

С.І. ШУЛИМА,¹ І.В. СУХЕНКО,¹ В.Х. КАСЬЯНЕНКО,² В.Л. КАРБІВСЬКИЙ,¹
Н.А. КУРГАН,¹ В.В. ЗАЙКА,¹ В.О. МОСКАЛЮК,¹ О.А. ПУЗЬКО¹

¹ Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України

(Бул'вар Академіка Вернадського 36, Київ 03142; e-mail: ser.shulyma@gmail.com)

² Вінницький національний технічний університет

(Хмельницьке шосе, 95, Вінниця 21021)

ЕВОЛЮЦІЯ СТРУКТУРИ ТА ОПТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТОНКИХ ПЛІВОК Ga-ЛЕГОВАНОГО ZnO, ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО НАПИЛЕННЯ З РІЗНОЮ ПОТУЖНІСТЮ: ЕКСПЕРИМЕНТ ТА МОДЕЛЮВАННЯ DFT + U

УДК 539

Досліджено вплив потужності радіочастотного магнетронного напилення на морфологію та оптичні властивості допованих галієм тонких плівок ZnO (GZO). Показано, що зі збільшенням потужності напилення зменшуються розміри кластерів на поверхні плівки та товщина стовпчастої структури кристалітів. Встановлено, що зменшення ширини оптичної забороненої зони може бути пов'язане з появою міжвузлових дефектів у кристалічній ґратці. Спостерігалось збільшення концентрації Ga в плівках GZO за сталого вагового співвідношення вихідних сумішей ZnO та Ga при зростанні потужності напилення. Запропоновано механізм формування тонких плівок GZO при збільшенні потужності магнетронного напилення, який пов'язаний з появою міжвузлових включень Zn і O в кристалічній ґратці ZnO. DFT-розрахунки (з поправкою Хаббарда, DFT + U) показали, що підвищена концентрація Ga не спричиняє звуження оптичної забороненої зони. Натомість, збільшення вмісту Ga приводить до появи додаткових електронних станів у валентній зоні (-5.0 eV), що пов'язано з гібридизацією Zn 3d і O 2p з 4s- та 4p-станами Ga, зміною положення енергетичних рівнів Zn 3d та O 2p внаслідок зміни міжатомних відстаней та симетрії зв'язків і перерозподілом електронної густини навколо атомів Ga.

Ключові слова: ZnO, радіочастотне магнетронне напилення, DFT, морфологія, прозорість, тонкі плівки.

1. Вступ

Цікавість до матеріалів на основі оксиду цинку (ZnO) пов'язана з його унікальними властивостями:

Цитування: Шулима С.І., Сухенко І.В., Касьяненко В.Х., Карбівський В.Л., Курган Н.А., Швачко Н.К., Заїка В.В., Москалюк В.О., Пузько О.А. Еволюція структури та оптичних властивостей тонких плівок Ga-легованого ZnO, отриманих методом магнетронного напилення з різною потужністю: експеримент та моделювання DFT + U. *Укр. фіз. журн.* **70**, №9, 617 (2025).

© Видавець ВД "Академперіодика" НАН України, 2025. Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

ми: широкою забороненою зоною [1, 2], високою прозорістю у видимому діапазоні [3, 4], високою електропровідністю [3], значною енергією зв'язку екситонів (60 меВ) [5, 6] тощо. Все це приводить до широкого спектра застосування ZnO: сенсори водню [7], прозорі провідні електроди [8], п'єзоелектричні сенсори [9] тощо. Значна кількість наукових публікацій зосереджена на дослідженні тонких плівок ZnO, які можуть бути використані як електрон-транспортний шар (ЕТШ) у різних фотоелектричних та оптоелектронних пристроях [10, 11]. Більше того, тонкі плівки ZnO привернули значну увагу завдяки низці важливих переваг у порівнянні з тонкими плівками оксиду індію-олова

(ІТО): екологічна безпека [12, 13], низька вартість [12, 13] та можливість напилення на гнучкі підкладки [14, 15].

Однак, немодифіковані плівки ZnO мають певні недоліки порівняно з плівками ІТО, зокрема: нижчу електропровідність [16], нижчу оптичну прозорість (середня оптична прозорість немодифікованих тонких плівок ZnO зазвичай перевищує 80% у видимій області [17, 18] порівняно з понад 90% для ІТО [19–21]) тощо. Таким чином, існує потреба покращити властивості цих тонких плівок ZnO для їх потенційного застосування.

Для покращення оптичних та електрофізичних властивостей тонких плівок ZnO значна увага приділяється їх модифікації: легуванню [22–24], наноструктуруванню [25, 26] тощо. Одним із найдоступніших методів покращення властивостей плівок ZnO є їх легування різними елементами: алюмінієм [27, 28], галієм [29, 30], індієм [30] тощо.

Одним з найперспективніших елементів для легування тонких плівок ZnO є галій (Ga), оскільки його іонний радіус $r_{\text{іон}} = 0,47 \text{ \AA}$ добре узгоджується з іонним радіусом цинку $r_{\text{іон}} = 0,60 \text{ \AA}$. Це сприяє зменшенню розсіювання електронів на домішкових атомах [16]. Крім того, включення Ga в ґратку ZnO покращує провідні властивості плівок, оскільки Ga має три валентні електрони, тоді як Zn має два валентні електрони.

Існують різні методи отримання тонких плівок ZnO: хімічне осадження з парової фази (chemical vapor deposition, CVD) [31], золь-гель метод [32, 33], спрей-піроліз [34] тощо. Однак радіочастотне (РЧ) магнетронне напилення [14, 16, 27, 28] залишається відносно простим, легко масштабованим та економічно ефективним методом формування тонких плівок ZnO, який дозволяє отримувати високооднорідні тонкі плівки. Потужність магнетрона під час РЧ магнетронного напилення тонких плівок впливає на їх однорідність та щільність, а також може змінювати їхні електричні та оптичні властивості [35–37]. Особливості формування нелегованих та легованих тонких плівок ZnO при різних потужностях магнетронного напилення викликають значний інтерес у дослідників через можливість покращення їх характеристик, що дозволить використовувати їх як ЕТШ [35, 37, 38]. Однак, наявні дані про особливості формування таких плівок залишаються недостатньо дослідже-

ними та потребують подальшого дослідження та уточнення.

У цій статті представлені експериментальні результати дослідження впливу потужності магнетронного напилення на морфологічні та оптичні властивості тонких плівок ZnO (GZO), легованих галієм, отриманих методом магнетронного осадження радіочастотним методом. Такі дослідження необхідні для встановлення оптимальних параметрів (густина потужності напилення, оптичні та морфологічні властивості тощо) для формування тонких плівок GZO з покращеними властивостями.

Для порівняння експериментальних та теоретичних результатів були проведені квантово-механічні розрахунки в рамках теорії функціонала густини (density functional theory, DFT). Такі розрахунки дозволили пояснити деякі експериментальні результати та перевірити висунуті гіпотези щодо особливостей формування тонких плівок GZO при різних потужностях магнетронного напилення. Крім того, метод DFT дозволив дослідити зміну зонної структури ZnO та її густини станів при легуванні галієм до різних концентрацій.

2. Методи синтезу та зняття характеристик

Осадження тонких плівок GZO проводилося методом магнетронного напилення з використанням радіочастотного магнетронного напилення. Порошок ZnO з чистотою 99,9% змішувався з диспергованими частинками Ga з чистотою 99,9% у ваговому співвідношенні 97:3 відповідно. Середній розмір диспергованих частинок Ga становив 100–200 мкм. Отриману суміш пресували в диск діаметром 4,0 см (рис. 1) за допомогою гідравлічного преса з тиском 796 кг/см^2 для формування мішені, яку переносили до камери вакуумного універсального посту ВУП-5М для синтезу. Оскільки металевий Ga є пластичним і плавким навіть за кімнатної температури (температура плавлення Ga становить $\sim 29,8 \text{ }^\circ\text{C}$), після пресування в отриманих мішенях спостерігалися великі агломерати Ga (середній розмір $\sim 1\text{--}2 \text{ мм}$).

Як підкладки для тонких плівок використовувалися предметні скла ($1 \times 1 \text{ см}^2$, Rollmed, China), які попередньо очищали ацетоном та ізопропіловим спиртом в ультразвуковій ванні протягом 20 хв., а потім промивали деіонізованою во-

дою. Після цього підкладки переносили у вакуумну камеру та розміщували над мішенню на відстані $4,5 \pm 0,1$ см. Високий вакуум ($5,0 \cdot 10^{-5}$ Па) у камері ВУП-5М створювався за допомогою роторної лопатевої вакуумної помпи та дифузійної помпи з криогенною азотною пасткою. Для створення плазми використовувався аргон (з чистотою 99,9%). Тиск усередині камери під час наплення становив 1,0 Па. Тонкі плівки GZO були нанесені при різних густинах потужності магнетрона: $S = 9,55$ Вт/см² (потужність магнетрона – $P = 120$ Вт), $S = 11,9$ Вт/см² ($P = 150$ Вт) та $S = 15,9$ Вт/см² ($P = 200$ Вт). Для отримання тонких плівок заданої товщини (~ 500 нм) час осадження t при різних густинах потужності був різним: $t = 60$ хв. при $S = 9,55$ Вт/см², $t = 30$ хв. при $S = 11,9$ Вт/см² та $t = 30$ хв. при $S = 15,9$ Вт/см².

Морфологічний аналіз поверхні тонких плівок GZO проводився за допомогою сканувальної електронної мікроскопа (СЕМ) з використанням мікроскопа Tescan Mira 3 з прискорювальною напругою від 5 до 20 кВ. Для отримання зображень поперечного перерізу, отриманих за допомогою СЕМ, плівки руйнували, подряпавши поверхню плівки скальпелем, та переносили на вуглецеву стрічку, де отримували зображення. Енергодисперсійні рентгенівські (ЕДР) дослідження проводилися за допомогою вбудованої установки Oxford X-max 80 мм².

Спектрофотометричні дослідження зразків проводили на однопроменевому UV-vis-NIR спектрофотометрі Srekol 1500 у діапазоні довжин хвиль 190–1100 нм (з кроком сканування 1 нм). Предметне скло використовувалося як еталон при вимірюванні оптичного пропускання.

Квантово-механічні розрахунки проводили з використанням пакета Quantum ESPRESSO [39–41]. GGA-PBEsol [42] використовувався як псевдопотенціал обмінної кореляції. Для кращого опису локалізованих станів та запобігання надмірній гібридизації, підхід теорії функціонала густини з поправкою Хаббарда (DFT + U) [43] застосовував поправку Хаббарда до $3d$ -станів цинку, $2p$ -станів кисуню та $3d$ -станів галію, які становили 9,5; 7,5 та 7,0 еВ відповідно. У роботах [44, 45] було показано, що ці значення найкраще відтворюють експериментальні результати. Були розглянуті такі модельні кристали: ZnO, GZO з концентрацією ле-



Рис. 1. Фото мішені GZO для наплення ВЧ-магнетрона

гуючої Ga домішки 1 ат.%, та GZO з концентрацією легуючої Ga домішки 2,8 ат.%. Для моделювання легуваних кристалів були побудовані суперкомірки ZnO: $5 \times 5 \times 1$ та $3 \times 3 \times 1$ для концентрацій легуючої домішки 1% та 2,8% відповідно; після цього один з атомів цинку був замінений атомом легуючої домішки. Густина k -точок у зоні Бріллоена була вибрана таким чином (попередньо для структурної релаксації, розрахунку самоузгодженої електронної густини та розрахунку густини станів): $8 \times 8 \times 6$, $8 \times 8 \times 6$, та $16 \times 16 \times 12$ для ZnO; $1 \times 1 \times 3$, $3 \times 3 \times 9$ та $5 \times 5 \times 15$ для GZO (1 ат.%) ; $1 \times 1 \times 2$, $3 \times 3 \times 6$ та $5 \times 5 \times 10$ для GZO (2,8 ат.%). Параметр енергії відсікання плоскої хвилі становив 1224 еВ для нелегованого ZnO та 952 еВ для суперкомірок.

3. Результати та їх обговорення

На рис. 2 показані СЕМ-зображення поверхонь тонких плівок GZO, отриманих при різних значеннях потужності магнетрона: $P = 120$ Вт (зразок 120W-GZO, рис. 2, *a*), $P = 150$ Вт (зразок 150W-GZO, рис. 2, *b*) та $P = 200$ Вт (зразок 200W-GZO, рис. 2, *c*). Характерною морфологією поверхні отриманих тонких плівок є розвинена поверхня, що складається з щільно упакованих кластерів різних розмірів. Середній розмір \bar{l} зменшувався зі збільшенням потужності магнетронного наплення. Форма кластерів варіювалася від майже круглої до витягнутого еліпса (рис. 2, *a–c*). Усі плівки характеризувалися відсутністю сторонніх включень. Збільшення потужності магнетронного наплення приводило до зменшення розміру кластерів на поверхні плівки. Середні поздовжні роз-

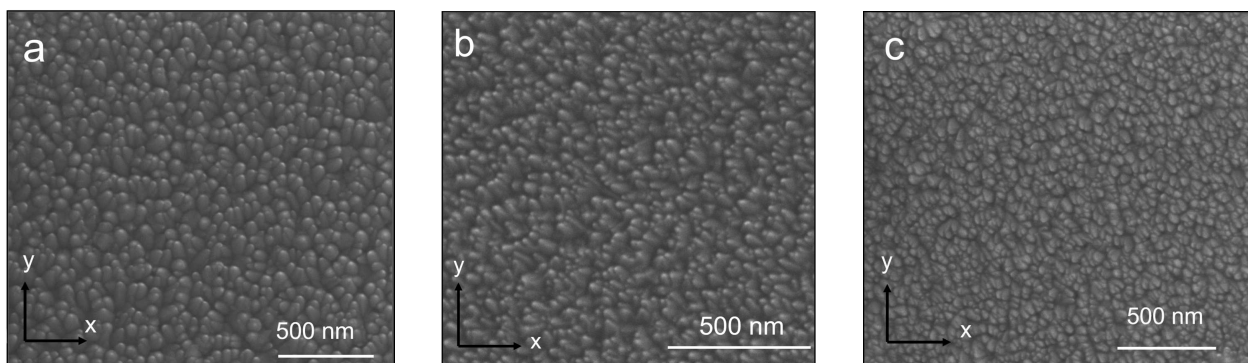


Рис. 2. Зображення поперечного перерізу тонких плівок, отримані за допомогою СЕМ: 120W-GZO (а), 150W-GZO (b), 200W-GZO (с)

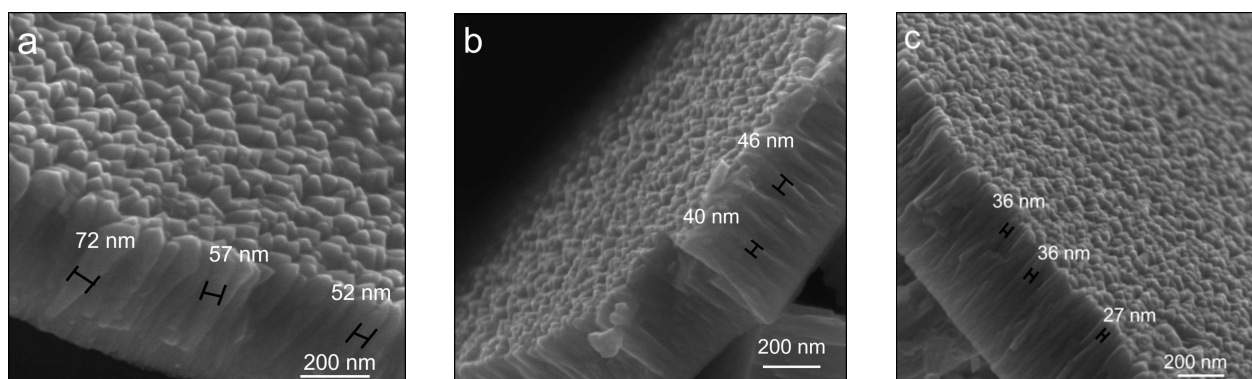


Рис. 3. Зображення поперечного перерізу тонких плівок, отримані за допомогою СЕМ: 120W-GZO (а), 150W-GZO (b), 200W-GZO (с). Структуровані зерноподібні утворення показані на верхній поверхні плівки

міри кластерів \bar{l}_1 (вздовж осі y на рис. 2) для тонких плівок 120W-GZO, 150W-GZO та 200W-GZO становили $\bar{l}_1 = (91,1 \pm 23,4)$ нм та $(46,8 \pm 11,9)$ нм відповідно; а середні поперечні розміри \bar{l}_2 (вздовж осі x на рис. 2) становили $\bar{l}_2 = (65,2 \pm 8,9)$ нм, $(34,3 \pm 6,4)$ нм та $(30,5 \pm 9,6)$ нм відповідно.

Стовпчастий ріст характерний для всіх досліджених тонких плівок (рис. 3). Це підтверджує текстуру тонких плівок 120W-GZO, 150W-GZO та 200W-GZO. Як продемонстровано в [46–48], плівки ZnO ростуть за механізмом Вольмера–Вебера під час магнетронного напилення. Орієнтація стовпчастої кристалітної структури відповідає напрямку [002] як для легованих, так і для нелегованих тонких плівок ZnO [2, 46–48]. Формування стовпчастої кристалічної структури перпендикулярно до поверхні підкладки (рис. 3, а–с), яка збігається з напрямком [002]

ZnO, підтверджує наявність цього режиму росту. Збільшення потужності магнетрона під час осадження тонких плівок приводило до зменшення середньої товщини стовпчика \bar{d} (рис. 3): $\bar{d} = (62,2 \pm 16,6)$ нм для 120W-GZO, $\bar{d} = (40,8 \pm 4,5)$ нм для 150W-GZO та $\bar{d} = (29,2 \pm 5,9)$ нм для 200W-GZO. На завершальних стадіях росту колонки закінчувалися круглими або витягнутими еліптичними кластерами на поверхні плівки. Розмір і форма кластерів залежали від потужності напилення (як показано вище). Таким чином, більша потужність сприяє утворенню менших і щільніших кластерів через збільшення кількості атомів, що розпилюються з мішені.

Товщини тонких плівок 120W-GZO, 150W-GZO та 200W-GZO були визначені за зображеннями їх поперечного перерізу, отриманими за допомогою СЕМ (рис. 4), і дорівнювали 486, 425 та 497 нм відповідно. Враховуючи час осаження плівки, швид-

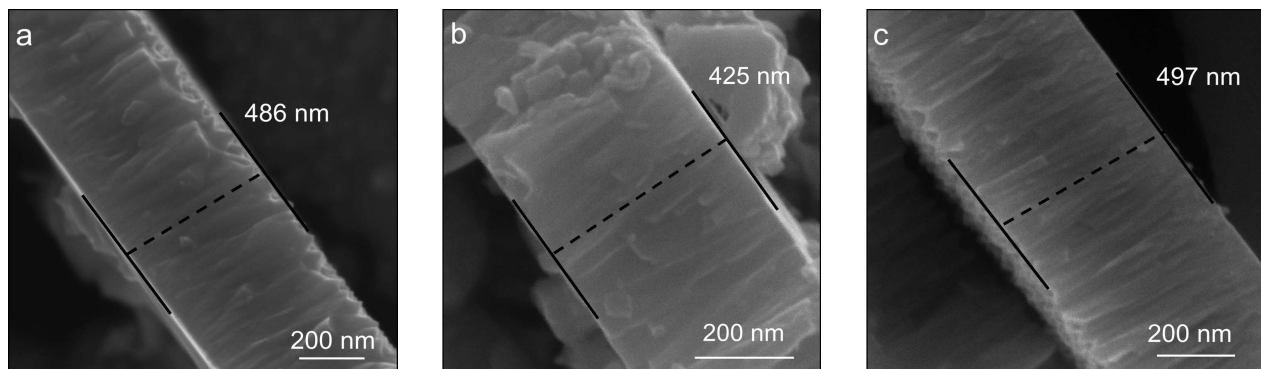


Рис. 4. Зображення поперечного перерізу тонких плівок, отримані за допомогою СЕМ та вимірювання їх товщини: 120W-GZO (а), 150W-GZO (b), 200W-GZO (c)

кість росту тонкої плівки R була розрахована як функція потужності магнетрона. Швидкість росту R для тонких плівок 120W-GZO, 150W-GZO та 200W-GZO становила $R = 8,1; 14,2$ та $16,5$ нм/хв. відповідно.

Таким чином, змінюючи потужність магнетронного напылення та вимірюючи час осадження, можна формувати плівки із заданими структурними параметрами: товщиною плівки, шириною стовпчастої структури кристалітів та розміром поверхневих кластерів.

Для визначення хімічного складу тонких плівок було проведено кількісний хімічний аналіз за допомогою ЕДР методу (табл. 1). Результати порівнювали з даними ЕДР вимірів для нелегованих тонких плівок ZnO, отриманих методом ВЧ-магнетронного напылення при $P = 120$ Вт (табл. 1, зразки 120W-ZnO). Дефіцит кисню спостерігався в об'ємі тонких плівок 120W-ZnO та 120W-GZO. Його можна пояснити як наявністю кисневих вакансій, так і міжвузлових атомів цинку. Легування Ga при тій самій потужності магнетронного напылення ($P = 120$ Вт) не привело до суттєвої зміни концентрації кисню c_O і знаходилося в межах похибки вимірювання (табл. 1). На відміну від концентрації кисню, для тонких плівок 120W-GZO спостерігалася зменшення концентрації Zn c_{Zn} з одночасним збільшенням концентрації Ga c_{Ga} у порівнянні з нелегованими плівками ZnO. Така поведінка підтверджує заміщення іонів Zn іонами Ga в кристалічній ґратці під час формування легованих тонких плівок GZO.

Спостерігалася значне збільшення концентрації кисню разом із різким зменшенням концен-

трації цинку в плівках 150W-GZO у порівнянні з тонкими плівками 120W-GZO. Більше того, при потужностях магнетронного напылення $P = 150$ та 200 Вт спостерігалася збільшення концентрації Ga для тонких плівок 150W-GZO та 200W-GZO (табл. 1) до значень $c_{Ga} = (1,08 \pm 0,05)$ ат. % та $c_{Ga} = (1,5 \pm 0,01)$ ат. % відповідно. Для пояснення цієї поведінки була запропонована модель формування тонких плівок зі збільшенням потужності магнетрона.

Відомо, що збільшення густини потужності магнетрона приводить до підвищення температури та густини плазми, оскільки залежність теплової потужності від густини потужності магнетронного осадження є лінійною [49], збільшення потужності магнетронного осадження повинно приводити до збільшення температури мішені. Більше того, таке збільшення приводить до збільшення температури підкладки. Цілеспрямований нагрів мішені під час напылення не проводився, але відомо, що збільшення температури плазми (а отже, і температури мішені) приводить до підвищення температури осадження плівок під час синтезу плівок [50]. Саме тому температура підкладки

Таблиця 1. Елементний склад тонких плівок

Зразок	Елемент		
	O (ат.%)	Zn (ат.%)	Ga (ат.%)
120W-ZnO	$45,37 \pm 0,87$	$54,73 \pm 0,87$	–
120W-GZO	$47,84 \pm 1,56$	$51,32 \pm 1,58$	$0,84 \pm 0,02$
150W-GZO	$62,62 \pm 3,27$	$36,3 \pm 2,97$	$1,08 \pm 0,05$
200W-GZO	$57,07 \pm 0,58$	$41,43 \pm 0,59$	$1,50 \pm 0,01$

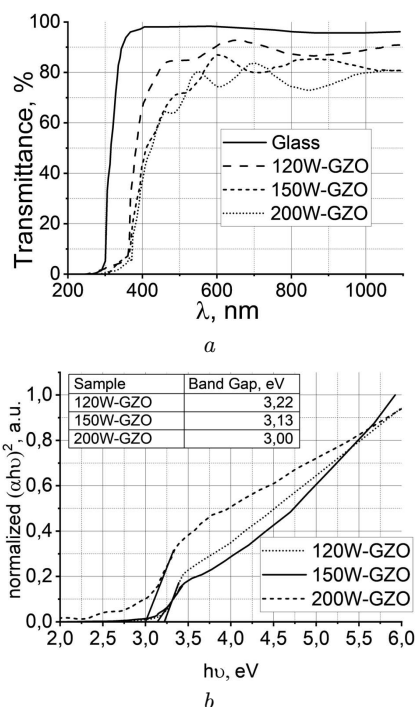


Рис. 5. Спектри оптичного пропускання тонких плівок GZO (a). Визначення ширини оптичної забороненої зони методом Таука; λ – довжина хвилі оптичного випромінювання (b)

під час магнетронного осадження визначалася виключно енергією іонів плазми, що досягають поверхні зразків. Крім того, спостерігається збільшення кількості високоенергетичних іонів аргону, які передають більше енергії мішені (ZnO/Ga) під час зіткнення. Вплив цих факторів приводить до того, що при $S = 11,9 \text{ Вт/см}^2$ може відбуватися часткова дисоціація ZnO в газовій фазі (середня енергія дисоціації зв'язку Zn–O становить приблизно 280–290 кДж/моль [51]), тоді як при меншій потужності ($9,55 \text{ Вт/см}^2$ і нижче) енергії іонів аргону достатньо лише для вибивання молекул ZnO з порошкової мішені. В результаті, під час формування тонких плівок за інтенсивного плазмового збудження ($11,9 \text{ Вт/см}^2$ і вище) порушується стехіометрія у співвідношенні між цинком і киснем. Таким чином, це приводить до появи надлишку кисню в осаджених плівках, який вбудовується в міжвузлі кристалічної ґратки ZnO. Тоді такий надлишок кисню спостерігався для тонких плівок 150W-GZO (табл. 1).

Крім того, середня енергія дисоціації зв'язку Ga–O становить 354–376 кДж/моль і трохи вища за енергію дисоціації зв'язку Zn–O [51]. Це означає, що утворення оксиду галію в плазмі Ga–Zn–O є дещо кращим, ніж Zn–O. Однак, враховуючи відносно невелику концентрацію Ga у вихідній мішені, ймовірність такого утворення є незначною.

Незначне збільшення концентрації цинку з одночасним зменшенням концентрації кисню спостерігалось для тонких плівок 200W-GZO у порівнянні з тонкими плівками 150W-GZO (табл. 1). Така поведінка, на нашу думку, зумовлена частковою рекомбінацією атомів кисню в молекули O_2 , які важче приєднуються до підкладки. Оскільки типова енергія утворення зв'язку $\text{O}_2 \sim 498\text{--}499 \text{ кДж/моль}$ [51] більша, ніж для енергії дисоціації зв'язків Zn–O та Ga–O, а також враховуючи значну кількість кисню у початковій мішені (майже 50%), утворення O_2 за таких умов є цілком ймовірним. Крім того, спостерігається міжвузлове збільшення концентрації цинку зі збільшенням потужності магнетронного напilenня. Оскільки іони Zn можуть бути розміщені у міжвузлах кристалічної ґратки ZnO під час його нагрівання [52], збільшення потужності магнетрона до $P = 200 \text{ Вт}$ приводить до появи більшої кількості міжвузлових іонів Zn під час формування тонких плівок GZO. Все це, на нашу думку, приводить до збільшення c_{Zn} у плівках 200W-GZO порівняно з тонкими плівками 150W-GZO.

Оскільки процес формування мішені ZnO/Ga включав інтенсивне перемішування компонентів суміші, важчі частинки Ga осідали в глибших шарах суміші. Тому концентрація агломератів Ga в пресованих мішенях також була вищою в глибших шарах мішені. Збільшення потужності магнетрона приводить до напilenня мішені ZnO/Ga іонами аргону з вищою енергією, і цей процес супроводжується підвищенням температури плазми. Таким чином, легкоплавкий Ga міг випаровуватися інтенсивніше та з глибших шарів мішені з вищою концентрацією агломератів Ga.

Для визначення впливу потужності радіочастотного магнетронного напilenня на оптичні властивості досліджуваних плівок були отримані спектри оптичного пропускання (рис. 5, a). Ширина оптичної забороненої зони E_g досліджуваних тонких плівок була визначена за допомогою методу

Таука [53, 54] (рис. 5, *b*). Значення E_g можна розрахувати за рівнянням [22, 55, 56]:

$$(\alpha h\nu)^{1/\gamma} = B(h\nu - E_g), \quad (1)$$

де α – коефіцієнт поглинання, ν – частота оптичного випромінювання, h – стала Планка, B – характеристична константа, а γ – параметр, пов'язаний з типом електронного переходу. Оскільки ZnO є напівпровідником з прямою забороненою зоною, $\gamma = 1/2$ [56].

Усі проаналізовані тонкі плівки характеризуються високою прозорістю у видимому та ближньому інфрачервоному діапазонах (рис. 5, *a*). Максимальне значення оптичної прозорості спостерігалось для плівок 120W-GZO і дорівнювало $(92,8 \pm 0,5)\%$. Тонкі плівки GZO, нанесені при вищій потужності магнетрона, демонстрували нижчі значення оптичної прозорості. Така поведінка для вищих значень P пов'язана зі зменшенням розміру зерен кристалітів на поверхні та в об'ємі тонких плівок (рис. 2 та 3) та подальшим збільшенням розсіювання світла на межах таких зерен.

Незначне збільшення E_g до $(3,22 \pm 0,01)$ еВ спостерігалось для тонких плівок 120W-GZO (див. вставку на рис. 5, *b*) у порівнянні з нелегованими плівками 120W-ZnO з оптичною шириною забороненої зони $E_g = (3,20 \pm 0,01)$ еВ [46]. Оскільки, як показано вище, заміщення іонів Zn у ґратці ZnO під час магнетронного напылення тонких плівок 120W-GZO відбувається переважно іонами Ga, таке збільшення E_g можна пояснити заселенням незайнятих станів на дні зони провідності ZnO вільними електронами з Ga (ефект Мосса-Берштейна [57, 58]).

Збільшення потужності магнетронного напылення приводило до зменшення значення E_g (рис. 5, *b*). Значення оптичної забороненої зони становило $E_g = (3,13 \pm 0,01)$ еВ та $(3,00 \pm 0,01)$ еВ для зразків 150W-GZO та 200W-GZO відповідно. Як зазначалося вище, тонкі плівки 150W-GZO характеризуються надлишком кисню порівняно з тонкими плівками 120W-GZO (табл. 1), який, на нашу думку, частково розміщений у міжвузловинах кристалічної ґратки. Це приводить до появи акценторних домішкових рівнів [59], які формують локалізовані електронні стани в забороненій зоні поблизу валентної зони. Поява таких домішкових рівнів приводить до зменшення значення оптичної забороненої зони.

Той факт, що збільшення потужності магнетрона до $P = 200$ Вт (тонкі плівки 200W-GZO) викликає подальше зменшення значення E_g (рис. 5, *b*), пов'язане зі зростанням кількості міжвузлового цинку в кристалічній ґратці ZnO. Такі дефекти діють як донорні домішки, створюючи додаткові електронні стани поблизу дна зони провідності [60]. В результаті значення оптичної забороненої зони E_g зменшується до $(3,00 \pm 0,01)$ еВ.

Для перевірки запропонованих гіпотез щодо особливостей формування тонких плівок GZO за різних потужностей магнетрона, а також впливу змін внутрішньої структури на їх оптичні та структурні властивості, було проведено розрахунок з використанням теорії DFT + U. Як показують результати ЕДР методу (табл. 1), збільшення потужності магнетронного напылення приводить до збільшення концентрації Ga у досліджуваних тонких плівках GZO за заданих експериментальних умов. Оскільки Ga-легування тонких плівок ZnO приводить до заміщення Zn^{2+} на Ga^{3+} у кристалічній ґратці, початковий модельний кристал було вибрано та розраховано на основі цих міркувань (див. рис. 6, *a* – розрахунок модельного кристала для плівки GZO (1 ат.%) в рамках теорії DFT + U).

Повна та парціальна густини станів у нелегованих (ZnO) та легуваних до різних концентрацій галію [GZO (1 ат.%) та GZO (2,8 ат.%) тонких плівках досліджувалися в рамках теорії DFT + U (рис. 6, *b*). Як для нелегованих, так і для легуваних галієм кристалічних ґраток ZnO верхня частина валентної зони майже повністю складалася з $2p$ -станів кисню, а середня частина валентної зони складалася з $3d$ -станів цинку (рис. 6, *b*). Однак легування ZnO галієм привело до появи додаткових електронних станів з енергією поблизу $-5,0$ еВ у валентній зоні, які були утворені $3d$ -станами Zn та $2p$ -станами O. Таку появу додаткових електронних станів можна пояснити такими фізичними механізмами:

- гібридизація $3d$ -станів Zn та $2p$ -станів O з $4s$ та $4p$ -станами Ga, що приводить до утворення нових енергетичних рівнів;
- зміщення положення енергетичних $3d$ -рівнів Zn та $2p$ -рівнів O завдяки зміні міжатомних відстаней та симетрії зв'язків (рис. 6, *a*);
- перерозподіл електронної концентрації навколо атомів домішки, оскільки Ga має іншу електронну конфігурацію ($3d^{10}4s^24p^1$) у порівнянні

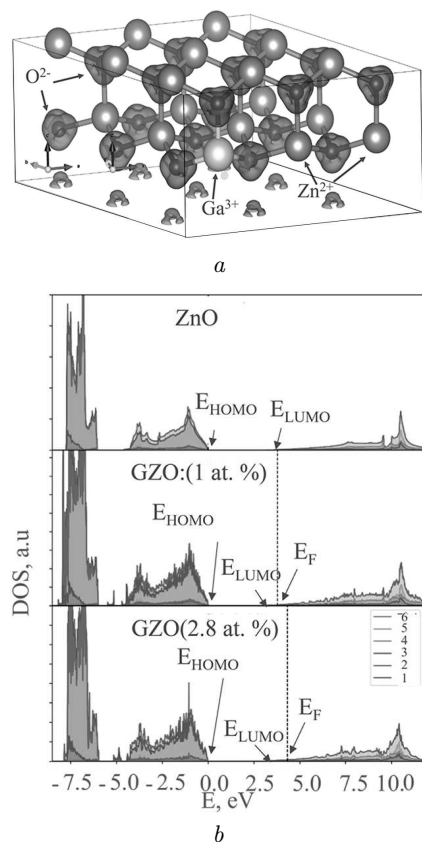


Рис. 6. Приклад модельного кристала GZO (1 ат.%) для розрахунків густини станів (DOS) в рамках теорії DFT + U (a). Повна та парціальна густини станів у валентних зонах та зонах провідності для сполук ZnO, GZO (1 ат.%) та GZO (2,8 ат.%) (b): 2p-стани O (1), 2s-стани O (2), 3d-стани Zn (3), 4p-стани Zn (4), 4s-стани Zn (5), загальна густина станів (6). E_{HOMO} – енергія найвищої зайнятої молекулярної орбіталі, E_{LUMO} – енергія найнижчої незайнятої молекулярної орбіталі, E_{F} – енергія Фермі (пунктирна лінія показує положення рівня Фермі)

Таблиця 2. Розрахункові значення енергетичних щілин

Зразок	$\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$	$\Delta E_{\text{F-HOMO}}$
ZnO	3,06	–
ZnO : Ga (1 ат.%)	2,97	3,79
ZnO : Ga (2,8 ат.%)	2,90	4,32

з Zn ($3d^{10}4s^2$), що може впливати на електронну структуру кристалічної ґратки.

Зони провідності ZnO, GZO (1 ат.%) та GZO (2,8 ат.%) майже повністю склалися з гібриди-

зованих 4s- та 4p-станів Zn, а також 2p-станів O (рис. 6, b). Спостерігалось незначне зменшення енергетичної забороненої зони $\Delta(E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}})$ зі збільшенням концентрації легуючої домішки Ga (рис. 6, b та табл. 2).

Ga характеризується наявністю 4s- та 4p-станів Ga, взаємодія яких з електронними станами ZnO може спричинити їх гібридизацію. Це може привести до зменшення енергетичної забороненої зони $E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$. Більше того, легування Ga викликає незначну деформацію кристалічної ґратки та утворення локальних станів у забороненій зоні, що може привести до змін зонної структури (рис. 6, b).

Водночас рівень Фермі зміщується в зону провідності (рис. 6, b та табл. 2) у зразках GZO. Збільшення концентрації Ga в кристалічній структурі GZO привело до значного збільшення енергетичної відстані $\Delta(E_{\text{F}} - E_{\text{HOMO}})$ між рівнем Фермі, E_{F} , та найвищою зайнятою молекулярною орбіталлю, E_{HOMO} . Така поведінка зумовлена тим, що електрони Ga займають вільні стани в нижній частині зони провідності ZnO. Оскільки галій має три валентні електрони, а цинк – лише два, легування ZnO галієм збільшує концентрацію вільних електронів у матеріалі. Таке збільшення $\Delta(E_{\text{F}} - E_{\text{HOMO}})$ проявляється у збільшенні ширини оптичної забороненої зони E_g при збільшенні концентрації легуючої домішки Ga (ефект Мосса–Берштейна [49, 50]), що експериментально спостерігалось для зразків 120W-GZO порівняно з нелегованими тонкими плівками ZnO.

Експериментальні результати та результати DFT + U моделювання показують протилежні тенденції щодо впливу концентрації легуючої домішки Ga на значення ширини оптичної забороненої зони E_g . В експерименті збільшення потужності магнетронного напilenня привело до збільшення концентрації Ga та зменшення ширини оптичної забороненої зони E_g (рис. 4, b). Натомість при DFT + U моделюванні збільшення концентрації Ga привело до збільшення ширини оптичної забороненої зони E_g (рис. 6, b та табл. 2).

Таким чином, збільшення концентрації легуючої домішки Ga не може бути причиною зменшення E_g зі збільшенням потужності магнетронного напilenня. Таке зменшення оптичної забороненої зони може відбуватися через появу міжвузлових дефектів у кристалічній ґратці ZnO, що приводить

до утворення домішкових рівнів у забороненій зоні. Однак, змодельована структура в DFT + U розрахунках була більш ідеалізованою, і рівноважна конфігурація не враховувала міжвузлові дефекти.

4. Висновки

Показано, що іони Ga заміщують іони Zn у кристалічній ґратці ZnO під час легування тонких плівок ZnO галієм (для $S = 9,55 \text{ Вт/см}^2$). Збільшення густини потужності магнетронного наплення до $S = 11,9 \text{ Вт/см}^2$ та $S = 15,9 \text{ Вт/см}^2$ приводить до збільшення концентрації Ga до $1,08 \pm 0,05 \text{ ат.}\%$ та $1,50 \pm 0,01 \text{ ат.}\%$ у тонких плівках GZO відповідно. Встановлено, що збільшення густини потужності наплення приводить до зменшення розміру кластерів на поверхні плівки та товщини дрібнозернистої структури кристалітів тонких плівок ZnO, легованих Ga.

Запропоновано механізм формування тонких плівок GZO при різних густинах потужності магнетронного наплення. Надлишок кисню при густині потужності магнетронного наплення $S = 11,9 \text{ Вт/см}^2$ розміщується у міжвузлових позиціях кристалічної ґратки ZnO та утворює акцепторні рівні в його забороненій зоні. Збільшення густини потужності магнетронного наплення до $S = 15,9 \text{ Вт/см}^2$ викликає збільшення кількості міжвузлових іонів Zn (через підвищення температури наплення). Це приводить до утворення додаткових дефектів у кристалічній ґратці ZnO.

Встановлено, що зменшення оптичної забороненої зони E_g з $3,22 \pm 0,01 \text{ eV}$ (для $S = 9,55 \text{ Вт/см}^2$) до $3,00 \pm 0,01 \text{ eV}$ (для $S = 15,9 \text{ Вт/см}^2$) зі збільшенням густини потужності магнетронного наплення зумовлено утворенням міжвузлових дефектів та появою домішкових рівнів у забороненій зоні.

Квантово-механічні розрахунки DFT + U підтвердили, що збільшення концентрації Ga не приводить до зменшення E_g , а навпаки, може збільшувати E_g завдяки ефекту Мосса–Берштейна. Натомість, експериментально спостережуване зменшення E_g може бути пов'язане з утворенням міжвузлових дефектів у кристалічній ґратці ZnO, які не враховувалися під час моделювання DFT + U.

Автори висловлюють подяку за фінансову підтримку Національної академії наук України (проект № 3-А (0125U000325)).

1. D. Banerjee, J.Y. Lao, D.Z. Wang, J.Y. Huang, Z.F. Ren, D. Steeves, B. Kimball, M. Sennett. Large-quantity free-standing ZnO nanowires. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 2061 (2003).
2. K.M. Sandeep, S. Bhat, S.M. Dharmaprakash. Structural, optical, and LED characteristics of ZnO and Al doped ZnO thin films. *J. Phys. Chem. Solids* **104**, 36 (2017).
3. N. Mursal, N. Irhamni, N. Bukhari, Z. Jalil. Structural and optical properties of zinc oxide (ZnO) based thin films deposited by sol-gel spin coating method. *J. Phys. Conf. Ser.* **1116**, 032020 (2018).
4. C. Agashe, O. Kluth, G. Schöpe, H. Siekmann, J. Hüpkens, B. Rech. Optimization of the electrical properties of magnetron sputtered aluminum-doped zinc oxide films for opto-electronic applications. *Thin Solid Films* **442**, 167 (2003).
5. M. Dvorak, S.-H. Wei, Z. Wu. Origin of the variation of exciton binding energy in semiconductors. *Phys. Rev. Lett.* **110**, 016402 (2013).
6. D.G. Thomas. The exciton spectrum of zinc oxide. *J. Phys. Chem. Solids* **15**, 86 (1960).
7. P. Mitra, A.P. Chatterjee, H.S. Maiti. ZnO thin film sensor. *Mater. Lett.* **35**, 33 (1998).
8. A. Tubtimtae, M.-W. Lee. ZnO nanorods on undoped and indium-doped ZnO thin films as a TCO layer on nonconductive glass for dye-sensitized solar cells. *Superlattices Microst.* **52**, 987 (2012).
9. V. Polewczyk, R.M. Maffei, G. Vinai, M. Cicero, S. Prato, P. Capaldo, S.D. Zilio, A. Bona, G. Paolicelli, A. Mescola, S. D'Addato, P. Torelli, S. Benedetti. ZnO thin films growth optimization for piezoelectric application. *Sensors* **21**, 6114 (2021).
10. C. Qiu, Y. Wu, J. Song, W. Wang, Z. Li. Efficient planar perovskite solar cells with zno electron transport layer. *Coatings* **12**, 1981 (2022).
11. D.C. Tiwari, S.K. Dwivedi, P. Dipak, T. Chandel, R. Sharma. Sol-gel derived ZnO as an electron transport layer (ETL) for inverted organic solar cells. In: *AIP Conference Proceedings, Provo, Utah, USA, July 16–21, 2017*, p. 060024-1.
12. Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-j. Cho, H. Morkoç. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *J. Appl. Phys.* **98**, 041301 (2005).
13. A. Kolodziejczak-Radzimska T. Jesionowski. Zinc Oxide-From Synthesis to Application: A review. *Materials* **7**, 2833 (2014).
14. Y.J. Kim, H.S. Lee, J.-S. Noh. Transient behaviors of ZnO thin films on a transparent, flexible polyethylene terephthalate substrate. *Thin Solid Films* **603**, 160 (2016).
15. P.-H. Lei, H.-M. Wu, C.-M. Hsu. Zinc oxide (ZnO) grown on flexible substrate using dual-plasma-enhanced metalorganic vapor deposition (DPEMOCVD). *Surf. Coat. Tech.* **206**, 3258 (2012).

16. K. Ellmer, R. Mientus. Carrier transport in polycrystalline transparent conductive oxides: A comparative study of zinc oxide and indium oxide. *Thin Solid Films*. **516**, 4620 (2008).
17. L.C. Nehru, M. Umadevi, C. Sanjeeviraja. Studies on structural, optical and electrical properties of ZnO thin films prepared by the spray pyrolysis method. *Int. J. Mater. Eng.* **2**, 12 (2012).
18. N. Mursal, N. Irhamni, N. Bukhari, Z. Jalil. Structural and optical properties of zinc oxide (ZnO) based thin films deposited by sol-gel spin coating method. *J. Phys.: Conf. Ser.* **1116**, 032020 (2018).
19. T.M. Hammad. Effect of annealing on electrical, structural, and optical properties of sol-gel ITO thin films. *Phys. Status Solidi (A) Appl. Mater. Sci.* **206**, 2128 (2009).
20. C. Guillen, J. Herrero. Comparison study of ITO thin films deposited by sputtering at room temperature onto polymer and glass substrates. *Thin Solid Films* **480–481**, 129 (2004).
21. J.H. Kim, K.A. Jeon, G.H. Kim, S.Y. Lee. Electrical, structural, and optical properties of ITO thin films prepared at room temperature by pulsed laser deposition. *Appl. Surf. Sci.* **252**, 4834 (2005).
22. X. Liu *et al.* In-doped ZnO electron transport layer for High-Efficiency ultrathin flexible organic solar cells. *Adv. Sci.* **11**, 2402158 (2024).
23. A.K. Ambedkar, M. Singh, V. Kumar, V. Kumar, B.P. Singh, A. Kumar, Y.K. Gautam. Structural, optical and thermoelectric properties of Al-doped ZnO thin films prepared by spray pyrolysis. *Surf. Interfaces*. **19**, 100504 (2020).
24. S.D. Ponja, S. Sathasivam, I.P. Parkin, C.J. Carmalt. Highly conductive and transparent gallium doped zinc oxide thin films via chemical vapor deposition. *Sci. Rep.* **10**, 638 (2020).
25. G. Bagha, K. Samavati, H. Naffakh-Moosavy, L.F. Matin. Controlling surface morphology of Ag-doped ZnO as a buffer layer by dispersion engineering in planar perovskite solar cells. *Sci. Rep.* **14**, 4617 (2024).
26. W.B. Tarique, M.H. Rahaman, S.S. Dipta, A.H. Howlader, A. Uddin. Solution-Processed bilayered ZnO electron transport layer for efficient inverted Non-Fullerene organic solar cells. *Nanomanufacturing* **4**, 81 (2024).
27. V.V. Zaika, N.K. Shvachko, V.H. Kasiyanenko, V.L. Karbivskyy, V.O. Moskaliuk, I.V. Sukhenko, A.P. Soroka. The influence of aluminum on the morphological, optical properties and electronic structure of ZnO thin films. *Funct. Mater.* **31**, 185 (2024).
28. A.I. Kashuba, B. Andriyevsky, H.A. Ilchuk, R.Yu. Petrus, T.S. Malyi, I.V. Semkiv. Optical and dispersion parameters of the Al-doped ZnO thin film. *J. Nano-Electron. Phys.* **13**, 04006 (2021).
29. P. Nunes, E. Fortunato, P. Tonello, F.B. Fernandes, P. Vilarinho, R. Martins. Effect of different dopant elements on the properties of ZnO thin films. *Vacuum* **64**, 281 (2002).
30. D.K. Kim. Characteristics of Ga doped ZnO thin films deposited by RF magnetron sputtering with base pressure. *Appl. Sci. Converg. Technl.* **28**, 13 (2019).
31. J. Hu, R.G. Gordon. Textured aluminum-doped zinc oxide thin films from atmospheric pressure chemical-vapor deposition. *J. Appl. Phys.* **71**, 880 (1992).
32. J.N. Hasnidawani, H.N. Azlina, H. Norita, N.N. Bonnia, S. Ratim, E.S. Ali. Synthesis of ZnO nanostructures using Sol-Gel method. *Procedia Chem.* **19**, 211 (2016).
33. S.A. Kamaruddin, K.-Y. Chan, H.-K. Yow, M.Z. Sahdan, H. Saim, D. Knipp. Zinc oxide films prepared by sol-gel spin coating technique. *Appl. Phys. A* **104**, 263 (2010).
34. M. Krunks, E. Mellikov. Zinc oxide thin films by the spray pyrolysis method. *Thin Solid Films* **270**, 33 (1995).
35. R.S. Gonçalves, P. Barrozo, F. Cunha. Optical and structural properties of ZnO thin films grown by magnetron sputtering: Effect of the radio frequency power. *Thin Solid Films* **616**, 265 (2016).
36. M.K. Khalaf, H.F. Al-Taay, D.S. Ali. Effect of radio frequency magnetron sputtering power on structural and optical properties of Ti6Al4V thin films. *Photonic Sens.* **7**, 163 (2017).
37. N. Srinatha, Y.S. No, V.B. Kamble, S. Chakravarty, N. Suriyamurthy, B. Angadi, A.M. Umarji, W.K. Choi. Effect of RF power on the structural, optical and gas sensing properties of RF-sputtered Al doped ZnO thin films. *RSC Adv.* **6**, 9779 (2016).
38. X. Yu, J. Ma, F. Ji, Y. Wang, X. Zhang, C. Cheng, H. Ma. Effects of sputtering power on the properties of ZnO:Ga films deposited by r.f. magnetron-sputtering at low temperature. *J. Cryst. Growth* **274**, 474 (2004).
39. P. Giannozzi *et al.* QUANTUM ESPRESSO: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. Condens. Matter Phys.* **21**, 395502 (2009).
40. P. Giannozzi *et al.* Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO. *J. Condens. Matter Phys.* **29**, 465901 (2017).
41. P. Giannozzi *et al.* Quantum ESPRESSO toward the exascale. *J. Chem. Phys.* **152**, 154105 (2020).
42. J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke. Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 136406 (2008).
43. S.L. Dudarev, G.A. Botton, S.Y. Savrasov, C.J. Humphreys, A.P. Sutton. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA + U study. *Phys. Rev. B* **57**, 1505 (1998).
44. D.A. Leon, C. Elgvin, P.D. Nguyen, Ø. Prytz, F.S. Hage, K. Berland. Unraveling many-body effects in ZnO: Combined study using momentum-resolved electron energy-loss spectroscopy and first-principles calculations. *Phys. Rev. B* **109**, 115153 (2024).

45. L. Dong, R. Jia, B. Xin, B. Peng, Y. Zhang. Effects of oxygen vacancies on the structural and optical properties of β -Ga₂O₃. *Sci. Rep.* **7**, 40160 (2017).
46. W. Gao, Z. Li. ZnO thin films produced by magnetron sputtering. *Ceram. Int.* **30**, 1155 (2004).
47. M. Nie, A. Bikowski, K. Ellmer. Microstructure evolution of Al-doped zinc oxide and Sn-doped indium oxide deposited by radio-frequency magnetron sputtering: A comparison. *J. Appl. Phys.* **117**, 155301 (2015).
48. Y. Sato, M. Taketomo, N. Ito, A. Miyamura, Y. Shigesato. Comparative study on early stages of film growth for transparent conductive oxide films deposited by dc magnetron sputtering. *Thin Solid Films* **516**, 4598 (2007).
49. K. Ellmer. Magnetron sputtering of transparent conductive zinc oxide: Relation between the sputtering parameters and the electronic properties. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **33**, R17 (2000).
50. R. Graillot-Vuilecot, T. Anne-Lise, T. Lecas, C. Cachoncinlle, E. Millon, A. Caillard. Hot target magnetron sputtering process: Effect of infrared radiation on the deposition of titanium and titanium oxide thin films. *Vacuum* **181**, 109734 (2020).
51. *NIST-JANAF Thermochemical Tables* (4th ed.). Edited by M.W. Jr. Chase (American Institute of Physics, 1998) [ISBN: 978-156-3968-31-0].
52. F. Van Craeynest, W.M.D. Vorst, W. Dekeyser. Interpretation of the yellow colour of heat treated ZnO powder. *Phys. Status Solidi B* **8**, 841 (1965).
53. J. Tauc. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. *Mater. Res. Bull.* **3**, 37 (1968).
54. J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu. Optical properties and electronic structure of amorphous Germanium. *Phys. Status Solidi B* **15**, 627 (1966).
55. V. Karbivskyy, N. Kurgan, M. Hantusch, A. Romansky, I. Sukhenko, L. Karbivska. Design of the electronic structure and properties of calcium apatites via isomorphic modification of the cation sublattice, and prospects of their application. *J. Appl. Phys.* **135**, 065102 (2024).
56. G.G.N. Angilella, N.H. March, I.A. Howard, R. Pucci. Pressure dependence of the energy gaps in diamond-type semiconductors, and their III-V analogues such as InSb. *J. Phys. Conf. Ser.* **121**, 032006 (2008).
57. E. Burstein. Anomalous optical absorption limit in INSB. *Phys. Rev.* **93**, 632 (1954).
58. T.S. Moss. The interpretation of the properties of indium antimonide. *Proc. Phys. Soc. B* **67**, 775 (1954).
59. K.E. Knutsen, A. Galeckas, A. Zubiaga, F. Tuomisto, G.C. Farlow, B.G. Svensson, A.Yu. Kuznetsov. Zinc vacancy and oxygen interstitial in ZnO revealed by sequential annealing and electron irradiation. *Phys. Rev. B* **86**, 121203 (2012).
60. L. Schmidt-Mende, J.L. MacManus-Driscoll. ZnO – nanostructures, defects, and devices. *Mater. Today* **10**, 40 (2007).

Одержано 01.04.25.

Переклад на українську мову О. Войтенка

*S.I. Shulyma, I.V. Sukhenko,
V.Kh. Kasyanenko, V.L. Karbivskyy, N.A. Kurgan,
N.K. Shvachko, V.V. Zaika, V.O. Moskaliuk, O.A. Puzko*

POWER-DEPENDENT EVOLUTION OF STRUCTURE AND OPTICAL PROPERTIES IN GALLIUM-DOPED ZnO MAGNETRON SPUTTERING THIN FILMS: EXPERIMENTAL AND DFT + U EXPLORATION

The effect of radiofrequency magnetron sputtering power on the morphology and optical properties gallium-doped ZnO (GZO) thin films has been investigated. It is found that the sputtering power increasing leads to a decreasing in the size of clusters on the film surface and the thickness of the crystallite columnar structure. It is shown that the optical bandgap decreasing may be due to the appearance of interstitial defects in the crystal lattice. Despite maintaining, a constant weight ratio of ZnO and Ga in the initial target mixture, an Ga concentration increasing in GZO thin films is observed for higher sputtering powers. The formation mechanism for GZO thin films under increasing magnetron sputtering power is proposed. It is associated with the appearance of Zn and O interstitial inclusions in the ZnO crystal lattice. Density functional theory (DFT) calculations (with Hubbard correction, DFT + U) show that the increased Ga concentration does not cause a narrowing of the optical band gap. Instead, an increase in the Ga content leads to the appearance of additional electronic states in the valence band (–5.0 eV), which is associated with Zn 3d and O 2p hybridization with Ga 4s and Ga 4p states, a Zn 3d and O 2p energy levels position changing due to changes in interatomic distances and bond symmetry, and a redistribution of the electron density around Ga atoms.

Keywords: ZnO, radiofrequency magnetron sputtering, DFT, morphology, transparency, thin films.