

9

($n11$)面上生长的 III-V 族半导体的喇曼散射研究

张旺 李国华 朱作明 陈琳 韩和相 汪兆平

(中国科学院半导体研究所, 半导体超晶格国家重点实验室, 北京, 100083)

周伟 孙中哲

(中国科学院半导体研究所, 北京, 100083)

TN304.23
0471

摘要 报道不同指数面($n11$)上生长的 $Ga_{0.5}Al_{0.5}As$ 和 $In_{0.52}Al_{0.48}As$ 系列样品的长光学声子模的室温喇曼散射测量结果. 在背散射条件下不同的偏振配置下, 观测到这些样品中对应的 LO 模和 TO 模的相对强度随着不同的指数面呈现出规律变化, 同时把这一实验结果与($n11$)指数面上生长的闪锌矿结构材料的喇曼散射选择定则的理论预计相比较, 实验结果与理论预期的一致.

关键词 ($n11$)面, 长光学声子模, 喇曼散射.

III-V 族
半导体

引言

近几年来, 在高指数面上生长半导体低维材料吸引了人们的广泛关注^[1~4]. 人们发现利用高指数晶面进行异质外延可以得到更好的外延层质量, 甚至可以通过调控生长条件和控制导电类型, 用一种掺杂制备 pn 结. 此外, 对于晶格匹配系统, 例如 GaAs/AlAs 系统, GaAs 的(311)面具有大的表面能, 在生长过程中将自动分解成低表面能的纳米尺寸的小面, 这种方法已被广泛用来直接生长量子点和量子线结构^[5,6]. 从喇曼光谱的角度看, 对高指数面上生长的半导体体材料的研究兴趣主要集中在对称性和选择定则的改变上. A. J. Shields 等人曾在 80K 下测量了在 GaAs (311)衬底面上生长的 GaAs/AlAs 超晶格结构的喇曼散射光谱^[7]. 本文报道在室温和背散射条件下采用不同的偏振配置测量的生长在($n11$)面衬底上的 $Ga_{0.5}Al_{0.5}As$ 和 $In_{0.52}Al_{0.48}As$ 两套系列样品的喇曼光谱, 实验中我们观测到这些样品中对应的 LO 模和 TO 模的相对强度随着不同的指数面而呈现出规律的变化, 同时我们把这一实验结果与($n11$)指数面下的闪锌矿结构材料的喇曼散射选择定则的理论预言相比较, 得到了与理论预期一致的结果.

1 样品和实验

实验所用的样品是由 VG-V80H 型 MBE 设备生长的 $Ga_{0.5}Al_{0.5}As$ 和 $In_{0.52}Al_{0.48}As$ 两套系列样品分别生长在 [$n11$] 晶向的半绝缘 GaAs 和 InP 衬底上, $n=1, 2, 3, 4, 5$. 其中混晶组分的 x 值是用 X 射线双晶衍射实验确定的. 样品结构参数见图 1.

喇曼散射光谱用 JY-T64000 型三光栅喇曼光谱仪测量, 采用背散射测量配置, 激发光

源用 SP-165-09 型氩离子激光器的 514.5nm 线,加在样品上的激光功率小于 30mW. 激光器的输出端加有配套的偏振旋转器,用来微调输出激光的偏振方向,使其在严格的 x' 方向. 散射光收集透镜后加有半波片和检偏器. 检偏器固定在 x' 方向以保证单色仪在偏振谱和退偏振谱中有同样高的效率. 加和不加半波片以改变散射光的偏振方向分别在 y' 和 x' 方向. 实验测量采用液氮冷却下的 2000×800 阵列的 CCD 探测器,在所测量的范围内 CCD 上每个像素对应 0.5cm^{-1} . 所有测量都是在室温下进行的.

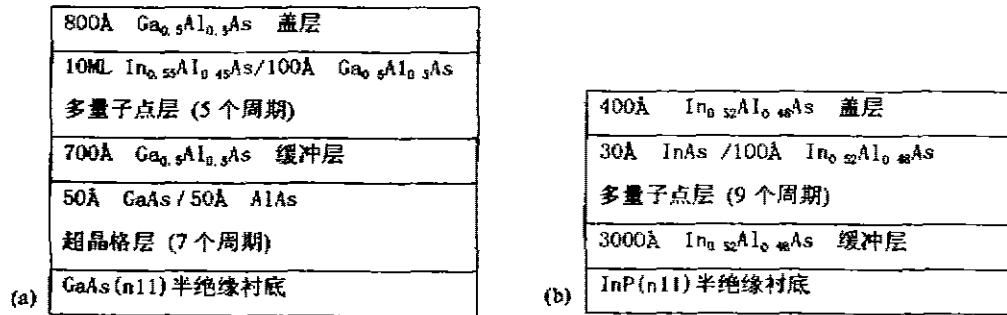


图 1 实验所用的 (n11) 面上生长的 (a) $\text{Ga}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{As}$ 和 (b) $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ 样品结构图
Fig. 1 (a) The structure of $\text{Ga}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{As}$ samples grown on (n11)-oriented substrates,
(b) the structure of $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ samples grown on (n11)-oriented substrates

2 理论分析

我们知道对于闪锌矿结构的半导体材料而言,其解理面是 (011) 面及其等效的指数面. 由此经过简单的几何计算,可以确定出这种在高指数面上生长的半导体材料解理后表面上的 2 条棱的单位矢量,它们和 $[n11]$ 方向的单位矢量恰好构成一个笛卡尔坐标系,分别把这 3 个方向分别记为 x', y', z' . 即

$$\begin{aligned} x' &= \left[0, \frac{1}{\sqrt{2}}, -\frac{1}{\sqrt{2}} \right], \\ y' &= \left[\sqrt{\frac{2}{2+n^2}}, -\frac{n}{2} \sqrt{\frac{2}{2+n^2}}, -\frac{n}{2} \sqrt{\frac{2}{2+n^2}} \right], \\ z' &= \left[\frac{n}{\sqrt{2+n^2}}, \frac{1}{\sqrt{2+n^2}}, \frac{1}{\sqrt{2+n^2}} \right]. \end{aligned} \quad (1)$$

由于闪锌矿结构的晶体属于 T_d 点群, Γ 点的 3 个光学声子模均属于三重简并的 T_2 不可约表示. 查喇曼张量表^[9], 可以知道 T_2 表示对应的振动模的喇曼张量为

$$\begin{aligned} \mathcal{R}_x &= \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d \\ 0 & d & 0 \end{bmatrix}, \mathcal{R}_y = \begin{bmatrix} 0 & 0 & d \\ 0 & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{bmatrix}, \mathcal{R}_z = \begin{bmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \\ & \text{TO}_x, \quad \text{TO}_y, \quad \text{TO}_z. \end{aligned} \quad (2)$$

其中 $x//[100]$, $y//[010]$, $z//[011]$. 容易推出, 在新笛卡尔系 $x'y'z'$ 中, 这 3 个声子模的喇曼张量分别为

$$\begin{aligned} \text{对 } TO_x, \quad \bar{R}_x &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 0 & -d & d \\ -d & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{vmatrix}; \\ \text{对 } TO_y, \quad \bar{R}_y &= \sqrt{\frac{1}{4+n^2}} \begin{vmatrix} 0 & -nd & -nd \\ -nd & 0 & 2d \\ -nd & 2d & 0 \end{vmatrix}; \\ \text{对 } LO_z, \quad \bar{R}_z &= \frac{1}{\sqrt{2+n^2}} \begin{vmatrix} 0 & d & d \\ d & 0 & nd \\ d & nd & 0 \end{vmatrix}. \end{aligned} \quad (3)$$

另外, 式(2)引用的喇曼张量实际上只考虑了形变势的作用, 对于极性晶体还存在另一种由宏观电场引起的散射机制, Frohlich 散射, 正是这种散射导致了原来三重简并的 T_2 模退简并, 并造成了 LO 模和 TO 模频率的分裂, 由这种散射机制导致的喇曼张量为^[2]

$$R_{Fi} = \begin{vmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & a \end{vmatrix}. \quad (4)$$

这个喇曼张量在 xyz 系和 $x'y'z'$ 系中是相同的, 根据以上结果, 经过冗长的计算, 可以求出在背散射的各种偏振配置下的 LO 模和 TO 模的喇曼强度为

$$\begin{aligned} I_{z'(z')z'} &= \left[-d \sqrt{\frac{2}{2+n^2}} \right]^2 TO_x + \left[-\frac{nd}{\sqrt{2+n^2}} + a \right]^2 LO_z, \\ I_{z'(y')z'} &= \left[-d \sqrt{\frac{2}{2+n^2}} \right]^2 TO_x + a^2 LO_z. \end{aligned} \quad (5)$$

由于在非共散射条件下, 喇曼横截面 a 与 d 有关系式 $a^2 \ll d^2$ ^[7], 所以在 a, d 同时出现的表达式中可以略去 a . 根据式(5), 我们把 $n=1, 2, 3, 4, 5$ 的情况计算并列于表 1. 同时, 为了与熟知的(001)面上生长的半导体材料作比较, 在表 1 中我们还列出了(001)面的结果. 另外, 为了同实验数据相比较, 我们还求出了 TO 模和 LO 模的喇曼强度比, 并列于表 2.

3 实验结果和讨论

图 2 表示室温下 GaAs(211)衬底上生长的 $Ga_{0.5}Al_{0.5}As$ 在 $z'(x'x')\bar{z}'$ 和 $z'(x'y')\bar{z}'$ 偏振配置下的喇曼散射光谱图. 根据文献[9]中给出的 $Ga_xAl_{1-x}As$ 混晶的长光学声子模频率随组分 x 的变化公式, 我们计算了 $Ga_xAl_{1-x}As$ 混晶在 $x=0.5$ 时类 GaAs 纵模和横模的频率值, 通过理论值与实验值的比较, 我们把图 2 中 388cm^{-1} 和 363cm^{-1} 处的 2 个喇曼峰分别指认为 $Ga_{0.5}Al_{0.5}As$ 混晶中的类 AlAs LO 峰和类 AlAs TO 峰, 同时把 269cm^{-1} 处的喇曼峰指

认为 $\text{Ga}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{As}$ 混晶中的类 AlAs LO 峰. 另外, 我们认为图中 399cm^{-1} 和 290cm^{-1} 处的 2 个峰来源于样品中的 GaAs/AlAs 超晶格层中的 AlAs 和 GaAs 限制模 LO_1 .

图 3 和 4 分别表示室温下 GaAs($n11$) 衬底上生长的 $\text{Ga}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{As}$ 在 $z'(x'x')\bar{z}'$ 和 $z'(x'y')\bar{z}'$ 偏振配置下的喇曼散射光谱图. 在图 3 和 4 中我们除了观测到图 2 中出现的 $\text{Ga}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{As}$ 混晶中的类 AlAs LO 模和类 AlAs TO 模以及类 GaAs LO 模, GaAs/AlAs 超晶格层中的 AlAs 和 GaAs 限制模 LO_1 外, 还在一些指数面的情况下在 284cm^{-1} 处观察到一个弱峰. 考虑到它的位置和峰型, 我们把它指认为 GaAs/AlAs 超晶格层中的 GaAs 限制模 LO_2 . 另外, 还看到在图 3 和 4 中 $\text{Ga}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{As}$ 混晶中的类 GaAs LO 模呈现出不对称的峰型, 考虑

表 1 ($n11$) 面上生长的闪锌矿结构半导体材料光学声子振动模喇曼散射选择定则
Table 1 Raman selection rules of optical phonon vibration modes for zincblende structure materials grown on [$n11$]-oriented substrates

散射面	偏振配置	入射光偏振方向	散射光偏振方向	喇曼强度 I
(111)	$z'(x'x')\bar{z}'$	$[01\bar{1}]$	$[01\bar{1}]$	$(-\sqrt{2/3d})^2\text{TO}_x + (-\sqrt{1/3d+a})^2\text{LO}_y$
	$z'(x'y')\bar{z}'$	$[01\bar{1}]$	$[2\bar{1}\bar{1}]$	$(-\sqrt{2/3d})^2\text{TO}_x + a^2\text{LO}_y$
(211)	$z'(x'x')\bar{z}'$	$[01\bar{1}]$	$[01\bar{1}]$	$(-\sqrt{1/3d})^2\text{TO}_x + (-\sqrt{2/3d+a})^2\text{LO}_x$
	$z'(x'y')\bar{z}'$	$[01\bar{1}]$	$[21\bar{2}]$	$(-\sqrt{1/3d})^2\text{TO}_x + a^2\text{LO}_x$
(311)	$z'(x'x')\bar{z}'$	$[01\bar{1}]$	$[01\bar{1}]$	$(-\sqrt{2/11d})^2\text{TO}_y + (-\sqrt{9/11d+a})^2\text{LO}_x$
	$z'(x'y')\bar{z}'$	$[01\bar{1}]$	$[2\bar{3}\bar{3}]$	$(-\sqrt{2/11d})^2\text{TO}_x + a^2\text{LO}_x$
(411)	$z'(x'x')\bar{z}'$	$[01\bar{1}]$	$[01\bar{1}]$	$(-d/3)^2\text{TO}_x + (-\sqrt{8/9d+a})^2\text{LO}_y$
	$z'(x'y')\bar{z}'$	$[01\bar{1}]$	$[24\bar{4}]$	$(-d/3)^2\text{TO}_x + a^2\text{LO}_y$
(511)	$z'(x'x')\bar{z}'$	$[01\bar{1}]$	$[01\bar{1}]$	$(-\sqrt{2/27d})^2\text{TO}_y + (-\sqrt{25/27d+a})^2\text{LO}_x$
	$z'(x'y')\bar{z}'$	$[01\bar{1}]$	$[2\bar{5}\bar{5}]$	$(-\sqrt{2/27d})^2\text{TO}_x + a^2\text{LO}_y$
(001)	$z'(x'x')\bar{z}'$	$[110]$	$[110]$	$a^2\text{LO}_x$
	$z'(x'y')\bar{z}'$	$[110]$	$[1\bar{1}0]$	$a^2\text{LO}_x$

表 2 ($n11$) 面上生长的闪锌矿结构的半导体材料 TO 声子与 LO 声子喇曼强度比 $I_{\text{TO}}/I_{\text{LO}}$

Table 2 Raman intensity rates of TO modes and LO modes in zincblende structure materials grown on [$n11$]-oriented substrates

散射面	$z'(x'x')\bar{z}'$		$z'(x'y')\bar{z}'$	
	理论值	实验值	理论值	实验值
(111)	2	—	$0.67d^2/a^2$	—
(211)	0.5	0.54	$0.33d^2/a^2$	2.07
(311)	0.222	0.37	$0.18d^2/a^2$	1.89
(411)	0.12	0.34	$0.11d^2/a^2$	1.21
(511)	0.080	0.31	$0.074d^2/a^2$	1.13

到该混晶中的类 GaAs TO 模和样品中 GaAs/AlAs 超晶格层中的 GaAs TO 限制模的频率位置均在该峰的低频端附近,因此我们把该峰的不对称性归因于在该类 GaAs 的 LO 峰低频端迭加了上述两个峰的结果,同时这也解释了在图 2~4 中没有观察到 Ga_{0.5}Al_{0.5}As 混晶中的类 GaAs TO 模和样品中 GaAs/AlAs 超晶格层中的 GaAs TO 限制模的原因.另外,在图 2~4 中我们没有观测到与样品中量子点有关的信息,考虑到喇曼散射强度正比于散射体

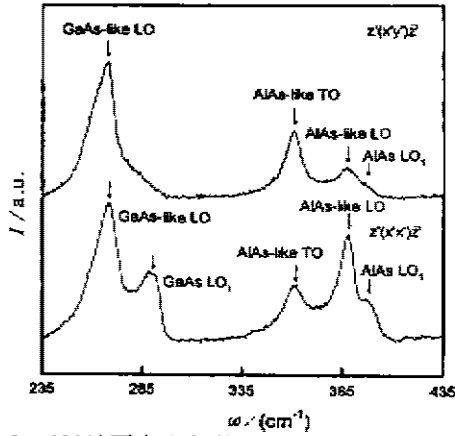


图 2 (211)面上生长的 Ga_{0.5}Al_{0.5}As 在 z'(x'y')z' 和 z'(x'x')z' 散射配置下的室温喇曼散射光谱
Fig. 2 The room temperature Raman spectra for z'(x'y')z' and z'(x'x')z' scattering configurations for Ga_{0.5}Al_{0.5}As grown on (211)-oriented substrate

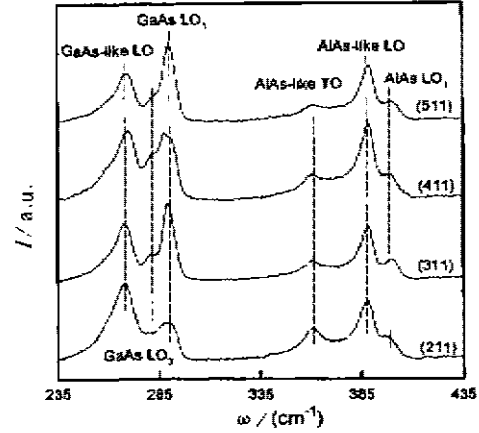


图 3 (n11)面上生长的 Ga_{0.5}Al_{0.5}As 在 z'(x'y')z' 散射配置下室温喇曼散射光谱
Fig. 3 The room temperature Raman spectra for z'(x'y')z' scattering configuration for Ga_{0.5}Al_{0.5}As grown on (n11)-oriented substrates

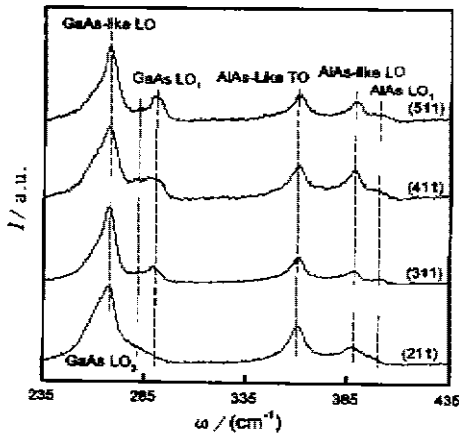


图 4 (n11)面上生长的 Ga_{0.5}Al_{0.5}As 在 z'(x'y')z' 散射配置下的室温喇曼散射光谱
Fig. 4 The room temperature Raman spectra for z'(x'y')z' scattering configuration for Ga_{0.5}Al_{0.5}As grown on (n11)-oriented substrates

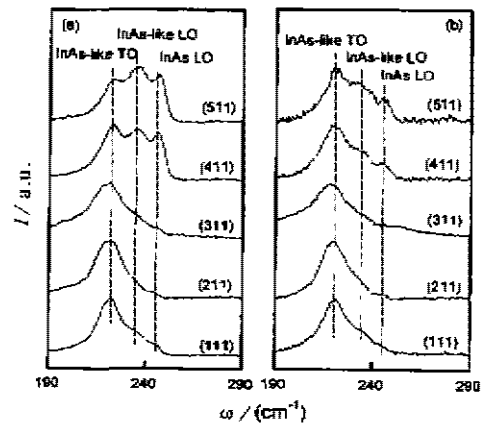


图 5 (n11)面上生长的 In_{0.52}Al_{0.48}As 的室温喇曼散射光谱, (a) 对应 z'(x'x')z' 散射配置, (b) 对应 z'(x'y')z' 散射配置
Fig. 5 The room temperature Raman spectra for In_{0.52}Al_{0.48}As grown on (n11)-oriented substrates. (a) z'(x'x')z' configuration. (b) z'(x'y')z' configuration

积,而该量子点层体积很小且生长的量子点密度较小,因而它们在整个散射体积中只占有较小的比例,故它们的喇曼信号很弱,同时在量子点层上面还生长了较厚的盖层,这又进一步掩盖了量子点层的信息,所以我们未能在实验上观测到与样品中量子点有关的信息。

表2中的实验值是根据从图3和4中所示的 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 系列样品中的类AlAs的TO模和LO模的喇曼强度比求得的,从表2中 $z'(x'x')\bar{z}'$ 配置下的实验值和理论值的比较可以看出,实验值和理论值随 n 的变化趋势是一致的,即随着 n 的增大,TO峰与LO峰的强度比逐渐减弱,另外,为了与熟知的(001)面上生长的情况作对比研究,我们还测量了[001]晶向生长的 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 的参考样品,并在这两种偏振配置下均观察到了类AlAs的TO峰,本来对于[001]晶向的闪锌矿结构的材料而言,在背散射配置下,LO模是喇曼活性的,TO模是喇曼禁戒的,这里弱TO峰出现,可能是界面粗糙,晶向的微小偏离或混晶无序引起的动量选择定则弛豫的缘故,我们设想用这一结果来解释表2中理论值和实验值之间的差别,即实验上观察到的TO峰的强度不仅来源于选择定则的规定值,还有上述来源,从而说明了随着 n 的增大理论值下降较快而实验值下降较慢的原因,另外用表2中 $z'(x'y')\bar{z}'$ 偏振配置下的实验值同理论相比较,可以求出 $d^2/a^2 \approx 10$,这同前人的结果也是一致的^[12]。

图5表示室温下InP(111)衬底上生长的 $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ 在 $z'(x'y')\bar{z}'$ 偏振配置下的喇曼散射光谱图,由于 $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ 混晶中类AlAs部分的实验信号太弱,故我们只给出了类InAs部分的实验结果,根据文献[10]中给出的 $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ 混晶的长光学声子模频率随组分 x 的变化公式,我们计算了 $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ 混晶在 $x=0.52$ 时类InAs纵模和横模的频率值,通过理论值与实验值的比较,我们把 223cm^{-1} 和 237cm^{-1} 处的两个峰分别指认为类InAs的TO峰和LO峰,另外,图5显示在 247cm^{-1} 处还有一个喇曼峰结构,我们认为它与样品结构中的InAs层有关,本来当InAs形成量子点后,由于量子限制效应,其体材料的LO峰(242cm^{-1})将略向低频方向移动,但考虑到在InAs浸润层还将同时受到一个压缩应变,这个压缩应变将导致InAs LO模的频率向高频方向移动,由于压缩应变造成的频率移动要大于由量子限制效应造成的频率移动,因此我们认为 247cm^{-1} 处的喇曼峰可能来源于样品中的InAs浸润层,这一结果还有待于进一步研究,从图5中还可以看出,在 $z'(x'x')\bar{z}'$ 和 $z'(x'y')\bar{z}'$ 偏振配置下类InAs的TO峰和LO峰的相对强度随指数的变化与 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 系列样品中的类AlAs的TO模和LO模的喇曼强度的相应变化趋势是一致的,即随着 n 的增大,TO峰与LO峰的强度比逐渐减弱,这也与理论预期一致,由于图中所示的类InAs的LO峰比较弱,所以我们未像对 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 系列样品中的类AlAs模那样,求出类InAs的TO峰和LO峰的强度比来同理论值作定量比较。

4 结论

我们用喇曼散射方法研究了不同指数面($n11$)下生长的 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 和 $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ 两套系列样品的长光学声子模,在背散射条件下采用不同的偏振配置,我们观察到了 $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ 中的类AlAs LO模和类AlAs TO模,还观察到了 $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ 中的类InAs LO模和类InAs TO模,同时我们发现这些样品中对应的TO模和LO模的相对强度随着不同的指数面而呈现出有规律的变化,我们把这一实验结果与($n11$)指数面下的闪锌矿结构材料的喇曼散射选择定则的理论预计相比较,得到了与理论预期一致的结果。

REFERENCES

- 1 Popovic Z V, Trodhal J, Cardona M, *et al.* Raman scattering of $(\text{GaAs})_n/(\text{AlAs})_n$ superlattice grown along $[012]$ direction, *Phys. Rev. B*, 1989, **40**: f292
- 2 Popovic Z V, Cardona M, Richter E, *et al.* Phonon properties of GaAs/AlAs superlattice grown along the $[110]$ direction, *Phys. Rev. B*, 1989, **40**: 3040
- 3 Popovic Z V, Cardona M, Richter E, *et al.* Phonon properties of GaAs/AlAs superlattice grown along the $[111]$ direction, *Phys. Rev. B*, 1990, **41**: 5901
- 4 Popovic Z V, Cardona M, Richter E, *et al.* Angular dispersion and polarization mixing in GaAs/AlAs superlattice grown along the $[012]$ direction, *Phys. Rev. B*, 1991, **43**: 1927
- 5 Guba S, Maduhkar A, Rajkumar C K. Onset of incoherency and introduction in the initial stages of molecular beam epitaxial growth of highly-strained InGaAs on GaAs, *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **57**: 2110
- 6 Snyder W C, Orr G B, Kessler D, *et al.* Effect of strain on surface morphology in highly-strained InGaAs films, *Phys. Rev. Lett.*, 1991, **66**: 3032
- 7 Shields A J, Popovic Z V, Cardona M, *et al.* Resonant interference effects in the phonon Raman spectra of (311) GaAs/AlAs superlattice, *Phys. Rev. B*, 1991, **49**: 758f
- 8 ZHANG Guang-Yin, LAN Guo-Xiang. Lattices Vibration Spectra of Crystals Beijing: Higher Education Press (张光寅, 蓝国祥, 晶格振动光谱学, 北京: 高等教育出版社), 1991: 188-192
- 9 WU Ji-An. Long-wave length optical phonon spectra of mixed crystals, *Chinese Journal of Semiconductors* (吴汲安, 混晶的长波长光学声子谱, 半导体学报), 1980, **1**(1): 267
- 10 Pavoni L, Boudrie R, Giannozzi P. Strain and alloying effects on the electronic and vibration properties of $\text{In}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$ on InP , *Appl. Phys.*, 1995, **78**(1): 170

RAMAN SCATTERING STUDIES OF III-V SEMICONDUCTORS GROWN ON $[n11]$ -ORIENTED SUBSTRATES

ZHANG Wang LI Guo-Hua ZHU Zuo-Ming

CHEN Ye HAN He-Xiang WANG Zhao-Ping

(National Laboratory for Superlattices and Microstructures, Institute of Semiconductors,

Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100083, China)

ZHOU Wei SUN Zhong-Zhe

(Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

Abstract The room temperature Raman spectra of the $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$ and the $\text{In}_{0.52}\text{Al}_{0.48}\text{As}$ epilayer grown on $[n11]$ -oriented substrates were measured in various back scattering geometries. The relative intensity of TO modes and LO modes in those samples shows a regular variation with differently oriented substrates in the experiments. By comparing experimental data with Raman scattering selection rules for the zincblende structure epilayer grown on $[n11]$ -oriented substrates, it was found that the present calculations are in good agreement with the experimental results.

Key words $[n11]$ surface, long optical phonon modes, Raman scattering.