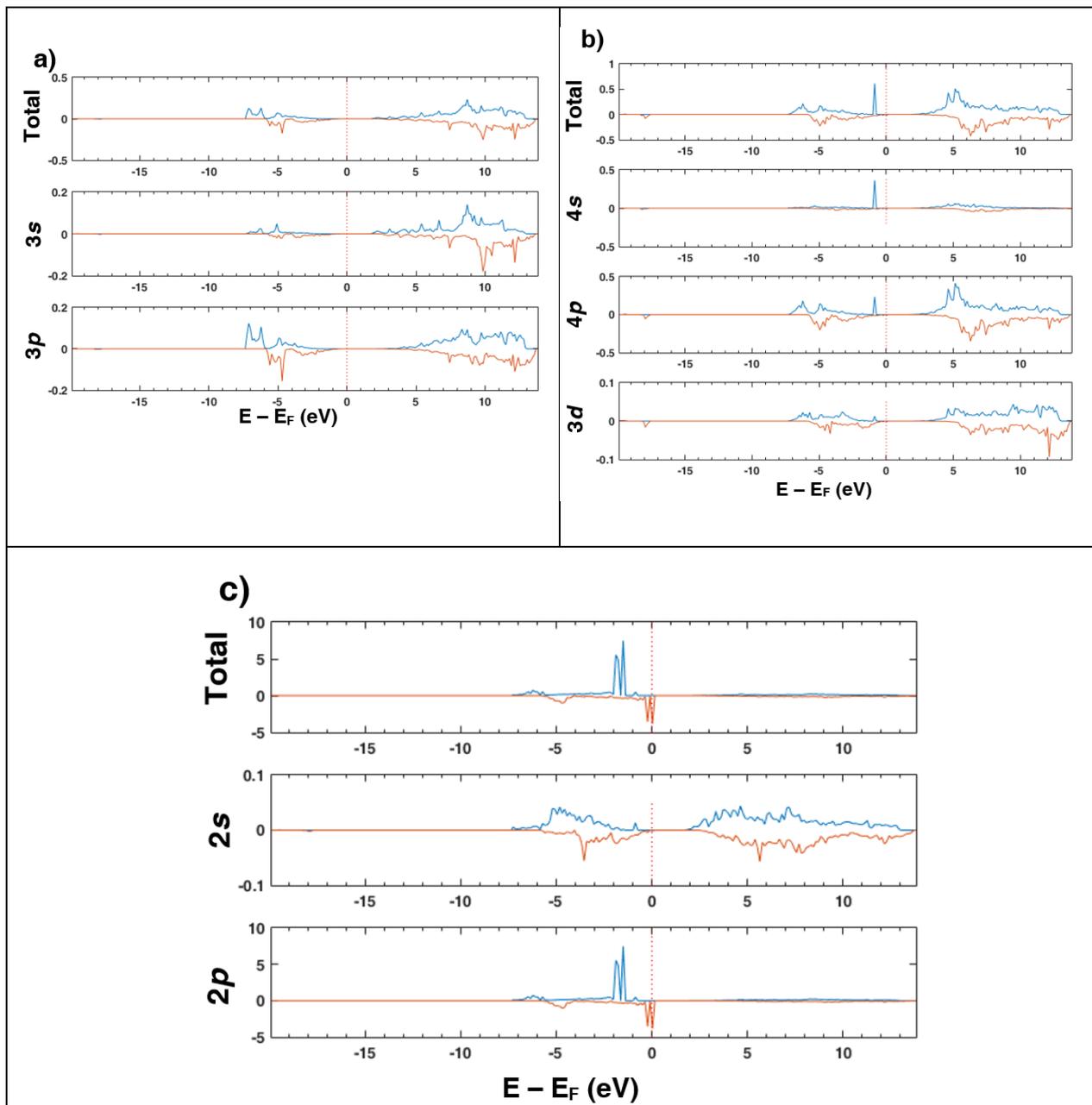


Figura 36. a) DOS parcial para átomo de Al, b) DOS parcial para átomo de As, y c) DOS parcial para átomos de N, para muestra 1. La línea vertical indica el nivel de Fermi (E_F).

Fuente: Freddy Marcillo R. (autor)

CONCLUSIONES

En la presente investigación científica, se estudió el origen de la conductividad eléctrica tipo-*n* del material de ZnO y el cambio de su conductividad a tipo-*p*, con la ayuda del nivel de teoría DFT+*U*. Por lo tanto, se puede concluir en lo siguiente:

1. *La vacancia de oxígeno en el material de ZnO:* La deficiencia de oxígeno (1.85% mol) en el material de ZnO, permitió la creación de un centro F, es decir, que los dos electrones del ion de oxígeno, permanecieron atrapados en el área donde se retiró el ion, respaldado con el análisis ELF y variación en las cargas Bader, implica que los dos electrones realmente si se localizan dentro de la región de la V_O , provocando el solapamiento entre estos dos electrones atrapados y los electrones de la capa externa de los átomos de Zn, sumándose a eso, el espacio vacío cuando se retira al ion de O, conduciendo así a los movimientos hacia dentro de la V_O , por parte de átomos de Zn. La creación de V_O genera un momento magnético dentro de la estructura, cuyo valor es de aproximadamente $\sim 2.94 \mu_B$. Se ha observado que los átomos situados cerca de la vacancia contribuyen al momento magnético, que es como resultado de un carácter local. Las contribuciones parciales de los estados de O $2p$ son iguales a $4.2 \mu_B$ mientras que los estados $3d$ de los átomos de Zn más cercanos contribuyen $-1.26 \mu_B$ hacia el momento magnético del material. El valor de E_G en el material de ZnO: V_O fue de 2.28 eV, menor al material puro (3.1 eV).
2. *El rol de hidrogeno en el material de ZnO: V_O :* Fueron considerados únicamente dos sitios de H en el material de ZnO, debido a ΔE la con respecto a la mejor muestra energéticamente: (i) Hidrogeno en sitio de ion de O retirado del material (sustitución), designado como muestra 1 (véase, sección 4.1.2). y (ii) Un grupo O–H cercano a V_O , designado como muestra 2 (véase, sección 4.1.2). La presencia de H en el material, no genera una gran distorsión en la geometría del material, debido a que es un protón. En caso de la muestra 1, presentó un incremento en el magnetismo $\sim 3.47 \mu_B$, el átomo de H contribuyo con $0.18 \mu_B$, y el valor de E_G fue de 2.24 eV, mientras que en la muestra 2, el magnetismo fue de $\sim 3.45 \mu_B$, el átomo de H contribuyo únicamente con $0.08 \mu_B$, el valor de E_G fue de 2.41 eV. Las concentraciones de electrones para ambas muestras fueron en el rango de $10^{20} \text{ e/cm}^{-3}$, similares a valores experimentales disponibles.
3. *El efecto de zinc intersticial sobres muestras 1 y 2:* Diversas posiciones de zinc intersticiales fueron analizadas en las muestras 1 y 2, de acuerdo a la propuesta de un trabajo teórico de Oba *et al.*⁷⁴. El átomo de zinc intersticial ubicado en posición

tetrahedral (Zn_i^T) cercanos a los defectos intrínsecos, fue considerado en el trabajo, tomando en cuenta la ΔE . Zn_i^T casi regresa a su posición inicial, los desplazamientos fueron de 0.09, 0.06, y 0.04 Å, para eje x,y,z, respectivamente, en referencia con su posición original (Tabla 9). Debido a que no hay aumento o carencia de electrones no conlleva a cambios en el magnetismo, por lo tanto, fue similar a muestra 1 (sección 4.1.2). Sin embargo, se aprecia un aumento significativo en la concentración de electrones, de 0.007 e/supercelda, con respecto a muestra 1 (sección 4.1.2), que en unidades de e/cm^{-3} se observa un aumento de $0.53 e/cm^{-3}$ (Tabla 11). El electrón extra en sistema de ZnO, hace responsable a hidrogeno como el causante en la conductividad eléctrica tipo-n.

4. *Propiedades en monodopaje de N sobre las muestras de ZnO:V_O+H_i y ZnO:H_O:* Los desplazamientos fueron gobernados por dos tendencias: (i) la fuerza de atracción de Coulomb, la cual describe el acercamiento de los iones de Zn hacia N, debido al incremento en la carga de átomos de N, con respecto al semiconductor tipo-n y (ii) el desorden de desplazamientos debido a la concentración alta de N en las muestras. En caso de la muestra 1 (referido a la muestra 1, de sección 4.2.1), se observó un valor de $E_G \sim 1.07$ eV, el magnetismo inducido por los átomos de N fueron de $0.46 \mu_B$ (principalmente de sus estados $2p$ de N) con un magnetismo total de $4.07 \mu_B$, con una concentración de N $\sim 5.56\%$ mol de N. Y la muestra 5 (referido a la muestra 5, de sección 4.2.1), presentó un valor de $E_G \sim 0.92$ eV, el magnetismo inducido por los átomos de N fueron de $0.98 \mu_B$, con un magnetismo total de $4.90 \mu_B$, con una concentración de N $\sim 7.41\%$ mol de N. Los valores de la concentración de huecos estuvieron en los rangos de 10^{20} – 10^{21} h/cm⁻³, similares a valores experimentales disponibles.
5. *Propiedades en monodopaje de N sobre las muestras ZnO:H_O+Zn_i:* Igual tendencia presentaron las muestras, que en conclusión 4. En caso de la muestra 1 (referido a la muestra 1, de sección 4.2.2), presentó un valor de $E_G \sim 1.67$ eV, el magnetismo inducido por los átomos de N fueron de $0.56 \mu_B$, con un magnetismo total de $4.43 \mu_B$, con una concentración de N $\sim 5.56\%$ mol de N. Los valores de la concentración de huecos estuvieron en los rangos de 10^{20} – 10^{21} h/cm⁻³, similares a valores experimentales disponibles.
6. *Propiedades en codopaje de AlN sobre las muestras de ZnO:V_O+H_i y ZnO:H_O:* Los desplazamientos atómicos en el proceso de codopaje estuvieron dados por dos tendencias: (i) la fuerza de atracción de Coulomb, la cual describe el acercamiento de

los iones de O hacia Al y el acercamiento de los iones de Zn hacia N, debido al incremento en la carga de electrones de átomo de Al y átomos de N con respecto al semiconductor tipo-*n*, y (ii) el orden brusco en los desplazamientos debido a la concentración alta de N, más átomo de Al. En caso de muestra 1 (referido a la muestra 1, de sección 4.2.3), presentó un valor de $E_G \sim 1.42$ eV, el magnetismo inducido por los átomos de N y átomo de Al fueron de 0.76 y $-0.01 \mu_B$ (principalmente en los estados $2p$ de N, y $3p$ de Al) con un magnetismo total de $4.39 \mu_B$, con una concentración de Al y N ~ 1.85 y 7.41 % mol, respectivamente. En caso de muestra 5 (referido a la muestra 5, de sección 4.2.3), se observó un valor de $E_G \sim 1.28$ eV, el magnetismo inducido por los átomos de N y átomo de Al fueron de 0.66 y $-0.01 \mu_B$, con un magnetismo total de $3.8 \mu_B$, con una concentración de Al y N ~ 1.85 y 9.26 % mol, respectivamente. Los valores de la concentración de huecos calculados, fueron en los rangos entre 10^{20} – 10^{21} h/cm³, similares a valores experimentales disponibles, en proceso de codopaje con los dos elementos químicos.

7. *Propiedades en codopaje de AlN sobre las muestras de ZnO:H_O+Zn_i*: De similar forma, los desplazamientos atómicos tuvieron las mismas dos tendencia de conclusión 6. En caso de muestra 1 (referido a la muestra 1, de sección 4.2.4), se observó un valor de $E_G \sim 1.43$ eV, el magnetismo inducido por los átomos de N y átomo de Al fueron de 0.79 y $-0.01 \mu_B$, con un magnetismo total de $4.39 \mu_B$, con una concentración de Al y N ~ 1.85 y 7.41 % mol, respectivamente. En caso de muestra 4 (referido a la muestra 4, de sección 4.2.4), se observó un valor de $E_G \sim 1.16$ eV, el magnetismo inducido por los átomos de N y átomo de Al fueron de 1.25 y $-0.01 \mu_B$, con un magnetismo total de $5.21 \mu_B$, con una concentración de Al y N ~ 1.85 y 9.26 % mol, respectivamente. Los valores de la concentración de huecos calculados, fueron en los rangos entre 10^{20} – 10^{21} h/cm³, similares a valores experimentales disponibles.
8. *Propiedades en tridopaje de AlAsN sobre las muestras de ZnO:V_O+H_i y ZnO:H_O*: Los desplazamientos en el proceso de tridopaje fueron gobernados por dos tendencias: (i) la fuerza de atracción de Coulomb, la cual describe el acercamiento de los iones de O hacia Al, el acercamiento de los iones de O hacia As y el acercamiento de los iones de Zn hacia N, debido al incremento en la carga de electrones de átomo de Al, As y átomos de N con respecto al semiconductor tipo-*n*, y (ii) el desorden de desplazamientos debido a la concentración alta de N, más átomo de Al y As. En caso de muestra 1 (referido a la muestra 1, de sección 4.2.5), se observó un valor de $E_G \sim 1.54$ eV, el magnetismo inducido por los átomos de N, átomo de Al, y As fueron de 0.81 , -0.01 y $0.21 \mu_B$ (principalmente la contrubición de magnetismo en los estados $2p$ de N, $3p$ de

Al, y 3d de As) con un magnetismo total de $5.20 \mu_B$, en caso de muestra 2 (referido a la muestra 2, de sección 4.2.5), se observó un valor de $E_G \sim 1.80$ eV, el magnetismo inducido por los átomos de N, átomo de Al, y As fueron de 0.67, -0.01 y $0.20 \mu_B$, con un magnetismo total de $5.33 \mu_B$, con una concentración de Al, As y N ~ 1.85 , 1.85 y 7.41% mol, respectivamente. Los valores de la concentración de huecos en nuestras muestras estuvieron comprendidos entre rangos de 10^{20} – 10^{22} h/cm³, similares a valores experimentales disponibles, en proceso de dopaje múltiple.

9. *Propiedades en tridopaje de AlAsN sobre las muestras de ZnO:H_O+Zn_i*: Los desplazamientos son parecidos en tendencias igual que en conclusión 8. En caso de muestra 1 (referido a la muestra 1, de sección 4.2.6), presentó un valor de $E_G \sim 1.66$ eV, el magnetismo inducido por los átomos de N, átomo de Al, y As fueron de 0.86, -0.01 y $0.19 \mu_B$, con un magnetismo total de $5.20 \mu_B$, con una concentración de Al, As y N ~ 1.85 , 1.85 y 7.41% mol, respectivamente. Los valores de la concentración de huecos en nuestras muestras estuvieron comprendidos entre rangos de 10^{20} – 10^{21} h/cm³, similares a los reportes experimentales disponibles.

1. Finalmente, debido al incremento en el magnetismo del material de conductividad tipo-*p* de ZnO, nosotros proponemos a los materiales de ZnO:H_O+N_O, ZnO:V_O+H_i+N_O, y ZnO:H_O+ Zn_i+N_O, como candidatos firmes en el grupo de semiconductores magnéticos diluidos (DMSs). Además, el interés de querer controlar no solo el magnetismo, sino la concentración de huecos en los materiales a través de procesos de dopaje múltiple, como codopaje y tridopaje, nos permite agrupar a los materiales ZnO:H_O+Al_{Zn}+N_O, ZnO:V_O+H_i+Al_{Zn}+N_O, ZnO:H_O+Zn_i+Al_{Zn}+N_O, ZnO:H_O+Al_{Zn}+As_{Zn}+N_O+(V_{Zn})₃, ZnO:V_O+H_i+Al_{Zn}+N_O+(V_{Zn})₃, ZnO:H_O+Zn_i+Al_{Zn}+N_O+(V_{Zn})₃, como aspirantes en el área de materiales para la espintrónica del grupo de los DMSs.

RECOMENDACIONES

Una vez finalizado el presente trabajo de investigación científica, y de acuerdo a los resultados obtenidos, se puede sugerir:

1. Para la realización del diseño y modelamiento de materiales óxidos con VASP, es necesario adquirir parámetros computacionales en el nivel de teoría DFT+ U adecuados para el material en estudio.
2. En caso de materiales óxidos con electrones tipo d , es necesario utilizar el término U referido a la aproximación DFT+ U , para la corrección al momento de describir los electrones tipo d , del elemento químico de Zn, y contar con una buena descripción de propiedades electrónicas del material.
3. *A priori*, un solo hidrógeno es el causante de la conductividad eléctrica tipo- n en el óxido de zinc. Sin embargo, a pesar de que hidrogeno, no puede ser detectado experimentalmente al ser un protón, se sugiere aumentar la concentración de hidrógenos en el material contenido con deficiencia de oxígeno, para poder analizar la concentración de electrones, si existe o existiera una mejora en la conductividad tipo- n del material.
4. Promover a la investigación experimental en el proceso de tridopaje (AlAsN) en el material de ZnO, debido a que únicamente hay cinco reportes publicados, para que el presente estudio pueda ser utilizado en la corroboración de resultados, como es el mejoramiento en el magnetismo y la concentración de huecos, en la conductividad eléctrica tipo- p de ZnO.
5. A las muestras más estables energéticamente tanto para los procesos de monodopaje de N, codopaje de AlN, y tridopaje de AlAsN, se sugiere realizar un estudio con funcionales híbridos, con la finalidad de: (i) analizar detalladamente la estructura de bandas de los materiales, y (ii) comparar los resultados obtenidos con reportes experimentales, y los obtenidos sin funcionales híbridos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

1. Stevenson, M., An optimist's tour of the future. Profile Books, Londres: 2011.
2. Moore, G. E., Progress in digital integrated electronics. *IEDM Tech. Digest* **1975**, 11.
3. Feynman, R. P., There's plenty of room at the bottom. *Engineering and science* **1960**, 23 (5), 22-36.
4. Ginley, D. S.; Bright, C., Transparent conducting oxides. *Mrs Bulletin* **2000**, 25 (08), 15-18.
5. Minaev, B.; Li, X.; Ning, Z.; Tian, H.; Ågren, H.; Ko, S., Organic light emitting diode-material, process and devices. *Seung Hwan Ko. INTECH open access publisher, Rijeka, Croatia* **2011**, 61-100.
6. Sze, S. M., *Semiconductor devices: physics and technology*. John Wiley & Sons: 2008.
7. Fierro, J. L. G., *Metal oxides: chemistry and applications*. CRC press: 2005.
8. Gunduz, O.; Erkan, E. M.; Daglilar, S.; Salman, S.; Agathopoulos, S.; Oktar, F. N., Composites of bovine hydroxyapatite (BHA) and ZnO. *Journal of Materials Science* **2008**, 43 (8), 2536-2540.
9. Jin, H.-B.; Oktar, F. N.; Dorozhkin, S.; Agathopoulos, S., Sintering behavior and properties of reinforced hydroxyapatite/TCP biphasic bioceramics with ZnO-whiskers. *Journal of Composite Materials* **2011**, 45 (13), 1435-1445.
10. Özyeğin, L. S.; Oktar, F. N.; Heybeli, N. In *Calcium Phosphate Accelerated Setting Time of o-Ethoxybenzoic Acide (EBA) Temporary Cement*, Key Eng. Mater., Trans Tech Publ: 2002; pp 349-352.
11. Wong, R. H.; Palamara, J. E.; Wilson, P. R.; Reynolds, E. C.; Burrow, M. F., Effect of CPP-ACP addition on physical properties of zinc oxide non-eugenol temporary cements. *dental materials* **2011**, 27 (4), 329-338.
12. Baier, J.; Naumburg, T.; Blumenstein, N.; Jeurgens, L.; Welzel, U.; Do, T.; Pleiss, J., Bio-inspired mineralization of zinc oxide in presence of ZnO-binding peptides. *Biointerface research in applied chemistry* **2012**, 2, 380-391.
13. Baier, J.; Strumberger, R.; Berger, F.; Atanasova, P.; Welzel, U.; Bill, J., Mineralization and particle growth kinetics of ZnO in the presence of gelatin. *Biointerface Res Appl Chem* **2012**, 2 (3), 339-349.
14. Burkhart, C. G.; Black, C.; Burkhart, C. N., A topical application containing sucralfate, zinc oxide and ketoconazole provides high patient satisfaction in the treatment of intertrigo. *The Open Dermatology Journal* **2009**, 3 (1), 11-13.
15. Copcia, V.-E.; Gradinaru, R.; Mihai, G.-D.; Bilba, N.; Sandu, I., Antibacterial activity of nanosized ZnO hosted in microporous clinoptilolite and mesoporous silica SBA-15 matrices. *Rev. De Chimie* **2012**, 63 (11), 1124-1131.
16. Gambarini, G.; Testarelli, L.; Al-Sudani, D.; Plotino, G.; Grande, N. M.; Lupi, A.; Giardina, B.; Nocca, G.; De Luca, M., In vitro evaluation of the cytotoxicity of different root canal filling materials. *The open dentistry journal* **2011**, 5, 29.
17. Gonzalez, S.; Gilaberte, Y.; Philips, N.; Juarranz, A., Current trends in photoprotection-A new generation of oral photoprotectors. *Open Dermatology Journal* **2011**, 5, 6-14.
18. Reddy, B. Y.; Hantash, B. M., Cutaneous connective tissue diseases: epidemiology, diagnosis, and treatment. *The open dermatology journal* **2009**, 3 (1), 22.
19. Yan, D.; Yin, G.; Huang, Z.; Yang, M.; Liao, X.; Kang, Y.; Yao, Y.; Hao, B.; Han, D., Characterization and bacterial response of zinc oxide particles prepared by a biomineralization process. *The Journal of Physical Chemistry B* **2009**, 113 (17), 6047-6053.
20. Tsukazaki, A.; Ohtomo, A.; Onuma, T.; Ohtani, M.; Makino, T.; Sumiya, M.; Ohtani, K.; Chichibu, S. F.; Fuke, S.; Segawa, Y., Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO. *Nature materials* **2005**, 4 (1), 42-46.
21. Jagadish, C.; Pearton, S. J., *Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures: processing, properties, and applications*. Elsevier: 2011.

22. Özgür, Ü.; Alivov, Y. I.; Liu, C.; Teke, A.; Reshchikov, M.; Doğan, S.; Avrutin, V.; Cho, S.-J.; Morkoc, H., A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of applied physics* **2005**, *98* (4), 041301.
23. Heiland, G.; Mollwo, E.; Stöckmann, F., Electronic processes in zinc oxide. *Solid state physics* **1959**, *8*, 191-323.
24. Look, D. C.; Hemsley, J. W.; Sizelove, J., Residual native shallow donor in ZnO. *Physical review letters* **1999**, *82* (12), 2552.
25. Kohan, A.; Ceder, G.; Morgan, D.; Van de Walle, C. G., First-principles study of native point defects in ZnO. *Physical Review B* **2000**, *61* (22), 15019.
26. Van de Walle, C. G., Hydrogen as a cause of doping in zinc oxide. *Physical Review Letters* **2000**, *85* (5), 1012.
27. Cotton, A. F.; Wilkinson, G.; Bochmann, M.; Murillo, C. A., *Advanced inorganic chemistry*. Wiley: 1999.
28. Morrison, R.; Boyd, R., *Organic chemistry*, vol. 3. Boston: Allyn and Bacon: 1973.
29. Blöchl, P. E., First-principles calculations of defects in oxygen-deficient silica exposed to hydrogen. *Physical Review B* **2000**, *62* (10), 6158.
30. Van de Walle, C. G.; Denteneer, P.; Bar-Yam, Y.; Pantelides, S., Theory of hydrogen diffusion and reactions in crystalline silicon. *Physical review B* **1989**, *39* (15), 10791.
31. Baik, S. J.; Jang, J. H.; Lee, C. H.; Cho, W. Y.; Lim, K. S., Highly textured and conductive undoped ZnO film using hydrogen post-treatment. *Applied physics letters* **1997**, *70*, 3516-3518.
32. Hofmann, D. M.; Hofstaetter, A.; Leiter, F.; Zhou, H.; Henecker, F.; Meyer, B. K.; Orliinskii, S. B.; Schmidt, J.; Baranov, P. G., Hydrogen: a relevant shallow donor in zinc oxide. *Physical Review Letters* **2002**, *88* (4), 045504.
33. Iwata, K.; Fons, P.; Yamada, A.; Matsubara, K.; Niki, S., Nitrogen-induced defects in ZnO: N grown on sapphire substrate by gas source MBE. *Journal of Crystal growth* **2000**, *209* (2), 526-531.
34. Look, D. C.; Reynolds, D.; Litton, C.; Jones, R.; Eason, D.; Cantwell, G., Characterization of homoepitaxial p-type ZnO grown by molecular beam epitaxy. *Applied physics letters* **2002**, *81* (10), 1830-1832.
35. Ashrafi, A. A.; Suemune, I.; Kumano, H.; Tanaka, S., Nitrogen-doped p-type ZnO layers prepared with H₂O vapor-assisted metalorganic molecular-beam epitaxy. *Japanese journal of applied physics* **2002**, *41* (11B), L1281.
36. Minegishi, K.; Koiwai, Y.; Kikuchi, Y.; Yano, K.; Kasuga, M.; Shimizu, A., Growth of p-type zinc oxide films by chemical vapor deposition. *Japanese Journal of Applied Physics* **1997**, *36* (11A), L1453.
37. Ye, Z.-Z.; Lu, J.-G.; Chen, H.-H.; Zhang, Y.-Z.; Wang, L.; Zhao, B.-H.; Huang, J.-Y., Preparation and characteristics of p-type ZnO films by DC reactive magnetron sputtering. *Journal of crystal growth* **2003**, *253* (1), 258-264.
38. Ye, Z.-Z.; Zhu-Ge, F.; Lu, J.-G.; Zhang, Z.-H.; Zhu, L.-P.; Zhao, B.-H.; Huang, J.-Y., Preparation of p-type ZnO films by Al+ N-codoping method. *Journal of crystal growth* **2004**, *265* (1), 127-132.
39. Yamamoto, T.; Katayama-Yoshida, H., Solution using a codoping method to unipolarity for the fabrication of p-type ZnO. *Japanese Journal of Applied Physics* **1999**, *38* (2B), L166.
40. Balakrishnan, L.; Premchander, P.; Balasubramanian, T.; Gopalakrishnan, N., AlN codoping and fabrication of ZnO homojunction by RF sputtering. *Vacuum* **2011**, *85* (9), 881-886.
41. Bhuvana, K.; Elanchezhiyan, J.; Gopalakrishnan, N.; Shin, B.; Balasubramanian, T., Realization of p-type conduction in (ZnO) 1- x (AlN) x thin films grown by RF magnetron sputtering. *Journal of Alloys and Compounds* **2009**, *478* (1), 54-58.
42. Balakrishnan, L.; Barman, S.; Gopalakrishnan, N., p-Type formation mechanism of codoped and tridoped zno thin films. *Science of Advanced Materials* **2013**, *5* (5), 462-468.
43. Balakrishnan, L.; Gowrishankar, S.; Gopalakrishnan, N. In *Fabrication of ZnO homojunction by Al-As-N tridoping*, Semiconductor Device Research Symposium (ISDRS), 2011 International, IEEE: 2011; pp 1-2.

44. Balakrishnan, L.; Gowrishankar, S.; Gopalakrishnan, N., Fabrication of tridoped p-ZnO thin film and homojunction by RF magnetron sputtering. *Ceramics International* **2012**, *38* (8), 6221-6227.
45. Balakrishnan, L.; Gowrishankar, S.; Gopalakrishnan, N., A Comparative Study on p-ZnO: AlAs/n-ZnO: Al and p-ZnO: AlAsN/n-ZnO: Al Bilayer Homojunction Diodes Performance. *ECS Solid State Letters* **2014**, *3* (4), Q20-Q23.
46. Davies, P. C. W., *The forces of nature*. CUP Archive: 1979.
47. Lee, J. G., *Computational materials science: an introduction*. CRC Press: 2011.
48. Reddy, J. N., *An introduction to the finite element method*. McGraw-Hill New York: 1993; Vol. 2.
49. Metropolis, N.; Rosenbluth, A. W.; Rosenbluth, M. N.; Teller, A. H.; Teller, E., Equation of state calculations by fast computing machines. *The journal of chemical physics* **1953**, *21* (6), 1087-1092.
50. Suzuki, M., *Quantum Monte Carlo methods in condensed matter physics*. World Scientific: 1993.
51. Rapaport, D. C., *The art of molecular dynamics simulation*. Cambridge university press: 2004.
52. Griffiths, D. J., *Introduction to quantum mechanics*. Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall: 1995.
53. Hohenberg, P.; Kohn, W., Inhomogeneous electron gas. *Physical review* **1964**, *136* (3B), B864.
54. Kohn, W.; Sham, L. J., Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review* **1965**, *140* (4A), A1133.
55. Martin, R. M., *Electronic structure: basic theory and practical methods*. Cambridge university press: 2004.
56. Anisimov, V. I.; Aryasetiawan, F.; Lichtenstein, A., First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA+ U method. *Journal of Physics: Condensed Matter* **1997**, *9* (4), 767.
57. Peskin, M. E.; Schroeder, D. V., *An introduction to quantum field theory*. Westview: 1995.
58. Ceperley, D. M.; Alder, B., Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review Letters* **1980**, *45* (7), 566.
59. Perdew, J. P.; Zunger, A., Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B* **1981**, *23* (10), 5048.
60. Perdew, J. P.; Wang, Y., Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B* **1992**, *45* (23), 13244.
61. Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M., Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters* **1996**, *77* (18), 3865.
62. Massa, W., *Crystal structure determination*. Springer Science & Business Media: 2013.
63. Poole Jr, C. P.; Owens, F. J., *Introduction to nanotechnology*. John Wiley & Sons: 2003.
64. Hlawiczka, P., *Introducción a la electrónica cuántica*. Reverté: 1977.
65. Kresse, G.; Furthmüller, J., Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science* **1996**, *6* (1), 15-50.
66. Kresse, G.; Furthmüller, J., Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B* **1996**, *54* (16), 11169.
67. Kresse, G.; Hafner, J., Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Physical Review B* **1993**, *47* (1), 558.
68. Sun, G.; Kürti, J.; Rajczy, P.; Kertesz, M.; Hafner, J.; Kresse, G., Performance of the Vienna ab initio simulation package (VASP) in chemical applications. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **2003**, *624* (1), 37-45.
69. Kohn, W., Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals. *Reviews of Modern Physics* **1999**, *71* (5), 1253.
70. Blöchl, P. E., Projector augmented-wave method. *Physical Review B* **1994**, *50* (24), 17953.

71. Kresse, G.; Joubert, D., From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B* **1999**, *59* (3), 1758.
72. Wyckoff, R. W. G.; Wyckoff, R. W., *Crystal structures*. Interscience New York: 1960; Vol. 1.
73. Morkoç, H.; Özgür, Ü., *Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology*. John Wiley & Sons: 2008.
74. Oba, F.; Choi, M.; Togo, A.; Tanaka, I., Point defects in ZnO: an approach from first principles. *Science and Technology of Advanced Materials* **2011**, *12* (3), 034302.
75. Cai, B.; Nakarmi, M.; Oder, T.; McMaster, M.; Velpukonda, N.; Smith, A., Elevated temperature dependent transport properties of phosphorus and arsenic doped zinc oxide thin films. *Journal of Applied Physics* **2013**, *114* (22), 223709.
76. Fan, J.; Zhu, C.; Fung, S.; Zhong, Y.; Wong, K.; Xie, Z.; Brauer, G.; Anwand, W.; Skorupa, W.; To, C., Arsenic doped p-type zinc oxide films grown by radio frequency magnetron sputtering. *Journal of applied physics* **2009**, *106* (7).
77. Weng, L.-W.; Uen, W.-Y.; Lan, S.-M.; Liao, S.-M.; Yang, T.-N.; Wu, C.-H.; Hong, H.-F.; Ma, W.-Y.; Shen, C.-C., Characterizations of arsenic-doped zinc oxide films produced by atmospheric metal-organic chemical vapor deposition. *Applied Surface Science* **2013**, *277*, 1-6.
78. Prasad, S.; Schumacher, H.; Gopinath, A., *High-speed Electronics and Optoelectronics: Devices and Circuits*. Cambridge University Press: 2009.
79. Sanville, E.; Kenny, S. D.; Smith, R.; Henkelman, G., Improved grid-based algorithm for Bader charge allocation. *Journal of computational chemistry* **2007**, *28* (5), 899-908.
80. Banerjee, S.; Mandal, M.; Gayathri, N.; Sardar, M., Enhancement of ferromagnetism upon thermal annealing in pure ZnO. *arXiv preprint cond-mat/0702486* **2007**.
81. Li, X.; Song, J.; Liu, Y.; Zeng, H., Controlling oxygen vacancies and properties of ZnO. *Current Applied Physics* **2014**, *14* (3), 521-527.
82. Shuai, N.; Peng, Z.; Wei-Peng, W.; Zheng-Cao, L.; Zheng-Jun, Z., Defect characterization and magnetic properties in un-doped ZnO thin film annealed in a strong magnetic field. *Chinese Physics B* **2014**, *23* (12).
83. Minami, T.; Nanto, H.; Takata, S., Highly conductive and transparent zinc oxide films prepared by rf magnetron sputtering under an applied external magnetic field. *Applied Physics Letters* **1982**, *41* (10), 958-960.
84. Chuang, R. W.; Wu, R.-X.; Lai, L.-W.; Lee, C.-T., ZnO-on-GaN heterojunction light-emitting diode grown by vapor cooling condensation technique. **2007**.
85. Le, H.; Lim, S.; Goh, G.; Chua, S.; Ang, N.; Liu, W., Solution epitaxy of gallium-doped ZnO on p-GaN for heterojunction light-emitting diodes. *Applied Physics B* **2010**, *100* (4), 705-710.
86. Barnes, T. M.; Olson, K.; Wolden, C. A., On the formation and stability of p-type conductivity in nitrogen-doped zinc oxide. *Applied Physics Letters* **2005**, *86* (11), 112112.
87. Bhattacharya, P.; Fornari, R.; Kamimura, H., *Comprehensive Semiconductor Science and Technology, Six-Volume Set*. Newnes: 2011; Vol. 1.
88. Shannon, R. t., Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography* **1976**, *32* (5), 751-767.
89. Janotti, A.; Van de Walle, C. G., Hydrogen multicentre bonds. *Nature materials* **2007**, *6* (1), 44-47.
90. Rappoport, Z.; Marek, I., *The Chemistry of Organozinc Compounds: R-Zn*. John Wiley & Sons: 2007; Vol. 170.
91. Thiele, K. H., Koordinationschemische Untersuchungen an Zinkdialkylen. I. Über Koordinationsverbindungen des Zinkdimethyls mit aliphatischen Ringäthern. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1962**, *319* (3-4), 183-195.
92. Persson, C.; Platzer-Björkman, C.; Malmström, J.; Törndahl, T.; Edoff, M., Strong valence-band offset bowing of ZnO 1- x S x enhances p-type nitrogen doping of ZnO-like alloys. *Physical review letters* **2006**, *97* (14), 146403.

93. Yang, X.; Wolcott, A.; Wang, G.; Sobo, A.; Fitzmorris, R. C.; Qian, F.; Zhang, J. Z.; Li, Y., Nitrogen-doped ZnO nanowire arrays for photoelectrochemical water splitting. *Nano Lett.* **2009**, *9* (6), 2331-2336.
94. Nian, H.; Hahn, S. H.; Koo, K.-K.; Shin, E. W.; Kim, E. J., Sol-gel derived N-doped ZnO thin films. *Mater. Lett.* **2009**, *63* (26), 2246-2248.
95. Shifu, C.; Wei, Z.; Sujuan, Z.; Wei, L., Preparation, characterization and photocatalytic activity of N-containing ZnO powder. *Chem. Eng. J.* **2009**, *148* (2), 263-269.
96. Wang, C.-C.; Fu, C.-M.; Hu, Y.-M., Intrinsic defects responsible for the anomalous Raman peaks and the room-temperature ferromagnetism in nitrogen-doped ZnO thin films. *Surf. Coat. Technol.* **2013**, *231*, 307-310.
97. Yu, C.-F.; Lin, T.-J.; Sun, S.-J.; Chou, H., Origin of ferromagnetism in nitrogen embedded ZnO: N thin films. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2007**, *40* (21), 6497.
98. Guo, H.; Zhao, Y.; Lu, N.; Kan, E.; Zeng, X. C.; Wu, X.; Yang, J., Tunable magnetism in a nonmetal-substituted ZnO monolayer: a first-principles study. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116* (20), 11336-11342.
99. Shen, L.; Wu, R.; Pan, H.; Peng, G.; Yang, M.; Sha, Z.; Feng, Y., Mechanism of ferromagnetism in nitrogen-doped ZnO: First-principle calculations. *Physical Review B* **2008**, *78* (7), 073306.
100. Li, B.; Liu, Y.; Zhi, Z.; Shen, D.; Lu, Y.; Zhang, J.; Fan, X.; Mu, R.; Henderson, D. O., Optical properties and electrical characterization of p-type ZnO thin films prepared by thermally oxidizing Zn₃N₂ thin films. *J. Mater. Res.* **2003**, *18* (01), 8-13.
101. Li, X.; Keyes, B.; Asher, S.; Zhang, S.; Wei, S.-H.; Coutts, T. J.; Limpijumnong, S.; Van de Walle, C. G., Hydrogen passivation effect in nitrogen-doped ZnO thin films. *Applied physics letters* **2005**, *86* (12), 122107.
102. Li, X.; Yan, Y.; Gessert, T.; DeHart, C.; Perkins, C.; Young, D.; Coutts, T., p-type ZnO thin films formed by CVD reaction of diethylzinc and NO gas. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2003**, *6* (4), C56-C58.
103. Wang, L. G.; Zunger, A., Cluster-Doping Approach for Wide-Gap Semiconductors: The Case of p-Type ZnO. *Physical Review Letters* **2003**, *90* (25), 256401.
104. Bhuvana, K. P.; Elanchezhiyan, J.; Gopalakrishnan, N.; Balasubramanian, T., Codoped (AlN) and monodoped (Al) ZnO thin films grown by RF sputtering: A comparative study. *Applied Surface Science* **2008**, *255* (5, Part 1), 2026-2029.
105. Bhuvana, K. P.; Elanchezhiyan, J.; Gopalakrishnan, N.; Shin, B. C.; Lee, W. J.; Balasubramanian, T., A novel approach for codoping in ZnO by AlN. *Vacuum* **2009**, *83* (8), 1081-1085.
106. Shamin, V.; Maratkanova, A.; Ratz, Y. V., Study of Aluminum-Oxygen Binary Systems: Determination of Partial Interatomic Distances. *J. Struct. Chem.* **2000**, *41* (6), 972-976.
107. Bu, I. Y. Y., Optoelectronic properties of solution synthesis of carbon nanotube/ZnO:Al:N nanocomposite and its potential as a photocatalyst. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2014**, *22*, 76-82.
108. Shet, S.; Ahn, K.-S.; Deutsch, T.; Wang, H.; Ravindra, N.; Yan, Y.; Turner, J.; Al-Jassim, M., Synthesis and characterization of band gap-reduced ZnO: N and ZnO:(Al, N) films for photoelectrochemical water splitting. *J. Mater. Res.* **2010**, *25* (01), 69-75.
109. Wu, K. Y.; Fang, Q. Q.; Wang, W. N.; Zhou, C.; Huang, W. J.; Li, J. G.; Lv, Q. R.; Liu, Y. M.; Zhang, Q. P.; Zhang, H. M., Influence of nitrogen on the defects and magnetism of ZnO:N thin films. *Journal of Applied Physics* **2010**, *108* (6), 063530.
110. Ye, Z.-Z.; Zhu-Ge, F.; Lu, J.-G.; Zhang, Z.-H.; Zhu, L.-P.; Zhao, B.-H.; Huang, J.-Y., Preparation of p-type ZnO films by Al+N-codoping method. *Journal of Crystal Growth* **2004**, *265* (1-2), 127-132.
111. Balakrishnan, L.; Gowrishankar, S.; Premchander, P.; Gopalakrishnan, N., Dual codoping for the fabrication of low resistive p-ZnO. *Journal of Alloys and Compounds* **2012**, *512* (1), 235-240.
112. Bhuvana, K. P.; Elanchezhiyan, J.; Gopalakrishnan, N.; Shin, B. C.; Balasubramanian, T., Realization of p-type conduction in (ZnO)_{1-x}(AlN)_x thin films grown by RF magnetron sputtering. *Journal of Alloys and Compounds* **2009**, *478* (1-2), 54-58.

- 113.** Hewat, A.; Riekell, C., The crystal structure of deuteroammonia between 2 and 180 K by neutron powder profile refinement. *Acta Crystallographica Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography* **1979**, *35* (4), 569-571.
- 114.** Leclercq, F.; Damay, P.; Foukani, M., Structure of powder deuteroammonia between 2 and 180 K revisited: A refinement of the neutron diffraction pattern taking into account molecular reorientations: analysis of the diffuse intensity. *The Journal of chemical physics* **1995**, *102* (11), 4400-4408.
- 115.** Lynam, M. M.; Interrante, L. V.; Patterson, C. H.; Messmer, R. P., Comparison of isoelectronic aluminum-nitrogen and silicon-carbon double bonds using valence bond methods. *Inorg. Chem.* **1991**, *30* (8), 1918-1922.
- 116.** Brothers, P. J.; Wehmschulte, R. J.; Olmstead, M. M.; Ruhlandt-Senge, K.; Parkin, S. R.; Power, P. P., Synthesis, Structure, and Spectroscopic Characterization of Unassociated Mono-, Di- and Triamido Derivatives of Aluminum and Gallium. *Organometallics* **1994**, *13* (7), 2792-2799.
- 117.** Knabel, K.; Krossing, I.; Nöth, H.; Schwenk-Kircher, H.; Schmidt-Amelunxen, M.; Seifert, T., The Aluminum–Nitrogen Bond in Monomeric Bis (amino) alanes: A Systematic Experimental Study of Bis (tetramethylpiperidino) alanes and Quantum Mechanical Calculations on the Model System (H₂N) ₂AlY. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *1998* (8), 1095-1114.
- 118.** Kim, K.-K.; Kim, H.-S.; Hwang, D.-K.; Lim, J.-H.; Park, S.-J., Realization of p-type ZnO thin films via phosphorus doping and thermal activation of the dopant. *Applied Physics Letters* **2003**, *83* (1), 63-65.
- 119.** Morhain, C.; Teisseire, M.; Vézian, S.; Vigué, F.; Raymond, F.; Lorenzini, P.; Guion, J.; Neu, G.; Faurie, J. P., Spectroscopy of Excitons, Bound Excitons and Impurities in h-ZnO Epilayers. *physica status solidi (b)* **2002**, *229* (2), 881-885.
- 120.** Ryu, Y. R.; Lee, T. S.; White, H. W., Properties of arsenic-doped p-type ZnO grown by hybrid beam deposition. *Applied Physics Letters* **2003**, *83* (1), 87-89.
- 121.** Aoki, T.; Shimizu, Y.; Miyake, A.; Nakamura, A.; Nakanishi, Y.; Hatanaka, Y., p-Type ZnO Layer Formation by Excimer Laser Doping. *physica status solidi (b)* **2002**, *229* (2), 911-914.
- 122.** Wahl, U.; Rita, E.; Correia, J.; Marques, A.; Alves, E.; Soares, J., Direct evidence for As as a Zn-site impurity in ZnO. *Physical review letters* **2005**, *95* (21), 215503.
- 123.** Pearton, S.; Norton, D.; Ip, K.; Heo, Y.; Steiner, T., Recent advances in processing of ZnO. *Journal of Vacuum Science & Technology B* **2004**, *22* (3), 932-948.
- 124.** Limpijumnong, S.; Zhang, S. B.; Wei, S.-H.; Park, C. H., Doping by Large-Size-Mismatched Impurities: The Microscopic Origin of Arsenic- or Antimony-Doped p-Type Zinc Oxide. *Physical Review Letters* **2004**, *92* (15), 155504.
- 125.** Rosen, B. P., Biochemistry of arsenic detoxification. *FEBS Lett.* **2002**, *529* (1), 86-92.
- 126.** Shen, Y.; Hu, W.; Zhang, T.; Xu, X.; Sun, J.; Wu, J.; Ying, Z.; Xu, N., Arsenic-doped ZnO films fabricated on silicon substrates by pulsed laser ablation. *Materials Science and Engineering: A* **2008**, *473* (1-2), 201-205.
- 127.** Li, Q. H.; Zhu, D.; Liu, W.; Liu, Y.; Ma, X. C., Optical properties of Al-doped ZnO thin films by ellipsometry. *Applied Surface Science* **2008**, *254* (10), 2922-2926.
- 128.** Li, X.-Y.; Li, H.-J.; Wang, Z.-J.; Xia, H.; Xiong, Z.-Y.; Wang, J.-X.; Yang, B.-C., Effect of substrate temperature on the structural and optical properties of ZnO and Al-doped ZnO thin films prepared by dc magnetron sputtering. *Opt. Commun.* **2009**, *282* (2), 247-252.
- 129.** Wiberg, E.; Wiberg, N.; Holleman, A. F., *Inorganic Chemistry*. 2001. Academic Press: Berlin.
- 130.** Gao, H.-X.; Xia, J.-B., Effect of Li-doping on the magnetic properties of ZnO with Zn vacancies. *Journal of Applied Physics* **2012**, *111* (9), 093902.
- 131.** Fabbri, F.; Villani, M.; Catellani, A.; Calzolari, A.; Cicero, G.; Calestani, D.; Calestani, G.; Zappettini, A.; Dierre, B.; Sekiguchi, T., Zn vacancy induced green luminescence on non-polar surfaces in ZnO nanostructures. *Scientific reports* **2014**, *4*.
- 132.** Zandi, S.; Kameli, P.; Salamati, H.; Ahmadvand, H.; Hakimi, M., Microstructure and optical properties of ZnO nanoparticles prepared by a simple method. *Physica B: Condensed Matter* **2011**, *406* (17), 3215-3218.

ANEXOS

Anexo I: Propiedades en monodopaje de N en las configuraciones de ZnO:V_o+H_i y ZnO:H_o.

Tabla 1. Resumen de propiedades en material semiconductor tipo-*p*. ΔE representa la variación de la energía con respecto al sistema más estable energéticamente, E_G representa la banda prohibida, m_N representa el momento magnético inducido por parte de átomos de nitrógeno, m representa el momento magnético total del sistema, y p_0 representa la concentración de huecos.

Tabla 2. Distancias interatómicas de los defectos extrínsecos con respecto a los defectos intrínsecos, para muestra 1 y 5.

Fig. 1. Figura esquemática de muestra 1, las flechas indican los desplazamientos hacia dentro y hacia afuera de los defectos intrínsecos y extrínsecos en el material.

Tabla 3. Propiedades estructurales para muestra 1. Desplazamientos atómicos (Δr), carga atómica del material semiconductor tipo-*n* (q_0), y carga atómica del material semiconductor tipo-*p* (q_1).

Fig. 2. Figura esquemática de muestra 5, las flechas indican los desplazamientos hacia dentro y hacia afuera de los defectos intrínsecos y extrínsecos en el material.

Tabla 4. Propiedades estructurales para muestra 5. Desplazamientos atómicos (Δr), carga atómica del material semiconductor tipo-*n* (q_0), y carga atómica del material semiconductor tipo-*p* (q_1).

Tabla 1.

Muestras	N (mol.%)	ΔE (eV)	Defecto intrínseco	E_G (eV)	m_N (μ_B)	m (μ_B)	ρ_0 (hueco/supercelda)	ρ_0 (hueco/cm ³)
1	5.56	–	V _O +H _O	1.07	0.46	4.07	1.651	1.291*10 ²¹
2		0.01		0.61	0.6	4.02	0.807	6.314*10 ²⁰
3		0.05		1.07	0.48	4.05	1.874	1.467*10 ²¹
4		0.1		0.61	0.42	4.05	1.471	1.150*10 ²¹
5	7.41	–		0.92	0.98	4.9	0.892	6.982*10 ²⁰
6		0.05		0.61	0.84	4.93	1.712	1.339*10 ²¹
7		0.12		0.31	0.82	4.94	1.503	1.176*10 ²¹

Tabla 2.

Muestra	$d_{N(1)-N(2)}/d_{N(1)-H_o}$ (Å)	$d_{N(2)-N(3)}/d_{N(2)-H_o}$ (Å)	$d_{N(3)-N(1)}/d_{N(3)-H_o}$ (Å)	$d_{N(4)-N(1)}/d_{N(4)-H_o}$ (Å)	$d_{N(2)-N(4)}/d_{N(3)-N(4)}$ (Å)
1	6.13/3.24	5.63/3.26	8.02/6.36	–	–
5	6.08/3.19	3.17/3.20	6.08/3.22	5.19/3.35	3.18/3.17

Fig. 1.

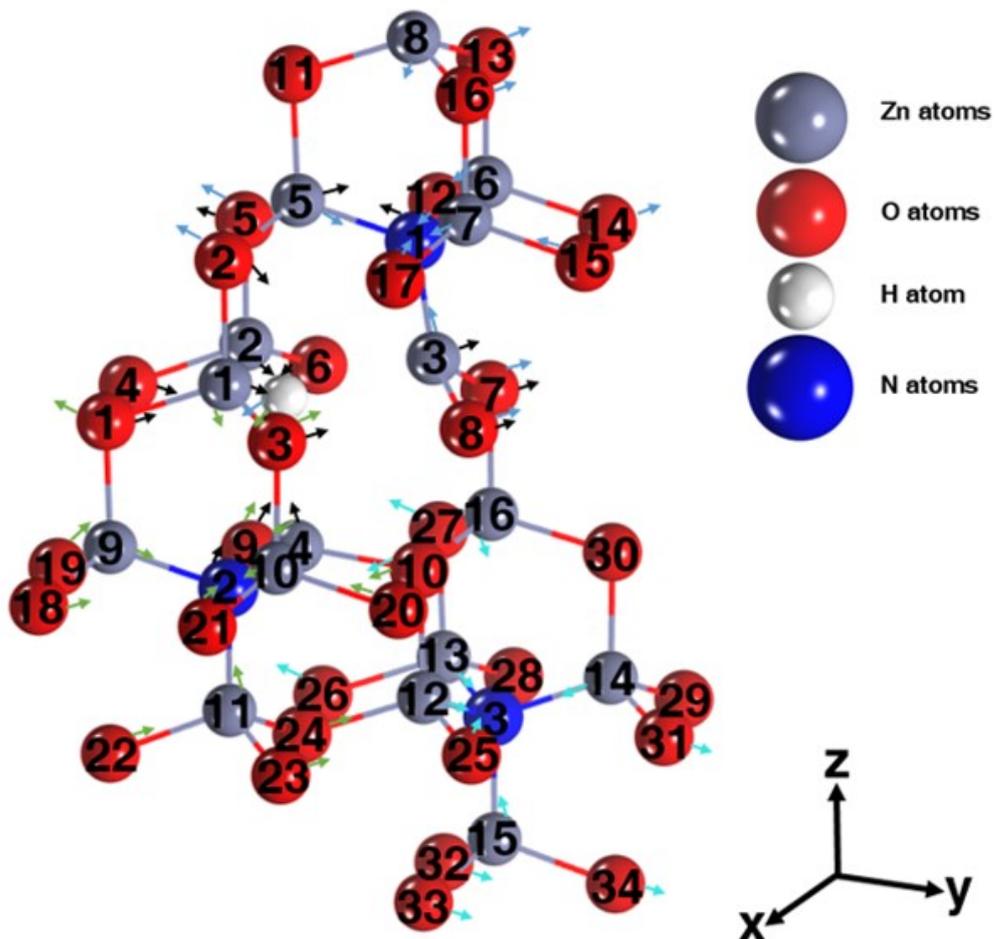


Tabla 3.

Defectos intrínsecos/extrínsecos	Átomos cercanos	q_0 (e)	q_1 (e)	Δr (Å)
Ho	Zn (1)	0.75	0.68	-0.1
	Zn (2)	0.74	0.69	-0.13
	Zn (3)	0.75	0.71	0.44
	Zn (4)	0.77	0.73	-0.23
	Zn (5)	0.88	0.83	0.08
	O (1)	-0.84	-0.85	-0.15
	O (2)	-0.86	-0.82	-0.03
	O (3)	-0.84	-0.86	0.01
	O (4)	-0.84	-0.84	-0.18
	O (5)	-0.85	-0.84	0.04
	O (6)	-0.84	-0.86	-0.04
	O (7)	-0.84	-0.86	0.21
	O (8)	-0.84	-0.88	0.22
	O (9)	-0.85	-0.86	-0.13
	O (10)	-0.84	-0.84	–
	N (1)	-0.86	-0.93	0.21
	N (2)	-0.84	-0.91	-0.15
N (1)	Zn (3)	0.75	0.71	-0.06
	Zn (5)	0.88	0.83	-0.06
	Zn (6)	0.85	0.83	-0.05
	Zn (7)	0.85	0.85	-0.05
	Zn (8)	0.86	0.86	-0.04
	O (2)	-0.86	-0.82	0.02
	O (5)	-0.85	-0.84	0.02
	O (7)	-0.84	-0.86	0.06
	O (8)	-0.84	-0.88	0.06
	O (11)	-0.88	-0.85	–
	O (12)	-0.85	-0.84	-0.01
	O (13)	-0.85	-0.85	0.01
	O (14)	-0.83	-0.84	0.01
	O (15)	-0.83	-0.83	-0.02
	O (16)	-0.85	-0.86	0.02
	O (17)	-0.84	-0.85	-0.02
	Ho	-0.27	-0.13	0.21
N (2)	Zn (1)	0.75	0.68	-0.05
	Zn (4)	0.77	0.73	-0.02
	Zn (9)	0.84	0.84	-0.04
	Zn (10)	0.84	0.85	-0.05
	Zn (11)	0.83	0.83	-0.09
	O (1)	-0.84	-0.85	0.03
	O (3)	-0.84	-0.86	0.02
	O (9)	-0.85	-0.86	0.01
	O (10)	-0.84	-0.84	-0.02
	O (18)	-0.85	-0.83	-0.02
	O (19)	-0.84	-0.84	0.01
	O (20)	-0.84	-0.84	-0.01
	O (21)	-0.85	-0.86	-0.02
	O (22)	-0.84	-0.82	0.01

	O (23)	-0.84	-0.83	0.02
	O (24)	-0.87	-0.83	0.05
	H _o	-0.27	-0.13	-0.15
N (3)	Zn (12)	0.83	0.83	-0.02
	Zn (13)	0.84	0.84	-0.04
	Zn (14)	0.84	0.83	-0.03
	Zn (15)	0.84	0.82	-0.05
	Zn (16)	0.84	0.87	-0.03
	O (10)	-0.84	-0.84	0.02
	O (24)	-0.87	-0.83	–
	O (25)	-0.84	-0.84	-0.01
	O (26)	-0.84	-0.83	0.01
	O (27)	-0.84	-0.84	0.03
	O (28)	-0.84	-0.84	–
	O (29)	-0.84	-0.82	–
	O (30)	-0.85	-0.83	–
	O (31)	-0.85	-0.84	0.01
	O (32)	-0.84	-0.83	0.01
	O (33)	-0.87	-0.85	0.03
O (34)	-0.84	-0.83	0.02	

Fig. 2.

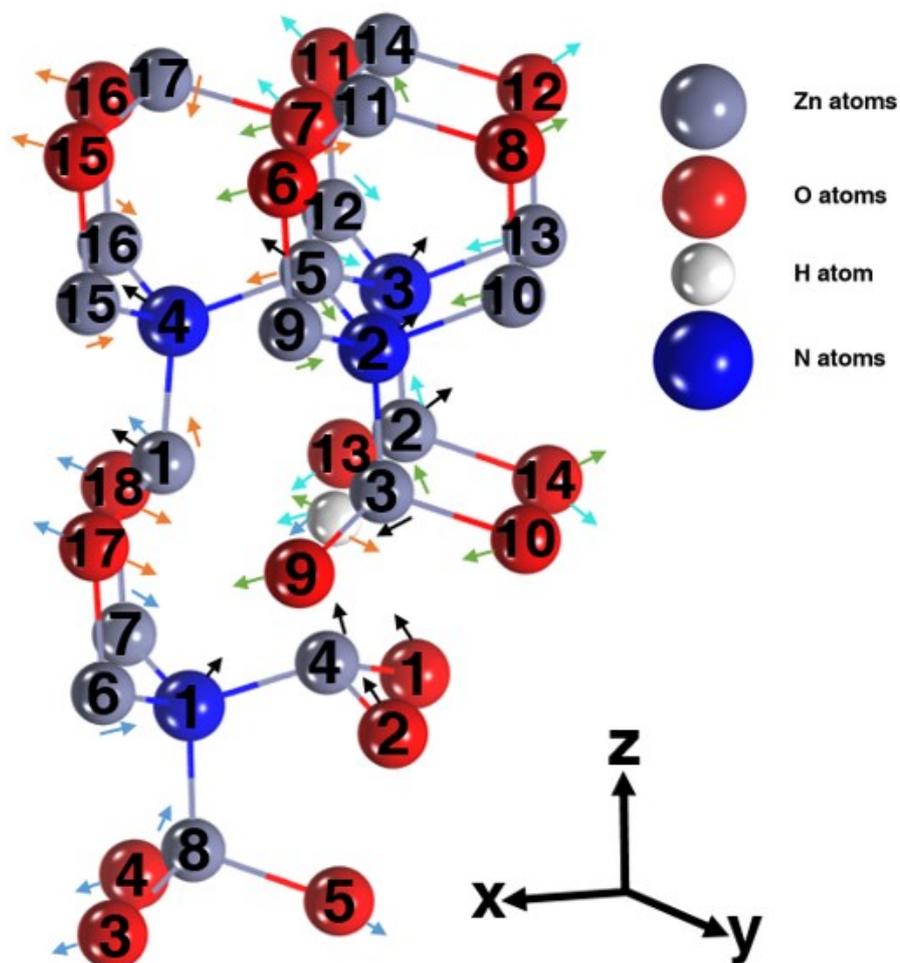


Tabla 4

Defectos intrínsecos/extrínsecos	Átomos cercanos	q_0 (e)	q_1 (e)	Δr (Å)
Ho	Zn (1)	0.75	0.72	0.39
	Zn (2)	0.74	0.68	0.04
	Zn (3)	0.75	0.68	-0.03
	Zn (4)	0.77	0.7	-0.65
	Zn (5)	0.88	0.84	0.28
	O (1)	-0.85	-0.84	-0.31
	O (2)	-0.84	-0.84	-0.33
	N (1)	-0.84	-0.91	-0.22
	N (2)	-0.86	-0.87	0.18
	N (3)	-0.85	-0.87	0.2
	N (4)	-0.86	-0.89	0.33
N (1)	Zn (1)	0.75	0.72	0.01
	Zn (4)	0.77	0.7	–
	Zn (6)	0.84	0.84	-0.04
	Zn (7)	0.84	0.84	-0.04
	Zn (8)	0.83	0.82	-0.08
	O (3)	-0.84	-0.82	0.04
	O (4)	-0.84	-0.83	0.04
	O (5)	-0.87	-0.83	0.07
	O (17)	-0.84	-0.84	0.02
	O (18)	-0.84	-0.84	0.02
Ho	-0.27	-0.14	-0.22	
N (2)	Zn (3)	0.75	0.68	-0.01
	Zn (5)	0.88	0.84	-0.03
	Zn (9)	0.85	0.84	-0.03
	Zn (10)	0.85	0.84	-0.03
	Zn (11)	0.86	0.84	0.01
	O (6)	-0.85	-0.85	0.04
	O (7)	-0.88	-0.85	0.02
	O (8)	-0.85	-0.85	0.04
	O (9)	-0.84	-0.86	0.01
	O (10)	-0.84	-0.83	0.01
	Ho	-0.27	-0.14	0.18
N (3)	Zn (2)	0.74	0.68	-0.02
	Zn (5)	0.88	0.84	-0.03
	Zn (12)	0.84	0.83	-0.03
	Zn (13)	0.84	0.84	-0.03
	Zn (14)	0.86	0.84	–
	O (7)	-0.88	-0.85	0.01
	O (11)	-0.85	-0.85	0.04
	O (12)	-0.85	-0.85	0.04
	O (13)	-0.84	-0.86	0.02
	O (14)	-0.84	-0.84	0.03
Ho	-0.27	-0.14	0.2	
N (4)	Zn (1)	0.75	0.72	-0.03

Zn (5)	0.88	0.84	-0.04
Zn (15)	0.85	0.83	-0.03
Zn (16)	0.85	0.83	-0.02
Zn (17)	0.86	0.83	-0.01
O (7)	-0.88	-0.85	0.01
O (15)	-0.85	-0.85	0.03
O (16)	-0.85	-0.85	0.03
O (17)	-0.84	-0.84	0.04
O (18)	-0.84	-0.84	0.04
H _o	-0.27	-0.14	0.33

Anexo II: Propiedades en monodopaje de N en la configuración de ZnO:H₀+Zn_i.

Tabla 1. Resumen de propiedades en material semiconductor tipo-*p*. ΔE representa la variación de la energía con respecto al sistema más estable energéticamente, E_G representa la banda prohibida, m_N representa el momento magnético inducido por parte de átomos de nitrógeno, m representa el momento magnético total del sistema, y p_0 representa la concentración de huecos.

Fig. 1. Figura esquemática de muestra 1, las flechas indican los desplazamientos hacia dentro y hacia afuera de los defectos intrínsecos y extrínsecos en el material.

Tabla 2. Distancias interatómicas de los defectos extrínsecos con respecto a los defectos intrínsecos, para muestra 1.

Tabla 3. Propiedades estructurales para muestra 1. Desplazamientos atómicos (Δr), carga atómica del material semiconductor tipo-*n* (q_0), y carga atómica del material semiconductor tipo-*p* (q_1).

Tabla 1.

Muestras	N (mol.%)	ΔE (eV)	E_G (eV)	$m_N(\mu_B)$	$m(\mu_B)$	ρ_0 (hueco/supercelda)	ρ_0 (hueco/cm ³)
1	5.56	—	1.67	0.56	4.43	1.708	1.336*10 ²¹
2		0.13	1.67	0.52	4.45	1.151	9.005*10 ²⁰
3		0.20	1.51	0.66	4.44	0.614	4.725*10 ²⁰
4		0.33	1.82	0.49	4.46	1.352	1.055*10 ²¹

Tabla 2.

Muestra	$d_{N(1)-N(2)}/d_{N(1)-Ho}$ (Å)	$d_{N(2)-N(3)}/d_{N(2)-Ho}$ (Å)	$d_{N(3)-N(1)}/d_{N(3)-Ho}$ (Å)	$d_{N(1)-Zn}/d_{N(2)-Ho}$ (Å)	$d_{N(3)-Zn}/d_{Ho-Zn}$ (Å)
1	5.55/3.11	4.51/3.19	6.12/3.28	1.90/5.04	4.67/2.07

Fig. 1.

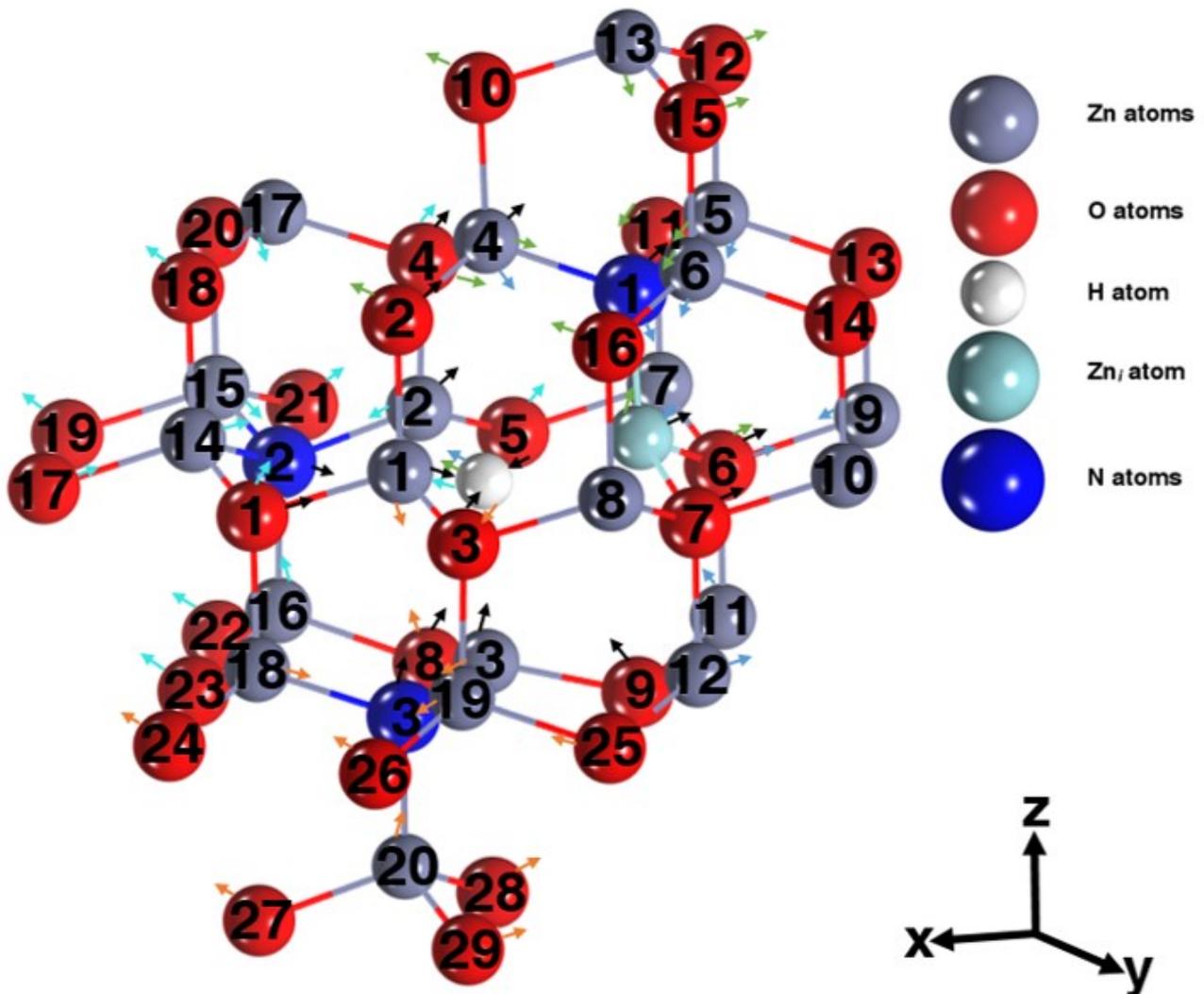


Tabla 3.

Defectos intrínsecos/extrínsecos	Átomos cercanos	q_0 (e)	q_1 (e)	Δr (Å)
Ho	Zn _i	0.72	0.69	0.13
	Zn (1)	0.75	0.69	-0.04
	Zn (2)	0.73	0.70	0.02
	Zn (3)	0.77	0.73	-0.27
	Zn (4)	0.82	0.85	0.07
	O (1)	-0.84	-0.86	-0.01
	O (2)	-0.87	0.85	0.07
	O (3)	-0.84	-0.83	0.01
	O (4)	-0.84	-0.85	0.10
	O (5)	-0.84	-0.85	-0.02
	O (6)	-0.86	-0.83	0.08
	O (7)	-0.84	-0.85	0.02
	O (8)	-0.84	-0.83	-0.10
	O (9)	-0.84	-0.83	-0.09
	N (1)	-0.84	-0.89	0.09
	N (2)	-0.84	-0.91	-0.06
N (3)	-0.84	-0.90	-0.13	
Zn _i	Zn (4)	0.82	0.85	-0.04
	Zn (5)	0.86	0.86	-0.08
	Zn (6)	0.86	0.85	-0.06
	Zn (7)	0.85	0.87	-0.04
	Zn (8)	0.86	0.86	–
	Zn (9)	0.83	0.86	-0.07
	Zn (10)	0.84	0.83	–
	Zn (11)	0.87	0.85	-0.01
	Zn (12)	0.85	0.86	0.03
	O (6)	-0.86	-0.83	0.02
	O (7)	-0.84	-0.85	–
	Ho	-0.27	-0.13	0.13
	N (1)	-0.84	-0.89	-0.04
N (1)	Zn _i	0.72	0.69	-0.04
	Zn (4)	0.82	0.85	-0.05
	Zn (5)	0.86	0.86	-0.05
	Zn (6)	0.86	0.85	-0.04
	Zn (13)	0.86	0.85	-0.01
	O (2)	-0.87	-0.83	0.01
	O (4)	-0.84	-0.85	-0.01
	O (6)	-0.86	-0.83	0.04
	O (7)	-0.84	-0.85	–
	O (10)	-0.82	-0.87	0.02
O (11)	-0.85	-0.86	-0.02	

	O (12)	-0.86	-0.88	0.04
	O (13)	-0.84	-0.86	–
	O (14)	-0.85	-0.84	–
	O (15)	-0.86	-0.87	0.04
	O (16)	-0.86	-0.85	0.01
	H _o	-0.27	-0.13	0.09
N (2)	Zn (2)	0.73	0.70	-0.04
	Zn (14)	0.85	0.85	-0.05
	Zn (15)	0.84	0.83	-0.05
	Zn (16)	0.85	0.84	-0.06
	Zn (17)	0.86	0.85	-0.01
	O (1)	-0.84	-0.86	-0.01
	O (4)	-0.84	-0.85	0.03
	O (5)	-0.84	-0.85	0.02
	O (8)	-0.84	-0.83	–
	O (17)	-0.84	-0.85	-0.01
	O (18)	-0.84	-0.86	0.04
	O (19)	-0.84	-0.85	0.01
	O (20)	-0.85	-0.84	–
	O (21)	-0.85	-0.84	0.01
	O (22)	-0.86	-0.82	0.02
	O (23)	-0.85	-0.83	0.03
		H _o	-0.27	-0.13
N (3)	Zn (1)	0.75	0.69	-0.10
	Zn (3)	0.77	0.73	-0.02
	Zn (18)	0.85	0.86	-0.04
	Zn (19)	0.84	0.87	-0.05
	Zn (20)	0.82	0.81	-0.08
	O (1)	-0.84	-0.86	–
	O (3)	-0.84	-0.88	–
	O (8)	-0.84	-0.83	0.01
	O (9)	-0.84	-0.83	–
	O (23)	-0.85	-0.83	–
	O (24)	-0.86	-0.85	0.01
	O (25)	-0.85	-0.84	-0.02
	O (26)	-0.86	-0.87	0.02
	O (27)	-0.85	-0.84	0.04
	O (28)	-0.86	-0.85	0.07
		O (29)	-0.86	-0.84
	H _o	-0.27	-0.13	-0.13

Anexo III: Propiedades en codopaje de AlN en las configuraciones de ZnO:V_o+H_i y ZnO:H_o.

Tabla 1. Resumen de propiedades en material semiconductor tipo-*p*. ΔE representa la variación de la energía con respecto al sistema más estable energéticamente, E_G representa la banda prohibida, m_{Al} representa el momento magnético inducido por parte del átomo de aluminio, m_N representa el momento magnético inducido por parte de átomos de nitrógeno, m representa el momento magnético total del sistema, y p_0 representa la concentración de huecos.

Tabla 2. Distancias interatómicas de los defectos extrínsecos con respecto a los defectos intrínsecos, para muestra 1.

Tabla 3. Distancias interatómicas de los defectos extrínsecos con respecto a los defectos intrínsecos, para muestra 5.

Fig. 1. Figura esquemática de muestra 1, las flechas indican los desplazamientos hacia dentro y hacia afuera de los defectos intrínsecos y extrínsecos en el material.

Tabla 4. Propiedades estructurales para muestra 1. Desplazamientos atómicos (Δr), carga atómica del material semiconductor tipo-*n* (q_0), y carga atómica del material semiconductor tipo-*p* (q_1).

Fig. 2. Figura esquemática de muestra 5, las flechas indican los desplazamientos hacia dentro y hacia afuera de los defectos intrínsecos y extrínsecos en el material.

Tabla 5. Propiedades estructurales para muestra 5. Desplazamientos atómicos (Δr), carga atómica del material semiconductor tipo-*n* (q_0), y carga atómica del material semiconductor tipo-*p* (q_1).

Tabla 1.

Muestras	N (mol.%)	Al (mol. %)	ΔE (eV)	Defecto intrínseco	E_G (eV)	m_{Al} (μ_B)	m_N (μ_B)	m (μ_B)	ρ_0 (hueco/supercell)	ρ_0 (hueco/cm ³)
1	7.41	1.85	-	H _o	1.42	-0.01	0.76	4.39	0.664	5.209*10 ²⁰
2			0.00		1.42	-0.01	0.8	4.39	0.77	6.047*10 ²⁰
3			1.08		1.54	0.02	0.79	4.34	0.653	5.110*10 ²⁰
4			1.60		1.54	0.03	0.77	4.36	0.62	4.835*10 ²⁰
5	9.26		-	V _o +H _i	1.28	-0.01	0.66	3.8	0.901	6.990*10 ²⁰
6			0.39		1.29	-0.01	0.69	3.79	0.722	5.590*10 ²⁰
7			0.51		1.28	-0.01	0.7	3.8	0.672	5.206*10 ²⁰
8			1.66		1.28	-0.01	0.68	3.8	1.066	8.219*10 ²⁰
9		3.20	1.41	-0.01	1.26	5.23	3.407	2.672*10 ²¹		
10		3.21	1.42	-0.01	1.23	5.24	1.599	1.253*10 ²¹		
11		4.48	1.40	0.02	1.19	5.20	2.126	1.664*10 ²¹		

Tabla 2.

Muestra	$d_{N(1)-N(2)}/d_{N(1)-N(3)}$ (Å)	$d_{N(1)-N(4)}/d_{N(2)-N(3)}$ (Å)	$d_{N(2)-N(4)}/d_{N(3)-N(4)}$ (Å)	$d_{Al-N(1)}/d_{Al-N(2)}$ (Å)	$d_{Al-N(3)}/d_{Al-N(4)}$ (Å)	$d_{N(1)-Ho}/d_{N(2)-Ho}$ (Å)	$d_{N(3)-Ho}/d_{N(4)-Ho}$ (Å)	d_{Al-Ho} (Å)
1	6.09/5.21	5.55/3.15	8.06/9.23	4.97/9.99	9.99/3.79	3.22/3.24	3.30/6.07	7.17

Tabla 3.

Muestra					
5					
$d_{N(1)-N(2)}/d_{N(1)-N(3)}$ (Å)	$d_{N(1)-N(4)}/d_{N(1)-N(5)}$ (Å)	$d_{N(2)-N(3)}/d_{N(2)-N(4)}$ (Å)	$d_{N(2)-N(5)}/d_{N(3)-N(4)}$ (Å)	$d_{N(3)-N(5)}/d_{N(5)-N(4)}$ (Å)	$d_{Al-N(1)}/d_{Al-N(2)}$ (Å)
3.28/6.03	5.21/3.16	6.10/6.17	5.57/3.08	8.27/6.31	6.04/6.13
$d_{Al-N(3)}/d_{Al-N(4)}$ (Å)	$d_{Al-N(5)}/d_{N1-Vo}$ (Å)	$d_{N(2)-Vo}/d_{N(3)-Vo}$ (Å)	$d_{N(4)-Vo}/d_{N(5)-Vo}$ (Å)	d_{Al-Vo} (Å)	
1.84/1.87	7.70/3.10	3.17/3.2	3.27/5.56	3.28	

Fig. 1.

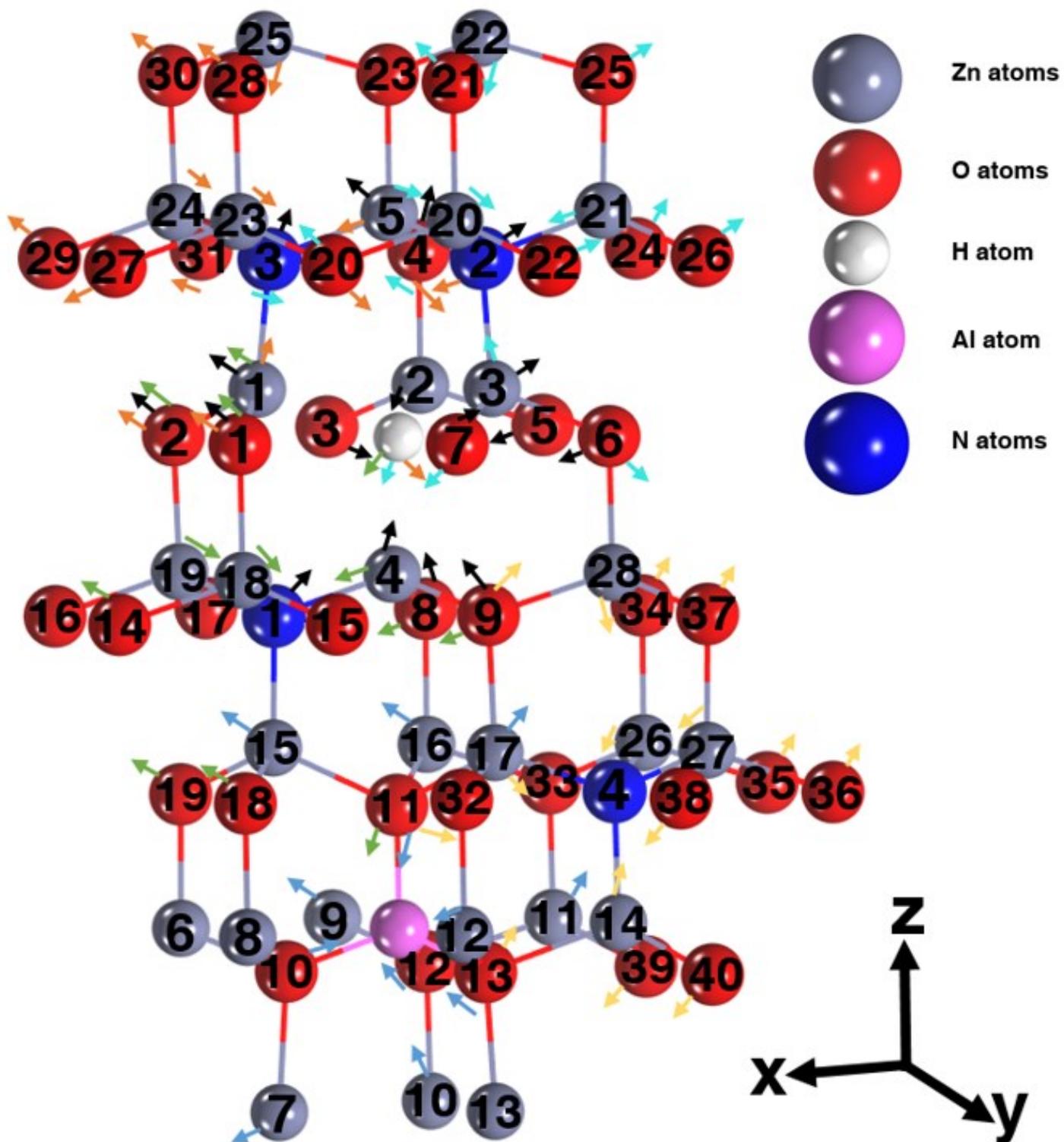


Tabla 4.

Defectos intrínsecos/extrínsecos	Átomos cercanos	q_0 (e)	q_1 (e)	Δr (Å)
Ho	Zn (1)	0.75	0.84	0.35
	Zn (2)	0.74	0.69	-0.12
	Zn (3)	0.75	0.7	0.55
	Zn (4)	0.77	0.71	-0.6
	Zn (5)	0.88	0.82	0.22
	O (1)	-0.84	-0.85	0.21
	O (2)	-0.84	-0.85	0.09
	O (3)	-0.84	-0.84	-0.12
	O (4)	-0.85	-0.84	0.16
	O (5)	-0.84	-0.85	-0.16
	O (6)	-0.84	-0.87	-0.06
	O (7)	-0.84	-0.87	0.11
	O (8)	-0.85	-0.84	-0.3
	O (9)	-0.84	-0.85	-0.24
	N (1)	-0.84	-0.93	-0.19
	N (2)	-0.86	-0.89	0.22
N (3)	-0.86	-0.9	0.28	
Al	Zn (6)	0.84	0.82	–
	Zn (7)	0.86	0.84	0.01
	Zn (8)	0.84	0.83	–
	Zn (9)	0.83	0.84	0.01
	Zn (10)	0.86	0.86	-0.01
	Zn (11)	0.83	0.83	0.02
	Zn (12)	0.84	0.83	-0.03
	Zn (13)	0.86	0.85	–
	Zn (14)	0.84	0.8	–
	Zn (15)	0.83	0.82	0.09
	Zn (16)	0.84	0.82	0.03
	Zn (17)	0.83	0.81	0.04
	O (10)	-0.87	-1.08	-0.16
	O (11)	-0.87	-1.06	-0.21
O (12)	-0.87	-1.09	-0.15	
O (13)	-0.87	-1.07	-0.16	
N (1)	Zn (1)	0.75	0.71	0.04
	Zn (4)	0.77	0.71	-0.01
	Zn (15)	0.83	0.82	-0.11
	Zn (18)	0.84	0.84	-0.05
	Zn (19)	0.84	0.84	-0.04
	O (1)	-0.84	-0.85	0.03
	O (2)	-0.84	-0.85	0.04
	O (8)	-0.85	-0.84	-0.03
	O (9)	-0.84	-0.85	-0.09
	O (11)	-0.87	-1.06	0.17
	O (14)	-0.85	-0.85	0.05
	O (15)	-0.84	-0.84	–
	O (16)	-0.85	-0.85	0.02
	O (17)	-0.84	-0.84	–
O (18)	-0.84	-0.85	0.03	

	O (19)	-0.84	-0.83	0.01
	Ho	-0.27	-0.14	-0.19
N (2)	Zn (3)	0.75	0.7	-0.04
	Zn (5)	0.88	0.82	-0.04
	Zn (20)	0.85	0.84	-0.06
	Zn (21)	0.85	0.84	-0.04
	Zn (22)	0.86	0.85	-0.06
	O (4)	-0.85	-0.84	0.02
	O (6)	-0.84	-0.87	0.05
	O (7)	-0.84	-0.87	0.04
	O (20)	-0.85	-0.86	0.01
	O (21)	-0.85	-0.86	0.03
	O (22)	-0.83	-0.84	0.01
	O (23)	-0.88	-0.86	–
	O (24)	-0.85	-0.85	0.02
	O (25)	-0.85	-0.87	0.03
	O (26)	-0.83	-0.84	0.01
	N (3)	-0.86	-0.9	-0.07
	Ho	-0.27	-0.14	0.04
N (3)	Zn (1)	0.75	0.71	-0.04
	Zn (5)	0.88	0.82	-0.04
	Zn (23)	0.85	0.83	-0.05
	Zn (24)	0.85	0.84	-0.03
	Zn (25)	0.86	0.84	-0.06
	O (1)	-0.84	-0.85	0.04
	O (2)	-0.84	-0.85	0.03
	O (4)	-0.85	-0.84	0.02
	O (20)	-0.85	-0.86	0.01
	O (23)	-0.88	-0.86	–
	O (27)	-0.84	-0.85	0.02
	O (28)	-0.85	-0.86	0.04
	O (29)	-0.83	-0.84	0.02
	O (30)	-0.85	-0.87	0.04
	O (31)	-0.85	-0.86	0.01
N (2)	-0.86	-0.89	-0.07	
Ho	-0.27	-0.14	0.28	
N (4)	Zn (14)	0.84	0.8	-0.07
	Zn (17)	0.83	0.81	-0.03
	Zn (26)	0.84	0.84	-0.05
	Zn (27)	0.84	0.84	-0.04
	Zn (28)	0.84	0.88	-0.04
	O (9)	-0.84	-0.85	0.01
	O (11)	-0.87	-1.06	-0.01
	O (13)	-0.87	-1.07	0.04
	O (32)	-0.84	-0.85	–
	O (33)	-0.84	-0.85	–
	O (34)	-0.84	-0.86	0.02
	O (35)	-0.84	-0.85	0.03
	O (36)	-0.84	-0.83	0.02
	O (37)	-0.85	-0.85	0.01
O (38)	-0.85	-0.87	0.01	

	O (39)	-0.84	-0.84	0.02
	O (40)	-0.84	-0.85	0.03

Fig. 2.

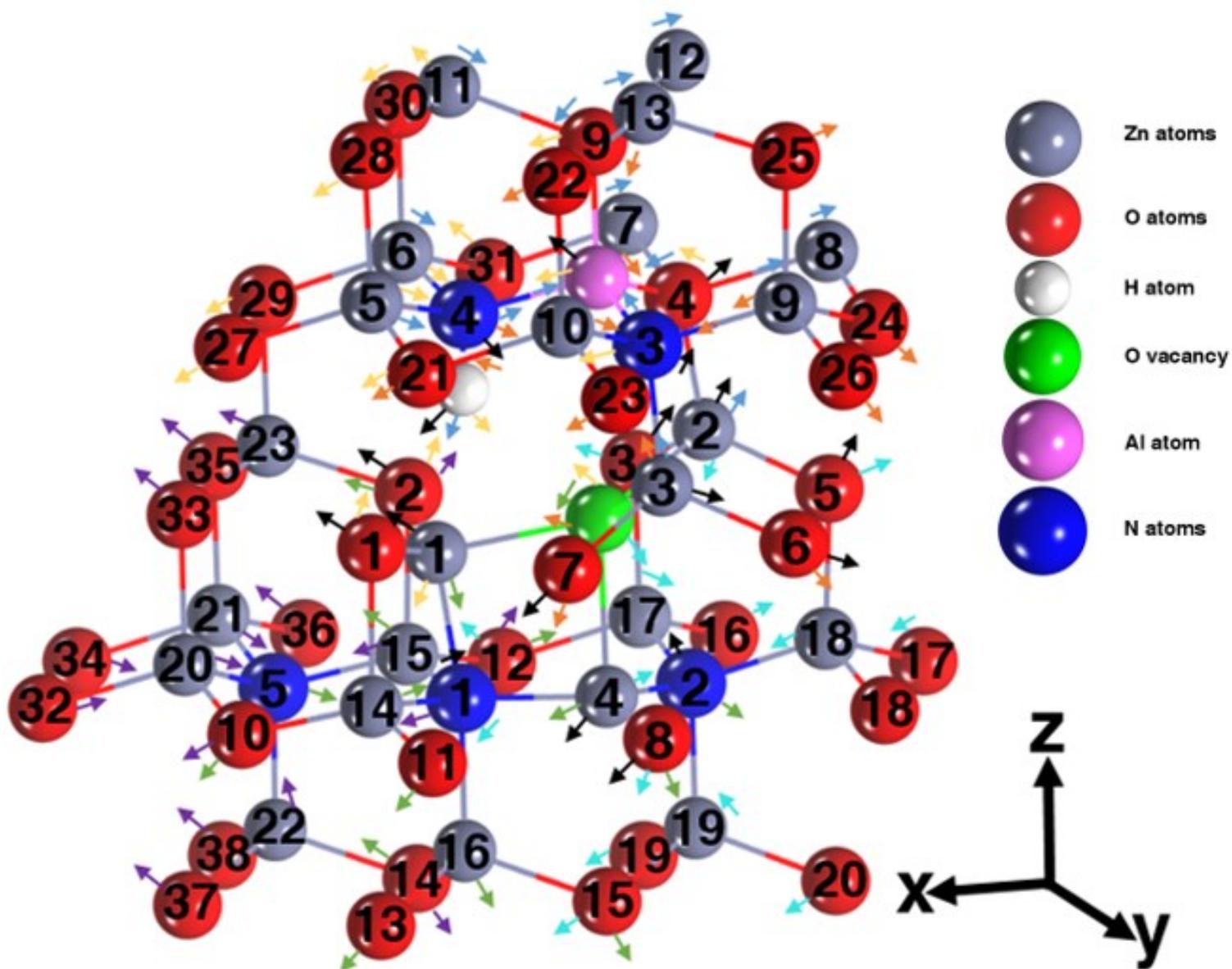


Tabla 5.

Defectos intrínsecos/extrínsecos	Átomos cercanos	q_0 (e)	q_1 (e)	Δr (Å)
V _o	Zn (1)	0.38	0.66	0.62
	Zn (2)	0.64	0.73	0.53
	Zn (3)	0.64	0.71	0.48
	Zn (4)	0.84	0.7	0.38
	O (1)	-0.84	-0.85	0.07
	O (2)	-0.85	-0.85	0.08
	O (3)	-0.83	-0.87	0.07
	O (4)	-0.84	-1.08	0.05
	O (5)	-0.83	-0.85	0.08
	O (6)	-0.84	-0.85	0.03
	O (7)	-0.83	-0.85	0.02
	O (8)	-0.83	-0.87	0.03
	H _i	0.66	0.55	0.02
	Al	0.84	2.18	-0.16
	N (1)	-0.84	-0.93	-0.03
	N (2)	-0.83	-0.9	-0.05
	N (3)	-0.84	-1.23	0.01
	N (4)	-1.17	-1.45	-0.1
	Al	Zn (2)	0.64	0.73
Zn (3)		0.64	0.71	-0.02
Zn (5)		0.85	0.84	-0.24
Zn (6)		0.85	0.83	-0.25
Zn (7)		0.84	0.83	0.07
Zn (8)		0.83	0.83	0.16
Zn (9)		0.82	0.82	0.07
Zn (10)		0.84	0.83	-0.09
Zn (11)		0.85	0.83	-0.02
Zn (12)		0.83	0.85	0.12
Zn (13)		0.83	0.83	0.08
O (4)		-0.84	-1.08	-0.1
O (9)		-0.86	-1.07	-0.1
N (3)		-0.84	-1.23	-0.11
N (4)		-1.17	-1.45	-0.17
H _i		0.66	0.55	0.08
N (1)		Zn (1)	0.38	0.66
	Zn (4)	0.65	0.7	-0.07
	Zn (14)	0.85	0.81	-0.01
	Zn (15)	0.85	0.79	0.02
	Zn (16)	0.83	0.8	0.01
	O (1)	-0.84	-0.85	–
	O (2)	-0.85	-0.85	0.04
	O (8)	-0.83	-0.87	0.06
	O (10)	-0.84	-0.83	0.02
	O (11)	-0.83	-0.87	0.07
	O (12)	-0.83	-0.84	0.08
	O (13)	-0.88	-0.88	0.06
	O (14)	-0.88	-0.85	0.08
	O (15)	-0.87	-0.85	0.07

	V _o	-	-	-0.03
	N (2)	-0.83	-0.9	0.04
	N (5)	-0.83	-0.89	-0.02
N (2)	Zn (2)	0.64	0.73	0.16
	Zn (4)	0.65	0.7	-0.07
	Zn (17)	0.84	0.85	-0.06
	Zn (18)	0.85	0.84	-0.05
	Zn (19)	0.83	0.81	-0.03
	O (3)	-0.83	-0.87	0.04
	O (5)	-0.83	-0.85	0.07
	O (8)	-0.83	-0.87	0.05
	O (12)	-0.83	-0.84	0.01
	O (15)	-0.87	-0.85	0.06
	O (16)	-0.85	-0.86	0.01
	O (17)	-0.84	-0.83	-0.04
	O (18)	-0.85	-0.86	-
	O (19)	-0.87	-0.83	0.08
	O (20)	-0.86	-0.83	0.05
	V _o	-	-	-0.05
	N (1)	-0.84	-0.93	0.04
N (3)	Zn (3)	0.64	0.71	-0.1
	Zn (9)	0.82	0.82	-0.03
	Zn (10)	0.84	0.83	-0.02
	Zn (13)	0.83	0.83	-0.17
	O (4)	-0.84	-1.08	-0.15
	O (6)	-0.84	-0.85	0.11
	O (7)	-0.83	-0.85	0.12
	O (9)	-0.86	-1.07	-0.31
	O (21)	-0.84	-0.85	0.05
	O (22)	-0.84	-0.88	0.01
	O (23)	-0.83	-0.87	0.11
	O (24)	-0.84	-0.85	0.01
	O (25)	-0.83	-0.86	0.01
	O (26)	-0.85	-0.86	0.05
	V _o	-	-	0.01
H _i	0.66	0.55	0.28	
Al	0.84	2.18	-0.11	
N (4)	-1.17	-1.45	-0.11	
N (4)	Zn (1)	0.38	0.66	0.21
	Zn (5)	0.85	0.84	-0.09
	Zn (6)	0.85	0.83	-0.09
	Zn (11)	0.85	0.83	0.06
	O (1)	-0.84	-0.85	-0.04
	O (2)	-0.85	-0.85	-0.05
	O (4)	-0.84	-1.08	-0.09
	O (9)	-0.86	-1.07	-0.11
	O (21)	-0.84	-0.85	0.02
	O (27)	-0.88	-0.85	0.03
	O (28)	-0.86	-0.88	0.12
	O (29)	-0.85	-0.86	0.04
	O (30)	-0.86	-0.86	0.1

	O (31)	-0.84	-0.84	0.04
	V _o	-	-	-0.1
	H _i	0.66	0.55	0.05
	Al	0.84	2.18	-0.17
	N (3)	-0.84	-1.23	-0.11
N (5)	Zn (15)	0.85	0.79	-0.04
	Zn (20)	0.83	0.84	-0.05
	Zn (21)	0.85	0.84	-0.04
	Zn (22)	0.83	0.82	-0.06
	Zn (23)	0.85	0.84	0.04
	O (2)	-0.85	-0.85	0.05
	O (10)	-0.84	-0.83	0.04
	O (12)	-0.83	-0.84	0.09
	O (14)	-0.88	-0.85	0.03
	O (32)	-0.85	-0.86	-0.01
	O (33)	-0.82	-0.86	0.04
	O (34)	-0.83	-0.87	-0.03
	O (35)	-0.84	-0.85	0.02
	O (36)	-0.85	-0.86	0.03
	O (37)	-0.83	-0.83	0.01
	O (38)	-0.87	-0.86	0.04
	N (1)	-0.84	-0.93	-0.02

Anexo IV: Propiedades en codopaje de AlN en la configuración de ZnO:H₀+Zn_i.

Tabla 1. Resumen de propiedades en material semiconductor tipo-p. ΔE representa la variación de la energía con respecto al sistema más estable energéticamente, E_G representa la banda prohibida, m_{Al} representa el momento magnético inducido por parte del átomo de aluminio, m_N representa el momento magnético inducido por parte de átomos de nitrógeno, m representa el momento magnético total del sistema, y p_0 representa la concentración de huecos.

Tabla 2. Distancias interatómicas de los defectos extrínsecos con respecto a los defectos intrínsecos, para muestra 1.

Tabla 3. Distancias interatómicas de los defectos extrínsecos con respecto a los defectos intrínsecos, para muestra 4.

Fig. 1. Figura esquemática de muestra 1, las flechas indican los desplazamientos hacia dentro y hacia afuera de los defectos intrínsecos y extrínsecos en el material.

Tabla 4. Propiedades estructurales para muestra 1. Desplazamientos atómicos (Δr), carga atómica del material semiconductor tipo-n (q_0), y carga atómica del material semiconductor tipo-p (q_1).

Fig. 2. Figura esquemática de muestra 4, las flechas indican los desplazamientos hacia dentro y hacia afuera de los defectos intrínsecos y extrínsecos en el material.

Tabla 5. Propiedades estructurales para muestra 4. Desplazamientos atómicos (Δr), carga atómica del material semiconductor tipo-n (q_0), y carga atómica del material semiconductor tipo-p (q_1).

Tabla 1.

Muestras	N (mol.%)	Al (mol.%)	ΔE (eV)	E_G (eV)	m_{Al} (μ_B)	m_N (μ_B)	m (μ_B)	ρ_0 (hueco/supercelda)	ρ_0 (hueco/cm ³)
1	7.41	1.85	-	1.43	-0.01	0.79	4.39	1.626	$1.275 \cdot 10^{21}$
2			1.11	1.41	0.02	0.79	4.34	0.523	$4.089 \cdot 10^{20}$
3			1.57	1.54	0.03	0.80	4.34	2.443	$1.906 \cdot 10^{21}$
4	9.26		-	1.16	-0.01	1.25	5.21	0.697	$5.459 \cdot 10^{20}$
5			0.15	1.28	-0.01	1.20	5.20	1.465	$1.149 \cdot 10^{21}$
6			1.27	1.41	0.02	1.25	5.18	3.692	$2.887 \cdot 10^{21}$
7			1.65	1.41	0.03	1.20	5.18	1.622	$1.267 \cdot 10^{21}$

Tabla 2.

Muestra				
1				
$d_{N(1)-N(2)}/d_{N(1)-N(3)}$ (Å)	$d_{N(1)-N(4)}/d_{N(2)-N(3)}$ (Å)	$d_{N(2)-N(4)}/d_{N(3)-N(4)}$ (Å)	$d_{Al-N(1)}/d_{Al-N(2)}$ (Å)	$d_{Al-N(3)}/d_{Al-N(4)}$ (Å)
6.11/5.52	3.15/4.52	5.21/4.50	10.00/4.97	7.91/10.00
$d_{N(1)-Ho}/d_{N(2)-Ho}$ (Å)	$d_{N(3)-Ho}/d_{N(4)-Ho}$ (Å)	$d_{Al-Ho}/d_{N(1)-Zni}$ (Å)	$d_{N(2)-Zni}/d_{N(3)-Zni}$ (Å)	$d_{N(4)-Zni}/d_{Al-Zni}$ (Å)
3.17/3.23	3.23/3.27	7.19/1.93	4.59/4.94	3.71/8.12

Tabla 3.

Muestra						
4						
$d_{N(1)-N(2)}/d_{N(1)-N(3)}$ (Å)	$d_{N(1)-N(4)}/d_{N(1)-N(5)}$ (Å)	$d_{N(2)-N(3)}/d_{N(2)-N(4)}$ (Å)	$d_{N(2)-N(5)}/d_{N(3)-N(4)}$ (Å)	$d_{N(3)-N(5)}/d_{N(5)-N(4)}$ (Å)	$d_{Al-N(1)}/d_{Al-N(2)}$ (Å)	$d_{Al-N(3)}/d_{Al-N(4)}$ (Å)
5.53/4.50	6.45/5.53	6.06/3.15	3.20/4.56	5.18/4.53	7.23/10.97	5.96/9.74
$d_{Al-N(5)}/d_{N1-Ho}$ (Å)	$d_{N(2)-Ho}/d_{N(3)-Ho}$ (Å)	$d_{N(4)-Ho}/d_{N(5)-Ho}$ (Å)	$d_{Al-Ho}/d_{N(1)-Zni}$ (Å)	$d_{N(2)-Zni}/d_{N(3)-Zni}$ (Å)	$d_{N(4)-Zni}/d_{N(5)-Zni}$ (Å)	d_{Ho-Zni} (Å)
10.52/3.14	3.21/3.23	3.33/3.37	7.83/5.04	1.92/4.63	1.95/3.85	2.07

Fig. 1

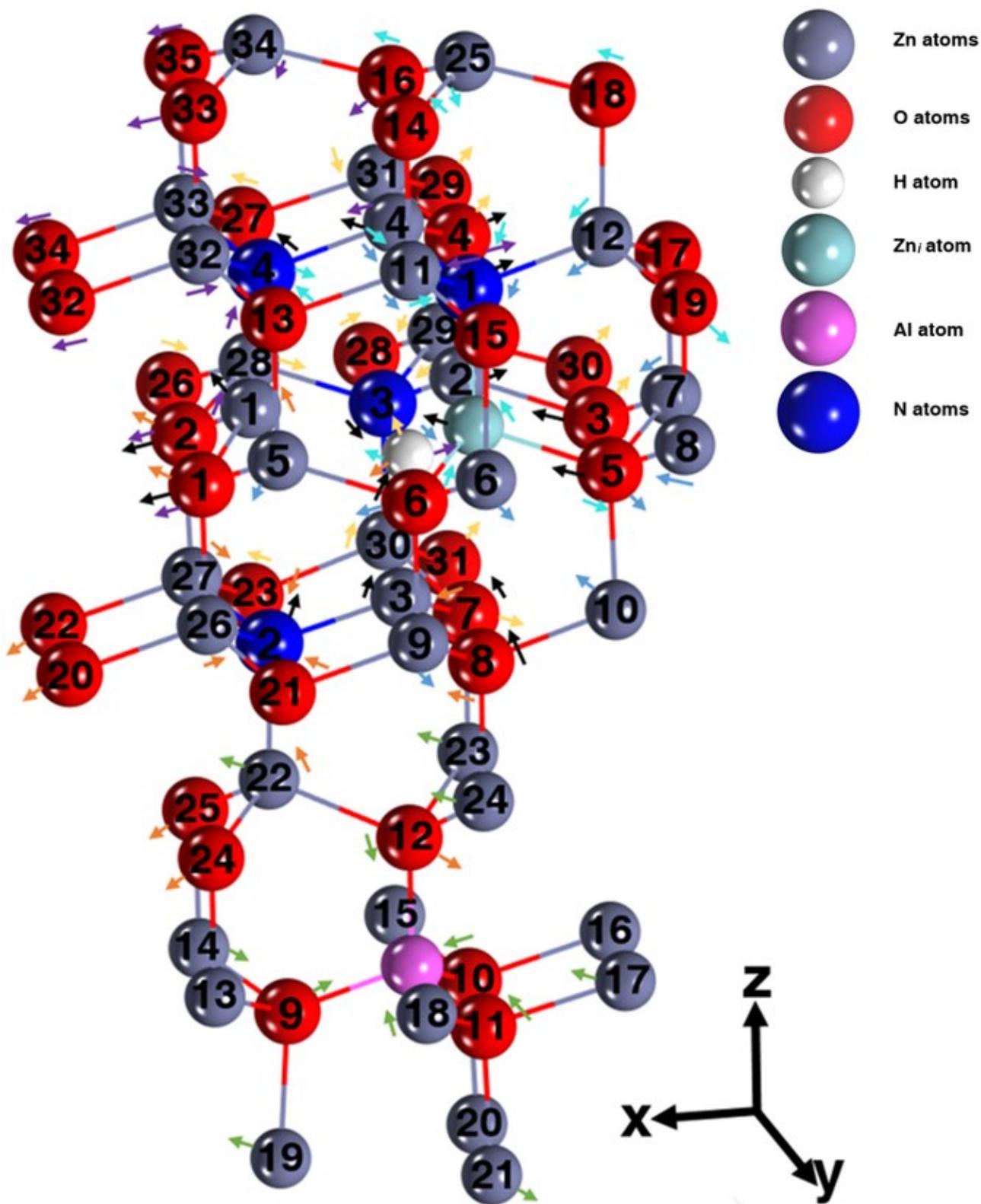


Tabla 4.

Defectos intrínsecos/extrínsecos	Átomos cercanos	q_0 (e)	q_1 (e)	Δr (Å)
H _o	Zn (1)	0.75	0.71	0.33
	Zn (2)	0.73	0.70	0.06
	Zn (3)	0.77	0.71	-0.62
	Zn (4)	0.82	0.84	0.21
	O (1)	-0.84	-0.85	0.14
	O (2)	-0.84	-0.85	0.17
	O (3)	-0.84	-0.88	-0.10
	O (4)	-0.84	-0.85	0.24
	O (5)	-0.86	-0.84	-0.10
	O (6)	-0.84	-0.84	-0.06
	O (7)	-0.84	-0.84	-0.26
	O (8)	-0.84	-0.84	-0.28
	Zn _i	0.72	0.70	-0.03
	N (1)	-0.84	-0.89	0.15
	N (2)	-0.84	-0.92	-0.18
N (3)	-0.84	-0.91	-0.02	
N (4)	-0.87	-0.89	0.29	
Zn _i	Zn (4)	0.82	0.84	-0.07
	Zn (5)	0.86	0.87	0.01
	Zn (6)	0.84	0.84	0.08
	Zn (7)	0.85	0.84	-0.04
	Zn (8)	0.83	0.88	-0.02
	Zn (9)	0.85	0.84	0.01
	Zn (10)	0.87	0.85	-0.02
	Zn (11)	0.86	0.85	-0.03
	Zn (12)	0.86	0.83	-0.04
	O (5)	-0.86	-0.84	0.03
	O (6)	-0.84	-0.84	0.02
	H _o	-0.27	-0.15	-0.03
N (1)	-0.84	-0.89	-0.01	
Al	Zn (13)	0.85	0.82	–
	Zn (14)	0.75	0.83	-0.01
	Zn (15)	0.85	0.82	–
	Zn (16)	0.84	0.83	–
	Zn (17)	0.84	0.83	-0.01
	Zn (18)	0.84	0.82	-0.01
	Zn (19)	0.88	0.85	0.01
	Zn (20)	0.86	0.86	–
	Zn (21)	0.86	0.85	0.01
	Zn (22)	0.82	0.80	0.11
	Zn (23)	0.83	0.83	0.04
	Zn (24)	0.83	0.85	0.03

	O (9)	-0.88	-1.08	-0.16	
	O (10)	-0.87	-1.08	-0.16	
	O (11)	-0.86	-1.08	-0.16	
	O (12)	-0.86	-1.07	-0.21	
N (1)	Zn (4)	0.82	0.84	-0.04	
	Zn (11)	0.86	0.85	-0.05	
	Zn (12)	0.86	0.83	-0.04	
	Zn (25)	0.86	0.85	-0.06	
	O (4)	-0.84	-0.85	-0.01	
	O (5)	-0.86	-0.84	0.03	
	O (6)	-0.84	-0.84	-0.02	
	O (13)	-0.86	-0.87	0.02	
	O (14)	-0.86	-0.87	0.05	
	O (15)	-0.85	-0.86	–	
	O (16)	-0.82	-0.88	0.01	
	O (17)	-0.85	-0.84	–	
	O (18)	-0.86	-0.85	0.06	
	O (19)	-0.84	-0.87	0.01	
	Zn _i	0.72	0.70	-0.01	
	H _o	-0.27	-0.15	0.15	
	N (4)	-0.87	-0.89	-0.06	
	N (2)	Zn (1)	0.75	0.71	0.03
		Zn (3)	0.77	0.71	–
		Zn (22)	0.82	0.80	-0.11
Zn (26)		0.84	0.84	-0.05	
Zn (27)		0.85	0.84	-0.04	
O (1)		-0.84	-0.85	0.02	
O (2)		-0.84	-1.08	0.05	
O (7)		-0.84	-0.84	-0.05	
O (8)		-0.84	-0.84	-0.04	
O (12)		-0.86	-1.07	0.18	
O (20)		-0.86	-0.88	0.05	
O (21)		-0.85	-0.85	-0.01	
O (22)		-0.86	-0.86	0.04	
O (23)		-0.85	-0.83	-0.01	
O (24)		-0.86	-0.83	0.04	
O (25)		-0.85	-0.85	0.04	
H _o		-0.27	-0.15	-0.18	
N (3)	Zn (2)	0.73	0.70	-0.05	
	Zn (28)	0.85	0.84	-0.06	
	Zn (29)	0.84	0.84	-0.05	
	Zn (30)	0.85	0.82	-0.07	
	Zn (31)	0.86	0.85	-0.04	
	O (2)	-0.84	-0.85	–	
	O (3)	-0.84	-0.88	0.03	

	O (4)	-0.84	-0.85	0.01
	O (7)	-0.84	-0.84	0.06
	O (23)	-0.85	-0.83	0.03
	O (26)	-0.84	-0.86	-0.01
	O (27)	-0.84	-0.85	0.05
	O (28)	-0.84	-0.84	0.03
	O (29)	-0.85	-0.86	0.02
	O (30)	-0.85	-0.87	0.01
	O (31)	-0.86	-0.84	0.02
	H _o	-0.27	-0.15	-0.02
N (4)	Zn (1)	0.75	0.71	-0.03
	Zn (4)	0.82	0.84	-0.05
	Zn (32)	0.85	0.83	-0.05
	Zn (33)	0.85	0.83	-0.03
	Zn (34)	0.88	0.85	-0.07
	O (1)	-0.84	-0.85	0.01
	O (2)	-0.84	-0.85	0.03
	O (4)	-0.84	-0.85	0.02
	O (13)	-0.86	-0.87	-0.01
	O (16)	-0.82	-0.88	-0.01
	O (27)	-0.84	-0.85	–
	O (32)	-0.83	-0.87	0.03
	O (33)	-0.86	-0.86	0.04
	O (34)	-0.84	-0.87	0.02
	O (35)	-0.86	-0.86	0.06
	N (1)	-0.84	-0.89	-0.06
	H _o	-0.27	-0.15	0.29

Fig. 2

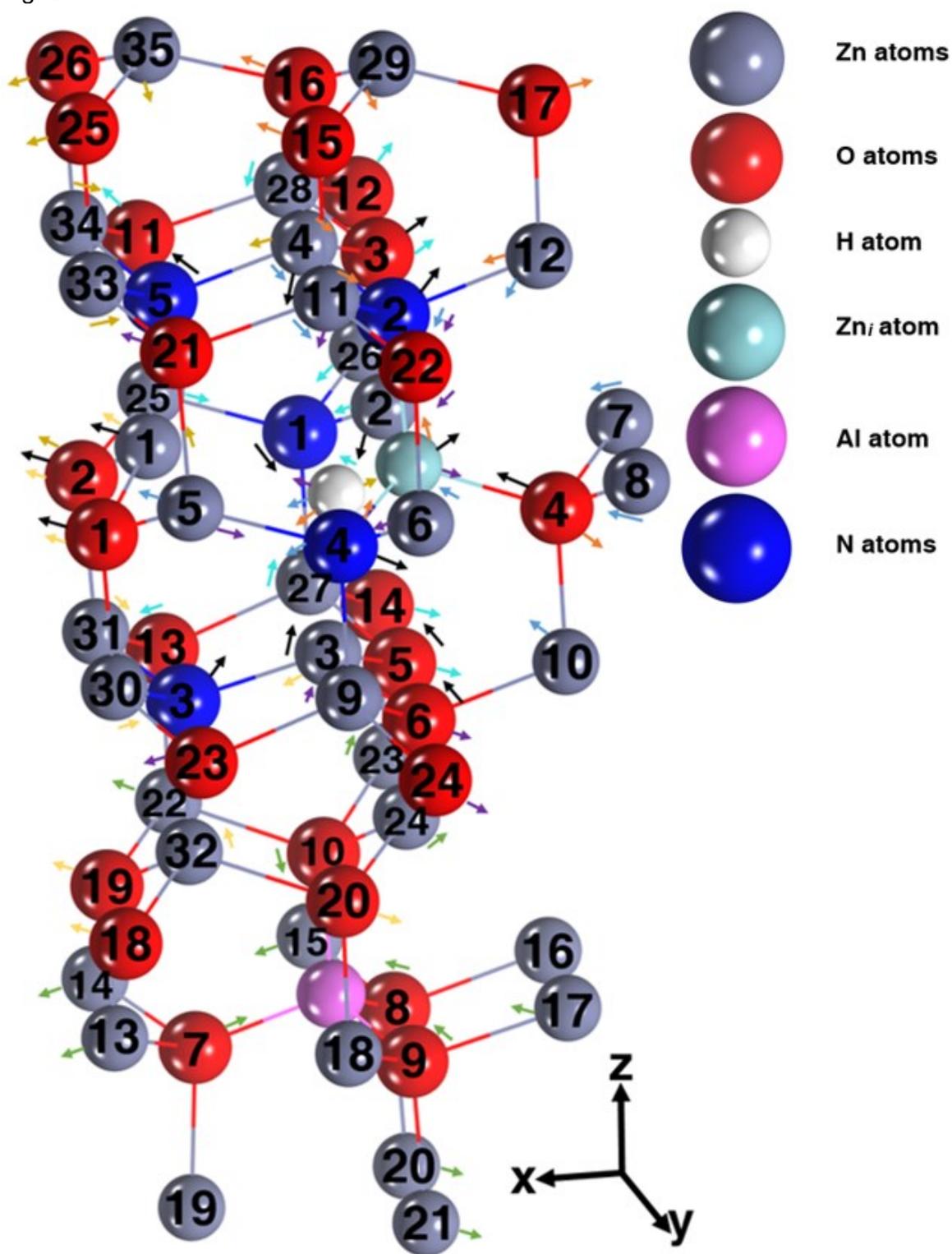


Tabla 5.

Defectos intrínsecos/extrínsecos	Átomos cercanos	q_0 (e)	q_1 (e)	Δr (Å)
H_o	Zn (1)	0.75	0.72	0.52
	Zn (2)	0.73	0.70	-0.12
	Zn (3)	0.77	0.71	-0.65
	Zn (4)	0.82	0.82	0.22
	O (1)	-0.84	-0.86	0.31
	O (2)	-0.84	-0.85	0.21
	O (3)	-0.84	-0.86	0.14
	O (4)	-0.86	-0.83	-0.08
	O (5)	-0.84	-0.84	-0.31
	O (6)	-0.84	-0.83	-0.27
	Zn_i	0.72	0.70	0.13
	N (1)	-0.84	-0.90	-0.11
	N (2)	-0.84	-0.87	0.19
	N (3)	-0.84	-0.91	-0.18
	N (4)	-0.84	-0.87	0.12
N (5)	-0.87	-0.90	0.39	
Zn_i	Zn (4)	0.82	0.82	-0.03
	Zn (5)	0.86	0.84	0.02
	Zn (6)	0.84	0.81	-0.02
	Zn (7)	0.85	0.86	-0.04
	Zn (8)	0.83	0.87	-0.11
	Zn (9)	0.85	0.81	-0.11
	Zn (10)	0.87	0.84	-0.04
	Zn (11)	0.86	0.84	-0.02
	Zn (12)	0.86	0.83	-0.10
	O (2)	-0.86	-0.83	–
	N (2)	-0.84	-0.87	-0.02
	N (4)	-0.84	-0.87	0.01
	H_o	-0.27	-0.14	0.13
Al	Zn (13)	0.75	0.83	0.02
	Zn (14)	0.85	0.82	0.02
	Zn (15)	0.84	0.82	0.01
	Zn (16)	0.86	0.82	–
	Zn (17)	0.84	0.83	-0.01
	Zn (18)	0.84	0.84	–
	Zn (19)	0.85	0.86	–
	Zn (20)	0.86	0.85	0.03
	Zn (21)	0.86	0.86	0.02
	Zn (22)	0.85	0.83	0.02
	Zn (23)	0.83	0.83	0.01
	Zn (24)	0.85	0.83	0.04
O (7)	-0.85	-1.09	-0.16	

	O (8)	-0.86	-1.08	-0.16	
	O (9)	-0.87	-1.08	-0.16	
	O (10)	-0.86	-1.07	-0.18	
N (1)	Zn (2)	0.73	0.70	-0.01	
	Zn (25)	0.85	0.84	-0.06	
	Zn (26)	0.84	0.81	-0.04	
	Zn (27)	0.85	0.82	-0.06	
	Zn (28)	0.86	0.83	-0.08	
	O (3)	-0.84	-0.86	0.01	
	O (5)	-0.84	-0.84	0.05	
	O (11)	-0.84	-0.85	0.06	
	O (12)	-0.85	-0.84	0.01	
	O (13)	-0.85	-0.83	0.04	
	O (14)	-0.86	-0.83	0.05	
	H _o	-0.27	-0.14	-0.11	
	N (2)	Zn (4)	0.82	0.82	-0.03
		Zn (11)	0.86	0.84	-0.04
Zn (12)		0.86	0.83	-0.03	
Zn (29)		0.86	0.83	-0.02	
Zn _i		0.72	0.70	-0.02	
O (4)		-0.86	-0.83	0.06	
O (15)		-0.86	-0.86	0.07	
O (16)		-0.82	-0.85	0.02	
O (17)		-0.86	-0.85	0.04	
N (4)		-0.84	-0.87	-0.09	
H _o		-0.27	-0.14	0.19	
N (3)	Zn (1)	0.75	0.72	0.01	
	Zn (3)	0.77	0.71	-0.01	
	Zn (30)	0.84	0.85	-0.05	
	Zn (31)	0.85	0.84	-0.05	
	Zn (32)	0.82	0.81	-0.09	
	O (1)	-0.84	-0.86	0.03	
	O (2)	-0.84	-0.85	0.01	
	O (18)	-0.86	-0.84	0.06	
	O (19)	-0.85	-0.84	0.06	
	O (20)	-0.86	-0.85	0.10	
	H _o	-0.27	-0.14	-0.18	
N (4)	Zn (5)	0.86	0.84	-0.04	
	Zn (6)	0.84	0.81	-0.05	
	Zn (9)	0.85	0.81	-0.02	
	Zn (11)	0.86	0.84	-0.10	
	Zn _i	0.72	0.70	0.01	
	O (6)	-0.84	-0.83	0.09	
	O (21)	-0.86	-0.84	0.05	
	O (22)	-0.85	-0.84	-0.01	

	O (23)	-0.85	-0.84	0.05
	O (24)	-0.86	-0.83	0.04
	N (2)	-0.84	-0.87	-0.09
	H _o	-0.27	-0.14	0.12
N (5)	Zn (1)	0.75	0.72	-0.04
	Zn (4)	0.82	0.82	-0.06
	Zn (33)	0.85	0.84	-0.05
	Zn (34)	0.85	0.83	-0.04
	Zn (35)	0.88	0.88	-0.08
	O (1)	-0.84	-0.86	–
	O (2)	-0.84	-0.85	0.04
	O (16)	-0.82	-0.85	–
	O (25)	-0.86	-0.85	0.03
	O (26)	-0.86	-0.85	0.05
	H _o	-0.27	-0.14	0.39

Anexo V: Propiedades en tridopaje de AlAsN en las configuraciones de ZnO:V_o+H_i y ZnO:H_o.

Tabla 1. Resumen de propiedades en material semiconductor tipo-*p*. ΔE representa la variación de la energía con respecto al sistema más estable energéticamente, E_G representa la banda prohibida, m_{Al} representa el momento magnético inducido por parte del átomo de aluminio, m_{AS} representa el momento magnético inducido por parte del átomo de arsénico, m_N representa el momento magnético inducido por parte de átomos de nitrógeno, m representa el momento magnético total del sistema, y p_0 representa la concentración de huecos.

Tabla 2. Distancias interatómicas de los defectos extrínsecos con respecto a los defectos intrínsecos, para muestra 1.

Tabla 3. Distancias interatómicas de los defectos extrínsecos con respecto a los defectos intrínsecos, para muestra 2.

Fig. 1. Figura esquemática de muestra 1. Las flechas indican los desplazamientos hacia dentro y hacia afuera de los defectos intrínsecos y extrínsecos en el material.

Tabla 4. Propiedades estructurales para muestra 1. Desplazamientos atómicos (Δr), carga atómica del material semiconductor tipo-*n* (q_0), y carga atómica del material semiconductor tipo-*p* (q_1).

Fig. 2. Figura esquemática de muestra 2. Las flechas indican los desplazamientos hacia dentro y hacia afuera de los defectos intrínsecos y extrínsecos en el material.

Tabla 5. Propiedades estructurales para muestra 2. Desplazamientos atómicos (Δr), carga atómica del material semiconductor tipo-*n* (q_0), y carga atómica del material semiconductor tipo-*p* (q_1).

Tabla 1.

Muestras	V _{Zn} (mol.%)	Al (mol.%)	As (mol.%)	N (mol.%)	ΔE (eV)	Defecto intrínseco	E _G (eV)	m _{Al} (μ _B)	m _{As} (μ _B)	m _N (μ _B)	m (μ _B)	ρ ₀ (h/supercell)	ρ ₀ (h/cm ³)
1	5.56	1.85	1.85	3.70	–	H _O	1.54	-0.01	0.21	0.81	5.20	1.722	1.330*10 ²¹
2					0.72	V _O +H _i	1.80	-0.01	0.20	0.67	5.33	1.868	1.442*10 ²¹
3					1.10	V _O +H _i	1.40	-0.01	0.17	0.94	5.19	3.974	3.080*10 ²¹
4					1.22	H _O	2.05	-0.01	0.20	0.45	5.38	0.575	4.510*10 ²⁰
5					1.22	V _O +H _i	1.66	-0.01	0.19	0.68	5.33	13.324	1.045*10 ²²
6					1.74	H _O	1.66	-0.01	-0.11	1.42	5.13	0.501	3.897*10 ²⁰

Tabla 2

Distancia (Å)	V _O	V _{Zn} (1)	V _{Zn} (2)	V _{Zn} (3)	Al	As	N (1)	N (2)
V _O	–	1.96	5.21	7.42	5.25	1.69	2.61	3.19
V _{Zn} (1)	1.96	–	6.22	8.07	6.26	3.10	3.89	2.18
V _{Zn} (2)	5.21	6.22	–	3.20	3.38	6.04	2.82	8.14
V _{Zn} (3)	7.42	8.07	3.20	–	3.21	7.93	5.60	10.90
Al	5.25	6.25	3.38	3.31	–	5.22	4.24	8.15
As	1.69	3.10	6.07	7.93	5.22	–	3.73	3.77
N (1)	2.61	3.89	2.82	5.60	4.24	3.73	–	5.52
N (2)	3.19	2.18	8.14	10.90	8.15	3.77	5.52	–

Tabla 3

Distancia (Å)	V_O	H_i	V_{Zn} (1)	V_{Zn} (2)	V_{Zn} (3)	Al	As	N (1)	N (2)
V_O	–	2.73	3.79	5.93	7.23	6.80	1.72	3.21	3.45
H_i	2.73	–	3.45	8.64	9.31	8.66	2.12	3.39	1.02
V_{Zn} (1)	3.79	3.45	–	8.32	8.69	10.07	3.35	3.82	3.97
V_{Zn} (2)	8.64	5.93	8.32	–	4.57	5.63	6.98	7.94	9.38
V_{Zn} (3)	7.23	9.31	8.69	4.57	–	5.59	7.20	10.04	10.29
Al	6.80	8.66	10.07	5.63	5.59	–	7.08	9.74	9.41
As	1.72	2.12	3.35	6.98	7.20	7.08	–	4.19	3.12
N (1)	3.21	3.39	3.82	7.94	10.04	9.74	4.19	–	3.25
N (2)	3.45	1.02	3.96	9.38	10.29	9.41	3.12	3.25	–

Fig. 1

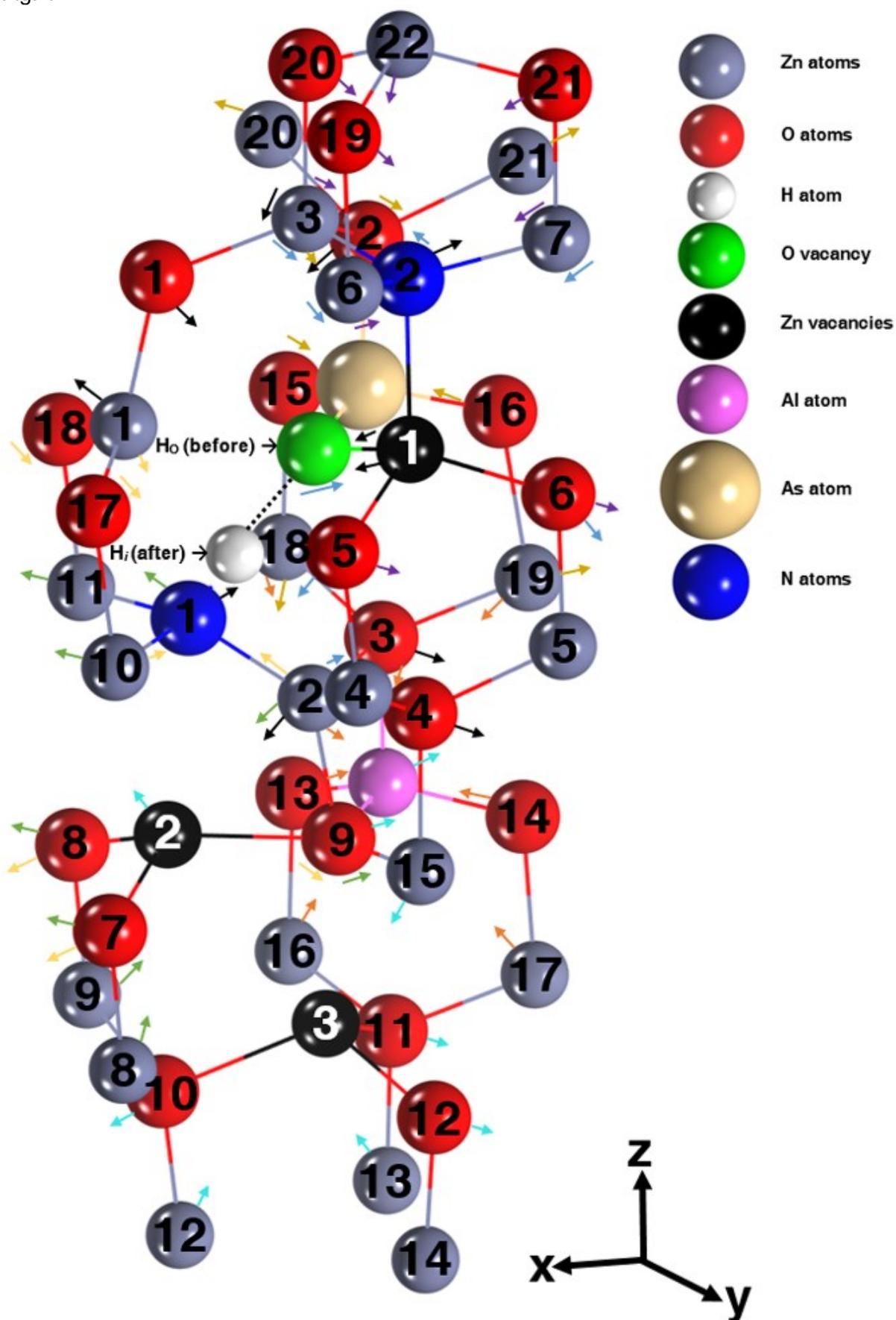


Tabla 4.

Defectos intrínsecos/extrínsecos	Átomos cercanos	q_0 (e)	q_1 (e)	Δr (Å)
V_o	Zn (1)	0.75	0.75	0.44
	Zn (2)	0.77	0.84	0.59
	Zn (3)	0.88	0.86	-0.08
	O (1)	-0.86	-0.86	-0.01
	O (2)	-0.85	-0.95	-0.11
	O (3)	-0.85	-1.05	0.24
	O (4)	-0.84	-0.83	0.16
	V_{Zn} (1)	0.75	–	-0.01
	As	0.74	1.28	-0.26
	N (1)	-0.84	-1.21	-0.80
	N (2)	-0.86	-0.68	0.17
V_{Zn} (1)	Zn (3)	0.88	0.82	-0.05
	Zn (4)	0.84	0.87	-0.07
	Zn (5)	0.84	0.86	–
	Zn (6)	0.85	0.83	-0.04
	Zn (7)	0.85	0.84	-0.01
	O (5)	-0.84	-0.75	0.28
	O (6)	-0.84	-0.73	0.05
	V_o	–	–	-0.01
	N (2)	-0.86	-0.68	0.24
V_{Zn} (2)	Zn (2)	0.77	0.77	-0.51
	Zn (8)	0.84	0.89	-0.09
	Zn (9)	0.84	0.88	-0.14
	Zn (10)	0.84	0.83	0.06
	Zn (12)	0.84	0.84	0.04
	O (7)	-0.84	-0.76	0.22
	O (8)	-0.84	-0.75	0.11
	O (9)	-0.87	-0.96	0.17
	N (1)	-0.84	-1.21	0.79
V_{Zn} (3)	Zn (12)	0.86	0.87	-0.02
	Zn (13)	0.86	0.87	-0.03
	Zn (14)	0.86	0.86	–
	Zn (15)	0.83	0.84	-0.12
	O (9)	-0.87	-0.96	0.33
	O (10)	-0.87	-0.74	0.20
	O (11)	-0.87	-0.76	0.20
	O (12)	-0.87	-0.75	0.23
	V_{Zn} (2)	0.83	–	0.01
	Al	0.84	2.20	0.03
Al	Zn (2)	0.77	0.77	-0.29
	Zn (16)	0.83	0.86	-0.03
	Zn (17)	0.83	0.87	-0.01
	Zn (18)	0.84	0.85	-0.03
	Zn (19)	0.84	0.84	-0.11
	O (3)	-0.85	-1.05	-0.18
	O (9)	-0.87	-0.96	-0.23
	O (13)	-0.84	-1.09	-0.14
	O (14)	-0.84	-1.09	-0.15
As	Zn (3)	0.88	0.82	-0.10

	Zn (18)	0.84	0.85	0.01	
	Zn (19)	0.88	0.84	0.13	
	Zn (20)	0.84	0.86	0.22	
	Zn (21)	0.84	0.85	0.21	
	O (2)	-0.85	-0.95	-0.10	
	O (15)	-0.84	-0.95	-0.11	
	O (16)	-0.84	-0.96	-0.11	
	V _o	–	–	-0.26	
N (1)	Zn (1)	0.75	0.75	-0.66	
	Zn (2)	0.77	0.77	-0.01	
	Zn (10)	0.84	0.83	-0.02	
	Zn (11)	0.84	0.84	–	
	O (7)	-0.84	-0.76	0.84	
	O (8)	-0.84	-0.75	0.83	
	O (9)	-0.87	-0.85	0.37	
	O (17)	-0.84	-0.86	-0.28	
	O (18)	-0.84	-0.85	-0.23	
	V _o	–	–	-0.80	
		V _{Zn} (2)	0.83	–	0.79
	N (2)	Zn (3)	0.88	0.82	-0.09
Zn (6)		0.85	0.83	-0.08	
Zn (7)		0.85	0.84	-0.09	
Zn (22)		0.86	0.86	-0.24	
O (5)		-0.84	-0.75	0.42	
O (6)		-0.84	-0.73	0.25	
O (19)		-0.85	-0.84	-0.14	
O (20)		-0.88	-0.85	-0.22	
O (21)		-0.84	-0.84	-0.18	
V _o		–	–	0.17	
		V _{Zn} (1)	0.75	–	0.24

Fig. 2

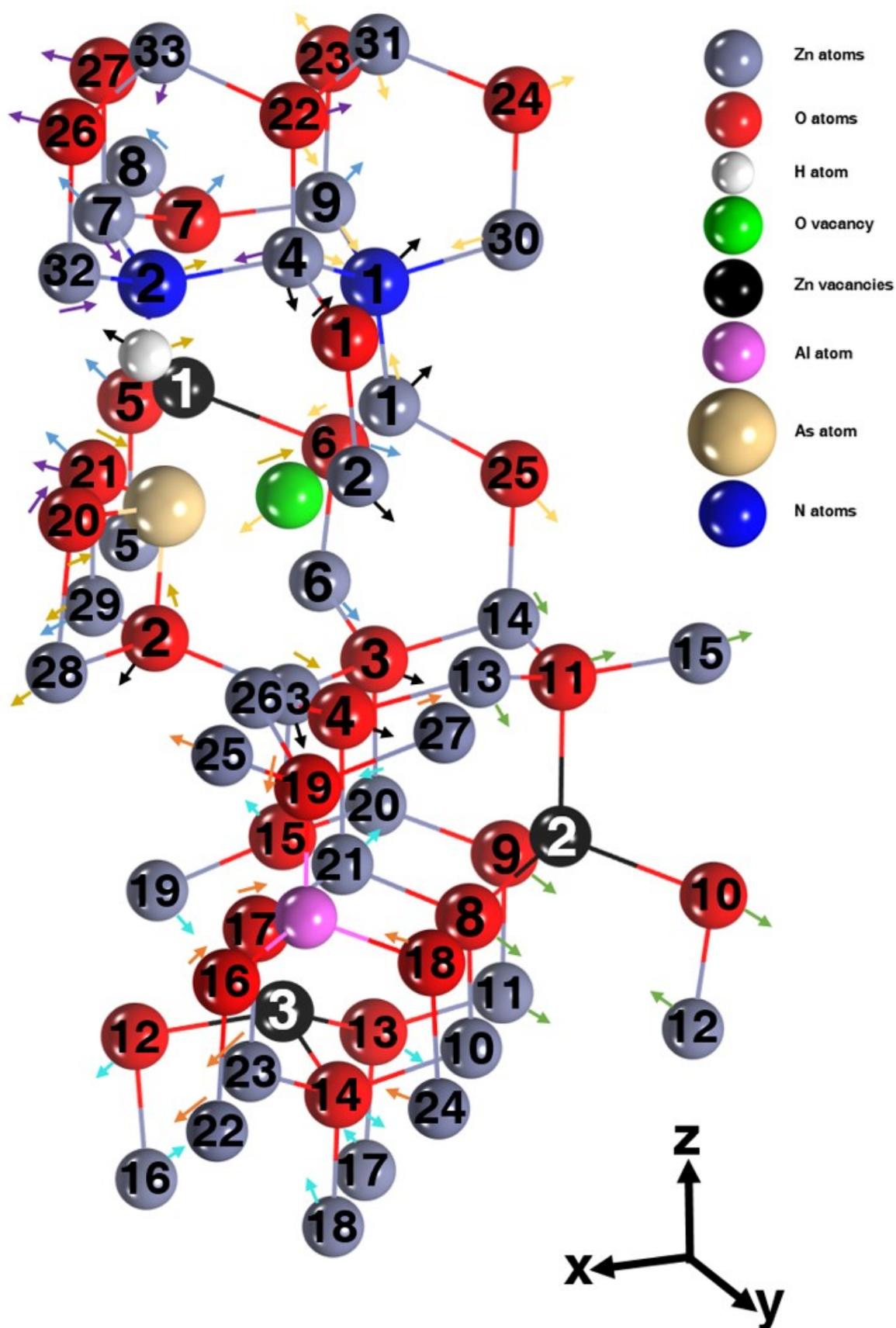


Tabla 5.

Defectos intrínsecos/extrínsecos	Átomos cercanos	q_0 (e)	q_1 (e)	Δr (Å)
V_o	Zn (1)	0.64	0.72	0.53
	Zn (2)	0.64	0.75	0.55
	Zn (3)	0.65	0.82	0.75
	Zn (4)	0.84	0.81	-0.10
	O (1)	-0.84	-0.85	0.09
	O (2)	-0.84	-0.97	-0.39
	O (3)	-0.83	-0.83	0.08
	O (4)	-0.83	-0.86	0.03
	As	0.38	1.26	0.08
	N (1)	-0.84	-0.85	0.02
	N (2)	-1.17	-1.10	0.08
	H_i	0.66	0.51	0.24
$V_{Zn} (1)$	Zn (5)	0.83	0.87	–
	Zn (6)	0.84	0.87	0.01
	Zn (7)	0.85	0.84	0.09
	Zn (8)	0.83	0.87	0.01
	Zn (9)	0.84	0.83	0.05
	Zn (29)	0.85	0.84	0.03
	O (5)	-0.84	-0.74	0.24
	O (6)	-0.83	-0.84	0.22
	O (7)	-0.84	-0.75	0.37
	O (21)	-0.85	-0.84	0.28
$V_{Zn} (2)$	Zn (10)	0.86	0.88	–
	Zn (11)	0.85	0.89	0.02
	Zn (12)	0.82	0.88	-0.05
	Zn (13)	0.85	0.86	-0.04
	Zn (14)	0.85	0.87	-0.01
	Zn (15)	0.83	0.87	0.03
	O (8)	-0.87	-0.75	0.21
	O (9)	-0.86	-0.75	0.23
	O (10)	-0.83	-0.75	0.23
	O (11)	-0.85	-0.75	0.24
$V_{Zn} (3)$	Zn (16)	0.85	0.85	-0.15
	Zn (17)	0.83	0.87	-0.02
	Zn (18)	0.83	0.86	-0.03
	Zn (19)	0.83	0.85	-0.85
	Zn (20)	0.83	0.82	-0.01
	Zn (21)	0.83	0.85	0.02
	O (12)	-0.84	-0.81	0.08
	O (13)	-0.84	-0.75	0.18
	O (14)	-0.84	-0.74	0.18
	O (15)	-0.87	-0.83	0.45
Al	Zn (22)	0.86	0.86	0.04
	Zn (23)	0.86	0.87	0.02
	Zn (24)	0.83	0.86	-0.04
	Zn (25)	0.84	0.87	0.02
	Zn (26)	0.84	0.84	–
	Zn (27)	0.83	0.83	0.05
	O (16)	-0.87	-1.08	-0.15
	O (17)	-0.87	-1.08	-0.16

	O (18)	-0.83	-0.83	-0.16	
	O (19)	-0.85	-1.07	-0.17	
As	Zn (3)	0.65	0.82	0.56	
	Zn (28)	0.85	0.84	0.09	
	Zn (29)	0.85	0.84	0.05	
	O (2)	-0.84	-0.97	-0.52	
	O (20)	-0.84	-0.95	-0.12	
	O (21)	-0.85	-0.89	-0.21	
	V _o	–	–	0.08	
	H _i	-0.85	0.51	0.02	
	N (2)	-1.17	-1.10	0.07	
		Zn (1)	0.64	0.72	-0.11
	N (1)	Zn (4)	0.84	0.81	-0.02
Zn (9)		0.84	0.83	-0.02	
Zn (30)		0.83	0.84	-0.01	
Zn (31)		0.83	0.87	-0.02	
O (6)		-0.83	-0.74	0.14	
O (22)		-0.86	-0.84	-0.05	
O (23)		-0.84	-0.84	0.02	
O (24)		-0.83	-0.85	0.03	
O (25)		-0.83	-0.84	0.09	
V _o		–	–	0.02	
N (2)		Zn (4)	0.84	0.81	-0.08
	Zn (7)	0.85	0.84	-0.10	
	Zn (32)	0.85	0.83	-0.11	
	Zn (33)	0.85	0.85	0.19	
	O (20)	-0.84	-0.95	-0.10	
	O (21)	-0.85	-0.89	0.01	
	O (22)	-0.86	-0.84	0.03	
	O (26)	-0.86	-0.84	0.06	
	O (27)	-0.86	-0.84	0.08	
	V _o	–	–	0.08	
	H _i	0.66	0.51	0.04	
	As	0.38	1.26	0.07	

Anexo VI: Propiedades en tridopaje de AlAsN en la configuración de ZnO:H₀+Zn_i.

Tabla 1. Resumen de propiedades en material semiconductor tipo-*p*. ΔE representa la variación de la energía con respecto al sistema más estable energéticamente, E_G representa la banda prohibida, m_{Al} representa el momento magnético inducido por parte del átomo de aluminio, m_{As} representa el momento magnético inducido por parte del átomo de arsénico, m_N representa el momento magnético inducido por parte de átomos de nitrógeno, m representa el momento magnético total del sistema, y p_0 representa la concentración de huecos. La concentración de vacancia de zinc (V_{zn}).

Tabla 2. Distancias interatómicas de los defectos extrínsecos con respecto a los defectos intrínsecos, para muestra 1.

Fig. 1. Figura esquemática de muestra 1, las flechas indican los desplazamientos hacia dentro y hacia afuera de los defectos intrínsecos y extrínsecos en el material.

Tabla 3. Propiedades estructurales para muestra 1. Desplazamientos atómicos (Δr), carga atómica del material semiconductor tipo-*n* (q_0), y carga atómica del material semiconductor tipo-*p* (q_1).

Tabla 1.

Muestras	V _{Zn} (mol.%)	Al (mol.%)	As (mol.%)	N (mol.%)	ΔE (eV)	E _G (eV)	m _{Al} (μ _B)	m _{As} (μ _B)	m _N (μ _B)	m (μ _B)	p ₀ (h/supercell)	p ₀ (h/cm ³)
1	5.56	1.85	1.85	3.70	–	1.66	-0.01	0.19	0.86	5.20	1.354	1.062*10 ²¹
2					0.02	1.79	-0.01	-0.001	0.67	5.39	1.202	9.391*10 ²⁰
3					0.41	1.66	-0.01	0.15	0.87	5.19	11.100	8.738*10 ²¹

Tabla 2

Distancia (Å)	V _O	Zn _i	V _{Zn} (1)	V _{Zn} (2)	V _{Zn} (3)	Al	As	N (1)	N (2)
V _O	–	2.44	2.00	2.62	3.04	8.03	2.02	2.31	3.17
Zn _i	2.44	–	3.73	3.64	3.83	9.27	3.85	1.97	5.32
V _{Zn} (1)	2.00	3.73	–	3.59	3.25	8.64	3.37	3.33	1.78
V _{Zn} (2)	2.62	3.64	3.59	–	5.66	5.74	3.86	4.64	4.01
V _{Zn} (3)	3.04	3.83	3.25	5.66	–	11.96	3.00	1.95	4.46
Al	8.03	9.27	8.64	5.74	10.88	–	8.30	10.19	7.94
As	2.02	3.85	3.37	3.86	3.00	8.30	–	3.01	3.91
N (1)	2.31	1.97	3.33	4.64	1.95	10.19	3.01	–	4.91
N (2)	3.17	5.32	1.78	4.01	4.46	7.94	3.91	4.91	–

Fig. 1

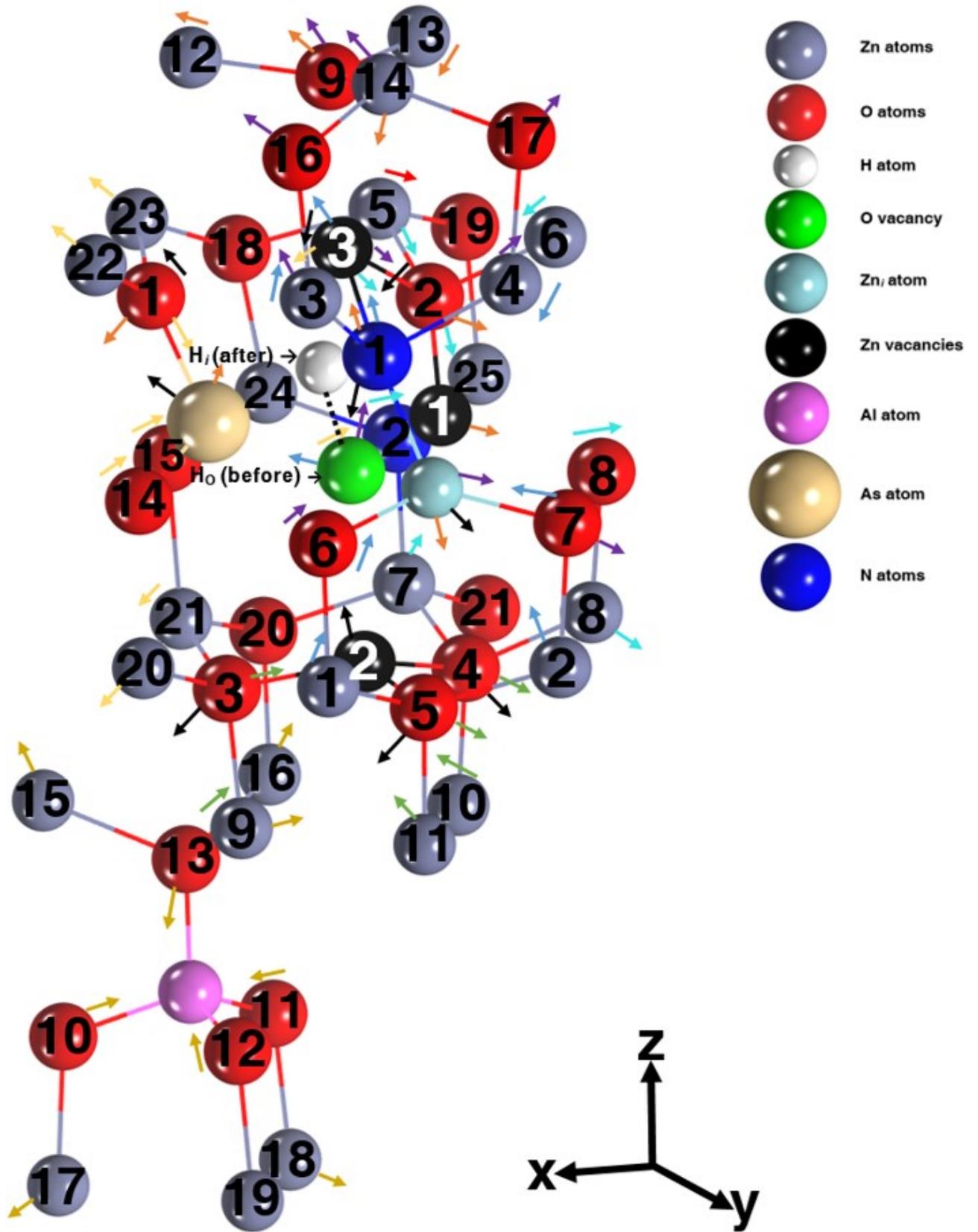


Tabla 2.

Defectos intrínsecos/extrínsecos	Átomos cercanos	q_0 (e)	q_1 (e)	Δr (Å)
V_o	O (1)	-0.87	-0.87	0.57
	O (2)	-0.84	-0.57	-0.16
	O (3)	-0.84	-0.74	0.05
	O (4)	-0.84	-0.74	0.25
	O (5)	-0.84	-0.75	0.17
	Zn_i	0.72	0.73	0.50
	$V_{Zn}(1)$	0.73	–	–
	$V_{Zn}(2)$	0.77	–	-0.01
	$V_{Zn}(3)$	0.82	–	-0.01
	As	0.75	1.30	0.09
	N (1)	-0.84	-1.02	-0.71
Zn_i	Zn (1)	0.85	0.88	-0.19
	Zn (2)	0.87	0.87	-0.25
	Zn (3)	0.86	0.82	0.07
	Zn (4)	0.86	0.81	-0.26
	O (6)	-0.84	-0.83	-0.03
	O (7)	-0.86	-0.85	-0.06
	V_o	–	–	0.50
	$V_{Zn}(3)$	0.82	–	0.61
	N (1)	-0.84	-1.02	0.03
$V_{Zn}(1)$	Zn (5)	0.86	0.85	-0.02
	Zn (6)	0.85	0.85	-0.25
	Zn (7)	0.85	0.85	-0.25
	Zn (8)	0.85	0.88	0.06
	O (2)	-0.84	-0.57	-0.33
	O (8)	-0.84	-0.74	0.34
	V_o	–	–	–
	$V_{Zn}(3)$	0.82	–	-0.01
N (2)	-0.84	-0.68	-0.16	
$V_{Zn}(2)$	Zn (9)	0.82	0.88	-0.13
	Zn (10)	0.83	0.86	-0.07
	Zn (11)	0.83	0.84	-0.06
	O (3)	-0.84	-0.74	-0.01
	O (4)	-0.84	-0.75	0.20
	O (5)	-0.84	-0.74	0.19
	V_o	–	–	–
$V_{Zn}(3)$	Zn (12)	0.88	0.86	0.07
	Zn (13)	0.86	0.87	-0.01
	Zn (14)	0.86	0.87	-0.10
	O (1)	-0.87	-0.87	0.70
	O (2)	-0.84	-0.57	0.26
	O (9)	-0.82	-0.78	0.37
	Zn_i	0.72	0.73	0.61
	$V_{Zn}(1)$	0.73	–	-0.01
	As	0.75	1.30	-0.25
N (1)	-0.84	-1.02	-0.03	
Al	Zn (9)	0.82	0.84	0.02
	Zn (15)	0.86	0.83	0.02
	Zn (16)	0.85	0.82	0.04
	Zn (17)	0.84	0.84	0.02

	Zn (18)	0.85	0.85	0.02
	Zn (19)	0.88	0.86	–
	O (10)	-0.84	-1.08	-0.14
	O (11)	-0.85	-1.09	-0.15
	O (12)	-0.88	-1.08	-0.11
	O (13)	-0.85	-1.07	-0.18
As	Zn (20)	0.84	0.85	0.28
	Zn (21)	0.85	0.86	0.20
	Zn (22)	0.85	0.85	0.05
	Zn (23)	0.85	0.86	0.11
	O (1)	-0.87	-0.87	-0.09
	O (14)	-0.84	-0.92	-0.12
	O (15)	-0.84	-0.96	-0.12
	V _O	–	–	0.09
N (1)	V _{Zn} (3)	0.82	–	-0.25
	Zn (3)	0.86	0.82	0.04
	Zn (4)	0.86	0.81	0.11
	Zn (14)	0.86	0.87	0.52
	O (6)	-0.84	-0.83	-0.22
	O (7)	-0.86	-0.85	0.21
	O (9)	-0.82	-0.78	0.69
	O (16)	-0.86	-0.86	0.42
	O (17)	-0.86	-0.86	0.47
	V _O	–	–	-0.71
N (2)	Zn _f	0.72	0.73	0.03
	V _{Zn} (3)	0.82	–	-0.03
	Zn (5)	0.86	0.85	-0.14
	Zn (7)	0.85	0.85	-0.03
	Zn (24)	0.85	0.81	-0.12
	Zn (25)	0.84	0.83	-0.09
	O (2)	-0.84	-0.57	-0.57
	O (4)	-0.84	-0.74	0.18
	O (18)	-0.84	-0.85	0.13
	O (19)	-0.85	-0.84	0.02
	O (20)	-0.85	-0.83	0.03
O (21)	-0.86	-0.82	-0.01	
V _{Zn} (1)	0.73	–	-0.16	

Anexo VII: Artículo resumen.

En este apartado se incluye el artículo realizado con los resultados obtenidos del proyecto de fin de titulación, para su posterior publicación.

Marcillo Freddy, Villamagua Luis y Stashans Arvids. “Cambio en la conductividad eléctrica del material de ZnO”.

Cambio en la conductividad eléctrica del material de ZnO

Freddy Marcillo^{†,‡}, Luis Villamagua^{†,¶} y Arvids Stashans[†]

[†]Grupo de Físicoquímica de Materiales, Universidad Técnica Particular de Loja, Apartado 11-01-608, Loja, Ecuador.

[‡]Titulación de Ingeniería Química, Universidad Técnica Particular de Loja, Apartado 11-01-608, Loja, Ecuador.

[¶]Dipartimento di Ingegneria per l'Ambiente e il Territorio e Ingegneria Chimica, Università della Calabria, 87036, Rende (CS), Italy

Utilizando el método DFT+*U*, reproducimos tanto la conductividad eléctrica tipo-*n*, así como conductividad de tipo-*p* en el ZnO. Inicialmente, una vacancia de oxígeno (1.85% mol de concentración) se combina con un hidrógeno en lugar estratégico en la red cristalina para lograr la conductividad eléctrica de tipo-*n*. Más adelante, para alcanzar la conductividad tipo-*p*, el semiconductor que ya poseía conductividad de tipo-*n*, fue dopado con la impureza de nitrógeno (5.56–7.41% en moles de concentraciones). Después, fue codopado con las impurezas de aluminio (1.85% mol de concentración) y de nitrógeno (7.41 a 9.26% mol de concentración). Por último, fue tridopado con impurezas de aluminio (1.85% mol de concentración), arsénico (1.85% mol de concentración) y de nitrógeno (3.70% mol de concentración). Se ha obtenido una explicación detallada de los cambios estructurales sufridos por la geometría del material, así como los cambios en sus propiedades magnéticas y eléctricas. Nuestros resultados teóricos concuerdan con los resultados encontrados a nivel experimental

Palabras clave: Óxido de zinc (ZnO), teoría del funcional de la densidad, conductividad tipo-*n*, conductividad tipo-*p*, hidrogeno.

1. Introducción

El óxido de zinc (ZnO) ha sido ampliamente estudiado por casi un siglo.¹ Este material, es atractivo principalmente por sus propiedades, entre ellas, su energía de enlace de excitones (~60 MeV),¹⁻² y a su buena transparencia en la longitud de onda visible, así como su amplia banda prohibida (~3.4 eV).¹ Debido a su gran banda prohibida, la comunidad científica promueve al material ZnO como un material alternativo a nitruro de galio (GaN), por ejemplo, como un material óxido conductor transparente (TCO) en aplicaciones optoelectrónicas.³⁻⁵ Además, el renovado interés en este material ha sido impulsado por los recientes trabajos de conductividad eléctrica tipo-*p* y el comportamiento ferromagnético, cuando hay dopaje de nitrógeno (N),⁶ y codopaje de aluminio y nitrógeno (AlN).⁷ En estos últimos años experimentalmente se ha propuesto el dopaje múltiple, es decir, tridopaje de aluminio, arsénico y nitrógeno (AlAsN),⁸⁻¹³ con concentraciones de huecos en el orden de 10^{20} h/cm³.

A pesar de la importancia del material ZnO en la industria de los semiconductores y la lista prácticamente interminable de artículos de investigación disponibles dentro de la literatura, el origen involuntario de su conductividad eléctrica tipo-*n* todavía no se ha logrado esclarecer y entender.² Este comportamiento intrínseco en la conductividad del material se ha atribuido tradicionalmente, basado en pruebas circunstanciales,¹⁴ debido a la deficiencia de oxígeno dentro del ZnO.¹⁵⁻¹⁷ Sin embargo, aunque la evidencia experimental parece ser correcta, todavía

no hay explicación convincente, ni experimental ni teórica, a la aparición de niveles poco profundos (conductores) dentro de la banda prohibida de ZnO, las vacancias de oxígeno generalmente forman niveles profundos (no conductores) en tanto aislantes y semiconductores.^{14, 16, 18}

Recientemente, algunos autores han sugerido que el hidrógeno (H) puede actuar como donante de poca profundidad en la red del ZnO y en consecuencia dar lugar a su conductividad intrínseca de tipo- n .¹⁹⁻²⁰ No obstante, la cantidad reducida de las investigaciones experimentales en apoyo con respecto a H es complicada debido a la dificultad en la detección de hidrógeno en montajes experimentales y esto se acompaña con un pequeño número de estudios teóricos sobre este punto.

La falta de obras en apoyo de H omnipresente en ZnO, nos ha motivado para llevar a cabo el estudio de densidad teoría funcional (DFT) sobre los defectos puntuales intrínsecos en el material de ZnO y poder confirmar el origen de la conductividad eléctrica tipo- n .

A partir de la obtención del material tipo- n se pretende realizar el proceso de cambio a la conductividad eléctrica a tipo- p utilizando el dopaje N, codopaje AlN y tridopaje de AlAsN.

2. Metodología

Todos los cálculos se realizaron con el método de los *primeros principios* basado en DFT, para ello se implementó el Paquete de Simulación *Ab Initio* de Vienna (VASP).²¹ Para la interacción entre los electrones del núcleo y los electrones de valencia se utilizó el proyector de ondas aumentadas (PAW), y el método de pseudopotencial propuesto por Blöchl²² y adaptado más tarde por Kresse y Joubert.²³ Con el fin de tener en cuenta el potencial de intercambio de correlación, se empleó la aproximación del gradiente generalizado (GGA) de acuerdo con el esquema de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE).²⁴ Un parámetro de interacción Hubbard que conduce al denominado método DFT+ U se utilizó, con un valor U correspondiente a 5.0 eV para los electrones Zn 3d. Por lo tanto, se encontró que la banda prohibida para la estructura de ZnO hexagonal fue igual a 3.1 eV. Este valor sólo es un poco más pequeño que el correspondiente valor experimental disponible (~ 3.4 eV).²⁵ Nos gustaría señalar que el GGA+ U , obviamente, es más adecuado para el material de óxido de zinc en comparación con la esquemas basados de aproximación de la densidad local (LDA), por ejemplo, método LDA+ U , puesto que el intervalo de banda obtenido en nuestros cálculos está muy cerca de la cantidad experimental. Manifestando una mayor fiabilidad de nuestros resultados en comparación con los obtenidos por las técnicas de LDA+ U .

Los 4 átomos de la celda unitaria (UC) estuvo comprendida con una malla de puntos-k de $9 \times 9 \times 5$ según el esquema de Monkhorst-Pack (MP). Con el fin de calcular defectos puntuales intrínsecos y extrínsecos, la UC se amplió veintisiete veces ($3 \times 3 \times 3$ de extensión), que resultó en una supercelda de 108 átomos, a una malla de puntos-k correspondiente a $3 \times 3 \times 2$ con una separación de 0.04 \AA^{-1} en el espacio recíproco. Se utilizó una energía de corte cinética de 540 eV. La optimización de la estructura realizada para el material puro de ZnO condujo a los siguientes

parámetros de red: $a = 3.239 \text{ \AA}$, $c/a = 1.605$ y $u = 0.379$, que están en acuerdo con los datos experimentalmente disponibles: $a = 3.25 \text{ \AA}$, $c/a = 1.602$ y $u = 0.375$.¹

3. Resultados y discusión

En esta sección se analizó, los resultados obtenidos con respecto al origen de la conductividad tipo- n , es decir, la deficiencia de oxígeno en el ZnO más la presencia de H en distintos puntos estratégicos del material. Y el cambio de la conductividad eléctrica a tipo- p a través de los procesos de monodopaje de N, codopaje de AlN, y tridopaje de AlAsN. Para ello, se consideró los siguientes métodos de análisis:

(i) El análisis de la densidad de estados (DOS) se llevó a cabo para las propiedades eléctricas del material. Por otro lado, mostramos la concentración de electrones (n_0) de las muestras a través de la siguiente ecuación:²⁶

$$n_0 = \int_{E_c}^{\infty} g_c(E) f(E) dE \quad (1)$$

Se analizó la concentración de huecos (p_0) de las muestras a través de la siguiente ecuación:²⁶

$$p_0 = \int_{-\infty}^{E_c} g_v(E) [1 - f(E)] dE \quad (2)$$

Donde $g_c(E)$, $g_v(E)$ es la densidad de estados cuánticos en la banda de conducción y banda de valencia, respectivamente y $f(E)$ es la función de probabilidad de Fermi-Dirac dada en la Ec. 3.

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)}} \quad (3)$$

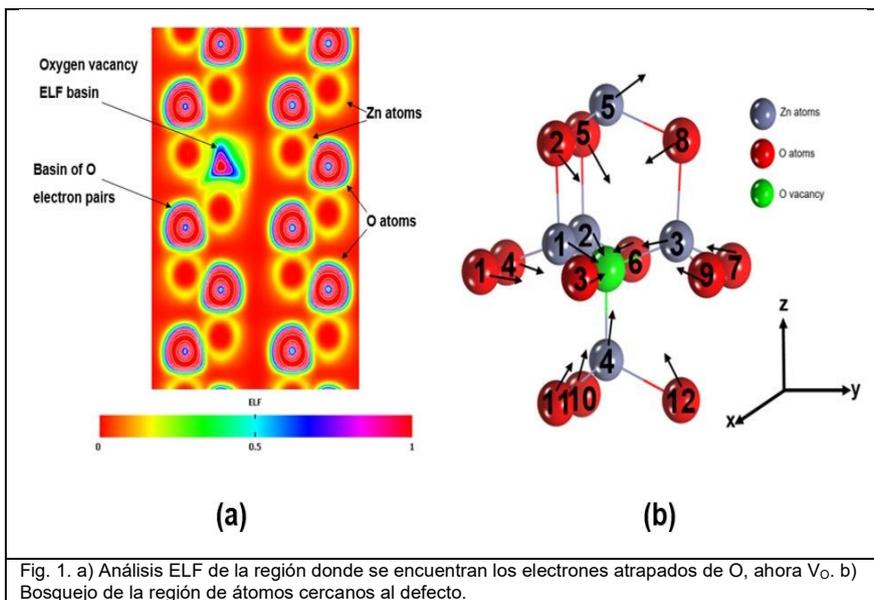
Donde E es la energía que está ocupada por las partículas, E_F representa la energía de Fermi, k la constante de Boltzmann, y T la temperatura.

(ii) Las cargas Bader fueron obtenidas mediante el algoritmo de Sanville *et. al*²⁷. El estudio estructural de las posiciones de los átomos cercanos de defectos intrínsecos y extrínsecos serán explorados en el presente trabajo científico.

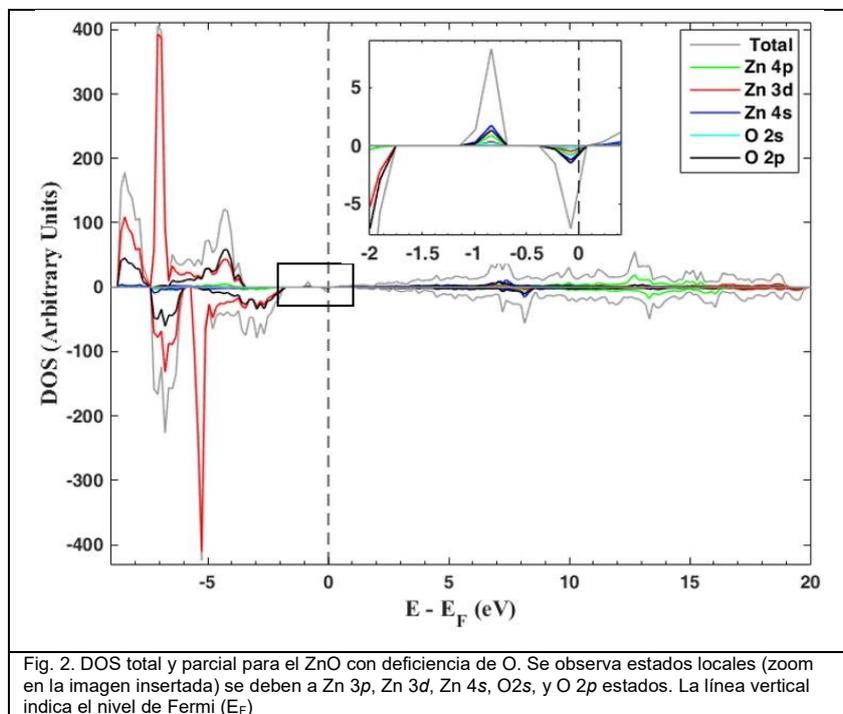
3.1 Origen de la conductividad eléctrica tipo- n y efecto de zinc intersticial

Un átomo de oxígeno fue retirado de la supercelda de 108 átomos, produciendo deficiencia de oxígeno dentro del material (equivalente a 1.85% mol). A raíz, de la deficiencia de oxígeno se pudo apreciar de acuerdo al análisis de la función de localización de electrones (ELF) que los

electrones de átomo de O, quedan atrapados en sitio de vacancia, a este defecto se denomina centro-F, como se denota en la Fig. 1a.



Los átomos de O y Zn tienen tendencia a desplazarse hacia V_O alrededor de 0.045 y 0.165 Å, respectivamente (Fig. 1b). Las cargas atómicas fueron calculadas utilizando el método de análisis de la población Bader²⁷ mostrándose una disminución de 0.19 e en promedio por átomo de Zn, esto es debido a la presencia de centro-F, mientras que no existió cambio significativo en la carga atómica para el resto de los átomos de O.

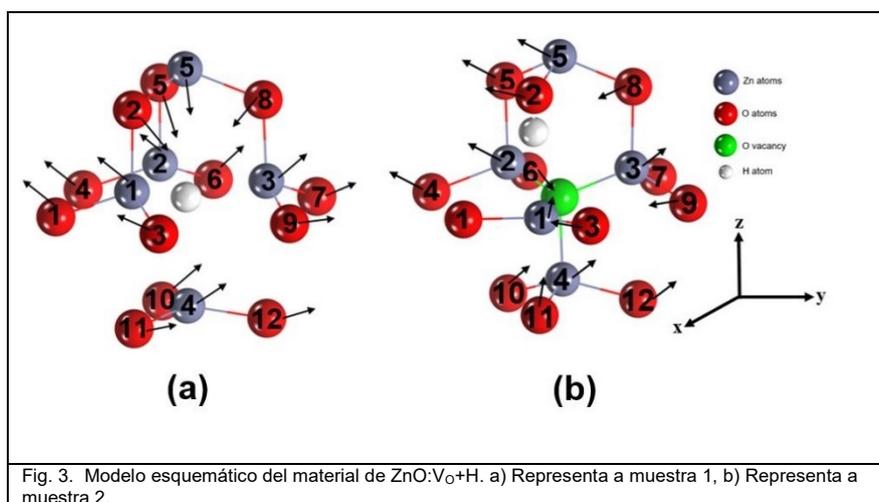


La deficiencia de oxígeno en el ZnO, *no muestra rastro de ninguna manera de conductividad eléctrica tipo-n* (Fig. 2). Y esto es debido a que los electrones están atrapados (centro-F). En el

análisis de la DOS, representado en la Fig. 2, se observa claramente dos estados locales ocupados localizados 0.99 eV en spin alfa y 1.67 eV en spin beta por encima de la banda de valencia alta (VBM). La banda de energía prohibida (E_G) calculada fue de 2.28 eV. Experimentalmente²⁸⁻²⁹ la deficiencia de oxígeno reduce valor de E_G , lo cual nos permite validar nuestros resultados. En la muestra con deficiencia de oxígeno, es decir, ZnO:V_O aparece un momento magnético total (m) de 2.94 μ_B , la mayor contribución es procedente de los átomos de O y es igual a 4.2 μ_B . Sin embargo, la parte restante del m , es decir, los átomos de Zn contribuyeron con -1.26 μ_B , la aparición de magnetismo en el material de ZnO es debido a la deficiencia de O en el material. Estos resultados teóricos son confirmados por los obtenidos a nivel experimental³⁰⁻³² en los cuales observan magnetismo en sus muestras.

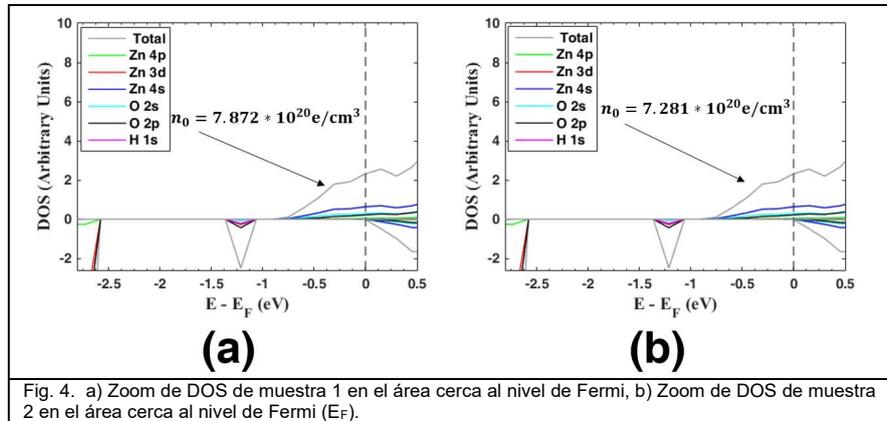
Con respecto al rol de H en ZnO, un total de doce posiciones de H dentro del material ZnO:V_O fueron tomando en cuenta en la investigación, incluidos formación de grupo O–H, H en sitio de vacancia (H_O) y Zn–H.

En Fig. 3, se observa las muestras más estables energéticamente, H_O en ZnO:V_O fue el sistema más estable energéticamente (Fig. 3a) de aquí en adelante lo denotaremos como: muestra 1, con respecto al grupo O–H (Fig. 3b) con diferencia de energía (ΔE) de 0.73 eV, de aquí en adelante lo denotaremos como: muestra 2.

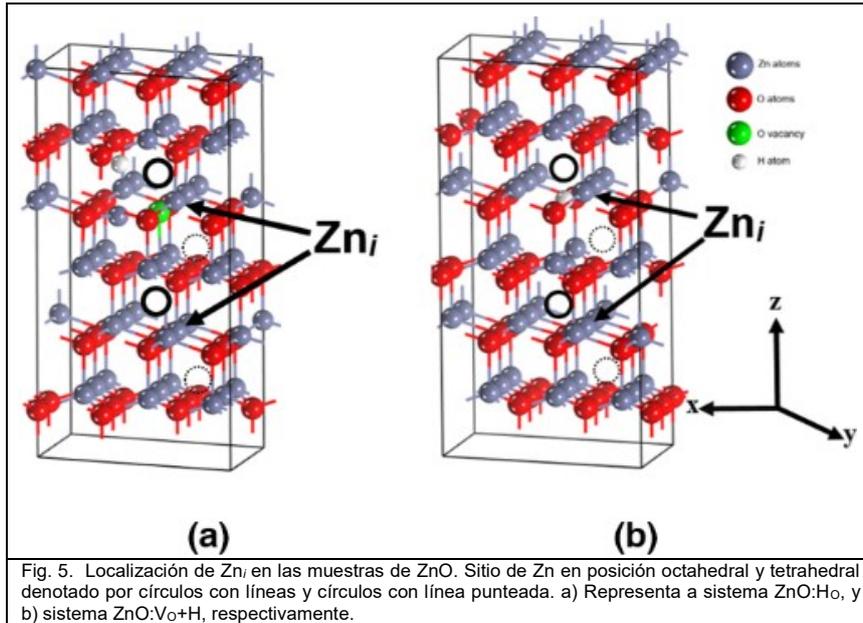


En el caso de muestra 1, en el análisis de carga Bader²⁷ átomo de H posee una carga negativa de -0.27 e, debido a la compensación de cargas, entre H y el centro-F. Los átomos de Zn que rodean al átomo de H exhiben una disminución en sus cargas atómicas en ~0.12 e, mientras que los átomos de O, por el contrario, no experimentan ningún cambio apreciable. Mientras que en muestra 2, hidrogeno intersticial (H_i) muestra una carga de ~0.66 e. En esta muestra se observa una disminución de cargas atómicas en los átomos de Zn con respecto a V_O de 0.02 e, mientras que las cargas calculadas sobre los átomos de O prácticamente no cambian a la excepción del átomo O(2) (Fig.

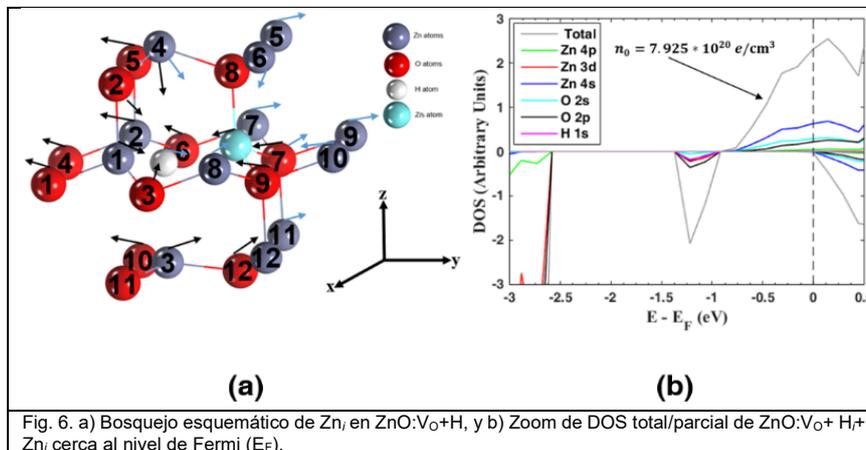
3a), debido a la transferencia de electrones que tiene con H_i.



En el análisis de la DOS, en caso de muestra 1 se observa un solo nivel local dentro de la región de E_G que está situado en ~ 1.52 eV por encima de la VBM (Fig. 4a), el valor de E_G fue igual a 2.24 eV, H produce ciertas perturbaciones en la banda de valencia (VB) y en la banda de conducción (CB) del material: los estados de Zn 4p, Zn 4s y H 1s se observan en la parte superior de la VB. Los estados O 2p y H 1s aparecen en la parte inferior de la CB. Por último, la impureza de hidrógeno facilita el aumento en m de la supercelda de alrededor $0.53 \mu_B$, es decir, un m de $3.47 \mu_B$, y este número se debe al aumento correspondiente en momentos magnéticos de los átomos de O, Zn e H por $0.16 \mu_B$, $0.19 \mu_B$ y $0.18 \mu_B$, respectivamente. En caso de muestra 2, se ve claramente (Fig. 4b) un nivel ocupado en espín alfa a 0.944 eV por encima de la banda de valencia alta (UVM), el valor E_G fue aproximadamente de 2.41 eV. En muestra 2, la impureza de hidrógeno facilita también al aumento en el m del material por alrededor de $0.51 \mu_B$ comparado con el sistema ZnO:V_O. Este número se debe al aumento correspondiente en momentos magnéticos de los átomos de O, Zn and H en $0.15 \mu_B$, $0.28 \mu_B$ and $0.08 \mu_B$, respectivamente. Como resultado, el momento magnético total del material que contiene el H intersticial es $2.94 \mu_B$ más $0.51 \mu_B$ que es igual a $3.45 \mu_B$. Los valores n_0 son parecidos a los valores experimentales de Minami *et al.*³³ los cuales reportan valores de n_0 en el rango de 10^{20} e/cm^3 , confirmando la validez de que la impureza omnipresente de H es el único responsable de la conductividad eléctrica tipo- n en el material de ZnO.



En caso del efecto de zinc intersticial (Zn_i) en las muestra 1 y 2 se analizaron un total de ocho configuraciones. Las posiciones de Zn_i fueron consideradas de acuerdo al trabajo teórico de Oba *et al.*³⁴, es decir, las posiciones de zinc intersticial octahedral (Zn_i^O) y zinc intersticial tetrahedral (Zn_i^T) fueron ubicadas preliminarmente cerca y lejos de los defectos (Fig. 5a y b). En todos los casos, Zn_i casi regresa a su sitio original, es decir, mantiene enlace Zn–O.



La configuración con la energía total más baja fue cuando Zn_i se encuentra en posición tetrahedral (Zn_i^T), como se denota en Fig. 6a. No hubo cambios significativos en las cargas atómicas, únicamente se observó un orden leve en los desplazamientos atómicos debido a que Zn_i^T regresa casi a su posición original. En el análisis de DOS, se observan un nivel ocupado localizado a 1.52 eV (estado beta) por encima UVM. (ver, Fig. 6b). El valor de E_C calculado fue de 2.12 eV. No hubo cambio en el momento magnético total de sistema, pero si se observó un incremento en la conductividad eléctrica, con un valor de n_0 igual a $7.925 \cdot 10^{20} \text{ e/cm}^3$.

3.2 Monodopaje de N en el ZnO

El cambio de la conductividad eléctrica del material de ZnO, se llevó a cabo desde 1.85 hasta 7.41% mol de N, a la concentración de 5.56% mol de N solo cambia la conductividad tipo-*n* a tipo-*p* los modelos teóricos cuando H está presente en el sitio de la vacancia de oxígeno. Por otro lado, la concentración de 7.41% mol de N, ambos modelos, es decir, ZnO:H_o y ZnO:V_o+H_i se observa la conductividad eléctrica tipo-*p*. Las propiedades de las muestras más representativas energéticamente se observan en Tabla 1.

Tabla 1. Resumen de propiedades en material semiconductor tipo-*p*. E_G representa la banda prohibida, m_N representa el momento magnético inducido por parte de átomos de nitrógeno, m representa el momento magnético total del sistema, y p_0 representa la concentración de huecos. Sin (') representa a muestra con defectos intrínsecos de V_o+H_i. Con (') representa a muestra con V_o+H_i+Zn_i.

Muestras	N (mol.%)	E_G (eV)	m_N (μ_B)	m (μ_B)	p_0 (hueco/supercelda)	p_0 (hueco/cm ³)
1	5.56	1.07	0.46	4.07	1.651	1.291×10^{21}
2	7.41	0.92	0.98	4.90	0.892	6.982×10^{20}
3'	5.56	1.67	0.56	4.43	1.708	1.336×10^{21}

Únicamente nos referiremos a muestra 1 y 3', debido a que fueron las muestras más estables energéticamente. Las cargas Bader, de las muestras 1 y 3 se detalla en Tabla 2. Los desplazamientos atómicos para muestra 1, como para las demás muestras (Tabla 1), estuvieron marcadas por: (i) Aumento en la fuerza de atracción de Coulomb, por el incremento de cargas en las impurezas con respecto al semiconductor tipo-*n*, (ii) el orden brusco en los desplazamientos debido a la concentración de dopantes extrínsecos en el material con respecto a defectos intrínsecos incluidos en la muestra inicial (semiconductor tipo-*n*).

Tabla 2: Diferencia en cargas atómicas entre el semiconductor tipo-*n* (q_0) y semiconductor tipo-*p* (q_1). Sin (') representa a muestra con defectos intrínsecos de V_o+H_i. Con (') representa a muestra con V_o+H_i+Zn_i.

Muestras	Ion	q_0 (e)	q_1 (e)
1	H _o	-0.27	-0.13
	N (1)	-0.86	-0.93
	N (2)	-0.84	-0.91
	N (3)	-0.84	-0.90
3'	H _o	-0.27	-0.13
	Zn _i	0.72	0.69
	N (1)	-0.84	-0.89
	N (2)	-0.84	-0.91
	N (3)	-0.84	-0.90

En el análisis de DOS de muestra 1, y 3' (ver, Fig. 7a y b), se observa en detalle la contribución de N y esta se ha encontrado en la parte superior de la región VB donde se originan estados en sus orbitales atómicos (AOs). La contribución en la conductividad tipo-*p* se origina en N específicamente en los estados 2s y 2p AOs (ver, Fig. 7a y b), junto con una mezcla con los estados de Zn 4p, Zn 3d, Zn 4s, y O 2p AOs. Los valores de E_G calculada fue de 1.07 eV para muestra 1, y 1.67 eV para muestra 3, es decir, se reduce 1.17 eV y 0.45 eV, respectivamente, en comparación con el semiconductor tipo-*n*. Persson *et. al.*³⁵, Yang *et. al.*³⁶, Nian *et. al.*³⁷, y Shifu *et. al.*³⁸ han observado experimentalmente la reducción del E_G , En caso de las muestras 1 y 3'

se observa un nivel desocupado en espín beta de 0.31 eV (ver, Fig. 7a), y 0.30 eV (Fig. 7b), respectivamente por debajo de la banda de conducción.

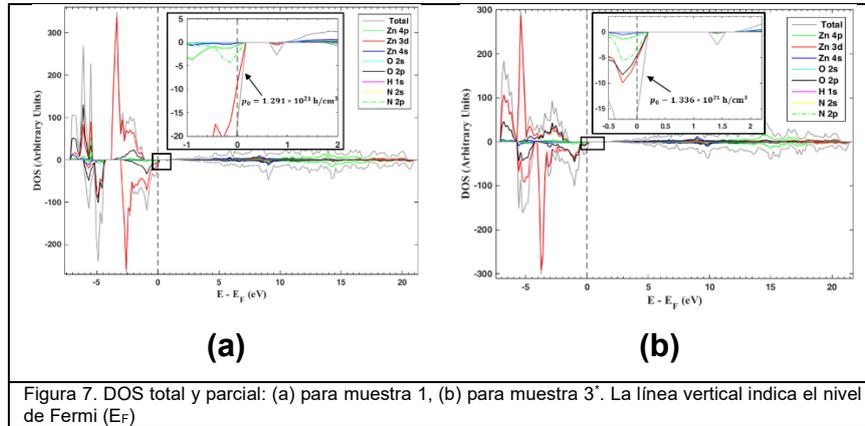


Figura 7. DOS total y parcial: (a) para muestra 1, (b) para muestra 3'. La línea vertical indica el nivel de Fermi (E_F)

En el caso de muestra 1, el valor de m fue de $4.07 \mu_B$, considerándose una disminución por parte de los átomos de Zn en $0.02 \mu_B$ y un incremento por parte de los átomos de O y átomo de H de 0.09 y $0.07 \mu_B$ respectivamente, mientras que N contribuye en $0.46 \mu_B$. En caso de muestra 3', se observa un incremento del magnetismo de manera considerable $\sim 0.96 \mu_B$, en este caso, el valor de m fue de $4.43 \mu_B$, considerándose una disminución por parte de los átomos de O en $0.05 \mu_B$ y un incremento por parte de los átomos de Zn y átomo de H de 0.37 y $0.08 \mu_B$, respectivamente. El incremento en los momentos magnéticos se da con respecto al semiconductor tipo- n . Experimental³⁹⁻⁴⁰ y teóricamente⁴¹⁻⁴² se ha observado magnetismo en la incorporación de N en el material de ZnO, y esto nos permite validar nuestros resultados. Varios autores reportan rangos de p_0 en el orden de 10^{21} hueco/cm³ en la conductividad eléctrica tipo- p ⁴³⁻⁴⁵ en el caso del dopaje-aceptor de N en el material de ZnO, validando nuestros resultados (Tabla 1).

3.3 Codopaje de AlN en el ZnO

El cambio de la conductividad eléctrica a tipo- p del material de ZnO, se llevó a cabo a las muestras de más estables energéticamente a partir monodopaje de N en el ZnO desde 7.41% mol a 9.26% mol, donde 7.41% mol (corresponde a $4N \rightarrow 4O$), y 9.26% mol (correspondiente a $5N \rightarrow 5O$), con la incorporación única de aluminio en sitio de zinc (Al_{Zn}) de 1.85% mol (correspondiente a $1Al \rightarrow 1Zn$) en todas las muestras. Las propiedades de las muestras más representativas energéticamente se observan en Tabla 3.

Tabla 3. Resumen de propiedades en material semiconductor tipo- p . E_G representa la banda prohibida, m_{Al} representa el momento magnético inducido por parte del átomo de aluminio, m_N representa el momento magnético inducido por parte de átomos de nitrógeno, m representa el momento magnético total del sistema, y p_0 representa la concentración de huecos. Sin (') representa a muestra con defectos intrínsecos de V_O+H_i . Con (') representa a muestra con $V_O+H_i+Zn_i$.

Muestras	N (mol.%)	Al (mol.%)	E_G (eV)	m_{Al} (μ_B)	m_N (μ_B)	m (μ_B)	p_0 (hueco/)	p_0 (hueco/cm ³)
----------	-----------	------------	------------	----------------------	-------------------	-----------------	----------------	--------------------------------

							supercelda)	
1	7.41	1.85	1.42	-	0.76	4.39	0.664	$5.209 \cdot 10^{20}$
2	9.26		1.28	-	0.66	3.8	0.901	$6.990 \cdot 10^{20}$
3*	7.41		1.43	0.01	0.79	4.39	1.626	$1.275 \cdot 10^{21}$
4*	9.26		1.16	0.01	1.25	5.21	0.697	$5.459 \cdot 10^{20}$

Las cargas Bader, de muestra 1 y 3*, se detalla en Tabla 4. Las dos tendencias en los desplazamientos atómicos mostradas en el monodopaje de N, se observaron de forma similar en el codopaje de AlN (Tabla 3).

Tabla 4: Diferencia en cargas atómicas entre el semiconductor tipo-n (q_0) y el semiconductor tipo-p (q_1). Sin (*) representa a muestra con defectos intrínsecos de V_O+H_i . Con (*) representa a muestra con $V_O+H_i+Zn_i$.

Muestras	Ion	q_0 (e)	q_1 (e)
1	H ₀	-0.27	-0.14
	Al	0.86	2.20
	N (1)	-0.84	-0.93
	N (2)	-0.86	-0.89
	N (3)	-0.86	-0.90
3*	H ₀	-0.27	-0.14
	Al	0.86	2.20
	N (1)	-0.84	-0.93
	N (2)	-0.86	-0.89
	N (3)	-0.86	-0.90

El análisis de DOS (ver, Fig. 8), para muestra 1 y 3*, se observa que la conductividad se origina debido al dopante aceptor, en nuestro caso N, y este está presente en sus estados 2s y 2p AOs, en una mezcla con los estados de Zn 4p, Zn 3d, Zn 4s, y O 2p AOs para muestra 1 y 3* (Fig. 8a y b). El átomo Al actúa como un donador de electrones. Por lo tanto, no se aprecia ninguna contribución de átomo de Al por encima de VB, únicamente se pequeñas contribuciones en sus estados orbitales 3s y 3p por debajo de la VBM (Fig. 8a y b).

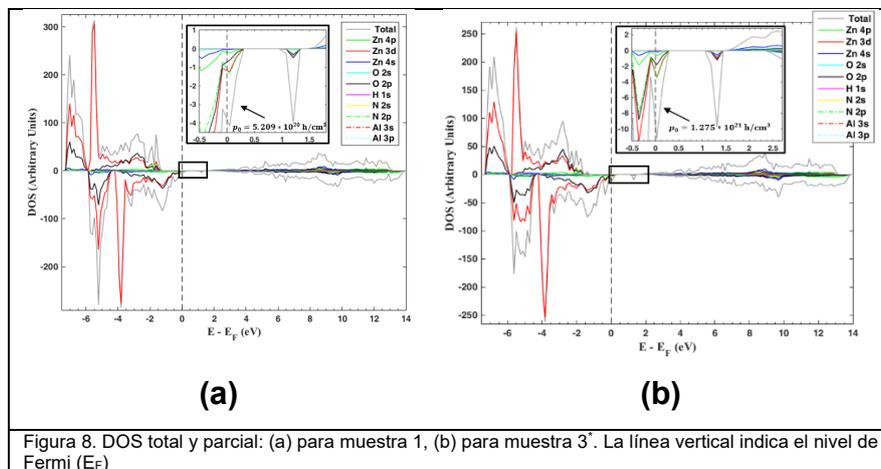


Figura 8. DOS total y parcial: (a) para muestra 1, (b) para muestra 3*. La línea vertical indica el nivel de Fermi (E_F)

Observamos una reducción en los valores de E_G . Los valores de E_G calculados fueron de 1.42 eV para muestra 1, y de 1.43 eV para muestra 3*, es decir, se reduce 0.82 y 0.81 eV, con respecto al material tipo- n . En los trabajos de Bu⁴⁶ y Shet *et. al*⁴⁷ también observan estrechamiento en la cuantificación de valores de E_G . En Fig. 8a y b se observa un nivel desocupado en espín beta de 0.39 eV para muestra 1, y 0.30 eV para muestra 3* por debajo de la CBM. La presencia del magnetismo en el sistema, es debido netamente por la adición de nitrógeno en las muestras, y a su alta concentración. A nivel experimental, han confirmado que N es el causante de ferromagnetismo en el material de ZnO^{40, 48}. Por lo tanto, es obvio que aumente los valores de magnetismo como reportamos en Tabla 3, debido a la alta concentración de N.

Los valores de p_0 , estuvieron comprendidos en los rangos de 10^{20} – 10^{21} hueco/cm³ (Tabla 3). Sin embargo, experimentalmente, Ye *et. al*⁴⁹ reporta en sus muestras de ZnO:AlN el mejoramiento de la conductividad eléctrica tipo- p con proceso de codopaje *versus* monodopaje, y esto es debido a la presencia de aluminio. Por otra parte, Balakrishnana *et. al*¹² y Bhuvana *et. al*⁵⁰ informa valores de p_0 en el rango de 10^{20} hueco/cm³ en sus trabajos, lo cual nos permite validar nuestros resultados.

3.4 Tridopaje de AlAsN en el ZnO

Se empleó la propuesta de Limpijumnong *et. al*⁵¹, un mecanismo de cambio en la conductividad eléctrica de ZnO, basado en los complejos $As_{Zn}-2V_{Zn}$, ver relación 1 (r1).



Sin embargo, con r1 *no observamos ningún rastro de conductividad tipo- p* , en nuestras muestras, debido a que la propuesta de la propuesta de Limpijumnong *et. al*⁵¹ concibe a un sistema puro antes de realizar el mecanismo de tridopaje, es decir, un sistema sin exceso o carencia de electrones. En cambio, nosotros presentamos *a priori* al semiconductor tipo- n (un electrón extra en sistema de ZnO), más nitrógeno (3.70% mol), y aluminio (1.85% mol), reproduciendo a los trabajos experimentales de Balakrishnan *et. al*,⁸⁻¹² cabe señalar que no hay reportes teóricos del tridopaje de AlAsN en el material de ZnO. Por esta obvia razón, se aumentó la concentración de V_{Zn} , es decir, $As_{Zn}-3V_{Zn}$, ver relación 2 (r2), obteniéndose la conductividad eléctrica tipo- p . El resumen de las propiedades, de las muestras más estables energéticamente se detallan en Tabla 5.



Tabla 5. Resumen de propiedades en material semiconductor tipo-*p*. E_G representa la banda prohibida, m_{Al} representa el momento magnético inducido por parte del átomo de aluminio, m_{As} representa el momento magnético inducido por parte del átomo de arsénico, m_N representa el momento magnético inducido por parte de átomos de nitrógeno, m representa el momento magnético total del sistema, y p_0 representa la concentración de huecos. Con 5.56% mol de V_{Zn} , 1.85% mol de Al, 1.85% mol de As, 3.70% mol de N. Sin (*) representa a muestra con defectos intrínsecos de V_O+H_i . Con (') representa a muestra con $V_O+H_i+Zn_i$.

Muestras	E_G (eV)	m_{Al} (μ_B)	m_{As} (μ_B)	m_N (μ_B)	m (μ_B)	p_0 (h/supercell)	p_0 (h/cm ³)
1	1.54	-0.01	0.21	0.81	5.20	1.722	$1.330 \cdot 10^{21}$
2*	1.66	-0.01	0.19	0.86	5.20	1.354	$1.062 \cdot 10^{21}$

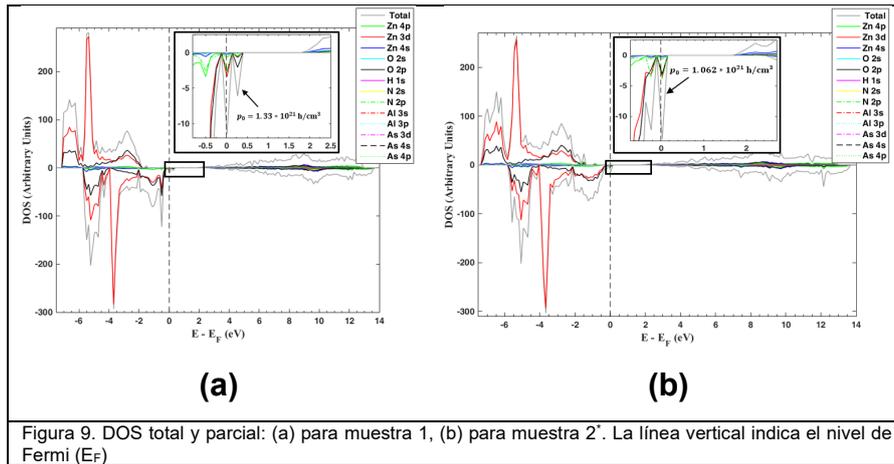
Dentro del análisis Bader se observan las cargas atómicas para las muestras 1, y 2* en Tabla 6. Las tendencias en los desplazamientos atómicos en las muestras 1 y 2* fueron similares, que en caso de monodopaje y codopaje.

Tabla 6: Diferencia en cargas atómicas entre el semiconductor tipo-*n* (q_0) y el semiconductor tipo-*p* (q_1).

Muestras	Ion	q_0 (e)	q_1 (e)
1	H_i	-0.27	0.54
	Al	0.84	2.20
	As	0.74	1.28
	N (1)	-0.84	-1.21
	N (2)	-0.86	-0.68
2*	H_i	-0.27	0.44
	Zn_i	0.72	0.73
	Al	0.84	2.20
	As	0.75	1.30
	N (1)	-0.84	-1.02
	N (2)	-0.84	-0.68

En el análisis de la DOS para la muestra 1 (Fig. 9a), y muestra 2* (Fig. 9b), muestra en detalle la contribución de los estados que contribuyen a la conductividad tipo-*p* encontrándose en la parte superior de la región VB, en espín beta. Para ambas muestras, la contribución en la conductividad tipo-*p* se forma mediante la mezcla de N específicamente en los estados 2s y 2p AOs (Figs. 9a y b), y As en sus estados 4s, 4p, y 3d AOs (Figs. 9a y b), junto con los estados de Zn 4p, Zn 3d, Zn 4s, y O 2p AOs.

Los valores de E_G calculados fueron de 1.54 eV para muestra 1 y 1.66 para muestra 2*, es decir, E_G se reduce 0.7 eV y 0.58 eV, con respecto al material tipo-*n*. En los reportes de tridopaje de Balakrishnan *et. al.*⁸⁻¹² no mencionan estrechamiento de E_G , ni tampoco en el dopaje simple de arsénico en ZnO, pero si hay registros a nivel teórico⁵² y experimental⁵³⁻⁵⁴ donde han observado la reducción de E_G únicamente con la presencia de V_{Zn} . Sin embargo, es predecible el cambio de la E_G debido a la presencia de tres tipos de impurezas, es decir, de Al, As, y N, y la inducción de defectos intrínsecos ($3V_{Zn}$ y V_O+H_i) dentro del material.



Los valores de p_0 , estuvieron comprendidos en los rangos de 10^{20} – 10^{21} hueco/cm³, similares a las investigaciones de tridopaje de Balakrishnan *et. al*⁸⁻¹² reportan valores de 10^{20} hueco/cm³, similar a nuestros resultados.

4. Conclusiones

Se llevó a cabo el estudio mecano cuántico del ZnO, como semiconductor tipo- n , y tipo- p mediante el uso del método DFT dentro de la aproximación GGA+ U . Con base en el análisis de la DOS y ELF se puede elucidar que la vacancia de oxígeno no puede contribuir de modo alguno a la conductividad eléctrica. Los electrones generados por la formación de vacantes de oxígeno son bien localizados energéticamente y espacialmente la formación del llamado centro-F. A su vez, la impureza de H en el material que ya contiene la deficiencia de oxígeno es el responsable de la conductividad eléctrica tipo- n , debido a que se mueve el nivel Fermi a la parte inferior CB, lo cual indica la presencia de un electrón libre dentro del material. Acompañado con las concentraciones calculadas de electrones que son del orden de 10^{20} e/cm³, similares a los valores experimentales.³³

Finalmente, la conductividad eléctrica tipo- p se vio marcado por la contribución de N, como dopante aceptor, en el monodopaje, codopaje y tridopaje, formando estados por encima de VB de N 2s, N 2p. En el caso de tridopaje se observa la contribución de As, en sus estados de As 4s, As 4p, y As 3d. En caso de monodopaje de N, codopaje de AlN, y tridopaje de AlAsN se observó una reducción de los valores de la banda prohibida con respecto al material tipo- n , debido a la presencia de dopantes aceptores (N), y donores (Al, y As), en concordancia a resultados experimentales disponibles.

Debido al incremento en el magnetismo total del material con la conductividad eléctrica tipo- p de ZnO, proponemos al dopaje de N en ZnO, como candidato dentro grupo de semiconductores magnéticos diluidos (DMSs). Sumándose, el gran interés de controlar, aparte del magnetismo total, la concentración de huecos en los materiales a través del dopaje múltiple, como fueron los

casos planteados de codopaje de AlN y tridopaje AlAsN, nos permite agrupar a estos materiales, como representantes dentro de los materiales para la espintrónica del grupo de los DMSs.

Referencias

1. Morkoç, H.; Özgür, Ü., *Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology*. John Wiley & Sons: 2008.
2. Wang, Q.; Sun, Q.; Chen, G.; Kawazoe, Y.; Jena, P., Vacancy-induced magnetism in ZnO thin films and nanowires. *Physical Review B* **2008**, *77* (20), 205411.
3. Ellmer, K.; Klein, A.; Rech, B., *Transparent conductive zinc oxide: basics and applications in thin film solar cells*. Springer Science & Business Media: 2007; Vol. 104.
4. Jiang, X.; Wong, F. L.; Fung, M. K.; Lee, S. T., Aluminum-doped zinc oxide films as transparent conductive electrode for organic light-emitting devices. *Applied Physics Letters* **2003**, *83* (9), 1875-1877.
5. Shi, G. A.; Saboktakin, M.; Stavola, M.; Pearton, S. J., "Hidden hydrogen" in as-grown ZnO. *Applied Physics Letters* **2004**, *85* (23), 5601-5603.
6. Tsukazaki, A.; Ohtomo, A.; Onuma, T.; Ohtani, M.; Makino, T.; Sumiya, M.; Ohtani, K.; Chichibu, S. F.; Fuke, S.; Segawa, Y., Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO. *Nature materials* **2005**, *4* (1), 42-46.
7. Lu, J.; Ye, Z.; Zhuge, F.; Zeng, Y.; Zhao, B.; Zhu, L., p-type conduction in N-Al co-doped ZnO thin films. *Applied physics letters* **2004**, *85* (15), 3134-3135.
8. Balakrishnan, L.; Barman, S.; Gopalakrishnan, N., p-Type formation mechanism of codoped and tridoped zno thin films. *Science of Advanced Materials* **2013**, *5* (5), 462-468.
9. Balakrishnan, L.; Gowrishankar, S.; Gopalakrishnan, N. In *Fabrication of ZnO homojunction by Al-As-N tridoping*, Semiconductor Device Research Symposium (ISDRS), 2011 International, IEEE: 2011; pp 1-2.
10. Balakrishnan, L.; Gowrishankar, S.; Gopalakrishnan, N., Fabrication of tridoped p-ZnO thin film and homojunction by RF magnetron sputtering. *Ceramics International* **2012**, *38* (8), 6221-6227.
11. Balakrishnan, L.; Gowrishankar, S.; Gopalakrishnan, N., A Comparative Study on p-ZnO: AlAs/n-ZnO: Al and p-ZnO: AlAsN/n-ZnO: Al Bilayer Homo Junction Diodes Performance. *ECS Solid State Letters* **2014**, *3* (4), Q20-Q23.
12. Balakrishnan, L.; Gowrishankar, S.; Premchander, P.; Gopalakrishnan, N., Dual codoping for the fabrication of low resistive p-ZnO. *Journal of Alloys and Compounds* **2012**, *512* (1), 235-240.
13. Balakrishnan, L.; Premchander, P.; Balasubramanian, T.; Gopalakrishnan, N., AlN codoping and fabrication of ZnO homojunction by RF sputtering. *Vacuum* **2011**, *85* (9), 881-886.
14. Janotti, A.; Van de Walle, C. G., Oxygen vacancies in ZnO. *Applied Physics Letters* **2005**, *87* (12), 122102.
15. Kohan, A.; Ceder, G.; Morgan, D.; Van de Walle, C. G., First-principles study of native point defects in ZnO. *Physical Review B* **2000**, *61* (22), 15019.

16. Look, D. C.; Hemsley, J. W.; Sizelove, J., Residual native shallow donor in ZnO. *Physical review letters* **1999**, *82* (12), 2552.
17. Si, X.; Liu, Y.; Wu, X.; Lei, W.; Xu, J.; Du, W.; Zhou, T.; Lin, J., The interaction between oxygen vacancies and doping atoms in ZnO. *Materials & Design* **2015**, *87*, 969-973.
18. Leiter, F. H.; Alves, H. R.; Hofstaetter, A.; Hofmann, D. M.; Meyer, B. K., The Oxygen Vacancy as the Origin of a Green Emission in Undoped ZnO. *physica status solidi (b)* **2001**, *226* (1), R4-R5.
19. Hofmann, D. M.; Hofstaetter, A.; Leiter, F.; Zhou, H.; Henecker, F.; Meyer, B. K.; Orlinskii, S. B.; Schmidt, J.; Baranov, P. G., Hydrogen: a relevant shallow donor in zinc oxide. *Physical Review Letters* **2002**, *88* (4), 045504.
20. Look, D. C.; Coşkun, C.; Clafin, B.; Farlow, G. C., Electrical and optical properties of defects and impurities in ZnO. *Physica B: Condensed Matter* **2003**, *340*, 32-38.
21. Kresse, G.; Furthmüller, J., Software VASP, vienna (1999). *Phys. Rev. B* **1996**, *54* (11), 169.
22. Blöchl, P. E., Projector augmented-wave method. *Physical Review B* **1994**, *50* (24), 17953.
23. Kresse, G.; Joubert, D., From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B* **1999**, *59* (3), 1758.
24. Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M., Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters* **1996**, *77* (18), 3865.
25. Sernelius, B. E.; Berggren, K.-F.; Jin, Z.-C.; Hamberg, I.; Granqvist, C., Band-gap tailoring of ZnO by means of heavy Al doping. *Physical Review B* **1988**, *37* (17), 10244.
26. Prasad, S.; Schumacher, H.; Gopinath, A., *High-speed Electronics and Optoelectronics: Devices and Circuits*. Cambridge University Press: 2009.
27. Sanville, E.; Kenny, S. D.; Smith, R.; Henkelman, G., Improved grid-based algorithm for Bader charge allocation. *Journal of computational chemistry* **2007**, *28* (5), 899-908.
28. Ansari, S. A.; Khan, M. M.; Kalathil, S.; Nisar, A.; Lee, J.; Cho, M. H., Oxygen vacancy induced band gap narrowing of ZnO nanostructures by an electrochemically active biofilm. *Nanoscale* **2013**, *5* (19), 9238-9246.
29. Wang, J.; Wang, Z.; Huang, B.; Ma, Y.; Liu, Y.; Qin, X.; Zhang, X.; Dai, Y., Oxygen vacancy induced band-gap narrowing and enhanced visible light photocatalytic activity of ZnO. *ACS applied materials & interfaces* **2012**, *4* (8), 4024-4030.
30. Banerjee, S.; Mandal, M.; Gayathri, N.; Sardar, M., Enhancement of ferromagnetism upon thermal annealing in pure ZnO. *arXiv preprint cond-mat/0702486* **2007**.
31. Li, X.; Song, J.; Liu, Y.; Zeng, H., Controlling oxygen vacancies and properties of ZnO. *Current Applied Physics* **2014**, *14* (3), 521-527.
32. Shuai, N.; Peng, Z.; Wei-Peng, W.; Zheng-Cao, L.; Zheng-Jun, Z., Defect characterization and magnetic properties in un-doped ZnO thin film annealed in a strong magnetic field. *Chinese Physics B* **2014**, *23* (12).

33. Minami, T.; Nanto, H.; Takata, S., Highly conductive and transparent zinc oxide films prepared by rf magnetron sputtering under an applied external magnetic field. *Applied Physics Letters* **1982**, *41* (10), 958-960.
34. Oba, F.; Choi, M.; Togo, A.; Tanaka, I., Point defects in ZnO: an approach from first principles. *Science and Technology of Advanced Materials* **2011**, *12* (3), 034302.
35. Persson, C.; Platzer-Björkman, C.; Malmström, J.; Törndahl, T.; Edoff, M., Strong valence-band offset bowing of ZnO 1– x S x enhances p-type nitrogen doping of ZnO-like alloys. *Physical review letters* **2006**, *97* (14), 146403.
36. Yang, X.; Wolcott, A.; Wang, G.; Sobo, A.; Fitzmorris, R. C.; Qian, F.; Zhang, J. Z.; Li, Y., Nitrogen-doped ZnO nanowire arrays for photoelectrochemical water splitting. *Nano Lett.* **2009**, *9* (6), 2331-2336.
37. Nian, H.; Hahn, S. H.; Koo, K.-K.; Shin, E. W.; Kim, E. J., Sol–gel derived N-doped ZnO thin films. *Mater. Lett.* **2009**, *63* (26), 2246-2248.
38. Shifu, C.; Wei, Z.; Sujuan, Z.; Wei, L., Preparation, characterization and photocatalytic activity of N-containing ZnO powder. *Chem. Eng. J.* **2009**, *148* (2), 263-269.
39. Wang, C.C.; Fu, C.-M.; Hu, Y.-M., Intrinsic defects responsible for the anomalous Raman peaks and the room-temperature ferromagnetism in nitrogen-doped ZnO thin films. *Surf. Coat. Technol.* **2013**, *231*, 307-310.
40. Yu, C.-F.; Lin, T.-J.; Sun, S.-J.; Chou, H., Origin of ferromagnetism in nitrogen embedded ZnO: N thin films. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2007**, *40* (21), 6497.
41. Guo, H.; Zhao, Y.; Lu, N.; Kan, E.; Zeng, X. C.; Wu, X.; Yang, J., Tunable magnetism in a nonmetal-substituted ZnO monolayer: a first-principles study. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116* (20), 11336-11342.
42. Shen, L.; Wu, R.; Pan, H.; Peng, G.; Yang, M.; Sha, Z.; Feng, Y., Mechanism of ferromagnetism in nitrogen-doped ZnO: First-principle calculations. *Physical Review B* **2008**, *78* (7), 073306.
43. Li, B.; Liu, Y.; Zhi, Z.; Shen, D.; Lu, Y.; Zhang, J.; Fan, X.; Mu, R.; Henderson, D. O., Optical properties and electrical characterization of p-type ZnO thin films prepared by thermally oxidizing Zn₃N₂ thin films. *J. Mater. Res.* **2003**, *18* (01), 8-13.
44. Li, X.; Keyes, B.; Asher, S.; Zhang, S.; Wei, S.-H.; Coutts, T. J.; Limpijumnong, S.; Van de Walle, C. G., Hydrogen passivation effect in nitrogen-doped ZnO thin films. *Applied physics letters* **2005**, *86* (12), 122107.
45. Li, X.; Yan, Y.; Gessert, T.; DeHart, C.; Perkins, C.; Young, D.; Coutts, T., p-type ZnO thin films formed by CVD reaction of diethylzinc and NO gas. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2003**, *6* (4), C56-C58.
46. Bu, I. Y. Y., Optoelectronic properties of solution synthesis of carbon nanotube/ZnO:Al:N nanocomposite and its potential as a photocatalyst. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2014**, *22*, 76-82.
47. Shet, S.; Ahn, K.-S.; Deutsch, T.; Wang, H.; Ravindra, N.; Yan, Y.; Turner, J.; Al-Jassim, M., Synthesis and characterization of band gap-reduced ZnO: N and ZnO:(Al, N) films for photoelectrochemical water splitting. *J. Mater. Res.* **2010**, *25* (01), 69-75.
48. Wu, K. Y.; Fang, Q. Q.; Wang, W. N.; Zhou, C.; Huang, W. J.; Li, J. G.; Lv, Q. R.; Liu, Y. M.; Zhang, Q. P.; Zhang, H. M., Influence of nitrogen on the defects and magnetism of ZnO:N thin films. *Journal of Applied Physics* **2010**, *108* (6), 063530.

49. Ye, Z.-Z.; Zhu-Ge, F.; Lu, J.-G.; Zhang, Z.-H.; Zhu, L.-P.; Zhao, B.-H.; Huang, J.-Y., Preparation of p-type ZnO films by Al+N-codoping method. *Journal of Crystal Growth* **2004**, *265* (1–2), 127-132.
50. Bhuvana, K. P.; Elanchezhiyan, J.; Gopalakrishnan, N.; Shin, B. C.; Balasubramanian, T., Realization of p-type conduction in $(\text{ZnO})_{1-x}(\text{AlN})_x$ thin films grown by RF magnetron sputtering. *Journal of Alloys and Compounds* **2009**, *478* (1–2), 54-58.
51. Limpijumnong, S.; Zhang, S. B.; Wei, S.-H.; Park, C. H., Doping by Large-Size-Mismatched Impurities: The Microscopic Origin of Arsenic- or Antimony-Doped ZnO -Type Zinc Oxide. *Physical Review Letters* **2004**, *92* (15), 155504.
52. Gao, H.-X.; Xia, J.-B., Effect of Li-doping on the magnetic properties of ZnO with Zn vacancies. *Journal of Applied Physics* **2012**, *111* (9), 093902.
53. Fabbri, F.; Villani, M.; Catellani, A.; Calzolari, A.; Cicero, G.; Calestani, D.; Calestani, G.; Zappettini, A.; Dierre, B.; Sekiguchi, T., Zn vacancy induced green luminescence on non-polar surfaces in ZnO nanostructures. *Scientific reports* **2014**, *4*.
54. Zandi, S.; Kameli, P.; Salamati, H.; Ahmadvand, H.; Hakimi, M., Microstructure and optical properties of ZnO nanoparticles prepared by a simple method. *Physica B: Condensed Matter* **2011**, *406* (17), 3215-3218.