

Влияние финишной подготовки поверхности арсенида галлия на спектр электронных состояний n -GaAs(100)

© Н.Н. Безрядин[¶], Г.И. Котов, И.Н. Арсентьев*, Ю.Н. Власов, А.А. Стародубцев

Воронежская государственная технологическая академия,
394000 Воронеж, Россия

* Физико-технический институт им. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 23 ноября 2011 г. Принята к печати 8 декабря 2011 г.)

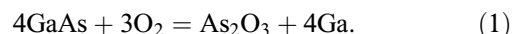
Методом нестационарной спектроскопии глубоких уровней исследовано влияние предварительной подготовки подложек на спектр электронных состояний диодов Шоттки Au/ n -GaAs(100). Обнаружены две полосы распределенных по энергии состояний вблизи границы раздела металл–полупроводник. Полоса состояний, проявляющаяся в спектрах при температурах 200–300 К, объясняется присутствием на поверхности кластеров элементарного As, который скапливается в ходе оксидообразования при выдержке образцов на воздухе. Разупорядочением поверхности в процессе селективного травления объясняется появление полосы состояний, проявляющейся в диапазоне 100–250 К. Отжиг в парах селена залечивает дефекты приповерхностной области и удаляет обе полосы состояний из спектров. Отожженные в Se₂ образцы содержат только набор уровней, характерных для объема GaAs.

1. Введение

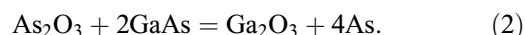
Процессы химического травления и последующего образования собственных оксидов на полупроводниковых подложках A^{III}B^V оказывают существенное влияние на химический состав и концентрацию точечных дефектов вблизи поверхности, соответственно на спектр электронных состояний приповерхностной области и закрепление уровня Ферми [1]. Основываясь на термодинамических и кинетических представлениях, в работе [2] показано, что при травлении GaAs в кислых (pH = 1–7) растворах из-за селективного окисления и растворения галлия и мышьяка пленка на поверхности может состоять из оксида галлия (Ga₂O₃), оксида мышьяка (As₂O₃) и элементарного мышьяка (As). Накопление элементарного мышьяка связано с тем, что скорость процесса растворения мышьяка зависит как от скорости образования оксида, так и от скорости последующего его растворения. Этим изменением скорости окисления (концентрации окислителя) объясняется нарушение стехиометрии приповерхностной области арсенида галлия. Даже при полирующем травлении возможно нарушение стехиометрии поверхности арсенида галлия на глубине нескольких монослоев.

Несмотря на то, что в процессе химического травления GaAs в растворе на основе серной кислоты и перекиси водорода (5H₂SO₄:1H₂O₂:1H₂O) удается получать зеркально-гладкую поверхность для последующей эпитаксии [3], дальнейшее взаимодействие ее с кислородом воздуха в значительной степени определяет химическую и топологическую неоднородность поверхности [4,5]. В более ранних экспериментальных работах [6–9] было показано, что на поверхности GaAs образуется собственный оксид, состоящий в основном из Ga₂O₃, небольшого количества As₂O₃ и элементарного As. Образование

элементарного мышьяка в собственном оксиде GaAs описывается двумя последовательными процессами [10]. Сначала на поверхности быстро происходит взаимодействие адсорбированного кислорода с атомами анионной подрешетки по реакции



С меньшей скоростью по такой же схеме протекает реакция в катионной подрешетке в образовании Ga₂O₃ и элементарного мышьяка. В результате за несколько минут при нормальных условиях поверхность покрывается сплошным слоем оксидов галлия и мышьяка, который препятствует дальнейшему проникновению кислорода в глубь подложки. Затем происходит твердофазная реакция на границе раздела между оксидом мышьяка и подложкой GaAs с выделением дополнительного количества элементарного мышьяка:



Эта реакция существенно медленнее первой, поэтому количество выделившегося элементарного мышьяка зависит от условий (температура и время) хранения подложек арсенида галлия с собственным оксидом [10,11]. Элементарный мышьяк наряду с оксидной фазой служит источником поверхностных электронных состояний (ПЭС, в англоязычной литературе — Surface Electron States) и оказывает влияние на спектр глубоких уровней в приповерхностной области арсенида галлия [12–14]. Известно, что халькогенная пассивация, в частности обработка в парах селена поверхности полупроводников A^{III}B^V, снижает плотность ПЭС и приводит к откреплению уровня Ферми [15,16]. Кроме того, в работе [17] сообщается о повышении атомной гладкости поверхности GaAs после обработки в парах селена.

В связи с отмеченным выше целью работы стало установление зависимости спектра электронных состояний в

[¶] E-mail: phys@vgta.vrn.ru

приповерхностной области GaAs от состава травителя при предварительной химико-динамической обработке, времени формирования естественных собственных оксидов и последующей термической обработки в парах селена методом нестационарной спектроскопии глубоких уровней (НСГУ, в англоязычной литературе Deep Level Transient Spectroscopy).

2. Образцы и методика эксперимента

При получении образцов для исследования использовались две методики предварительной подготовки поверхности GaAs: 1) полирующее травление подложек GaAs(100) (*n*-тип проводимости, концентрация основных носителей $\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$) в смеси $5\text{H}_2\text{SO}_4 : 1\text{H}_2\text{O}_2 : 1\text{H}_2\text{O}$ при комнатной температуре с последующим промыванием в растворе соляной кислоты $1\text{HCl} : 10\text{H}_2\text{O}$ для удаления собственных оксидов; 2) селективное травление (достигалось смещением состава полирующего травителя в сторону меньшей концентрации H_2O_2) также с последующим промыванием в растворе соляной кислоты. Диоды Шоттки формировались термическим напылением контактов из золота (Au) через маску на специально не подогреваемые подложки GaAs(100) в вакууме. Напыление контактов производилось как на свежеподготовленные подложки, так и на хранившиеся в течение недели на воздухе при нормальных условиях. Кроме того, все разновидности образцов подвергались термическому отжигу в парах селена при температуре подложки 330°C в течение 5 мин по методике, изложенной в работе [15]. После такой обработки также формировались диоды Шоттки с контактами из золота.

Спектры НСГУ получались из измеренных изотермических релаксаций емкости диодов Шоттки по методике, изложенной в работе [18]. Массив релаксационных кривых был получен при температурах измерения емкости $77\text{--}369 \text{ K}$ с шагом в 2 K . Инжектирующее прямое смещение V_{for} (forward bias) на диодах изменялось от $+1$ до $+3 \text{ В}$, обедняющее обратное V_{rev} (reverse bias) изменялось от -0.4 до -3 В . В расчетах энергий активации глубоких уровней интервал стробности $t_1 - t_2$ между моментами выборки величины емкости варьировался в диапазоне времен релаксации $10\text{--}2000 \text{ мс}$. На рисунках представлены спектры как зависимость от температуры нормированного приращения емкости в диапазоне времен $t_1 - t_2 = 50\text{--}550 \text{ мс}$ после переключения смещения на диоде с прямого на обратное.

3. Результаты и обсуждение

На спектрах НСГУ диодов Шоттки Au/*n*-GaAs, сформированных после полирующего травления на свежеприготовленных образцах, наблюдается типичный набор пиков, соответствующих объемным глубоким уровням

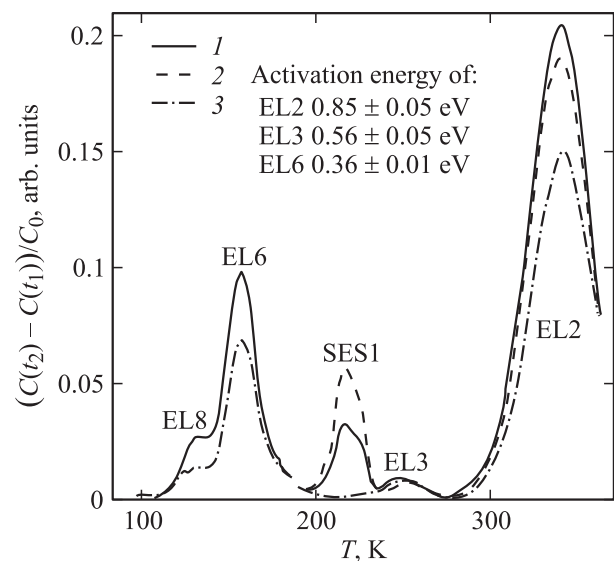


Рис. 1. Спектры диодов Шоттки Au/*n*-GaAs: 1, 2 — диоды сформированы на свежеподготовленных полирующим травлением подложках; 3 — сформированы на аналогично подготовленных подложках, прошедших отжиг в парах селена.

в GaAs (EL2, EL3, EL5, EL6, EL8 на рис. 1, кривые 1, 2) [14,19–23]. Приведенные спектры получены при $V_{\text{for}} = +1 \text{ В}$ и различных значениях $V_{\text{rev}} = -1.4$ (кривые 1 и 3) и -0.4 В (кривая 2). Кроме этих типичных максимумов, вблизи глубокого уровня EL3 наблюдается несимметричный пик, амплитуда которого мала по сравнению с основными по концентрации глубокими уровнями EL6 и EL2. Необходимо отметить, что кривая 2 в области максимума EL6 совпадает с кривой 1. На вставке к рис. 1 приведены рассчитанные значения энергии активации наблюдаемых уровней. Расчет проводился с использованием методики, предложенной в работе [18].

Отметим, что большой разброс ($\sim 0.05 \text{ эВ}$) в значениях энергии активации уровней EL2 и EL3 связан с вкладом в релаксацию емкости от других центров, сопоставимых с ними по концентрации и скорости эмиссии. На обработанных в Se_2 образцах, когда вклад от ПЭС минимален, энергия активации EL3 приближается к величине 0.56 эВ с точностью до 0.01 эВ . Энергия активации центра EL8 не определена нами точно из-за смещения максимумов от центров группы EL6. В рамках данной работы только установлена тенденция приближения энергии активации этого центра к значению 0.27 эВ при разделении максимумов вблизи центра EL6 по методике [18].

Отличительной особенностью спектров диодов Шоттки, сформированных на подложках GaAs после обработки в парах селена, является исчезновение максимума вблизи уровня EL3 и относительно небольшое уменьшение амплитуды остальных пиков (рис. 1, кривая 3). Ранее в работе [15] сообщалось, что пик вблизи EL3 обусловлен распределенными по запрещенной зоне по-

лупроводника ПЭС (по данным работы [15] энергия активации 0.40–0.45 эВ). О принадлежности его к ПЭС свидетельствует зависимость амплитуды максимума от обедняющего напряжения (рис. 1, кривые 1 и 2). После обработки в парах селена, как и в работе [15], наблюдается значительное уменьшение амплитуды дополнительного максимума вблизи пика, отвечающего уровню EL3, что связано с уменьшением концентрации ПЭС. Необходимо отметить, что дополнительный максимум вблизи уровня EL3, наблюдаемый на исходных образцах, по амплитуде зависит от времени выдержки образца на воздухе после ХДП и обработки в $\text{HCl}:\text{10H}_2\text{O}$ перед напылением металла. Если это время составляло менее 1 мин, то он не наблюдался и возрастал до соответствующего изображенному на рис. 1 при временах выдержки ~ 1 ч.

В работе [12] установлена связь поверхностных уровней в запрещенной зоне полупроводника с оксидной фазой на границе раздела Au/GaAs . Авторы работы [14], исследуя электронные ловушки в GaAs , выращенном методом низкотемпературной молекулярно-лучевой эпитаксии, показали, что наблюдаемые в спектрах НСГУ два пика в диапазоне температур от 200 до 300 К могут быть обусловлены кластерами элементарного мышьяка, концентрация и размеры которых зависят от температуры подложки при эпитаксии. Исходя из этого можно предположить, что пик ПЭС1 (рис. 1) связан с присутствием элементарного мышьяка в виде кластеров в собственном оксиде GaAs , который образуется на поверхности подложки, после полирующего травления и последующего промывания в растворе соляной кислоты, поскольку перед напылением металла поверхность GaAs некоторое время контактирует с кислородом воздуха. С целью доказательства этого предположения изучались диоды Шоттки $\text{Au}/n\text{-GaAs}$, сформированные на подложке из $\text{GaAs}(100)$, пролежавшей после селективного травления и обработки в растворе соляной кислоты на воздухе в течение недели. В этом случае полностью сформировавшийся слой оксида должен прореагировать с подложкой с образованием Ga_2O_3 и элементарного мышьяка [10]. На рис. 2, *a* изображены спектры диодов Шоттки, полученных на таким способом обработанных подложках GaAs . Измерения проведены при $V_{\text{for}} = +1$ В, $V_{\text{rev}} = -0.4$ (кривая 1), -1 (кривая 2), -2 В (кривая 3). По сравнению со спектром свежеприготовленных образцов, полученных полирующим травлением (рис. 1), в данных спектрах, во-первых, отсутствует пик, соответствующий уровню EL8 слева от EL6. Во-вторых, вблизи температуры проявления максимума от уровня EL3 наблюдаются два пика (ПЭС1 и ПЭС2), амплитуда которых в этом случае сравнима с EL2 и EL6 и сильно зависит от обратного смещения на диоде. Энергия активации низкотемпературного несимметричного (230 К) пика ПЭС1 составила 0.44 эВ, оценена нами по спектрам, полученным при обратном смещении на диоде -0.4 В, поскольку в этом случае вклад в сигнал DLTS от пика ПЭС2 оказывается минимальным. В-третьих,

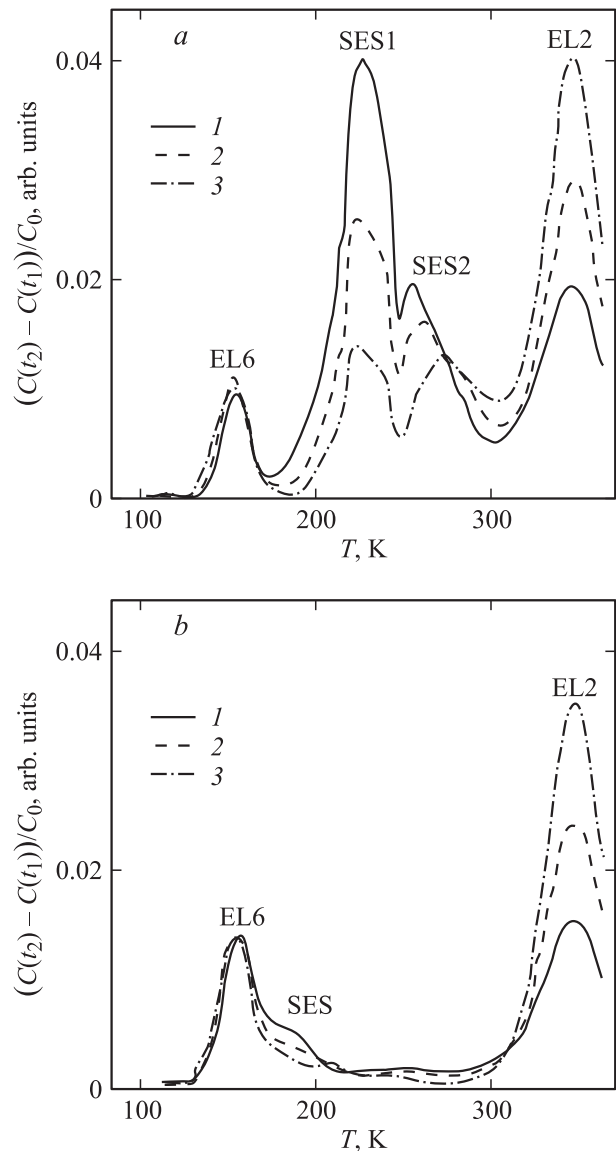


Рис. 2. Спектры диодов Шоттки $\text{Au}/n\text{-GaAs}$: *a* — сформированных на подложках после селективного травления и хранения на воздухе в течение недели; *b* — сформированных на аналогично подготовленных подложках после отжига в парах селена.

отжиг в парах селена приводит к исчезновению пиков ПЭС1 и ПЭС2 из спектров (рис. 2, *b*), однако появляется плато справа от EL6 (180–200 К), амплитуда которого зависит от обратного смещения на диоде, что указывает на то, что соответствующие электронные уровни также локализованы вблизи поверхности.

Учитывая отмеченные выше результаты работы [14], увеличение максимума ПЭС1 можно объяснить увеличением количества крупных кластеров мышьяка на поверхности GaAs со временем выдержки образца на воздухе перед формированием диодной структуры. В этой же работе [14] появление максимума, соответствующего в наших измерениях пику ПЭС2, объясняется мелкими

кластерами, но отмечается возможность участия просто атомов мышьяка — „кластеров“ атомного масштаба. Последнее, на наш взгляд, более вероятно, поскольку в наших экспериментах наблюдается связь этого максимума с пиком, отвечающим группе центров EL2. Происходит перестройка отвечающих центрам EL2 комплексов дефектов именно в приповерхностной области GaAs, где выделяется избыточный мышьяк. Проявляются эти трансформированные из EL2 центры в некоторых случаях как известная из литературы U-полоса между EL3 и EL2. Авторы работы [21] наблюдали появление U-полосы в результате отжига GaAs при 550°C в течение нескольких минут в вакууме, когда существенной становится аутидиффузия мышьяка из приповерхностной области с последующим испарением его с поверхности. Другие авторы [23] указывают на наличие U-полосы в спектрах диодных структур на основе подвергнутого быстрому температурному отжигу *n*-GaAs с 200 нм слоем SiO₂, который создает сжимающие напряжения в приповерхностной области полупроводника. Кроме того, U-полоса около 300 К наблюдается в спектрах НСГУ облученного протонами и нейтронами *n*-GaAs [24]. В наших экспериментах эта особенность наблюдалась в случае, если образец перед выдержкой на воздухе (одну неделю) обрабатывался в селективном травителе. Таким образом, U-полоса проявляется, если помимо большого количества мышьяка поверхность оказывается топологически неоднородной после селективного травления. Понятно, что в этом случае энергия активации трансформированных из EL2 центров может иметь большой разброс, а спектр может складываться из непрерывной полосы состояний. Отметим, что в спектрах на рис. 2, *a* и *b* таким способом приготовленных диодов Шоттки отсутствуют уровни EL8, связанные по своей природе с вакансиями в мышьячной подрешетке.

Значительное отличие от рассмотренных выше спектров появляется при исследовании диодов Шоттки, сформированных сразу после селективного травления и обработки в HCl:10H₂O без выдержки на воздухе (рис. 3). В этом случае твердофазная реакция (2) еще не прошла и, следовательно, не должно быть большого количества мышьяка в приповерхностной области. Релаксационные кривые получены при $V_{for} = +3$ (кривая 1) и $+1$ В (кривая 2); $V_{rev} = -1$ В. Данные спектры характеризуются наличием широкой полосы поверхностных состояний высокой плотности от 100 до 250 К, амплитуда которой существенно зависит от заполняющего ловушки прямого смещения на диоде. В спектрах диодов Шоттки, сформированных на аналогичных подложках после обработки в парах селена, наблюдаются только пики, соответствующие объемным глубоким уровням EL6 и EL2 (рис. 3, кривая 3 — $V_{for} = +3$ В; $V_{rev} = -1$ В).

Обращает на себя внимание отсутствие зависимости величины максимума, соответствующего уровню EL2, от обратного смещения. Основываясь на представлениях, высказанных выше, этот факт свидетельствует об отсутствии избыточного мышьяка у поверхности подложки в

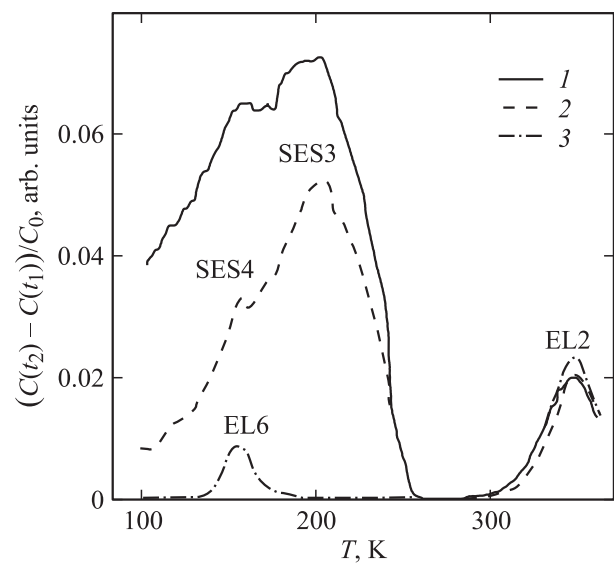


Рис. 3. Спектры диодов Шоттки Au/*n*-GaAs: 1, 2 — сформированных на свежеподготовленных подложках, полученных селективным травлением; 3 — сформированных на аналогично травленных подложках после отжига в парах селена.

этом случае. Соответственно нет максимумов, отвечающих ПЭС1 и ПЭС2. Зато появляются два максимума ПЭС3 и ПЭС4 (рис. 3). ПЭС3 по температуре соответствует области температур проявления уровня EL6. ПЭС4 по температуре соответствует ПЭС, проявившимся в виде плато выше по температуре от EL6 в образцах, полученных после обработки в парах селена, спектры которых приведены на рис. 2, *b*. Известно [19–24], что дефекты, отвечающие энергетическим уровням, электронная эмиссия с которых происходит в этой области температур, по структуре более простые, чем EL3 и EL2. Это комплексы, содержащие вакансии As (EL8), дивакансии As и Ga (EL6) и вакансии Ga (EL5). В некотором смысле это „первичные“ дефекты, генерация которых у поверхности может стимулироваться селективным травлением, создающим топологически неоднородную поверхность. Поскольку в структурах, спектры которых представлены на рис. 3 (кривые 1, 2), отсутствует избыточный мышьяк у поверхности, эти центры сохраняются и проявляются в экспериментах. В случае структур, долгое время полежавших на воздухе, выделившийся мышьяк разрушает не только эти ПЭС3 и ПЭС4, но и дефекты, как отмечалось выше, отвечающие за группу центров EL2.

4. Заключение

Таким образом, ПЭС на реальной поверхности GaAs в гетероструктурах типа Au/GaAs, изучаемых в данной работе, могут быть обусловлены: выделением мышьяка в виде микроскопических кластеров (ПЭС1), разрушением центров типа EL2 у поверхности в результате ре-

акций с выделившимся по реакции (2) мышьяком (ПЭС2 и U-полоса) и топологической неоднородностью поверхности GaAs (ПЭС3 и ПЭС4). Все эти типы ПЭС наблюдаются и в результате других воздействий на поверхность GaAs, описываемых, например, в работах [21–24]. Обработка в парах селена позволяет снизить плотность всех типов ПЭС, наблюдаемых в наших экспериментах на реальной или специально разупорядоченной поверхности GaAs. Твердофазная реакция гетеровалентного замещения удаляет гетерограницу от исходной поверхности в объем примерно на 2/3 толщины образующегося слоя Ga₂Se₃. Термическая обработка в процессе отжига в парах селена очищает поверхность полупроводника от остатков естественного оксида и мышьяка [25]. При этом гетерограница формируется непосредственно между GaAs и Ga₂Se₃. Гетеровалентное замещение протекает по двум установленным в работах [15,17,25] механизмам. Во-первых, взаимодействие селена с подложкой GaAs с образованием пленки Ga₂Se₃, в ходе которого высвобождаются сверхстехиометричные для Ga₂Se₃ атомы Ga. Во-вторых, взаимодействие селена с высвободившимися атомами Ga приводит к тому, что поверхность GaAs под слоем Ga₂Se₃ становится более гладкой на атомном уровне, если образующийся селенид сохраняет состояние псевдоморфизма к подложке. В итоге снимается причина появления ПЭС3 и ПЭС4. Необходимо отметить, что более продолжительная обработка в парах селена устраняет и ПЭС вблизи EL6 (со стороны высокотемпературной ветви пика, рис. 2, b). При этом характер зависимости максимума пика EL2 от обратного смещения также меняется, становясь подобным проявляющемуся на рис. 1 и 3.

Работа выполнена в рамках ФЦП „Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы“ по государственному контракту № 16.516.11.6098 от 08.07.2011 г.

Список литературы

- [1] Э.Х. Родерик. *Контакты металл–полупроводник* (М., Радио и связь, 1982).
- [2] Г.М. Мокроусов, О.Н. Зарубина. Изв. Томского политехн. ун-та, **313** (3), 25 (2008).
- [3] A. Seletes, F. Turco, J. Massies, J.P. Contour. J. Electrochem. Soc., **135** (2), 504 (1988).
- [4] Н.А. Торхов. ФТП, **37** (10), 1205 (2003).
- [5] В.Г. Божков, Н.А. Торхов, И.В. Ивонин, В.А. Новиков. ФТП, **42** (5), 546 (2008).
- [6] C.D. Thurmond, G.P. Schwartz, G.W. Kammlott, B. Schwartz. Sol. St. Sci. Technol., **127**, 1366 (1980).
- [7] Hong H. Lee, L. Figueroa. J. Electrochem. Soc., **135** (2), 496 (1988).
- [8] P.J. Grunthaner, R.P. Vasquez, F.J. Crunthaner. J. Vac. Sci. Technol., **17** (5), 1945 (1980).
- [9] G. Hollinger, R. Skheya-Kabbani, M. Gendry. Phys. Rev., B, **49** (16), 11 159 (1994).

- [10] A.G. Baca, Carol Iris Hill Ashby. *Fabrication of GaAs Devices* (The Institutes of Electrical Engineers, UK, 2005).
- [11] D.A. Allwood, S. Cox, N.J. Mason, R. Palmer, R. Young, P.J. Walker. Thin Sol. Films, **412**, 76 (2002).
- [12] G. Marrakchi, M. Gavard, G. Guillot, E. Rosencher, A. Nauailhat. Appl. Phys. Lett., **54** (6), 540 (1988).
- [13] Ю.В. Капитонов. Тез. докл. молодежной науч. конф. „Физика и прогресс“ к 100-летию со дня рождения В.А. Фока (СПб., Россия, 2008) с. 169. http://www.phys.spbu.ru/content/File/PhysicsAndProgress/Bokk_2008.pdf
- [14] П.Н. Брунков, А.А. Гуткин, А.К. Моисеенко, Ю.Г. Мусихин, В.В. Чалдышев, Н.Н. Черкашин, С.Г. Конников, В.В. Преображенский, М.А. Путято, Б.Р. Семягин. ФТП, **38** (4), 401 (2004).
- [15] Б.И. Сысоев, Н.Н. Безрядин, Г.И. Котов, Б.Л. Агапов, В.Д. Стрыгин. ФТП, **29**, 24 (1995).
- [16] В.Н. Бессолов, М.В. Лебедев. ФТП, **32**, 1281 (1998).
- [17] Н.Н. Безрядин, Г.И. Котов, С.В. Кузубов, И.Н. Арсентьев, И.С. Тарасов, А.А. Стародубцев, А.Б. Сысоев. Письма ЖТФ, **34** (10), 47 (2008).
- [18] Н.Н. Безрядин, Г.И. Котов, А.В. Каданцев, Л.В. Васильева, Ю.Н. Власов. ПТЭ, **3**, 1 (2010).
- [19] A.V. Markov, A.Y. Polyakov, N.B. Smirnov, Y.N. Bolsheva, A.V. Govorkov, B.N. Sharonov. Sol. St. Electron., **46**, 269 (2002).
- [20] T.J. Drummond. Phys. Rev. B, **59** (12), 8182 (1999).
- [21] C.V. Reddy, S. Fing, C.D. Beling. Phys. Rev. B, **54** (16), 11 290 (1996).
- [22] A. Cavallini, L. Polenta. J. Appl. Phys., **98**, 023 708 (2005).
- [23] P.N.K. Deenanarayana, N.H. Tan, C. Jagadish, F.D. Auret. J. Appl. Phys., **88** (9), 5017 (2000).
- [24] В.Н. Брудный, В.В. Пешев. ФТП, **37** (2), 151 (2004).
- [25] Б.Л. Агапов, Н.Н. Безрядин, Ю.Н. Сыноров, Г.И. Котов, Е.А. Татохин, А.А. Стародубцев, С.В. Кузубов. Поверхность. Рентгеновские, синхронные и нейтронные исследования, **12**, 62 (2007).

Редактор Л.В. Беляков

Influence of surface treatment on electron states spectrum *n*-GaAs(100)

N.N. Bezryadin, G.I. Kotov, I.N. Arsenyev*,
Yu.N. Vlasov, A.A. Starodubtsev

Voronezh State Technological Academy,
394000 Voronezh, Russia

* Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Influence of prior treatment substrates in structures Au/*n*-GaAs(100) was investigated by Deep Level Transient Spectroscopy. Two types of surface electron states were detected near metal/semiconductor interface: 1) after exposure GaAs surface on the air at room temperature there were observed peaks at 200–300 K; 2) after selective etching — at 100–250 K region temperatures. First type surface electron states account for elemental arsenic segregation and second — for excess vacancy defects on the interface. Thermal treatment of GaAs substrates in selenium vapor decreases density of surface electron states for both type of surface defects. Only native deep levels in *n*-GaAs are present in spectra of treating in Se₂ vapor samples.