

О.Б. Кондрат, Р.М.Голомб, Н.І. Попович, В.М. Міца, О.Є.Петраченко  
**Раман-спектри і структура аморфних плівок  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  та  $\text{As}_2\text{S}_3$**

*Інститут фізики і хімії твердого тіла, Ужгородський національний університет  
Підгірна, 46, Ужгород 88000, Україна*

Методом дискретного термічного напилення одержані некрystalічні плівки  $\text{As}_2\text{S}_3$  та  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  різної товщини. При товщині плівки  $\sim 1000\text{Å}$  Раман спектр плівки  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  містить одну широку смугу з максимумом при  $\sim 238\text{ см}^{-1}$ , яка характерна для плівок у некрystalічному стані. Раман-спектр некрystalічної плівки  $\text{As}_2\text{S}_3$  має багатомодову структуру; форма спектру для області товщини  $1000\text{-}10000\text{ Å}$  є незмінною. Проведено першопринципні розрахунки коливних спектрів кластерів  $\text{As}(\text{Bi})_n\text{S}_m$  та одержано якісне узгодження розрахункових даних з експериментальними.

**Ключові слова:** халькогеніди, плівки,  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , Раман спектри, квантово-механічні розрахунки, кластери.

*Стаття постуила до редакції 15.09.2008; прийнята до друку 15.06.2009.*

## Вступ

Проблема розширення кількості плівкоутворюючих матеріалів є фундаментальною для плівкового матеріалознавства й оптики тонкоплівкових покриттів [1-3]. Розробка ефективних технологічних методів одержання плівок пов'язує її практичний і науковий аспекти. Серія робіт [1,4-9], присвячених структурним та оптичним дослідженням плівок  $\alpha\text{-As}_2\text{S}_3$ , свідчить про відмінність структури й оптичних характеристик плівок від таких в об'ємному склі. Утворення нерівноважних фаз в першу чергу залежить від механізму конденсації. Некрystalічний стан утворюється при переохолодженні рідких фаз, якщо конденсація здійснюється по механізму пара – рідина – тверда фаза або пара – тверда (аморфна) фаза [2]. Структурні дані для розплавів значної частини халькогенідних склоподібних напівпровідників (ХСН) свідчать, що ці матеріали при плавленні дисоціюють і структура розплавів при температурах, нижчих за температуру випаровування, не відповідає структурі вихідного скла [10]. Отже, одержання плівок на основі ХСН потребує вирішення проблеми фракціонування, зміни складу і структури по профілю плівки, що призводить до її оптичної неоднорідності і відмінностей її фізичних властивостей від об'ємного скла.

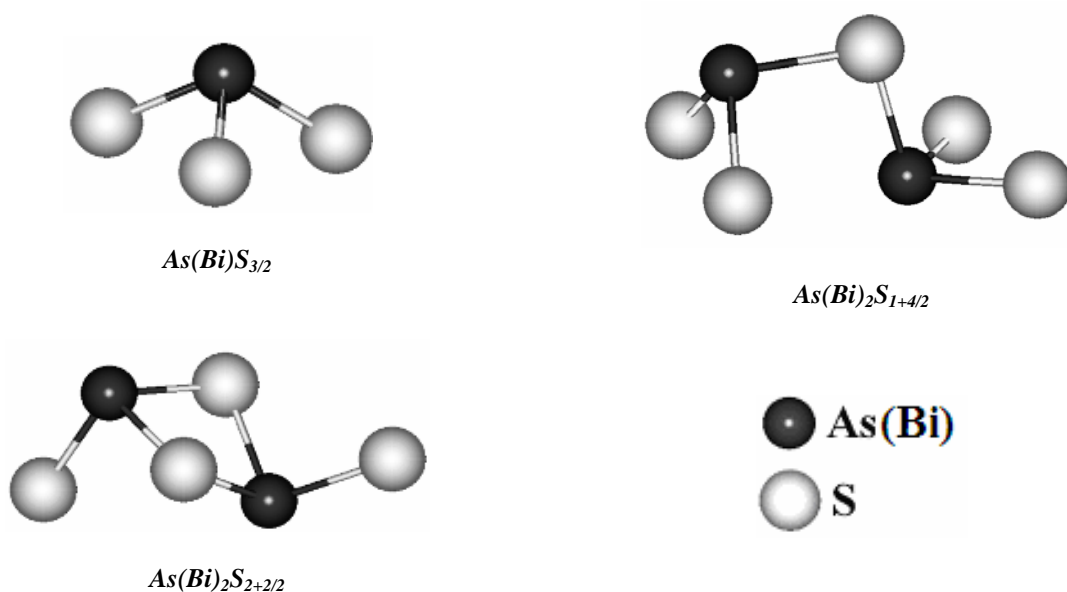
Метою даної роботи є порівняльний аналіз Раман спектрів об'ємних матеріалів та плівок трисульфідів миш'яку і вісмуту з відповідними даними, отриманими шляхом моделювання та першопринципних розрахунків.

## I. Методика експерименту та першопринципних розрахунків

По простоті та технологічності, можливості одержання в одному циклі напилення кількох оптично якісних шарів конденсату заданого складу, їх площі та конфігурації найоптимальнішим є метод дискретного термічного напилення. Нами цей метод був реалізований на базі вакуумного поста ВУП-5к, удосконаленого так, щоб легко змінювати в широких межах умови одержання плівок, а саме швидкість випаровування дрібнодисперсного порошку, температуру випаровувача, кількість зразків різної товщини за один цикл напилення.

Для вимірювання мікро-Раман спектрів використовувалась система Renishaw System 1000. Спектрометр був обладнаний мікроскопом з набором об'єктивів. Для збудження розсіювання використовувався діодний лазер з довжиною хвилі  $\lambda_{36} = 785\text{ нм}$  (енергія збуджуючих фотонів  $E_{36} = 1,58\text{ eV}$ ).

При побудові кластерів в якості вихідних даних використовувались в основному моделі фрагментів структури кристалів  $\text{As}_2\text{S}_3$  та  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  [11,12]. Розрахунок цих структур є корисним для розуміння ступені відмінності вільних фрагментів від кристалів в оптимальній геометрії, енергетичних властивостях, а ще більше – в їх електронній структурі та коливних спектрах. Геометрична структура кластерів  $\text{As}(\text{Bi})_n\text{S}_m$  для розрахунків фізико-хімічних властивостей наведена на рис. 1.

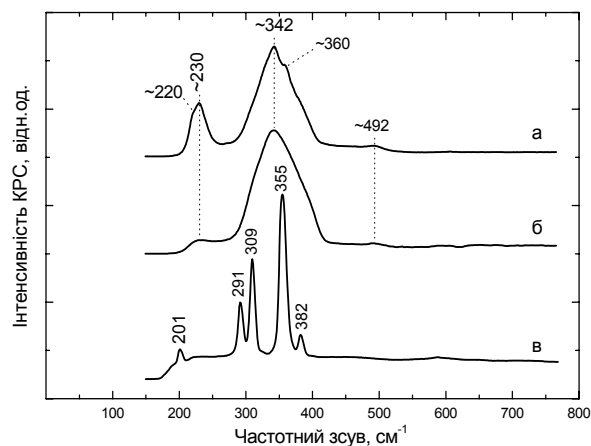


**Рис. 1.** Моделі структури кластерів  $As(Bi)_nS_m$  ( $n = 1,2$ ;  $m = 3-5$ ) для першопринципних розрахунків методом ab initio (DFT/B3LYP/Stuttgart RLC ECP).

Розрахунки оптимальної геометрії та коливних властивостей кластерів здійснювалися з використанням пакету квантово-механічних програм GAMESS (US) [13]. Структури оптимізувалися у рамках методу самоузгодженого поля (СУП) з використанням методу функціоналу густини (DFT) з гібридним функціоналом B3LYP [14]. В якості базисного набору для важких атомів використовувався базис Stuttgart RLC ECP [15], для насичуючих атомів водню - стандартний поплівський базис 3-21G [16].

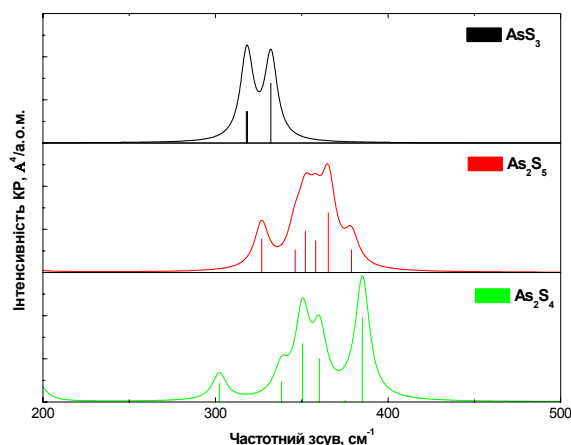
## II. Результати та їх обговорення

На рис. 2 наведені спектри мікро-Раман трисульфіду миш'яку, одержаного осадженням парової фази і з розплаву відповідно, в аморфному (а)



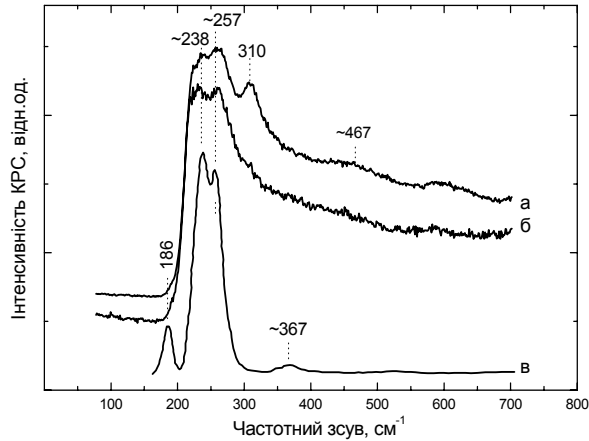
**Рис. 2.** Спектри мікро-КРС плівки  $As_2S_3$  (а), скла  $As_2S_3$  (б) та неорієнтованого полікристалу  $As_2S_3$  (в), виміряні при довжині хвилі лазерного збудження 785 нм.

склоподібному (б) та полікристалічному (в) станах. Спектри аморфного і склоподібного станів є досить подібними та відмінними від спектру кристалу.

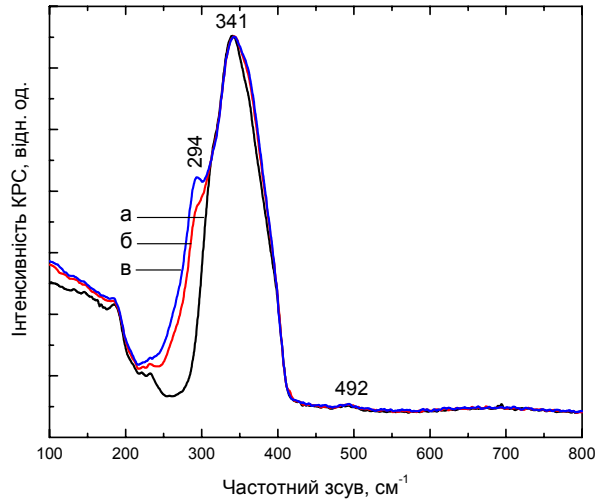


**Рис. 3.** Розрахований (DFT/B3LYP/Stuttgart RLC ECP (nd1)) спектр валентних коливань кластерів As-S (за відсутності впливу коливань фіктивних насичуючих атомів водню).

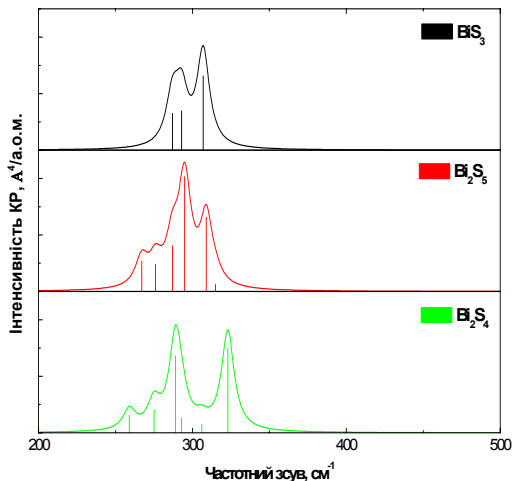
Вважається, що при утворенні неперервної неперіодичної структури в некристалічних матеріалах геометричні параметри (довжини та кути зв'язків), що є складовими структурних елементів сітки, значно варіюють. Дійсно, широка складна Раман-смуга з максимумом при  $342 \text{ cm}^{-1}$ , характерна для поліаморфних форм  $As_2S_3$ , може бути результатом накладання чотирьох „кристалічних смуг” з максимумами при 291, 309, 355,  $382 \text{ cm}^{-1}$ , напівширина яких збільшується за рахунок значного розкиду геометричних параметрів кластерів на основі піраміди  $As_3$  (рис. 3). З іншого боку, спостерігаються додаткові відмінності в спектрах мікро-КРС некристалічної та кристалічної фаз (рис.



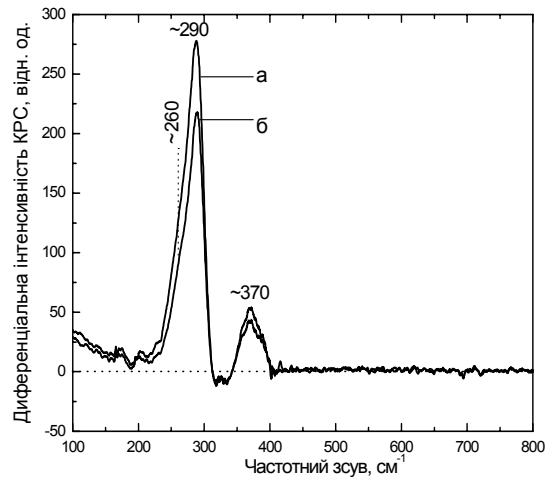
**Рис. 4.** Спектри мікро-КРС плівки  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  (а,б) та неорієнтованого кристалічного  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  (в), виміряні при довжині хвилі лазерного збудження 785 нм.



**Рис. 6.** Спектри ФТ-КРС стекол  $\text{As}_2\text{S}_3$  (а),  $\text{As}_2\text{S}_3$  з додаванням 4 mol.% (б) та 6 mol.% (в)  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , виміряні при довжині хвилі лазерного збудження 1064 нм.



**Рис. 5.** Розрахований (DFT/B3LYP/Stuttgart RLC ECP) спектр валентних коливань кластерів Bi-S.



**Рис. 7.** Диференціальні спектри КРС стекол  $\text{As}_2\text{S}_3$  з додаванням  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  по відношенню до чистого скла  $\text{As}_2\text{S}_3$ : 6 mol.%  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  (а), 4 mol.%  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  (б).

2 а, б і 2 в).

Перш за все ці відмінності спричинені утворенням у матриці некристалічного матеріалу невеликої частки так званих „неправильних” гомополярних зв’язків, про що свідчать смуги при  $\sim 220\text{-}230\text{ cm}^{-1}$  (As-As) та  $\sim 492\text{ cm}^{-1}$  (S-S). Такі особливості некристалічного стану не узгоджуються з моделлю ідеальної хімічно упорядкованої сітки (ХУФ), яка не передбачає наявності гомополярних зв’язків у структурі [17]. Подальша структурна інтерпретація спектрів КРС плівок а- $\text{As}_2\text{S}_3$  дає підстави вважати, що матриця структури тонкого конденсованого на непідігріту підкладку шару суттєво відрізняється від такої в монолітному склі. Так, на відміну від склоподібного  $\text{As}_2\text{S}_3$  у спектрі КРС аморфного трисульфиду миш’яку виявляються досить інтенсивні смуги при  $\sim 220\text{-}230\text{ cm}^{-1}$ , а також чітко спостерігається смуга при  $360\text{ cm}^{-1}$ . Якщо перші дві можуть бути інтерпретовані як наявність значної кількості гомополярних зв’язків (As-As) у матриці структури плівки, то наявність смуги при  $360\text{ cm}^{-1}$  однозначно свідчить про реалізацію в ній замкнутих молекул типу  $\text{As}_4\text{S}_4$  [18,19]. Тобто кластерний опис

структури некристалічної плівки а- $\text{As}_2\text{S}_3$  більше узгоджується з експериментальними даними.

Розглянемо спектри КРС трисульфідів вісмуту. З рис. 4 видно, що спектр комбінаційного розсіювання світла кристалічного  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  містить чотири основні смуги з максимумами при 186, 238, 257 і  $367\text{ cm}^{-1}$ . Відповідний спектр аморфної плівки трисульфиду вісмуту містить дві смуги при 238,  $257\text{ cm}^{-1}$ , частотне положення яких узгоджується з відповідними смугами кристалу  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Крім того, в спектрі аморфного  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  з’являється смуга з максимумом при  $310\text{ cm}^{-1}$ , відсутня у спектрі кристалу. Аналогічна смуга була виявлена також авторами [20] при дослідженні Раман спектрів стекол системи Ge-Bi-S. На основі концентраційних залежностей Раман спектрів цих стекол в залежності від вмісту вісмуту припускається, що ця смуга пов’язана з коливаннями пірамідальних структурних одиниць  $\text{BiS}_3$ . Було також виявлено зростання інтенсивності та незначне

Частоти ( $\Delta\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) та КР інтенсивності ( $I^{\text{КР}}$ ,  $\text{\AA}^4/\text{a.o.m.}$ ) валентних коливань кластерів As-S та Bi-S (DFT/B3LYP/Stuttgart RLC ECP\*)

Кластер	$\Delta\nu$	$I^{\text{КР}}$	Віднесення	Кластер	$\Delta\nu$	$I^{\text{КР}}$	Віднесення
AsS <sub>3</sub>	318	14.7	$\nu_{\text{asym}}$ (S-As-S)	BiS <sub>3</sub>	287	26.0	$\nu_{\text{asym}}$ (S-Bi-S)
	318	14.6	$\nu_{\text{asym}}$ (S-As-S)		293 (294, скло <sup>+</sup> )	27.8	$\nu_{\text{asym}}$ (S-Bi-S)
	332	27.7	$\nu_{\text{full sym}}$ As-S		307 (310, плівка <sup>-</sup> )	52.5	$\nu_{\text{full sym}}$ Bi-S
As <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	327	15.5	$\nu$ (As-S)	Bi <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	267 (260, плівка <sup>-</sup> ), (~265, скло <sup>+</sup> )	21.5	$\nu$ (Bi-S)
	346	10.5	$\nu$ (As-S)		276	32.2	$\nu$ (Bi-S)
	352	19.0	$\nu$ (As-S)		287	81.2	$\nu$ (Bi-S)
	358	14.7	$\nu$ (As-S)		295	52.6	$\nu_{\text{sym}}$ (S-Bi-S)
	365	27.6	$\nu_{\text{sym}}$ (S-As-S)		309 (294, скло <sup>+</sup> )	5.0	$\nu_{\text{asym}}$ (S-Bi-S)
	379	10.5	$\nu_{\text{asym}}$ (S-As-S)		315 (310, плівка <sup>-</sup> )		
As <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	302	8.6	$\nu$ (As-S)	Bi <sub>2</sub> S <sub>4</sub>	259 (260, плівка <sup>-</sup> ), ~265 (скло <sup>+</sup> )	12.4	$\nu$ (Bi-S)
	338	9.3	$\nu$ (As-S)		275	54.3	$\nu$ (Bi-S)
	350	27.0	$\nu$ (As-S)		289	10.7	$\nu$ (Bi-S)
	360	20.1	$\nu$ (As-S)		293	5.8	$\nu_{\text{full sym}}$ Bi-S
	375	0.7	$\nu_{\text{full sym}}$ As-S		306 (294, скло <sup>+</sup> )	59.8	$\nu_{\text{sym}}$ (S-Bi-S)
	385	39.0	$\nu_{\text{sym}}$ (S-As-S)		323 (310, плівка <sup>-</sup> )		

\* У випадку кластерів As-S до базису додавалась одна поляризаційна функція ( $p_1$ ) для атомів As і S, аналогічна попівському базису 6-31G\*;

<sup>+</sup> Склоподібний (As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>x</sub>-(Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)<sub>100-x</sub>; <sup>-</sup> плівка Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.

низькочастотне зміщення положення цієї смуги із збільшенням вмісту вісмуту. При концентраціях Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> в GeS<sub>2</sub>, більших за 2 мол.%, у низькочастотному крилі смуги 310  $\text{cm}^{-1}$  було виявлено додаткову смугу у вигляді плеча при ~280  $\text{cm}^{-1}$ , інтенсивність якої зростає із збільшенням вмісту трисульфиду вісмуту [20]. Іншими авторами [21] при ще більших концентраціях Bi в потрійних стеках системи Ge-Bi-S було виявлено смугу при 274  $\text{cm}^{-1}$ , яка із збільшення вмісту вісмуту в Раман спектрі скла Ge<sub>15.8</sub>Bi<sub>21</sub>S<sub>63.2</sub> зміщується до 266  $\text{cm}^{-1}$ .

Результати наших розрахунків показують, що в розрахованих частотних спектрах КРС кластерів BiS<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>S<sub>5</sub> спостерігаються Раман-активні смуги при 287, 293, 307  $\text{cm}^{-1}$  і при 267, 276, 287, 295, 309  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 5, табл. 1) відповідно, що дуже добре узгоджується з експериментальними даними. Ці дані також можуть свідчити, що в процесі структуроутворення у плівці Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> утворюються мікрообласті з кластерів Bi<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, що містять

деформовані зв'язки Bi-S. Основний масив плівки сформований пірамідальними структурними одиницями BiS<sub>3</sub>.

Спектри КРС з Фур'є трансформацією (ФТ-КРС) об'ємних стекол As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> із домішками Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> наведені на рис. 6. На рисунку бачимо, що при вмісті 4 мол.% (крива в) Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> в As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (крива б) у спектрах з'являється перегин при 294  $\text{cm}^{-1}$ , який трансформується в смугу при концентрації 6 мол.% Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Крім того, на високочастотному крилі основної смуги валентних коливань зв'язків As-S з максимумом при ~341  $\text{cm}^{-1}$  також з'являється незначна трансформація. Для детального аналізу цих особливостей досить зручною є побудова диференціального спектру КРС сплавів As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> по відношенню до відповідного спектру чистого скла As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. З рис. 7 видно, що при добавках Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub> в As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> у КРС спектрах сплавів Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> виникають дві смуги з максимумами при ~290 та ~370  $\text{cm}^{-1}$ . Асиметричність смуги при ~290  $\text{cm}^{-1}$  свідчить про

наявність ще одної смуги з максимумом поблизу  $\sim 260 \text{ см}^{-1}$ . Коливні смуги з максимумами при  $\sim 260$  і  $\sim 370 \text{ см}^{-1}$  узгоджуються з відповідними смугами при  $\sim 257$  та  $\sim 367 \text{ см}^{-1}$ , характерними для спектрів КРС кристалу та плівки  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  (рис. 4). Частотне положення смуги з максимумом при  $\sim 290 \text{ см}^{-1}$  добре узгоджується з найбільш інтенсивною смугою валентних коливань Bi-S при  $295 \text{ см}^{-1}$ , розрахованою для кластеру  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  (рис. 5, табл. 2).

## Висновки

Методом Раман-спектроскопії здійснено дослідження структури аморфних і кристалічних  $\text{As}_2\text{S}_3$  і  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , а також їх суміші –  $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Bi}_2\text{S}_3$ . Шляхом

першопринципних розрахунків кластерів  $\text{As}(\text{Bi})\text{S}_3$  показано роль розмірів і типу з'єднання с. о. на поведінку Раман спектрів. У спектрах ФТ-КРС стеклов  $\text{As}_2\text{S}_3$  з добавкою  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  виявлено додаткову смугу при  $\sim 294 \text{ см}^{-1}$ , пов'язану з коливаннями деформованих с. о.  $\text{BiS}_3$ . Диференціальні спектри КРС системи  $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Bi}_2\text{S}_3$  показують наявність двох нових смуг з максимумами при  $290$  і  $370 \text{ см}^{-1}$ . Виявлено, що смуга при  $290 \text{ см}^{-1}$  містить низькочастотне крило при  $\sim 260 \text{ см}^{-1}$  і її інтенсивність є концентраційно залежною, в той час як значних змін інтенсивності смуги при  $370 \text{ см}^{-1}$  при зміні концентрації домішки ( $\text{Bi}^{2\text{S}^3}$ ) виявлено не було.

- [1] V.I. Mikla. Photoinduced structural changes and related phenomena in amorphous chalcogenides // *J. Phys. Condens. Matter.*, 8, pp.429-448 (1996).
- [2] Л.С. Палатник, В.К. Сорокин. *Основы пленочного полупроводникового материаловедения*. Энергия, Москва, 296 с. (1973).
- [3] Ш.А. Фурман. *Тонкослойные оптические покрытия*. Машиностроение, Ленинград, 264 с. (1974).
- [4] И.З. Индутный, С.А. Костюкевич, В.И. Минько, А.В. Стронский, П.Е. Шепелявый. Лазерная литография на слоях  $\text{As}_2\text{S}_3$  // *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника*, 25, сс. 52-59 (1993).
- [5] S.A. Solin, G.N. Papatheodorou. Irreversible thermostructural transformation in amorphous  $\text{As}_2\text{S}_3$  films: A light scattering study // *Phys. Rev. B*, 15, pp. 2084-2090 (1977).
- [6] K. White, B. Kumar, K.Rai. Amarendra. Effect of deposition rate on structure and properties of  $\text{As}_2\text{S}_3$  films // *Thin Solid Films*, 161, pp. 139-147 (1988).
- [7] А.С. Пашинкин, А.Д. Молодык, В.И. Белоусов и др. Состав пара  $\text{As}_2\text{S}_3$  // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*, 16 (9), сс.1600-1602 (1974).
- [8] Д.Г. Семак, В.М. Різак, І.М. Різак. *Фото-, термоструктурні перетворення халькогенідів*, вид. Закарпаття, Ужгород, 392 с. (1999).
- [9] T.P. Martin. Arsenic sulfide clusters // *Solid State Communication*, 44 (2), pp. 111-114 (1984).
- [10] В.М. Міца. *Колебательные спектры и структурные корреляции в бескислородных стеклообразных сплавах*, УМК ВО, Киев, 56 с. (1992).
- [11] N. Morimoto. The crystal structure of orpiment ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) refined // *Mineralogical Journal*, 1, pp. 160-169 (1954).
- [12] Y. Takeuchi, T. Ozawa. The structure of  $\text{Cu}_4\text{Bi}_4\text{S}_9$  and its relation to the structures of covellite,  $\text{CuS}$  and bismuthinite,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  // *Zeitschrift für Kristallographie*, 141, pp. 217-232 (1975).
- [13] M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz and oth., General Atomic and Molecular Electronic Structure System *J. Comput. Chem.* 14, p. 1347 (1993).
- [14] A. D. Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // *J. Chem. Phys.* 98, 5648 (1993).
- [15] EMSL Basis Set Library (<http://www.emsl.pnl.gov/forms/basisform.html>).
- [16] V.A. Rassolov, J. A. Pople, M. A. Ratner, and T. L. Windus, 6-31G\* basis set for atoms K through Zn // *J. Chem. Phys.* 109, p. 1223 (1998).
- [17] А.А. Айвазов, Б.Г. Будагян, С.П. Вихров, А.И. Попов. *Некристаллические полупроводники*, Высшая школа, Москва, 356 с. (1995).
- [18] R.M. Holomb, V.M. Mitsa. Simulation of Raman spectra of  $\text{As}_x\text{S}_{100-x}$  glasses by the results of ab initio calculations of  $\text{As}_n\text{S}_m$  clusters vibrations // *J. Optoelect. Adv. Mat.*, 6 (4), pp. 1177-1184 (2004).
- [19] R. Holomb, V. Mitsa, P. Johansson and oth. Energy-dependence of light-induced changes in g- $\text{As}_{45}\text{S}_{55}$  during recording the micro-Raman spectra // *Chalcogenide Letters*, 2 (7), pp. 63-69 (2005).
- [20] Д.И. Блецкан, В.С. Герасименко. Колебательные спектры и структура стеклов системы Ge-Bi-S // *Физика и химия стекла*, 13 (3), с. 359-363 (1987).
- [21] L. Koudelka, L. Tichy, M. Pisarcik. Structural study of Ge-Bi-S glasses by Raman spectroscopy // *Journal of Materials science letters*, 11, pp. 1060-1062 (1992).

A. Kondrat, R. Holomb, N. Popovich, V. Mitsa, A. Petrachenkov

## Raman Spectra and Structure of $\text{Bi}_2\text{S}_3$ and $\text{As}_2\text{S}_3$ Amorphous Films

*Institute of Physics and Chemistry Solid State, Uzhgorod State University  
Pidhirna Str., 46, Uzhgorod 88000, Ukraine*

Non-crystalline  $\text{As}_2\text{S}_3$  and  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  films with different thickness were obtained by methods of discrete thermal evaporation. The broad band with maximum at  $\sim 238 \text{ cm}^{-1}$ , characteristic band for non-crystal films, was observed in the Raman spectra of  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  film with thickness of  $\sim 1000 \text{ \AA}$ . This band is characteristic for non-crystalline state. The Raman spectrum of non-crystalline  $\text{As}_2\text{S}_3$  film has multimode structure and in thickness ranges  $1000 - 10000 \text{ \AA}$  the spectra are nearly the same. The performed ab initio calculations of the vibration spectra of  $\text{As}(\text{Bi})_n\text{S}_m$  clusters are in good accordance with the experimental Raman spectra.

**Key words:** chalcogenides, films,  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , Raman spectra, quantum-mechanical calculations, clusters.