

СПЕКТР ЭЛЕКТРОН-ДЫРОЧНЫХ СОСТОЯНИЙ СТРУКТУРЫ Si/Ge С КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ Ge

А. Б. Талочкин, И. Б. Чистохин***

*Институт физики полупроводников Сибирского отделения Российской академии наук
630009, Новосибирск, Россия*

Поступила в редакцию 9 января 2011 г.

Исследованы спектры латеральной фотопроводимости многослойных структур Si/Ge с квантовыми точками Ge различных размеров. Наблюдались линии оптических переходов между дырочными уровнями квантовых точек и электронными состояниями Si. Это позволило построить подробную энергетическую диаграмму электрон-дырочного спектра структур Si/Ge. Показано, что дырочные уровни квантовых точек Ge хорошо описываются моделью «квантового ящика» с использованием реальных размеров островков Ge. Установлено, что положением длинноволновой границы фоточувствительности структур Si/Ge с квантовыми точками Ge можно управлять с помощью изменения параметров роста.

1. ВВЕДЕНИЕ

Структуры Si/Ge, содержащие массивы квантовых точек (КТ) Ge и получаемые с помощью молекулярно-лучевой эпитаксии, привлекают внимание своими свойствами, которые характерны для нульмерных систем и не типичны для объемных кремния и германия [1–4]. Например, локализация электрон-дырочных состояний приводит к снятию запрета, связанного с законом сохранения волновых векторов для оптических переходов. В результате возникает поглощение света с энергией ниже края собственного поглощения как кремния, так и германия, что может быть использовано для создания фотоприемников [1, 2]. Кроме того, система Si/Ge является модельной, в которой реализуется самосогласованный рост островков Ge по механизму Странского–Крастанова. Для нее детально изучены размеры и форма островков Ge, получаемых при разных условиях роста, а также величина энергии разрыва зон для разных параметров островков Ge, таких как состав твердого раствора, величина механических напряжений, возникающих из-за значительного рассогласования постоянных решетки Si и Ge ($\Delta a/a \approx 0.04$), и др. [1, 5, 6]. Изучение спектра электрон-дырочных уровней этой структуры представ-

ляет интерес как для ее практического применения, так и для понимания свойств нульмерных систем.

Изучению структур Si/Ge с КТ Ge различными методами посвящены многочисленные исследования за последние 15 лет (см., например, [1, 2, 7–9]). В экспериментах обычно исследуются интегральные свойства массива КТ. Из-за влияния различных неоднородностей энергетический спектр отдельной КТ, как правило, не проявляется, он оказывается размыт в широком спектральном диапазоне. И только в работах [10–13] удалось наблюдать дырочные уровни отдельной КТ, причем они имели разные энергии в зависимости от использованного метода измерения и от параметров изучаемого массива КТ. В результате не достигнуто ясного понимания структуры спектра электрон-дырочных состояний КТ и параметров, которыми он определяется.

Ранее [13–15] мы установили, что главным источником неоднородности массива КТ Ge, полученных с помощью молекулярно-лучевой эпитаксии, является неупругая релаксация механических напряжений. Из-за ее статистической природы, связанной с перемешиванием атомов на границе раздела [14], с образованием дислокаций несоответствия и разного рода дефектов [15], возникает широкое распределение КТ по величине остаточного напряжения, которое и размывает интегральный спектр состояний массива КТ. Этот негативный фактор устранен в массиве КТ Ge, выращенных псевдоморфно к Si-матрице [16]. Для такого массива разброс КТ

*E-mail: tal@thermo.isp.nsc.ru

**E-mail: igor@thermo.isp.nsc.ru

по величине напряжений отсутствует и в его интегральном спектре можно наблюдать дырочные уровни отдельной КТ Ge [13]. Кроме того, при небольших отклонениях в условиях роста структур Si/Ge, не нарушающих существенно их однородность, можно управлять размерами КТ и исследовать спектр электрон-дырочных уровней структуры [13].

В данной работе исследованы спектры латеральной фотопроводимости многослойных структур Si/Ge с КТ Ge, полученных при разных условиях роста в процессе молекулярно-лучевой эпитаксии. Наблюдалась линии оптических переходов между дырочными уровнями КТ Ge и электронными состояниями Si. Это позволило определить энергии дырочных уровней КТ Ge в зависимости от размеров КТ и построить подробную энергетическую диаграмму электрон-дырочных уровней и оптических переходов в структуре Si/Ge с КТ Ge. Показано, что простейшая модель «квантового ящика» хорошо описывает энергии дырочных уровней КТ.

2. ПОЛУЧЕНИЕ СТРУКТУР Si/Ge С КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ Ge. УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Исследуемые многослойные структуры Ge/Si были получены с помощью молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках Si(100) *n*-типа, легированного сурьмой, с сопротивлением 7.5 Ом·см. На подложке сначала выращивался буферный слой кремния толщиной 100 нм при температуре 700 °С. Далее слой КТ Ge эффективной толщиной 1.2 нм выращивался при температуре $T_s = 250$ °С со скоростью осаждения 0.5 нм/мин. Затем он закрывался кремнием толщиной 2 нм при той же температуре подложки. После этого выращивался разделительный слой кремния толщиной 16 нм при температуре, которая для разных образцов варьировалась в диапазоне 450 °С < T_s < 600 °С. Период структуры, состоящий из слоев КТ Ge и Si толщиной 18 нм, повторялся 17 раз. Другие особенности получения КТ Ge в процессе низкотемпературной молекулярно-лучевой эпитаксии опубликованы ранее [17]. Схема многослойной структуры с КТ Ge показана на рис. 1. Омические контакты получались с помощью нанесения индия толщиной 0.1 мкм. Расстояние между ними на поверхности образца составляло примерно 3 мкм. Линейность вольт-амперных характеристик контролировалась при температурах 300 и 77 К. Приконтактные области образцов закрывались непрозрачной диафрагмой (см. рис. 1).

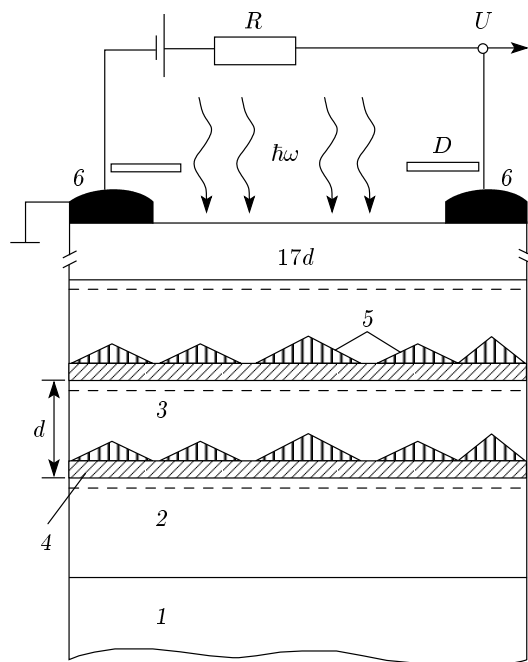


Рис. 1. Схема многослойной структуры Si/Ge с КТ Ge, выращенной на подложке Si(100): 1 — подложка; 2 — буферный слой Si; 3 — разделительный слой Si; 4 — смачивающий слой Ge; 5 — островки Ge; *d* — период структуры. Штриховыми линиями показаны положения электронных уровней *A* и *B* кремния. В верхней части показана электрическая схема измерения фотопроводимости: 6 — In-контакты; *D* — диафрагма

Исследование спектральных зависимостей фотопроводимости структур проводилось в диапазоне энергий 1.2–0.3 эВ при $T = 78$ К с использованием решетчатого монохроматора и глобара в качестве источника излучения света. Модулированное излучение частотой 25 Гц после прохождения через монохроматор фокусировалось на исследуемую структуру, помещенную на хладопровод в азотном оптическом криостате. Спектральное разрешение составляло около 5 мэВ. Для измерения фотосигнала использовался селективный усилитель с синхронным детектированием. Электрическая схема измерения фотопроводимости показана на рис. 1. Полученные спектры нормировались на спектр глобара, записанный с помощью калиброванного радиометра.

Механические напряжения и степень их однородности в массивах КТ Ge структур Si/Ge контролировались с помощью комбинационного рассеяния света (КРС) на оптических фонах [14, 15, 18]. Анализ спектров КРС показал, что в образцах, при росте которых температура осаждения слоев Si составляла

$T_s \approx 450^\circ\text{C}$, большинство островков Ge псевдоморфно к Si-матрице, и лишь небольшая их часть (не более 10–15 %) подвержена неоднородной релаксации механических напряжений согласно оценкам, полученным из интенсивностей наблюдаемых фоновых линий [15]. Повышение температуры роста слоев Si приводит к перемешиванию компонентов, что вызывает образование твердого раствора Ge:Si. В результате увеличивается эффективный размер островков Ge, а величина напряжения в них уменьшается. Кроме того, локальные флуктуации состава образованного твердого раствора могут приводить к неоднородной релаксации напряжений в массиве КТ [14]. В этом случае большая часть КТ может быть релаксированной, а их электрон-дырочные состояния сливаются в непрерывный спектр. Оказалось, что для не слишком высоких температур роста слоев Si ($T_s < 520^\circ\text{C}$) степень однородности массива КТ существенно не нарушается и интегральный спектр дырочных состояний массива идентичен спектру отдельной КТ [13].

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Фотопроводимость структур Si/Ge с квантовыми точками Ge

На рис. 2 приведены спектры фотопроводимости двух образцов (1 и 2) многослойных структур Si/Ge с КТ Ge, измеренные при $T = 78\text{ K}$. Для образца 1 температура осаждения слоев Si составляет $T_s \approx 450^\circ\text{C}$ и массивы КТ псевдоморфны к Si-матрице. Слои Si образца 2 получены при $T_s \approx 500^\circ\text{C}$, что приводит к уменьшению напряжений в КТ на 20 % и увеличению их размеров за счет взаимной диффузии компонентов в процессе роста. В спектрах наблюдается фотоотклик при энергиях света ниже ширины запрещенной зоны E_g^{Si} кремния (штрихпунктирная линия на рис. 2). Эта особенность типична для структур Si/Ge с КТ Ge и наблюдалась в многочисленных экспериментах ранее (см., например, работы [1, 2, 7, 11]). Она связана с оптическими переходами между уровнями КТ и электронными состояниями Si. В наших образцах 1 и 2, благодаря высокой однородности массивов КТ, проявляется тонкая структура, состоящая из пиков, отмеченных на рис. 2 короткими стрелками. Эти пики, как мы покажем далее, связаны с проявлением дырочных уровней отдельной КТ и электронных состояний Si. Кроме того, наблюдается значительный сдвиг низкочастотного края фотоотклика для

образцов 1 и 2 с разными размерами КТ. Полученные спектры позволяют определить энергии электрон-дырочных уровней структур Si/Ge с КТ Ge в зависимости от их размера.

Рассмотрим механизм формирования спектра фотопроводимости. На вставках к рис. 2 показаны энергетические диаграммы для соответствующих структур Ge/Si с КТ Ge. Разрыв валентных зон Si и Ge, ΔE_v , создает потенциальную яму для дырок в КТ, в которой образуются уровни пространственного квантования, показанные на вставках к рис. 2 сплошными и штриховыми горизонтальными линиями. Оптические переходы между этими уровнями и электронными состояниями Si (вертикальные стрелки на вставках) вызывают изменение концентрации электронов, что приводит к изменению сопротивления образца и появлению измеряемого сигнала фотопроводимости.

Поскольку КТ Ge напряжены, механические напряжения в результате упругой релаксации проникают в область изгиба зон, возникающего вблизи границы Si/Ge. Эта потенциальная яма для электронов кремния показана на вставках к рис. 2. Распределение напряжений в КТ и в Si-подложке рассчитано численно в работах [19, 20]. Характер напряжений в Si подобен одноосной деформации по оси роста (100), которая расщепляет шестикратно вырожденное состояние Δ_1 зоны проводимости Si на два состояния. Одно из них двукратно вырождено, второе — четырехкратно. Эти уровни, показанные на вставках к рис. 2 линиями A и B, проявляются в спектрах фотопроводимости обоих образцов (рис. 2) в виде дублетов (низкочастотные дублеты обозначены теми же буквами A и B). Наиболее вероятно, что они расположены вблизи границы Si и смачивающего слоя Ge, что показано на рис. 1 штриховыми линиями. В этом случае возникает канал латеральной проводимости структур Si/Ge через уровни A и B при условии достаточно высокой их однородности, которое в наших образцах выполняется. Наблюдаемая величина дублетного расщепления составляет $\delta \approx 26\text{ мэВ}$ и $\delta \approx 18\text{ мэВ}$ соответственно для образцов 1 и 2. Эта разница связана с частичной релаксацией напряжений в КТ образца 2. Величина расщепления хорошо соответствует среднему значению деформации [13], индуцированной в Si и полученной с помощью численных расчетов [20]. Таким образом, дублетная структура спектров фотопроводимости связана с влиянием механических напряжений на электронный спектр Si.

Кроме рассмотренного канала латеральной фотопроводимости через уровни A и B возникает компо-

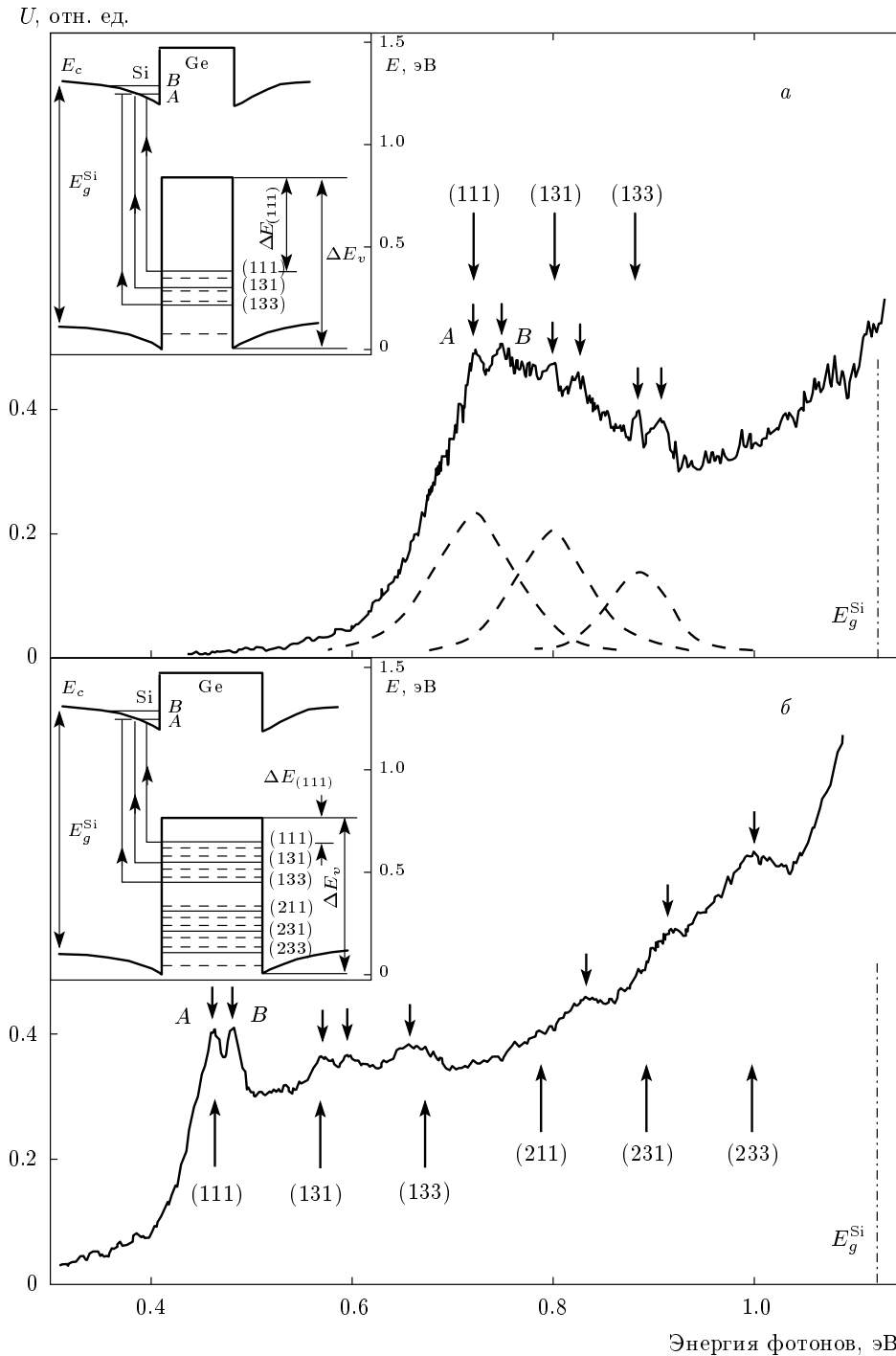


Рис. 2. Спектры латеральной фотопроводимости двух образцов 1 (а) и 2 (б) структур Si/Ge с КТ Ge, полученные при $T = 78$ К. Короткими стрелками обозначены пики, наблюдаемые в спектрах, длинными — результаты вычисления энергий дырочных уровней КТ, полученные в модели «квантового ящика». В скобках приведены наборы квантовых чисел соответствующего дырочного уровня КТ Ge. Штриховые линии — гауссовы кривые, соответствующие низкочастотным линиям каждого дублета и полученные разложением наблюдаемого контура на составляющие. На вставках показаны энергетические диаграммы структур Si/Ge с КТ Ge образцов 1 и 2, полученные из анализа наблюдаемых спектров фотопроводимости с использованием модели «квантового ящика»

нента, связанная с переходами в непрерывный электронный спектр Si (выше уровня E_c , см. вставки к рис. 2). Она имеет плавную зависимость от энергии света типа $(E - E_c)^{1/2}$, определяемую плотностью электронных состояний в Si. В спектрах фотопроводимости обоих образцов, приведенных на рис. 2, присутствует эта компонента, на фоне которой проявляются пики, соответствующие переходам между более глубокими дырочными уровнями КТ и состояниями A и B кремния (короткие стрелки на рис. 2). В спектрах наблюдаются характерные изломы при энергиях 0.95 эВ (рис. 2а) и 0.5 эВ (рис. 2б), свидетельствующие о наложении двух механизмов фотопроводимости.

3.2. Спектр дырочных уровней квантовых точек Ge

Наблюдаемые в спектрах фотопроводимости (рис. 2) линии оптических переходов позволяют найти энергии дырочных уровней КТ, которые определяются размерами потенциальной ямы, связанной с разрывом дырочных зон Si и Ge. Значение $\Delta E_v = 0.84$ эВ для псевдоморфного Ge рассчитано теоретически в работе [21], а в случае полной релаксации напряжений эта величина уменьшается до 0.5 эВ [21]. Можно найти, что $\Delta E_v = 0.78$ эВ для образца 2. Используя эти значения ΔE_v , из наблюдаемых энергий низкочастотных пиков (0.72 эВ и 0.46 эВ на рис. 2) мы определили энергию квантования $\Delta E_{(111)}$ основного дырочного состояния для двух образцов: для образца 1 с псевдоморфными КТ Ge $\Delta E_{(111)}^{(1)} = 0.44$ эВ и $\Delta E_{(111)}^{(2)} = 0.12$ эВ для образца 2. Эти значения показаны на вставках к рис. 2. В результате ясно, что положение длинноволновой границы fotocувствительности структур Si/Ge с КТ определяется энергией квантования основного дырочного состояния.

Влияние размеров КТ Ge на спектр дырочных уровней рассмотрим в простейшей модели «квантового ящика» с бесконечными стенками, которая часто используется для приближенной оценки энергии квантования основного дырочного состояния [1, 22]. Островки Ge (hut clusters) имеют форму пирамиды высотой $h_0 \approx 1.7$ нм с учетом толщины смачивающего слоя Ge, а размер основания в плоскости роста составляет $a_0 \approx 10$ нм [5, 6, 14]. Ввиду значительной разницы этих размеров будем аппроксимировать реальную форму островков эффективным параллелепипедом с размерами h и a соответственно в направлении роста (ось z) и в плоскости роста (xy). Сдвиг энергии частицы, возникающий из-за квантования

ее спектра в таком «ящике», определяется известным выражением

$$\Delta E_{(nmk)} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m^*} \left(\frac{n^2}{h^2} + \frac{m^2}{a^2} + \frac{k^2}{a^2} \right), \quad (1)$$

где $n, m, k = 1, 2, 3, \dots$ — квантовые числа соответственно для координат z, x, y ; $m^* = 0.3m_0$ — эффективная масса тяжелых дырок в Ge (m_0 — масса свободного электрона). Найденное согласно уравнению (1) значение $\Delta E_{(111)}^a = 0.44$ эВ соответствует высоте КТ $h \approx 1.75$ нм, а наблюдаемое расстояние между линиями дублетов (рис. 2а) $\Delta E \approx 80$ мэВ определяет размер КТ в плоскости роста: $a \approx 11$ нм. Положения уровней основного дырочного состояния ($n = 1$), вычисленные с помощью уравнения (1) при $h \approx 1.75$ нм и $a \approx 11$ нм, показаны на рис. 2 длинными стрелками, над которыми приведены соответствующие наборы квантовых чисел. Эти уровни также показаны на вставке к рис. 2а сплошными линиями. Видно, что наблюдается хорошее согласие эксперимента с результатами вычислений в использованной модели, кроме того, подгоночные размеры КТ хорошо согласуются с реальными размерами островков Ge. В результате модель «квантового ящика» достаточно точно описывает спектр дырочных состояний псевдоморфных КТ Ge фактически без использования подгоночных параметров.

Значение $\Delta E_{(111)}^{(2)} = 0.12$ эВ, определенное для КТ образца 2, соответствует высоте КТ $h \approx 3.5$ нм, а расстояние между линиями дублетов $\Delta E \approx 100$ мэВ определяет размер КТ в плоскости роста: $a \approx 10$ нм. Энергии дырочных уровней этого образца, вычисленные из уравнения (1) для $h \approx 3.5$ нм и $a \approx 10$ нм, обозначены на рис. 2б длинными стрелками с указанием соответствующего набора квантовых чисел, а на вставке к рис. 2б они показаны сплошными линиями. Видно, что для основного дырочного состояния ($n = 1$) также наблюдается хорошее согласие расчетов с экспериментом. Для энергий возбужденного дырочного состояния (рис. 2б, $n = 2$) возникают отклонения экспериментальных значений от расчетных. Использованная модель для этих состояний является слишком грубым приближением, не учитывающим конечность глубины ямы и реальную форму островков. Тем не менее она позволяет понять природу пиков, наблюдаемых в спектре фотопроводимости.

Выше мы рассматривали дырочные уровни КТ, определяемые моделью «квантового ящика», только с нечетными значениями квантовых чисел m и k , которые соответствуют числу полуволи огибающей волновой функции в плоскости xy КТ. Из положе-

ния электронных уровней A и B кремния (штриховые линии на рис. 1) можно видеть, что их огибающая волновая функция не зависит от координат в плоскости xu и является симметричной функцией относительно поворотов вокруг оси z . Вероятность оптического перехода пропорциональна интегралу перекрытия огибающих волновых функций начального и конечного состояний [23]. Легко видеть, что для четных значений m и k этот интеграл обращается в нуль, поскольку огибающая волновой функции дырочного уровня меняет знак при повороте вокруг оси z на 180° . Следовательно, оптические переходы с таких уровней КТ запрещены в силу симметрии огибающих волновых функций, и их вклад в спектры фотопроводимости пренебрежимо мал. Энергии этих уровней, вычисленные с помощью уравнения (1), показаны на вставках к рис. 2 штриховыми линиями. Из спектров фотопроводимости (рис. 2) видно, что ни один из дырочных уровней с четными значениями m и k не проявляется, т. е. использованная модель правильно описывает число пиков, наблюдаемых в спектрах фотопроводимости структур Si/Ge с КТ Ge.

В заключение рассмотрим более подробно спектр фотопроводимости псевдоморфных КТ Ge (см. рис. 2а). Он состоит из трех дублетов, линии которых, перекрываясь, образуют широкий контур в диапазоне 0.6–1.0 эВ. Этот спектр можно разложить на составляющие, положения которых отмечены на рис. 2а короткими стрелками. Низкочастотные компоненты каждого дублета гауссовой формы, полученные таким образом, показаны на рис. 2а штриховыми линиями. Они имеют достаточно большую полуширину $\delta E \approx 0.1$ эВ, которая определяется в нашем случае разбросом КТ по высоте из-за резкой зависимости энергии уровня от высоты КТ (см. уравнение (1)), поскольку КТ Ge имеют одинаковое напряженное состояние и разброс напряжений отсутствует. Из формулы (1) можно найти, что определенная полуширина линии соответствует относительному разбросу КТ по высоте: $(\delta h/h) \cdot 100\% \approx 11\%$. Это значение вполне согласуется с результатами статистического анализа массивов КТ Ge [24, 25] и свидетельствует о достаточно высокой однородности размеров КТ в наших структурах. Кроме того, как видно из рис. 2, положение длинноволнового края фоточувствительности и форма спектра фотопроводимости определяются спектром электрон-дырочных уровней структуры, который сильно зависит от высоты КТ Ge. В свою очередь, размеры КТ определяются условиями роста, в частности, температурой роста

слоев Si. Следовательно, варьирование параметрами роста структур Si/Ge с КТ Ge позволяет управлять электрон-дырочным спектром структуры, а следовательно, спектром ее фотоотклика.

4. ВЫВОДЫ

Исследованы спектры латеральной фотопроводимости многослойных структур Si/Ge с КТ Ge разных размеров. Наблюдались линии оптических переходов между дырочными уровнями КТ Ge и электронными состояниями Si. Построена подробная энергетическая диаграмма электрон-дырочных состояний Si/Ge структур с КТ Ge. Показано, что простейшая модель «квантового ящика» хорошо описывает дырочный спектр КТ Ge с использованием реальных размеров островков Ge. Она правильно предсказывает количество дырочных уровней, которые проявляются в спектре фотопроводимости, а также объясняет его наблюдаемую форму. Установлена возможность управления дырочным спектром массива КТ Ge с помощью изменения параметров роста структуры Si/Ge.

Авторы выражают благодарность В. А. Маркову за предоставление многослойных структур Si/Ge с КТ Ge. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-02-00087).

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Brunner, Rep. Progr. Phys. **65**, 27 (2002).
2. А. И. Якимов, А. В. Двуреченский, Н. П. Степина и др., ЖЭТФ **119**, 574 (2001).
3. А. И. Якимов, А. В. Двуреченский, Г. М. Миньков и др., ЖЭТФ **127**, 817 (2005).
4. J.-M. Baribeau, X. Wu, N. L. Rowell, and D. J. Lockwood, J. Phys.: Condens. Matter. **18**, R139 (2006).
5. B. Voigtlander, Surf. Sci. Rep. **43**, 127 (2001).
6. Л. В. Арапкина, В. А. Юрьев, УФН **180**, 290 (2010).
7. S. Tong, J. L. Liu, J. Wan, and Kang L. Wang, Appl. Phys. Lett. **80**, 1189 (2002).
8. U. Denker, M. Stoffel, and O. G. Schmidt, Appl. Phys. Lett. **82**, 454 (2003).
9. M. V. Shaleev, A. V. Novikov, A. N. Yablonskiy et al., Appl. Phys. Lett. **91**, 021916 (2007).

10. S. K. Zhang, H. J. Zhu, F. Lu et al., *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3340 (1998).
11. C. Miesner, T. Asperger, K. Brunner, and G. Abstreiter, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2704 (2000).
12. H. Zou, S. Huang, Y. Rao et al., *Sol. St. Comm.* **125**, 161 (2003).
13. A. B. Talochkin, I. B. Chistokhin, and V. A. Markov, *Nanotechnology* **20**, 175401 (2009).
14. A. B. Talochkin, V. A. Markov, and V. I. Mashanov, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 093127 (2007).
15. A. B. Talochkin and A. G. Cherkov, *Nanotechnology* **20**, 345702 (2009).
16. A. B. Talochkin and V. A. Markov, *Nanotechnology* **19**, 275402 (2008).
17. V. A. Markov, H. H. Cheng, C-t. Chia et al., *Thin Sol. Films* **369**, 79 (2000).
18. А. В. Талочкин, *ЖЭТФ* **138**, 1135 (2010).
19. А. В. Ненашев, А. В. Двуреченский, *ЖЭТФ* **118**, 570 (2000).
20. Y. Kikuchi, H. Suggi, and K. Chintani, *J. Appl. Phys.* **89**, 1191 (2001).
21. C. G. Van de Walle and M. R. Martin, *Phys. Rev. B* **34**, 5621 (1986).
22. J. L. Liu, W. G. Wu, A. Balandin et al., *Appl. Phys. Lett.* **74**, 185 (1999).
23. M. Grundman, O. Stier, and D. Bimberg, *Phys. Rev. B* **52**, 11969 (1995).
24. M. Kastner and B. Voigtlander, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2745 (1999).
25. Z. Jian, H. Zhu, F. Lu et al., *Thin Sol. Films* **321**, 60 (1998).