

Este exemplar
corresponde à redação
final da tese defendida
pela aluna Neidenêi Gomes
Ferreira e aprovada pela comissão
6/12/94
Lucila H. Cescato

**RUGOSIDADE E ESPALHAMENTO EM
SUPERFÍCIES DE n-InP ATACADA
FOTOELETROQUIMICAMENTE**

Neidenêi Gomes Ferreira

Orientadora: Profª Drª Lucila Cescato

**Tese apresentada no Instituto de Física "Gleb Wataghin"
para obtenção do grau de Doutor em Ciências.**

Junho de 1994

AGRADECIMENTOS

À Profª Drª Lucila Cescato, pela orientação, amizade e apoio em circunstâncias tão difíceis e delicadas.

Ao Prof. Dr. Jaime Frejlich pela atenção e apoio.

Aos meus amigos da UNICAMP: Carmen Beatriz, Rubens, Paulo Magno, David, Carlos Raimundo, Eduardo, Juan, Agnaldo, Cristina e Prof. Dr. Lunazzi.

Ao pessoal de apoio técnico, indispensáveis para a conclusão deste trabalho: Aparecida do Carmo, João Petrúcio, Mônica e Alcides.

Aos amigos Bernardo A. Melo e Marcelo Diamand pela amizade e apoio na parte de programação.

A todos os meus amigos professores da UNIVAP, que direta ou indiretamente contribuíram para a conclusão deste trabalho.

Ao apoio técnico de Rogério Andrade e Carlos Serafin do Departamento de Geoprocessamento da UNIVAP pela digitalização dos dados.

Ao pessoal da Pós-Graduação: Maria Ignez, Cidinha e Armando pela boa vontade no atendimento.

À Rita Helena Buso Jacón da Engenharia Mecânica, UNICAMP e Hiram de Carvalho do CPqD, Telebrás pelas fotos de microscopia eletrônica de varredura.

Ao amigo Álvaro Damião e ao IEAv pela confecção das janelas ópticas utilizadas nas células eletroquímicas.

Ao amigo Airton Lourenço do Laboratório de Fotoeletroquímica, IF"GW" pelas medidas de perfilometria e ao Eng. Antônio Carlos Costa, do Laboratório de Ensino de Óptica, IF"GW" pelas medidas no espectrofotômetro λ -9.

À UNIVAP, FAPESP e CAPES pelo apoio financeiro.

AGRADECIMENTOS ESPECIAIS

Ao Prof. Dr. Franco Decker pela dedicação e incentivo, que sempre foram tão importantes ao meu processo de formação.

À Profª Drª Annette Gorestein pela amizade, incentivo e às facilidades na utilização do Laboratório de Fotoeletroquímica do IF"GW".

Ao Prof. Dr. Roberto A. Stempniack pela ajuda e motivação na escolha desse tema.

Ao Prof. Dr. Mituo Uehara pelo apoio e confiança demonstrados em defesa da continuação deste trabalho.

Ao Prof. Francisco Moral pela ajuda e apoio profissional em circunstâncias tão difíceis.

Aos meus sogros Sonya e Ferdinand pelo carinho e compreensão.

A Deus que certamente me ajudou nos momentos mais difíceis.

ABSTRACT

The evolution of photoelectrochemically produced textures on n-InP (100) surfaces was studied by various techniques. Such etching results in the formation of elongated etch pits which were analysed using Scanning Electron Microscopy and Optical Scattering, and whose geometries and dimensions depend on the time of the attack.

The reflectivity of the sample surface was found to decrease due to roughening of the surface, and this was measured using a total integrated reflection device. I x V measurements were also utilized in order to follow the increase in the photocurrent during the photoelectrochemical etching.

A system for measuring angular resolved scattering was constructed. By using the vector scattering theory, the autocorrelation function was obtained. This function furnishes the root mean square roughness (δ_{rms}) of the surface microstructures, and the oscillation of the function exhibits the quasi-periodic character of the surface structures.

RESUMO

A evolução da textura produzida fotoeletroquimicamente em superfícies semicondutoras de n-InP (100) foi estudada utilizando várias técnicas. Este tipo de ataque forma microestruturas alongadas, que são analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura e medidas de Espalhamento Óptico, cuja geometria e dimensão dependem do tempo de ataque.

A rugosidade gerada na superfície aumenta fortemente a absorção na amostra. Este comportamento foi observado pelas medidas de refletância total integrada e medidas de curvas $I \times V$, utilizadas para acompanhar o aumento da fotocorrente durante o ataque fotoeletroquímico.

Foi construído um sistema para medidas de espalhamento angularmente resolvido (ARS). Os espectros de ARS, associados à teoria vetorial de espalhamento, possibilitam calcular a função autocorrelação da superfície. Esta função, fornece o valor da rugosidade média (δ_{rms}) das microestruturas e sua oscilação exhibe as características quase-periódicas das estruturas superficiais.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	01
2. TEXTURIZAÇÃO FOTOELETROQUÍMICA DE SUPERFÍCIES SEMICONDUTORAS	03
2.1. Processo Fotoeletroquímico	03
2.2. Parte Experimental	04
2.3. Estudo da Reação de Corrosão Fotoeletroquímica de n-InP e Curvas I x V	05
3. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DAS SUPERFÍCIES TEXTURIZADAS DE n-InP	13
3.1. Medidas de Espalhamento Angularmente Resolvido (ARS)	13
3.2. Medidas de Espalhamento Total Integrado (TIS)	15
3.3. Medidas de Retroespalhamento	17
3.4. Medidas em Microscopia eletrônica de Varredura (SEM)	18
3.5. Perfilometria	18
4. TRATAMENTO ESTATÍSTICO DAS SUPERFÍCIES E TEORIAS DE ESPALHAMENTO	20
4.1. Tratamento Estatístico das Superfícies	20
4.1.a. Raiz Média Quadrática da Rugosidade	20
4.1.b. Função Distribuição das Alturas	21
4.1.c. Função Autocorrelação, Comprimento de correlação e Comprimento de Onda Espacial	23

4.1.d. Função Densidade de Frequências Espaciais	26
4.4. Teoria Escalar de Espalhamento	28
4.3. Teoria Vetorial: Relação Entre a Dependência Angular do Espalhamento e Propriedades Estatísticas em Superfícies ópticas	30
4.3.a. Teoria de Espalhamento Angular para Superfícies Ópticas	31
4.3.b. Determinação da Função Densidade de Frequências Espaciais	33
5. FUNÇÕES DE AUTOCORRELAÇÃO $G(\tau)$ PARA SUPERFÍCIES DE n-InP ATACADAS FOTOELETROQUIMICAMENTE	35
5.1. Análise Estatística da Superfície a Partir do Perfil SEM	35
5.2. Análise Estatística da Superfície a Partir das Medidas de ARS	40
6. EVOLUÇÃO DA TEXTURA DAS SUPERFÍCIES ATACADAS	48
6.1. Geometrias Desenvolvidas nos Ataques	48
6.2. Evolução das Microestruturas	52
6.2.a. Espalhamento Óptico	52
6.2.b. Microscopia SEM	59
6.3. Efeitos da Antireflexão - TIS e Curvas $I \times V$	63
7. CONCLUSÕES	67

APÊNDICE I. ESPALHAMENTO POR SUPERFÍCIES RUGOSAS	70
I.1. Critério de Rayleig	72
I.2. Localização e Tamanho de uma Região Espalhadora	73
APÊNDICE II. SOLUÇÃO GERAL DE KIRCHHOFF	75
II.1. Solução Geral de Kirchhoff para uma Superfície Rugosa em Uma Dimensão	75
II.2. Solução Geral para uma Superfície Rugosa em Duas Dimensões	83
II.3. propriedades da Solução Geral	84
APÊNDICE III. RUGOSIDADE EM SUPERFÍCIES PERIÓDICAS	87
III.1. Solução Geral de Kirchhoff para o Campo Espalhado por uma Superfície Periódica Perfeitamente Condutora	87
APÊNDICE IV. SUPERFÍCIES COM CORRUGAÇÕES ALEATÓRIAS	93
IV. 1. Superfície Rugosa como um Processo Aleatório	93
SIMBOLOGIA	96
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	99
ANEXO I. Listagens dos Programas Utilizados	104

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de texturas em superfícies semicondutoras submetidas a ataques químicos, constitui um problema físico-químico bastante complexo, sendo um tema tecnológico da maior importância, uma vez que toda tecnologia planar de confecção de dispositivos optoeletrônicos está baseada em tais ataques.

Em muitas aplicações, é necessário que a superfície atacada seja a mais homogênea possível permanecendo com características de polimento especular, enquanto que há dispositivos que exploram exatamente a anisotropia de determinados ataques, tais como junções tipo V "grooves" [1]. Em vários tipos de ataques, o desenvolvimento de uma textura é um problema que pode comprometer todo o dispositivo [2,3]. Há casos, entretanto, como em células solares, que essa textura comporta-se como uma camada antirefletora [4].

As camadas antirefletoras são amplamente utilizadas para aumentar a eficiência de dispositivos optoeletrônicos, em células solares e fotodiodos. Determinados tipos de texturização em superfícies semicondutoras (obtidas por ataques químico, eletroquímico ou fotoeletroquímico) podem substituir com muitas vantagens essas camadas [5,6]. Recentemente foi observado que superfícies semicondutoras de n-InP, atacadas fotoeletroquimicamente com luz incoerente apresentam tais propriedades de antirreflexão [7,8]. Nestas superfícies se desenvolvem microestruturas que dependem fortemente das condições do ataque, tais como concentração da solução, da densidade de corrente aplicada, da potência luminosa incidente e da orientação cristalina. À medida que as microestruturas se desenvolvem, a superfície do cristal inicialmente polida como um espelho, passa por um estágio de difusor (cor esbranquiçada) a um antirefletor (completamente escurecida).

Muitas "receitas" têm sido encontradas para ataques químicos em semicondutores; tanto para ataques isotrópicos, que mantêm a superfície polida [9-11], como anisotrópicos, que revelam determinadas geometrias cristalinas [12-16]. Entretanto, poucos trabalhos discutem a formação de tais geometrias [15,16], ou sequer descrevem o comportamento ou a evolução da textura nas superfícies atacadas.

Neste trabalho é realizado um estudo sistemático da texturização desenvolvida fotoeletroquimicamente em superfícies atacadas de n-InP, associando várias técnicas tanto na análise da topografia superficial, como no efeito do espalhamento óptico observado. Portanto, além do processo fotoeletroquímico e das técnicas de caracterização das superfícies, grande parte do trabalho é dedicada a análise da rugosidade superficial via tratamento estatístico. Este tratamento estatístico é feito partindo-se dos perfis da superfície texturizada, obtidos das fotografias das secções transversais feitas por microscopia eletrônica de varredura ou por perfilometria. A medida do espalhamento angularmente resolvido ("Angle-Resolved Scatter" - ARS) permite também uma análise estatística que avalia características físicas da topografia

superficial, como a altura média das irregularidades, o grau de periodicidade das estruturas e seu período superficial médio.

No Capítulo 2 é descrita a técnica fotoeletroquímica utilizada, o arranjo experimental, a célula fotoeletroquímica e os eletrodos. É feita uma breve análise do tipo de reação que ocorre na interface semiconductor/eletrólito, do entortamento das bandas quando é feita a junção, e um estudo das curvas $I \times V$ (corrente vs. voltagem) para diferentes densidades de dopagem do fosfeto de índio.

No Capítulo 3 é feita uma descrição sumária de cada técnica de caracterização utilizada, associada à explicação de sua respectiva montagem experimental. São descritas as técnicas de medida da distribuição angular do espalhamento (ARS), espalhamento total integrado ("Total Integrated Scatter" - TIS), medida da refletância total via esfera integradora, retroespalhamento, microscopia eletrônica de varredura e perfilometria.

A teoria geral utilizada na análise e cálculo dos parâmetros estatísticos, na forma escalar ou vetorial para o espalhamento em superfícies rugosas é feita no Capítulo 4. Neste capítulo são definidas as funções distribuição das alturas em relação a um nível médio do perfil, a função densidade de frequências espaciais e a autocorrelação dos pontos e é mostrada ainda toda a teoria envolvida no cálculo da densidade espectral e da função autocovariância, a partir de medidas de ARS. No Capítulo 5 é aplicada a teoria desenvolvida no Capítulo 4 para o estudo das rugosidades superficiais. São analisados os dados experimentais e os cálculos das referidas funções que caracterizam a superfície, tanto pela medida direta do perfil, como através de medidas de ARS para as mesmas amostras.

O capítulo 6 descreve a evolução da textura da superfície (100) de amostras de n-InP atacadas fotoeletroquimicamente. Para entender o tipo de microestruturas que se desenvolve, a seção 6.1 faz uma breve descrição sobre as geometrias desenvolvidas após ataques químico e fotoeletroquímico. A seção 6.2 apresenta a evolução da microestrutura feita através de medidas ópticas de espalhamento (TIS, ARS e retroespalhamento). O efeito de antireflexão desta texturização é descrito na seção 6.3 pelas medidas de espalhamento total integrado, refletância total integrada e fotoresposta (curvas $I \times V$).

No Capítulo 7 é feito um resumo final dos resultados obtidos e discussão dos mesmos.

No final do trabalho são apresentados os Apêndices. O Apêndice I trata dos critérios e restrições feitas ao estudo do espalhamento por superfícies rugosas em geral. O Apêndice II apresenta a solução geral de Kirchhoff para uma superfície rugosa em uma e duas dimensões, como também as propriedades da solução geral. O estudo da rugosidade em superfícies periódicas é feito no Apêndice III, para superfícies perfeitamente condutoras, e o Apêndice 4 trata de superfícies com corrugações aleatórias.

As listagens dos programas de computador feitos em linguagem Pascal, utilizados nos cálculos e também no interfaciamento para a medida de ARS estão no Anexo I.

2. TEXTURIZAÇÃO FOTOELETROQUÍMICA DE SUPERFÍCIES SEMICONDUTORAS

2.1. Processo Fotoeletroquímico

A fotocorrosão é um fenômeno interfacial, que é responsável pelas falhas em células fotoeletroquímicas para conversão de energia solar. O ataque fotoeletroquímico, ao contrário, é um procedimento eletroquímico com o objetivo de melhorar quimicamente ou morfologicamente o semicondutor, removendo material a partir da superfície para várias aplicações, tais como o uso em dispositivos optoeletrônicos.

Em experimentos fotoeletroquímicos, a irradiação de um eletrodo semicondutor com luz que seja absorvida pelo material, causa a produção de uma corrente (fotocorrente). A dependência dessa fotocorrente com o comprimento de onda da radiação incidente, o potencial no eletrodo e a composição da solução geram informações sobre a natureza do fotoprocesso, suas energias e velocidades [17,18]. Por este motivo o estudo fotoeletroquímico é comumente usado para obter um melhor entendimento da natureza da interface semicondutor/eletrólito. Por outro lado, a geração de fotocorrente pode representar a conversão de energia luminosa em energia química ou elétrica, isso torna a investigação do processo interessante do ponto de vista prático [19,20].

Quando um semicondutor é posto em contato com um eletrólito, há a presença de uma interface entre as duas fases diferentes (sólido-líquido ou semicondutor-eletrólito - SE). Os primeiros tratamentos teóricos entre as duas fases SE são de Gerischer [21], Brattain e Garrett [22] baseados em parte na teoria das interfaces semicondutor/metal, desenvolvidos por Mott, Schottky e Davydov [23-25].

Para semicondutores, o ataque fotoeletroquímico é usualmente um processo anódico, associado a buracos na banda de valência [26], porque semicondutores do tipo n não tem elétrons excedentes e necessitam da injeção de algum agente externo (luz, por exemplo, ou espécies oxidantes). A reação de corrosão ocorre somente se for favorável termodinamicamente, que é o caso de compostos semicondutores em contato com eletrólitos aquosos. O modelo dos níveis energia termodinâmica para a corrosão, como formulado por Gerischer [27] e por Bard e Wrighton [28], é útil para indicar se irá produzir reação de corrosão, mas não fornece uma rigorosa prova termodinâmica e não ajuda a determinar a taxa de reação. Por exemplo, para aumentar a reação de ataque, basta polarizar o eletrodo na direção anódica. Esta reação, de dissolução fotoanódica, depende em muitos casos do pH do eletrólito [29]. Em alguns casos, entretanto, o ataque em compostos semicondutores pode ser explicado tomando como base puramente as reações químicas, como descrito por Gerischer para o GaAs [26,30] na presença de H_2O_2 e bromo.

2.2. Parte Experimental

As amostras de n-InP, em forma de bolachas, polidas na face $\langle 100 \rangle$, foram obtidas da Crystacomm (USA) (dopadas com Sn - $1,0$ e $2,0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) e MCP (dopadas com Sn - $8,7 \times 10^{17}$ a $3,8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), usadas sem tratamento superficial. As bolachas foram então clivadas e montadas em eletrodos de latão, revestidos de Teflon, em forma cilíndrica. Para contato ôhmico foi utilizado uma liga de índio-gálio e pasta de prata para contato elétrico. Nas bordas dos cristais foi aplicada cola de silicone para isolar o eletrólito das partes laterais da amostra. O cristal de InP, que funciona como eletrodo de trabalho, é colocado dentro da célula eletroquímica mostrada na Figura 2.1, e a superfície polida faz contato com a solução do eletrólito (1.0 M HCl aquoso). O eletrodo de referência (Ag/AgCl) e o contra-eletrodo de paládio (Pd) estão posicionados dentro da célula, ao lado da amostra. O ataque foi feito no modo galvanostático, utilizando um potenciostato-galvanostato PAR-362, para controlar a densidade de corrente na interface amostra/eletrólito. Como fonte de luz branca foi usada uma lâmpada de filamento de tungstênio, e a parte infravermelha do espectro foi removida utilizando-se um filtro de água de 10 cm de espessura. A irradiância na amostra foi da ordem de 100 mW/cm^2 .

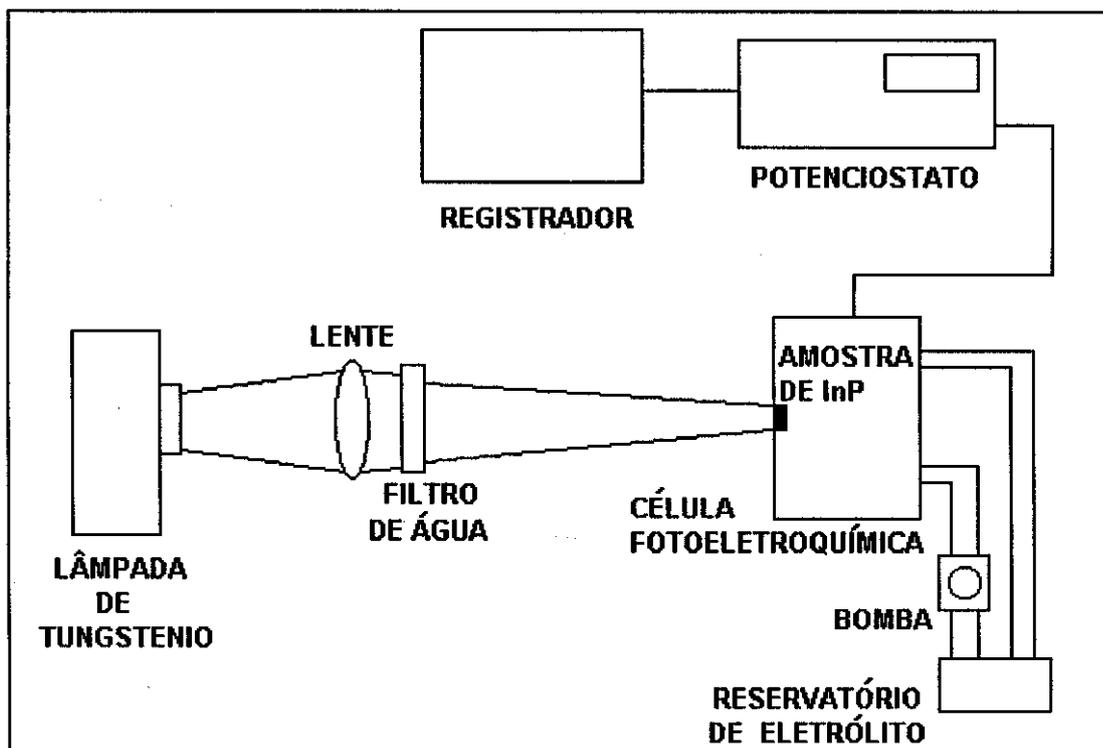


Figura 2.1. Montagem usada para a medida da curva $I \times V$ (corrente vs. voltagem). A amostra de InP (eletrodo de trabalho) é posicionado atrás de uma janela. O contra-eletrodo é de Pd e o eletrodo de referência Ag/AgCl. Um potenciostato PAR-362 é utilizado para variar o potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência.

O ataque fotoeletroquímico foi feito em densidades de corrente de 10 mA/cm² e de 20 mA/cm². As bolachas de InP foram clivadas na forma retangular, adotando-se sempre o mesmo critério para diferenciar as direções cristalinas. Convencionou-se as medidas em varredura da seguinte forma: lado maior correspondente à varredura paralela à face (011) e o lado menor, corresponde à varredura paralela à face (011).

O eletrodo de referência utilizado (Ag/AgCl) foi preparado eletroquimicamente; utilizando-se como eletrodo de trabalho um fio de prata e ligando-se o contra-eletrodo e o eletrodo de referência em um eletrodo de paládio, imersos em solução de 0.1M de HCl, numa corrente de 40 µA durante 40 min. O potencial desse eletrodo em relação ao SCE ("Saturated Calomel Electrode") tem valor teórico de -0.045 V [31] e deve ser sempre medido antes de iniciar o processo de ataque, pois quando o eletrodo de referência não se apresenta calibrado em relação ao SCE ocorre um deslocamento na curva I x V.

2.3. Estudo da Reação de Corrosão Fotoeletroquímica de n-InP e Curvas I x V

A dissolução fotoeletroquímica de um semicondutor é determinada pela região de depleção (barreira de potencial) formada na interface do semicondutor com a solução, e pela reação de corrosão que ocorre no semicondutor. O entortamento das bandas do semicondutor depende da posição do nível de Fermi do semicondutor em relação ao potencial "redox" da solução (equivalente ao nível de Fermi para a solução).

Quanto à definição do nível de Fermi da solução, pode-se considerar duas situações diferentes: (a) quando há pares "redox" na solução e a corrosão é minimizada; e (b) quando não há pares "redox" na solução e a corrosão é forçada.

(a) Se há presença de um "par redox" na solução, o nível de Fermi da solução é determinado pelo potencial da reação "redox" e este pode ser medido diretamente em relação a um eletrodo de referência (SCE). Neste caso, se o potencial das bandas de valência e condução em relação à referência são conhecidos, pode-se encontrar o potencial da barreira e prever o comportamento das curvas I x V destes sistemas. A Figura 2.2 mostra o diagrama de bandas de um desses sistemas formado pelo n-InP e eletrólito de Fe^{+3/+2}, onde os valores dos potenciais da banda de condução e da banda de valência para estas condições, tomados na literatura [17], foram -0.7 e +0.7 V x SCE respectivamente.

O estudo experimental do entortamento das bandas é feito através do levantamento da curva I x V da junção tipo n-p formada entre o semicondutor e a solução (eletrólito). Um esquema simples ilustrando a medida é mostrado na Figura 2.1. A Figura 2.3 mostra as curvas I x V para três sistemas "redox" diferentes (Fe^{+3/+2}, (FeCN₆)^{-3/-4} e I₃⁻ / I⁻), no escuro e com luz, para a mesma amostra de n-InP orientada na direção <100>, dopada com Sn na concentração de 2x10¹⁸ cm⁻³.

Quando a junção é polarizada de forma a reduzir a barreira, os elétrons que são portadores majoritários no semiconductor conseguem transpor a barreira de potencial, indo para o interface SE, promovendo a reação e aumentando assim rapidamente a corrente na direção do eletrólito para o semiconductor (convencionada como corrente negativa). Por outro lado, se a junção é polarizada no sentido de aumentar a barreira, e se a solução tiver estados de elétrons disponíveis com energia na banda de condução, haverá uma corrente devido a injeção de elétrons do eletrólito para o semiconductor, aumentando a corrente no sentido do semiconductor para o eletrólito (corrente positiva). Note-se que nesta região de corrente positiva as três curvas apresentam um comportamento bastante diferente, devido às diferentes distribuições dos estados eletrônicos do eletrólito em relação às bandas do semiconductor.

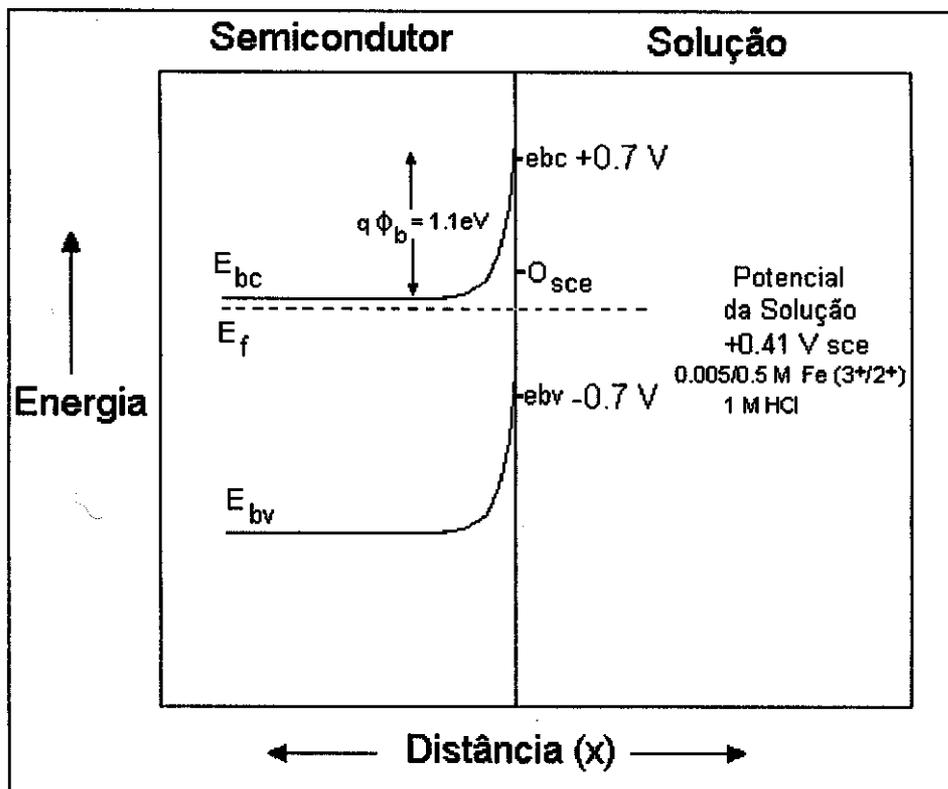
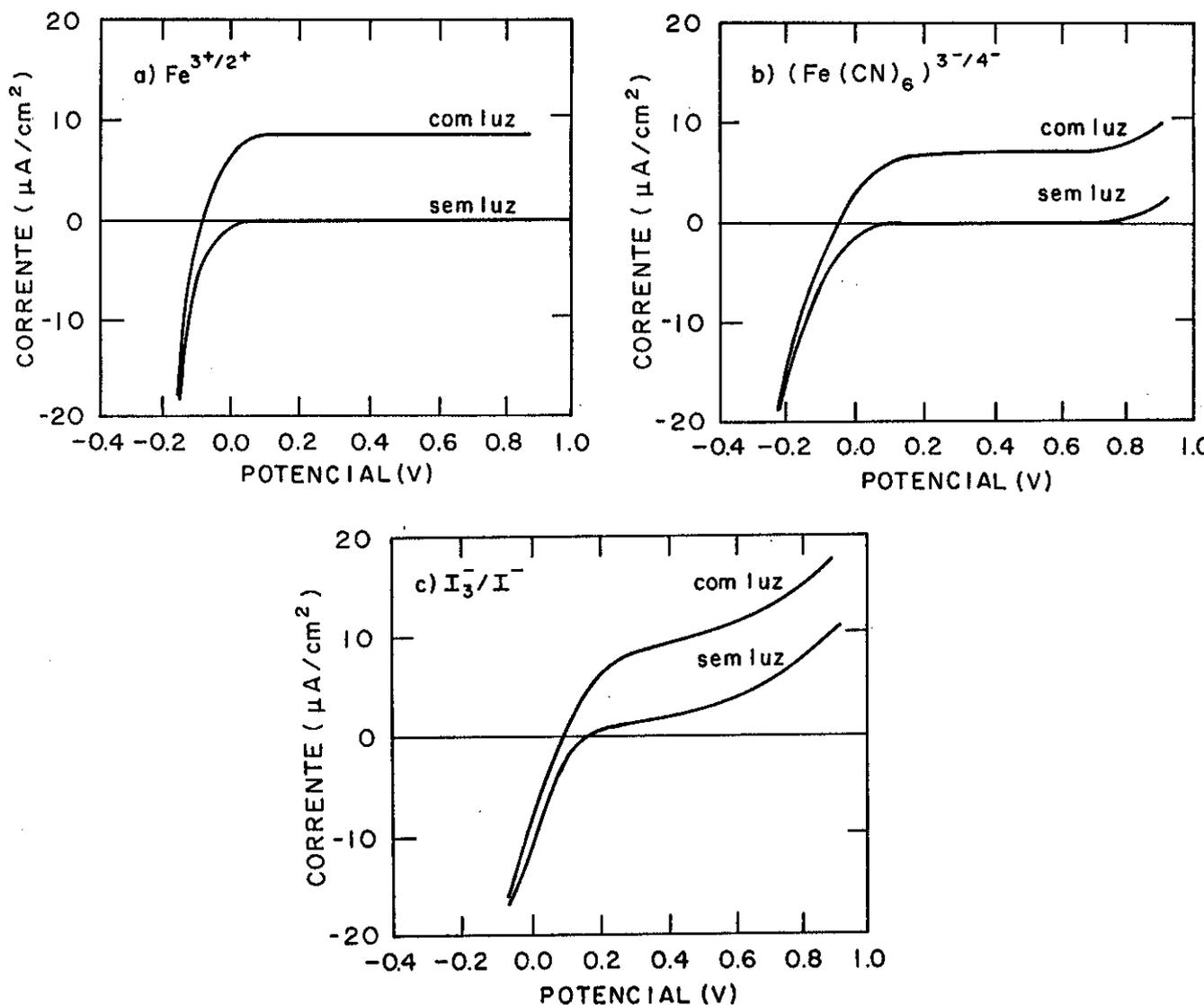


Figura 2.2. Diagrama de energia da interface entre uma amostra de n-InP (dopado com Sn $2.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) e um eletrólito de $\text{Fe}^{3+/2+}$ ($0.005\text{M}/0.5\text{M}$) em 1M HCl (aquoso). O potencial (nível de Fermi) do eletrólito é $0.41 \text{ V} \times \text{SCE}$ e as posições das bandas de condução e de valência na interface são $-0.7 \text{ V} \times \text{SCE}$ e $+0.7 \text{ V} \times \text{SCE}$, respectivamente. O nível de Fermi do semiconductor está equilibrado com o nível de Fermi da solução formando uma barreira ($q\phi_b$) de 1.1 eV .

Nas Figuras (2.3), pode-se observar o comportamento das curvas $I \times V$, para três pares "redox" diferentes, na presença de luz. A luz incidente gera pares elétrons-buracos no semiconductor; os buracos são atraídos pela barreira para a solução, criando uma corrente do

semicondutor para o eletrólito (corrente positiva) mesmo na ausência de tensão sobre a junção. Esta corrente, também denominada fotocorrente, aumenta com a Irradiância . A corrente resultante aumenta quando a junção é polarizada no sentido reverso (aumentando a altura barreira), devido ao mesmo efeito que ocorre na ausência de luz. A corrente resultante é reduzida quando a junção é polarizada no sentido de reduzir a barreira, até ficar negativa quando a corrente é dominada pelo fluxo de portadores majoritários, do semicondutor para a solução. O potencial para o qual a corrente é nula (V_{oc}) ou potencial de circuito aberto, corresponde à condição em que o fluxo dos elétrons (portadores majoritários) que conseguem transpor a barreira ser igual ao fluxo dos buracos fotogerados acelerados na barreira.



Figuras 2.3. Curvas $I \times V$ para uma amostra de n-InP (dopado com Sn $2.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) de 0.3 cm^2 de área, em três eletrólitos diferentes, no escuro e com luz ($0.25 \text{ mW}/\text{cm}^2$): (a) eletrólito de $\text{Fe}^{3+/2+}$ (0.005M/0.5M) em 1M HCl (aquoso), com potencial de $+0.41 \text{ V} \times \text{SCE}$; (b) eletrólito de $(\text{FeCn}_6)^{3-/4-}$ (0.002/0.2M) em 1M de HCl (aquoso), com potencial de $+0.30 \text{ V} \times \text{SCE}$; (c) eletrólito de I_3^-/I^- (0.01M/1M) em 1M de HCl (aquoso) com potencial de $+0.28 \text{ V} \times \text{SCE}$.

(b) No caso de um ataque fotoeletroquímico, onde não há presença de um par "redox", o nível de Fermi da interface é determinado pela própria reação de corrosão. A reação de corrosão anódica do InP foi proposta por Gerischer [26], envolvendo 6 buracos por molécula de InP dissolvido. Posteriormente, Ostermayer [12], mostrou que existem diferenças na foto oxidação para as várias faces, que geram uma topografia diferente no semiconductor sob ataque. Estas diferenças na geometria serão analisadas mais detalhadamente no Capítulo 6. As equações abaixo resumem a reação de dissolução anódica para um semiconductor do grupo III-V, mostrando a origem da fotocorrente, onde a notação representa como face A os átomos do grupo III (In) e como face B os átomos do grupo V (P):



Das equações acima observa-se que portadores minoritários, h^+ , e elétrons, e^- , são fotogerados na equação (1) e em potenciais positivos ao V_{FB} ("flat band potential" ou potencial de banda plana) eles são forçados para a interface semiconductor/eletrólito, onde participam da fotodissolução do semiconductor, equação (2). O número de fótons que participam da oxidação da molécula III-V é dado por x , mas o número total de elétrons transferidos para o circuito externo é $x + y$, onde y é o número de elétrons não fotogerados envolvidos. Em outros trabalhos, Notten [11] discute a reação para o GaAs com $x = 4$ buracos e $y = 2$ elétrons, com um número total de 6 elétrons transferidos.

Desta forma a reação de dissolução anódica do InP ocorre apenas na presença de luz para materiais tipo n, enquanto pode ocorrer no escuro para materiais do tipo p. A presença do potencial externo facilita o fluxo das cargas positivas para a solução acelerando fortemente essa dissolução.

A Figura. 2.4 mostra uma curva $I \times V$ para um cristal de InP com as mesmas características de orientação e dopagem da Figura. 2.3, utilizando agora HCl como eletrólito. Neste caso, não há par "redox" e a corrente só existe enquanto o semiconductor é corroído, realizando o transporte de carga. Desta forma, a curva $I \times V$, além de caracterizar uma junção, reflete as reações anódica e catódica. Os dois "degraus" em -0.2 V vs. SCE e em -0.8 V vs. SCE representam as duas reações de corrosão anódica e catódica, respectivamente. Isto se deve ao fato de que para iniciar a reação de dissolução catódica, é necessário fornecer energia para zerar o potencial da barreira na junção (desentortar as bandas) e energia para os elétrons. Por outro lado, para a dissolução anódica (lado direito) não há barreira de potencial e os buracos que atingem a interface já possuem energia ($+0.7 \text{ V vs. SCE}$) suficiente para a reação de dissolução anódica. Nesta situação, a corrente anódica e conseqüentemente a reação anódica aumenta exponencialmente com o potencial aplicado, até que atinge uma saturação quando todos os

buracos gerados são consumidos pela reação de dissolução. Nesse caso, a corrente se estabiliza num patamar que depende da irradiância incidente ou da taxa de geração de pares elétron-buraco. A curva $I \times V$ para uma reação de dissolução pode ser melhor analisada se o potencial de reação de dissolução for conhecido e com isso também o potencial da barreira.

O potencial da reação de dissolução pode ser determinado de várias formas, uma delas envolve o uso de cristais de InP super dopados que se comportam como um metal. Neste caso, o potencial externo não se soma ao potencial da barreira na junção e o potencial onde ocorre a reação é diretamente o potencial da reação de dissolução.

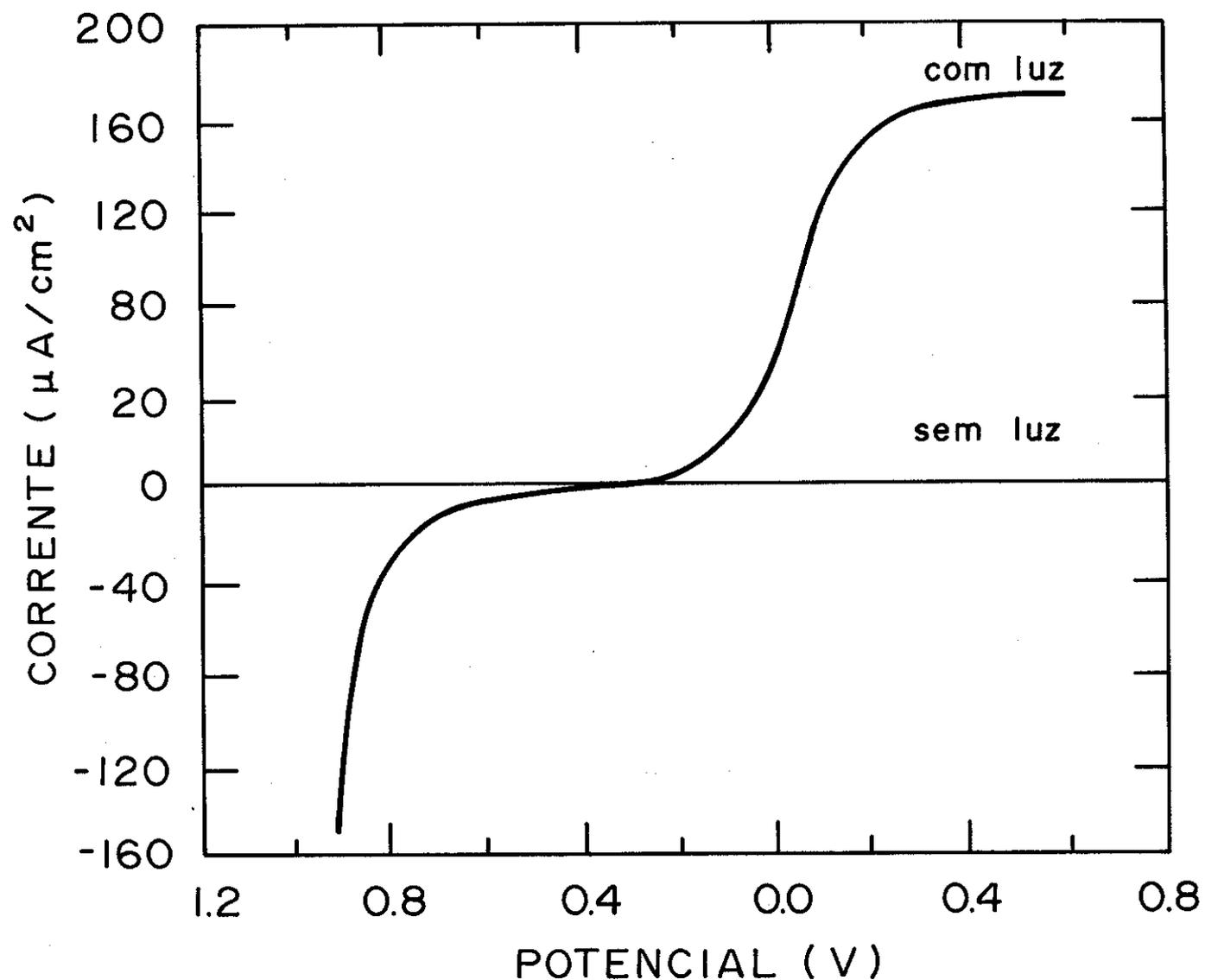
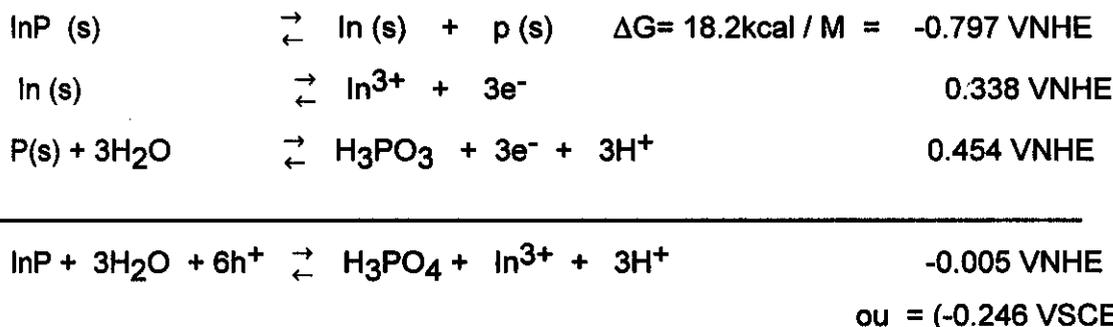


Figura 2.4. Curva $I \times V$ para uma amostra de n-InP (dopado com Sn 2.0×10^{18}) de 0.5 cm^2 de área em eletrólito de HCl (1M) no escuro e com luz ($0.8 \text{ mW}/\text{cm}^2$).

Como não dispomos de amostras tão fortemente dopadas, uma forma de avaliarmos este potencial é de utilizar a composição desta reação através de outras reações envolvendo potenciais conhecidos, como por exemplo:



Este valor concorda com os valores obtidos por Allongue [18]. Com este valor para o potencial de reação pode-se esquematizar um diagrama de bandas para a reação de dissolução que aparece na Figura. 2.5.

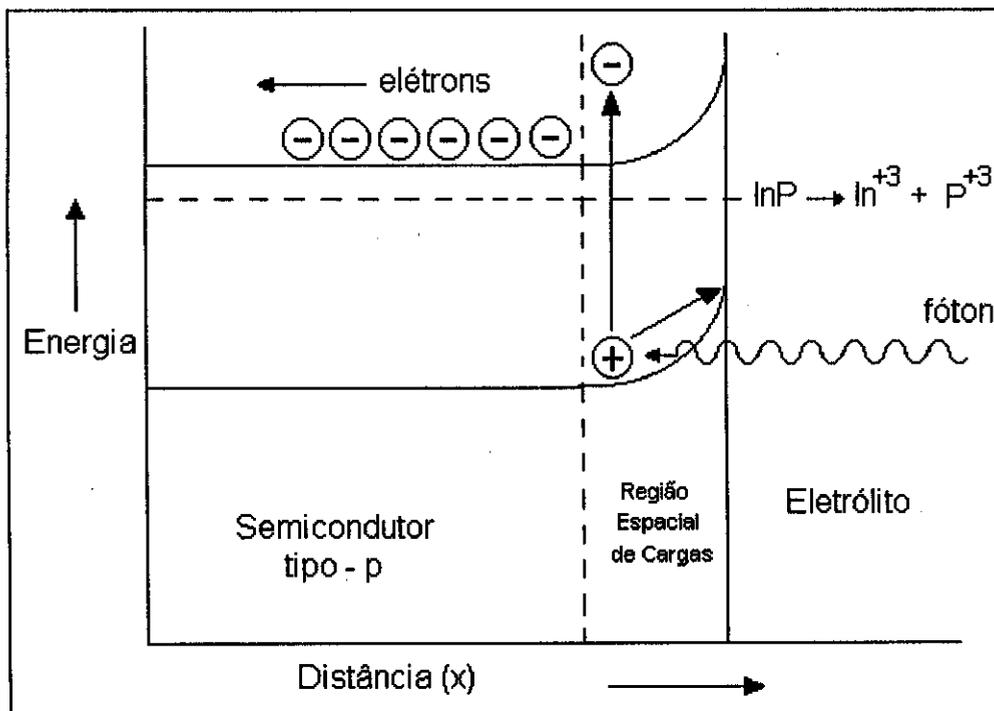


Figura 2.5. Diagrama de energia da interface entre uma amostra de n-InP (dopado com Sn $2.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ e um eletrólito de HCl (1M). O potencial (nível de Fermi) da interface se equilibra com o potencial de dissolução anódica de InP (-0.246 V vs. SCE), resultando numa barreira de aproximadamente 0.45 eV.

A Figura. 2.6 mostra exemplos de curvas $I \times V$ para densidades mais altas de dopagens de n-InP em soluções de HCl. Note que na curva da Figura. 2.4 (menor dopagem - $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) aparece o patamar de dissolução anódica, onde a reação depende apenas da quantidade de luz e não do potencial externo. Para as curvas da Figura. 2.6, correspondentes a dopagens mais elevadas, a reação de dissolução anódica começa em potenciais bem mais elevados (+50/100m V vs. SCE), não apresentam o patamar, e a reação de dissolução anódica ocorre mesmo no escuro. Este comportamento diferente se deve provavelmente ao tunelamento dos elétrons gerados pela dissociação para o interior do semiconductor quando o potencial externo produz um entortamento das bandas tão grande que o potencial de corrosão anódica se nivela com a banda de condução no interior do semiconductor, favorecendo enormemente o tunelamento. O tunelamento ocorre mais facilmente quanto maior a dopagem do semiconductor (menor largura da barreira ou região de depleção) e o potencial onde a reação tem início é menor quanto menor a dopagem, pois para menores dopagens a diferença de energia entre o nível de Fermi e a banda de valência é menor.

A análise dessas curvas mostra que embora todas as amostras de n-InP apresentem dissolução fotoeletroquímica em HCl, os semicondutores de menor dopagem ($2.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), que apresentam curvas $I \times V$ como a mostrada na Figura. 2.4, são os mais apropriados para a fotocorrosão. Nestes casos, a região onde ocorre o patamar de dissolução anódica apresenta o maior contraste possível (diferença de taxas de dissolução entre uma região clara e uma região escura), e estas taxas dependem apenas da Irradiância e não dos potenciais.

A corrosão anódica do p-InP, que se desenvolve na ausência de luz, ocorre com taxas muito elevadas devido ao excesso de cargas positivas, mantendo a superfície sempre com o aspecto polido [8]. Isto se deve provavelmente ao fato de que a cinética da reação é muito rápida e a corrosão é limitada pela difusão, resultando num ataque isotrópico.

Amostras do tipo n com dopagens maiores que $5.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, apresentam taxas mais elevadas de corrosão anódica, que ocorrem mesmo na ausência de luz, Figura 2.6 (provavelmente devido ao tunelamento). Para uma mesma carga a textura desenvolvida por amostras de alta dopagem deve ser muito menor que as de baixa dopagem, devido ao aumento da velocidade de reação que pode se tornar comparável à velocidade de difusão dos reagentes.

Por outro lado, amostras tipo n de baixa dopagem ($2.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), onde a taxa de reação é determinada pelo número de fótons (na região do patamar de dissolução anódica), a cinética deve ser mais lenta que a difusão, produzindo um ataque anisotrópico ou seletivo.

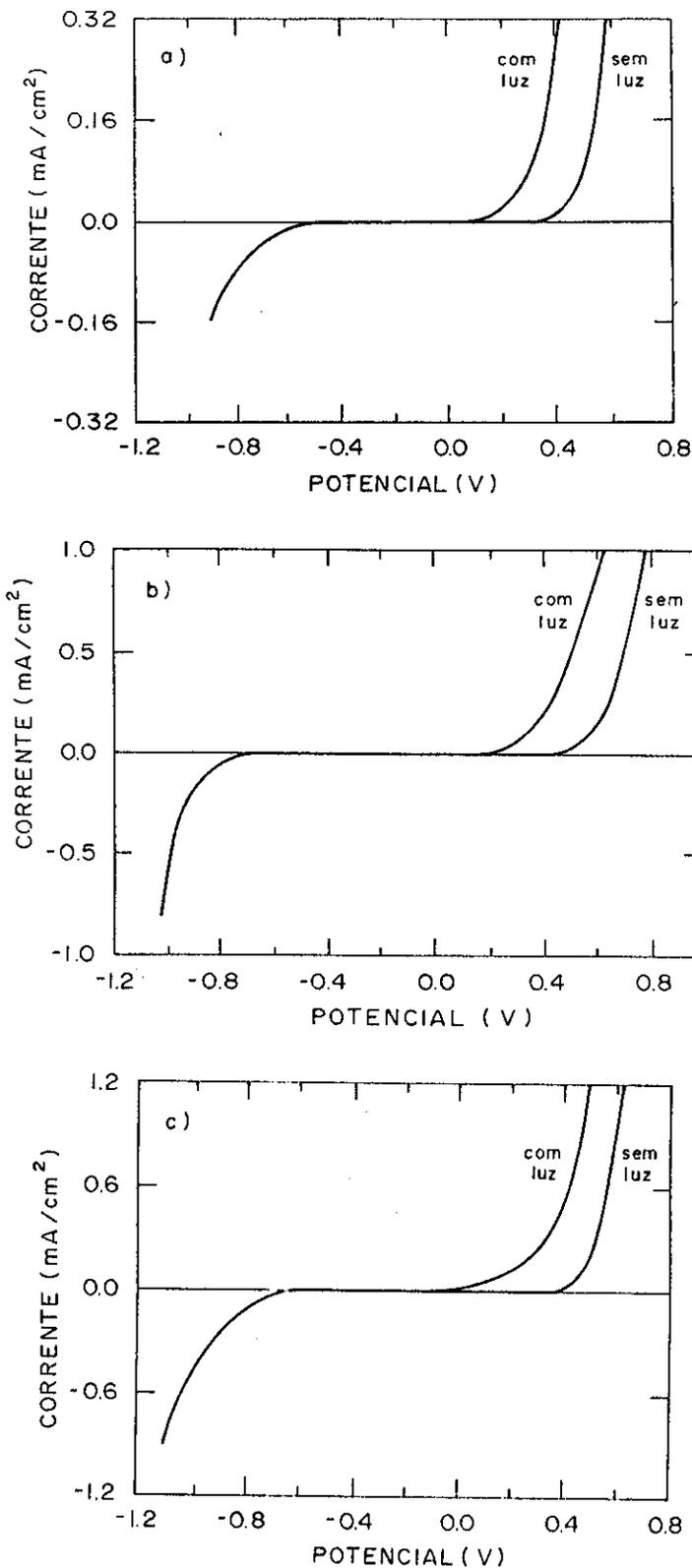


Figura 2.6. Curvas I x V para as amostras de n-InP (dopado com Sn) para diversas densidades de dopagens e orientações em eletrólito de HCl (1M) no escuro e com luz (0.8 mW/cm^2).

(a) amostra de 0.24 cm^2 de área, dopagem $4.9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ e orientada na direção $\langle 100 \rangle$; (b) amostra de 0.078 cm^2 de área, dopagem $7.9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ e orientada na direção $\langle 111 \rangle_A$ (face com exposição preferencial dos átomos de In); (c) amostra de 0.065 cm^2 de área, dopagem $7.9 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ e orientada na direção $\langle 111 \rangle_B$ (face com exposição preferencial dos átomos de P).

3. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DAS SUPERFÍCIES TEXTURIZADAS DE n-InP

A caracterização das superfícies de n-InP texturizadas fotoeletroquimicamente foi feita utilizando-se técnicas ópticas, eletroquímicas, microscopia eletrônica e perfilometria.

No estudo das propriedades ópticas dessas estruturas utilizou-se medidas da refletância total integrada, espalhamento total integrado (TIS) [32,33], medidas de espalhamento angularmente resolvido (ARS) [34-36] (para o qual foi montado um sistema óptico automatizado) e medidas de retroespalhamento (utilizando uma montagem já existente para medidas de Redes de Difração com algumas modificações [37]), Todas essas medidas foram comparadas com microscopia eletrônica de varredura. Em particular, as medidas de TIS e refletância total integrada foram comparadas com as curvas $I \times V$ características do semicondutor. Para o estudo das irregularidades superficiais foi também utilizado um perfilômetro, embora o tipo da distribuição das microirregularidades da superfície aqui estudadas não esteja dentro das condições especificadas para o uso deste equipamento, como será discutido em maiores detalhes no decorrer do capítulo.

Neste capítulo é feita a descrição de cada técnica ou método de medida utilizado no processo de caracterização, acentuando a potencialidade e/ou restrições que devem ser feitas para aplicá-los.

3.1. Medidas de Espalhamento Angularmente Resolvido (ARS)

Com a finalidade de acompanhar a evolução das dimensões das microestruturas que foram geradas nas superfícies semicondutoras de n-InP, via ataque fotoeletroquímico, foram utilizadas medidas de espalhamento angularmente resolvido (ARS). Este tipo de medida é importante pois as propriedades de espalhamento e anti-reflexão dependem também do tamanho e forma dessas microirregularidades superficiais. O ARS é a medida da luz espalhada por reflexão de uma superfície rugosa em função do ângulo de varredura. A relação entre a luz espalhada e as microestruturas é geralmente muito complexa e depende do tipo de topografia superficial. Quando a razão entre a altura média das irregularidades δ_{rms} e o período médio superficial Λ for muito menor que um ($\delta_{rms} / \Lambda \ll 1$), e Λ muito maior que o comprimento de onda da luz incidente, o problema pode ser tratado pela teoria escalar (o tratamento teórico encontra-se descrito nos Apêndices). Nestas condições, o espectro de ARS obtido pode ter duas aplicações diretas como método de caracterização: (1) Como está mostrado no capítulo posterior, se a superfície apresenta certa periodicidade, através da medida direta de ARS, pode-se observar picos em ângulos preferenciais de espalhamento, o que possibilita calcular diretamente a evolução do período médio das estruturas. (2) A segunda aplicação dessa medida será discutida em detalhes nos capítulos 4 e 5 e permite todo um tratamento estatístico das corrugações superficiais, sejam elas periódicas ou aleatórias, além de possibilitar para alguns casos o cálculo

de δ_{rms} , um parâmetro muito importante e muito utilizado para caracterizar quantitativamente essas corrugações. Portanto, essa técnica tem grande potencialidade em caracterizar as rugosidades superficiais tanto pela sua periodicidade ou pela função distribuição de frequências espaciais características.

Parte Experimental

Para as medidas de ARS foi utilizada a montagem experimental mostrada na Figura 3.1. O feixe laser de He-Ne (632.8 nm) com 5 mW de potência passa por um "chopper" (EGG-PAR) e é focalizado na amostra por uma lente convergente. Tanto a amostra como o feixe incidente são fixos, enquanto o detector está localizado sobre um braço que pode girar livremente. Este braço é acionado por um motor de passo controlado por um microcomputador, que monitora também um amplificador "lock-in", que recebe o sinal da luz espalhada através de um detector de fotodiodo, linear de alta sensibilidade. A cada passo, o sinal é registrado na tela de forma gráfica e armazenado em um arquivo de dados. Antes da entrada no "lock-in", encontra-se acoplado ao sistema de detecção um amplificador operacional que cria um terra virtual, mantendo a ddp no diodo muito pequena, o que mantém a linearidade do detector e, para o aumento da sensibilidade basta simplesmente aumentar a resistência, mesmo para amostras de baixa refletividade.

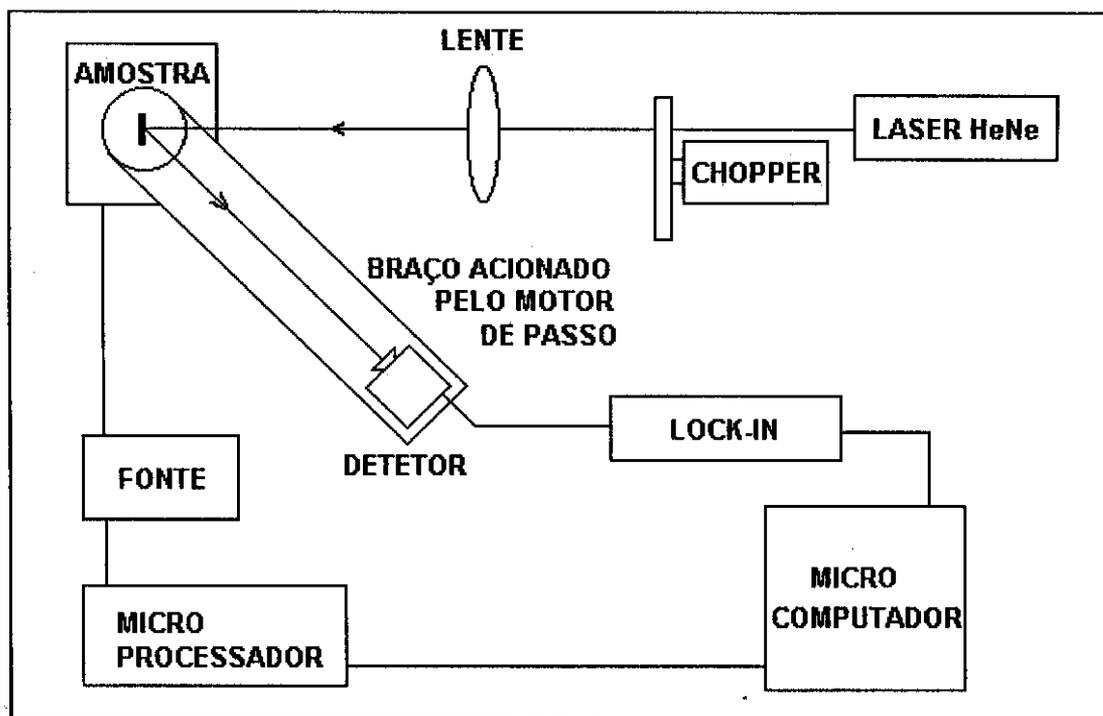


Figura 3.1. Esquema da montagem experimental para medição de ARS. Os componentes encontram-se descritos no texto

3.2. Medidas de Espalhamento Total Integrado (TIS)

A técnica mais comumente usada para estudar quantitativamente a rugosidade em superfícies é a medida de TIS, obtida através da integração angular do espalhamento. Também dentro das condições da teoria escalar (conforme mostrado nos Apêndices), o Capítulo 5 mostra como calcular δ_{rms} a partir das medidas de TIS. Este tipo de medida se refere à soma da luz espalhada em todas as direções dentro de um hemisfério. Para esse tipo de medida, não é necessário conhecer a distribuição angular da luz espalhada, somente a fração de luz refletida espalhada fora da direção especular. Outra possibilidade dessa técnica é medir a luz total refletida pela amostra (especular + difusa), muito importante para a análise do comportamento antirefletor das superfícies.

Parte Experimental

Dois montagens experimentais podem ser utilizadas para medidas de TIS. Na primeira montagem, é utilizado um hemisfério de Coblentz: A Figura 3.2 mostra a montagem experimental utilizando um feixe laser de He-Ne focalizado na amostra, sobre um translador acionado por um motor. Em frente à amostra está um espelho esférico com furo central (coletor da luz espalhada no hemisfério). O detector 1 recebe a luz refletida especularmente, enquanto o detector 2 recebe a luz espalhada no hemisfério que foi focalizada num ponto do espelho, durante a varredura na amostra feita pelo motor. Se o sistema não está automatizado (como neste caso), os dois detectores são ligados em um registrador XT ou XY, obtendo-se os dois espectros simultaneamente da mesma região da amostra, um de refletância difusa e outro de refletância especular. Os espectros foram, então, lidos numa mesa digitalizadora e com um simples programa de computador pode-se calcular diretamente δ_{rms} em qualquer região da amostra onde for feita a medida. O valor da altura média das irregularidades só pode ser calculado dentro da validade da teoria escalar, pois a de medida não considera os efeitos de polarização da luz incidente ou espalhada. Esta montagem é comumente encontrada na literatura [38,39], tendo uma ampla utilização para a medida de TIS devido a sua simplicidade, como também já foi utilizada em trabalho anterior para medida de rugosidade em eletrodos de platina ativados eletroquimicamente [40].

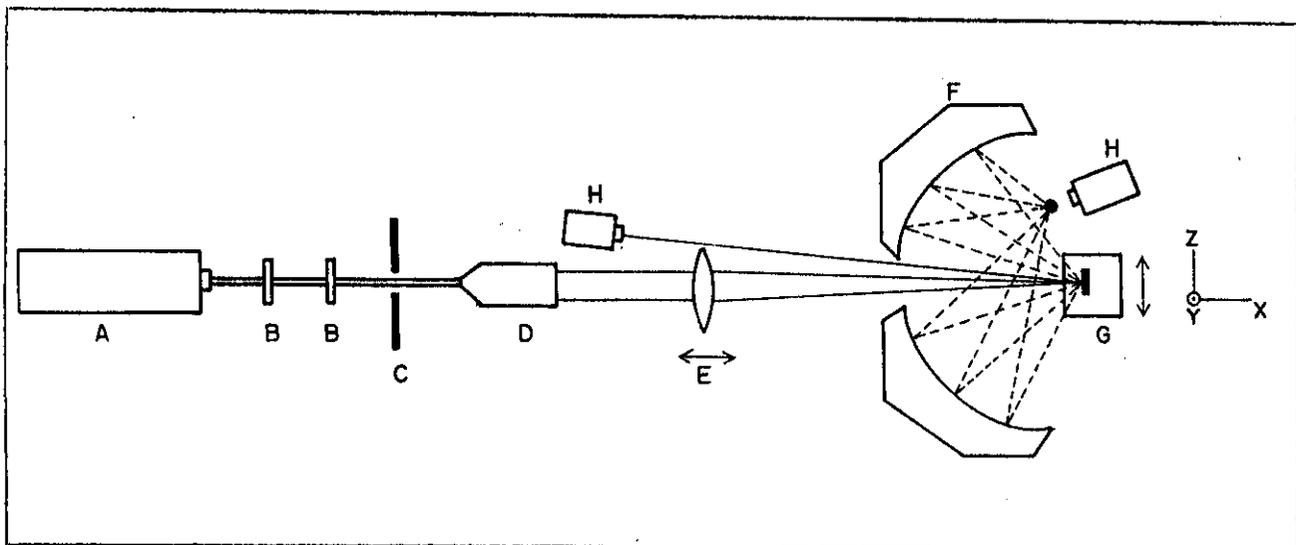


Figura 3.2. Esquema da montagem experimental para medida de refletância especular e espalhamento total total integrado utilizando-se um hemisfério de Coblentz. A. laser de He-Ne, B. filtros neutros, C. anteparo com furo central, D. expansor de feixe, E. lente focalizadora, F. espelho côncavo, G. translador xy, H. detectores.

A segunda montagem para a medida de TIS é feita utilizando-se um espectrofotômetro Perkin Elmer λ -9 com esfera integradora. Com estes equipamentos pode-se fazer a varredura em comprimento de onda no intervalo de 280 nm a 3800 nm, estando o sistema interfaciado com um microcomputador de modo a gerar os espectros já em forma de arquivos de dados. Existem duas possibilidades para levantamento dos espectros, sendo que em cada possibilidade o sistema deve ser calibrado com um padrão, fornecido pelo fabricante (refletor padrão - 100%). No primeiro tipo de medida (somente para a refletância difusa), a esfera deve ser calibrada substituindo a janela que reflete a luz especular por uma cavidade negra. Para o segundo tipo de medida (refletância total + difusa), a esfera é calibrada com todo o seu interior branco (material utilizado como padrão 100%, fornecido pelo fabricante). Essas duas medidas são necessárias para o cálculo de δ_{rms} , embora a segunda possibilite avaliar a tendência da antirefletividade observada nas superfícies texturizadas de n-InP. Uma observação importante é que tanto para as medidas de ARS como para TIS, as superfícies atacadas de InP foram depois cobertas por uma fina camada de ouro (por evaporação) para melhorar a condutividade e satisfazer as condições de teoria escalar de espalhamento (ver Apêndices).

3.3. Medidas de Retroespalhamento

Este tipo de medida é bastante interessante na caracterização da microgeometria da superfície por permitir identificar os microplanos cristalinos formados durante o ataque e os respectivos ângulos entre estes na direção de varredura, fornecendo informações sobre a anisotropia do ataque nas diferentes direções cristalinas. A medida simplesmente relaciona o ângulo do pico de refletância à inclinação angular dos microplanos superficiais em relação ao plano horizontal da amostra.

Parte Experimental

A Figura 3.3 mostra um esquema da montagem óptica e eletrônica do espectrofotômetro utilizado nas medidas de retroespalhamento. Como já descrito no início do capítulo, esta montagem é comumente utilizada para medidas de eficiência de difração em redes, e foi adaptada para as medidas de retroespalhamento substituindo-se a fonte de luz original por um laser de He-Ne ($\lambda=632.8$ nm) de 3mW de potência, focalizado na amostra. Isto foi necessário para aumentar a intensidade espalhada, permitindo o uso do mesmo sistema de detecção para as medidas. A amostra é presa a uma base que sofre rotação através de um motor de passo, comandado por um microcomputador. O detector é colocado de forma a coletar a luz refletida muito próxima à direção de incidência. O sinal do detector é medido através de um amplificador "lock-in", sendo para isso introduzido um "chopper" da EGG-PAR no feixe laser para servir de referência.

A cada passo do motor é lida uma medida do detector que é armazenada e ao mesmo tempo mostrada na tela do computador em forma de um gráfico de refletância em função do ângulo de varredura da amostra em relação à direção de incidência. A diferença fundamental desse sistema para a medida de ARS, é que agora não é feita uma medida da luz espalhada angularmente, mas sim da luz refletida na mesma direção de incidência (retroreflexão), girando-se a amostra. Assim, cada vez que um conjunto dos microplanos fica perpendicular com a direção de incidência é observado um pico de retroespalhamento.

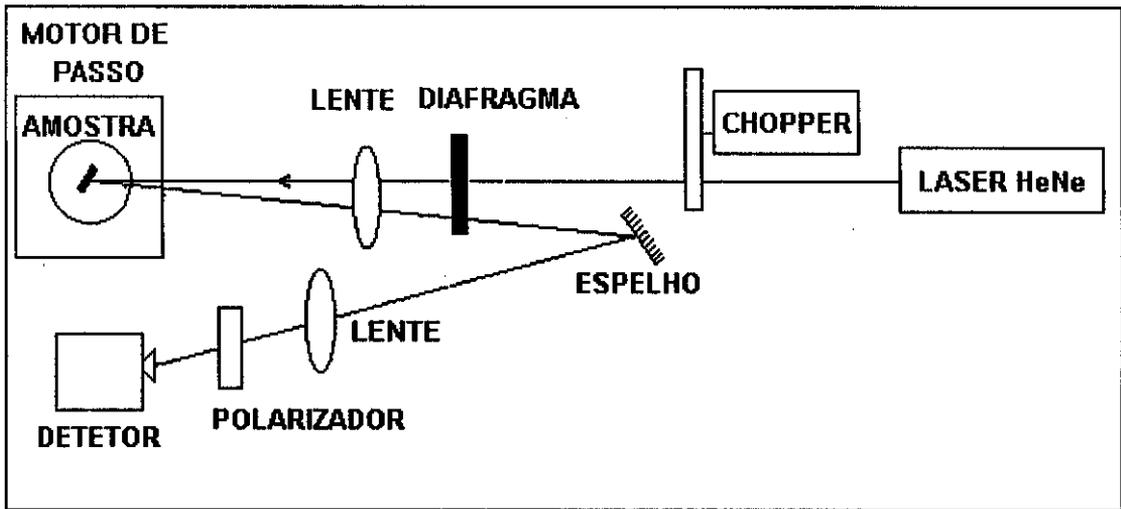


Figura 3.3. Esquema da montagem óptica utilizada para as medidas de retroespalhamento.

3.4. Medidas em Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

A microscopia eletrônica de varredura é sem dúvida a melhor técnica para acompanhar a evolução da texturização em semicondutores. A microscopia permite quantificar com precisão o tamanho e forma das microestruturas para comparar os resultados com as demais técnicas usadas. As microfotografias feitas em secções transversais do semiconductor clivado após o ataque possibilitam calcular tanto o δ_{rms} médio quanto o ângulo de inclinação dos microplanos e compará-los com as medidas de retroespalhamento. Estes resultados são mostrados e discutidos em maiores detalhes no capítulo 6 associando também às medidas de TIS e curvas $I \times V$.

A vista superior da superfície (topografia) permite avaliar as dimensões das estruturas e compará-las com as obtidas via medidas de ARS. As microfotografias em secção transversal foram utilizadas para "ler" o perfil da superfície com uma mesa digitalizadora. Esta "leitura" do perfil possibilita todo o tratamento estatístico da superfície como está discutido nos capítulos 4 e 5. O único inconveniente das microfotografias SEM é a restrição da área observada, enquanto que medidas ópticas, como o ARS permitem a análise de uma região muito mais ampla, possibilitando uma melhor média na amostra.

3.5. Perfilometria

Esse tipo de medida mecânica está relacionada tanto com o raio da agulha como pela carga aplicada a esta. A sensibilidade do instrumento, ou seja, a habilidade em medir alturas superficiais muito pequenas, da ordem de algumas ângstrons, depende da sensibilidade na montagem eletromecânica, que transforma o movimento vertical da agulha em um sinal elétrico. A resolução

lateral, ou seja, o melhor contorno possível pela agulha, depende das características da superfícies relativas às limitações do equipamento. Uma simples expressão que relaciona esses parâmetros para uma superfície periódica de perfil senoidal foi proposta por Elson [38]

$$d > 2\pi\sqrt{hr}$$

onde d é o período superficial, h é a amplitude e r é o raio da agulha. Esta expressão também se aplica a perfis em V ou do tipo onda quadrada.

Para uma análise comparativa do perfil das corrugações superficiais nas amostras de n-InP, foram feitas algumas medidas usando um perfilômetro α - Step 200, com diâmetro da agulha de 2.5 μm . Esse tipo de técnica, como descrito no início do capítulo, não é apropriada para o tipo de microestruturas aqui tratadas, pois, para que a medida seja confiável, o período das microirregularidades superficiais deve ser maior que o raio da agulha, e como observado pelas micrografias SEM das amostras medidas, isso não ocorre. Neste caso, o perfil obtido pode apresentar uma descrição quase macroscópica do comportamento do relevo da amostra. Devido as dimensões entre o período médio superficial e o raio da agulha do perfilômetro serem da mesma ordem, o resultado altera também o δ_{rms} obtido nesta medida, pois a agulha não consegue definir os pequenos picos e vales da superfície. Sua utilização, no entanto, foi importante do ponto de vista qualitativo, para observar a evolução do relevo desenvolvido.

4. TRATAMENTO ESTATÍSTICO DAS SUPERFÍCIES E TEORIAS DE ESPALHAMENTO.

Neste capítulo as superfícies corrugadas serão estudadas pela distribuição estatística de suas alturas. Serão definidos todos os parâmetros estatísticos de maior interesse para descrever uma superfície rugosa e como calculá-los.

A teoria escalar de espalhamento (descrita nos Apêndices I - IV) é utilizada para encontrar uma expressão para o espalhamento total integrado, que permite calcular a altura média das irregularidades superficiais a partir de medidas de TIS.

Após o tratamento escalar é feita uma breve discussão da teoria vetorial de espalhamento (onde os efeitos de polarização são considerados) que permite uma análise mais completa das medidas de espalhamento angularmente resolvido.

4.1. Tratamento Estatístico das Superfícies

Esta seção apresenta as principais quantidades estatísticas utilizadas na caracterização de superfícies corrugadas periódicas ou aleatórias. Toda discussão e figuras apresentadas estão descritas nas referências 41 e 43, as quais apresentam exemplos das funções estatísticas que serão discutidas a seguir.

4.1.a. Raiz Média Quadrática da Rugosidade

A raiz média quadrática das alturas de uma superfície em torno de seu nível médio δ_{rms} , é o parâmetro mais utilizado para caracterizar quantitativamente uma superfície rugosa. A Figura 4.1 mostra a secção de corte de uma superfície rugosa. O perfil é medido ao longo da linha de comprimento L . Esta linha define um nível médio, tal que as áreas acima e abaixo dessa linha sejam iguais. Variações das alturas nessa superfície são medidas perpendiculares a L na direção $\pm z$ (o plano xy define o plano da média superficial). Matematicamente, o nível médio superficial é definido como

$$\sum_{i=1}^N z_i = 0 \quad (1)$$

Sejam N pontos discretos, igualmente espaçados, medidos ao longo de L . δ_{rms} pode então ser definido como o quadrado da raiz do valor médio quadrático das distâncias z_i dos pontos até o nível médio

onde δ_{rms} depende do comprimento L usado para o cálculo. Como os pontos representam médias de variações de altura sobre pequenas áreas na superfície, o valor rms dependerá do tamanho dessas áreas. Por esta razão não existe um único valor de δ_{rms} para uma superfície. Assim, o valor de δ_{rms} depende do comprimento L da superfície (máximo comprimento de onda espacial superficial), da área superficial média sobre cada medida (resolução lateral), e da distância entre os pontos.

Uma mesma superfície pode ter valores diferentes para a "rugosidade rms", dependendo do instrumento usado para fazer a medida. Não é possível obter a "verdadeira" rugosidade superficial com informações em torno de comprimentos de onda espacial de zero a infinito. As medidas são ditas limitadas pela borda, mas para um número muito grande de pontos a superfície pode ser suposta infinita. Para se obter informações sobre a luz espalhada pela superfície, são usadas as deduções estatísticas de tais medidas. Para essa aplicação, o intervalo de comprimento de onda espacial vai de $\lambda/2$ a 140λ . Se δ_{rms} é calculado de uma medida de luz espalhada, como a luz total espalhada (TIS) ou espalhamento angularmente resolvido (ARS), o valor também é "limitado por banda". Dependerá do comprimento de onda utilizado na medida e do intervalo angular para o qual o espalhamento é coletado.

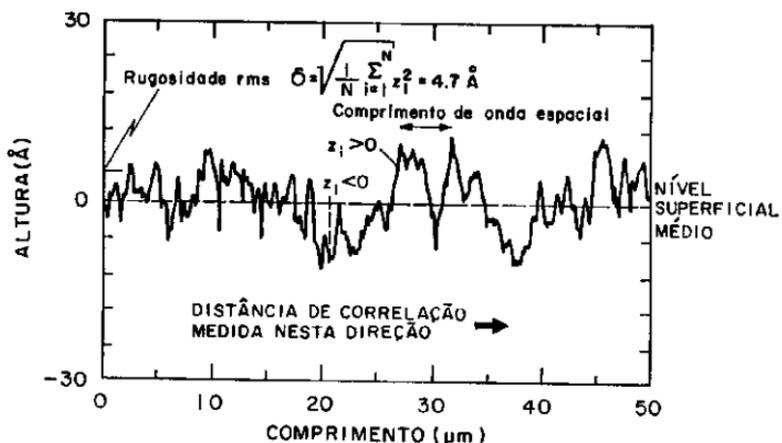


Figura 4.1. Perfil de uma superfície rugosa mostrando os parâmetros estatísticos.

Pode-se obter informações adicionais sobre a distribuição estatística da rugosidade superficial analisando as funções distribuição e a forma do perfil. Uma função distribuição das alturas é um histograma feito de frações de alturas da superfície que está entre uma dada altura e um incremento. Um exemplo de um perfil associado a um histograma e sua respectiva função distribuição das alturas está mostrado nas Figuras 4.2 e 4.3. Neste exemplo, o intervalo das alturas z_i vai de 0 a 200 \AA , com o número total de medidas das alturas sendo dado por N , e o incremento escolhido Δz sendo de 4 \AA para a função distribuição das alturas. Existem N_1 alturas que estão entre 0 (nível superficial médio) e $+4$, N_2 que estão entre 4 e 10 \AA e assim sucessivamente. Existe também um número correspondente de alturas que estão abaixo do nível médio. A soma de todos os N_k (k entre -40 (k_{\min}) e $+40$ (k_{\max})) é igual a N . A fração N_k/N do número total de pontos entre z e $z + \Delta z$ é calculada para cada valor de N_k . Essas frações podem ser representadas graficamente em função de z para as alturas positivas (acima do nível médio) e negativas (abaixo do nível médio), obtendo-se o histograma mostrado na Figura 4.3. É conveniente calcular a "área" sob a curva para compará-la com a área sob uma correspondente curva Gaussiana, desde que, em geral, a função distribuição das alturas apresentam um comportamento do tipo gaussiano. Assim, são multiplicados todos os valores de N_k/N por Δz e então somados, sendo esta "pseudo" área é dada por:

$$\text{"Área" sob o histograma} = \sum_{k_{\min}}^{k_{\max}} \frac{N_k}{N} \Delta z = \Delta z \quad (3)$$

Para se determinar a melhor aproximação de uma Gaussiana, pode-se graficar a função $F(z)$ no histograma que tem a mesma área sob a curva e o mesmo valor de rms. A equação para uma função Gaussiana de variação de altura z pode ser escrita como:

$$F(z) = Ae^{-z^2/b^2} \quad (4)$$

onde A é a amplitude (valor de $F(z)$ quando $z=0$, medido na abundância dos pontos no nível superficial médio) e b é o valor de z quando $F(z)$ tem o valor de $1/e$ em seu máximo. Pode-se mostrar que $b^2 = 2\delta^2$ quando $F(z)$ é uma Gaussiana. A área total sob a curva é dada por:

$$\text{"Área" sob Gaussiana} = Ab\sqrt{\pi} \quad (5)$$

Igualando as equações (19) e (21), obtem-se o valor da amplitude A da Gaussiana:

$$A = \frac{\Delta z}{\delta\sqrt{2\pi}} \quad (6)$$

Os parâmetros para essa função Gaussiana que tem a mesma área e a mesma rugosidade rms que o histograma não foram obtidos neste trabalho. Esta função está representada graficamente na Figura 4.3.

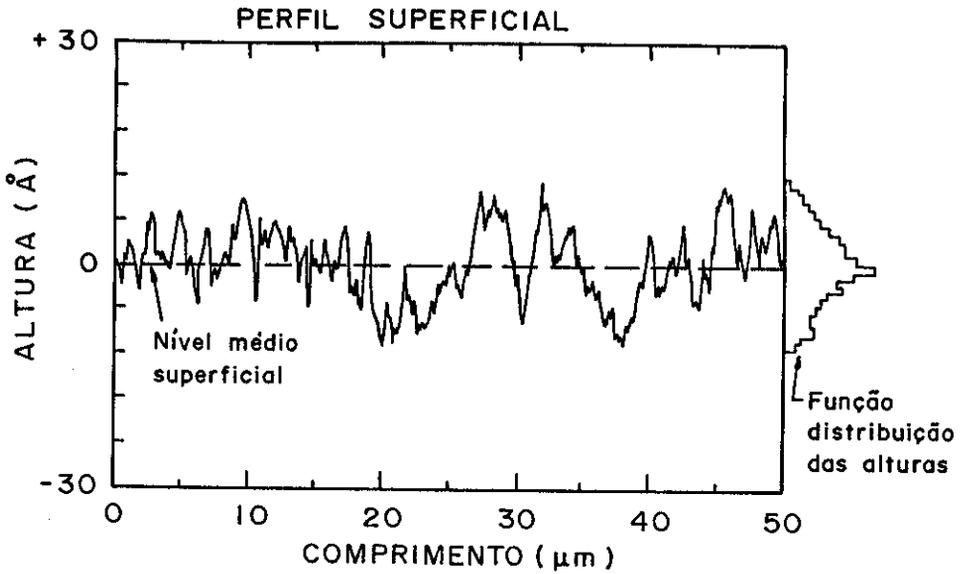


Figura 4.2. Perfil de uma superfície com rugosidade 4.7 \AA rms.

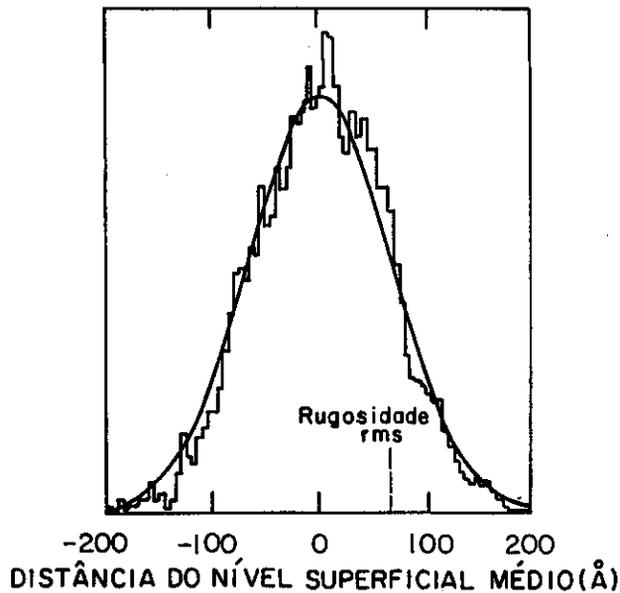


Figura 4.3. Função distribuição de alturas e Gaussiana correspondente.

4.1.c. Função Autocovariância, Comprimento de Correlação e Comprimento de Onda Espacial.

A função autocovariância é a medida das propriedades de correlação da superfície rugosa, ou seja, é o produto de duas "cópias" do mesmo perfil, sendo uma atrasada em relação a outra. A soma da separação lateral entre os dois perfis representa o "atraso no comprimento". Um valor positivo da função autocovariância indica que o aspecto da superfície se repetirá para um particular atraso de comprimento. A função autocovariância tem unidade de comprimento ao quadrado e a sua periodicidade é a própria periodicidade apresentada pela superfície. O valor da função para um atraso igual a zero é de fundamental importância, porque neste caso é igual ao quadrado da rugosidade rms do perfil superficial. Uma definição analítica da função autocovariância para um perfil superficial de comprimento finito é mostrado na equação (8) e um respectivo exemplo é mostrado na Figura 4.4.

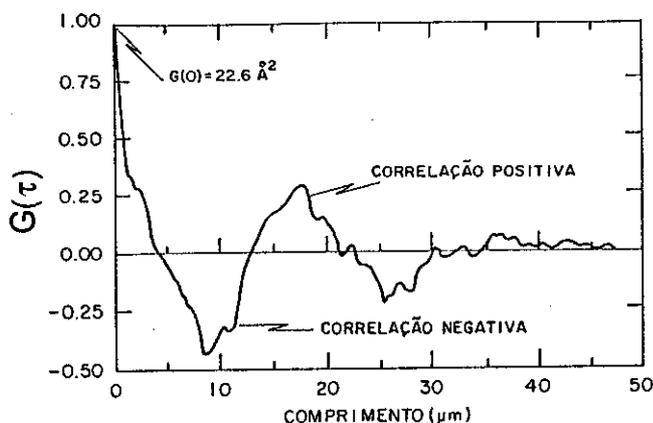


Figura 4.4. Função autocovariância e os parâmetros estatísticos.

A Transformada de Fourier da função autocovariância, chamada Função Densidade de Frequências Espaciais, é importante para calcular o espalhamento angularmente resolvido, como será mostrado no próximo capítulo, usando os cálculos aqui descritos para os valores experimentais.

O comprimento de onda espacial superficial é um parâmetro usualmente utilizado para descrever rugosidades superficiais. Se a corrugação é da forma de uma senóide ou outra função periódica, o comprimento de onda espacial superficial é o período espacial da função, cujo recíproco é a frequência espacial. A topografia de uma superfície pode ser isotrópica ou aleatória. Será isotrópica, se a rugosidade for a mesma quando tomado o perfil em qualquer direção. Será aleatória, se o perfil for equivalente à superposição de um conjunto de estruturas periódicas, cada uma tendo diferentes amplitudes, períodos e orientações. Cada período é um comprimento de onda espacial superficial. Diferentes perfilômetros medem diferentes intervalos

de comprimento de onda espacial. Por esta razão, os valores obtidos em diferentes instrumentos, para a rugosidade rms, são usualmente diferentes; pois existem componentes de rugosidade para muitos comprimentos de onda espacial presentes na superfície.

Se for usada uma medida de TIS para se obter o valor de δ_{rms} , o λ espacial depende do λ da luz incidente, do ângulo de incidência e do intervalo angular da medida. O período ou λ espacial pode ser calculado da equação de redes de difração, onde somente a difração de primeira ordem precisa ser considerada, se a amplitude da rugosidade for muito menor que o comprimento de onda da luz incidente:

$$\lambda = d(\sin\theta \pm \sin\theta_d) \quad (7)$$

onde d é o período (λ espacial), θ é o ângulo de incidência e θ_d é o ângulo de difração.

Para o caso de incidência normal, pode-se calcular $\sin\theta=0$, e o intervalo de λ espacial (valor de d) que produz o espalhamento das microirregularidades correlatas. O menor valor de λ espacial ocorre quando $\sin\theta_d=1$ ou $\theta=90^\circ$. Neste caso é igual ao λ incidente (a luz é espalhada em um ângulo rasante ao longo da superfície). O maior λ espacial ocorre quando $\sin\theta_d=0$ ou $\theta=0$. Em princípio é igual ao infinito, mas na prática depende do intervalo angular coletado pelo instrumento. Para o caso ideal, perfil contínuo de comprimento infinito, a função autocovariância $G(\tau)$ é definida como

$$G(\tau) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N-L} z_i z_{i+L}, \quad L=0,1,2,\dots,N-1, \quad (8)$$

onde L é um inteiro correspondente ao atraso de comprimento, a distância entre pares de ponto onde a correlação é calculada. O valor numérico do atraso de comprimento é $\tau = L\tau_0$, onde τ_0 é a distância lateral entre pontos adjacentes z_i , ao longo da superfície e portanto, pode-se escrever $G(\tau)$. N é o número total de pontos na varredura total. Um exemplo de como a função autocovariância é calculada é mostrado nas Figuras 4.5 e 4.6, que tem 64 pontos separados por uma distância τ_0 . Por exemplo, para um atraso de $L=1$, o ponto um é multiplicado pelo ponto dois, o ponto dois pelo três e assim sucessivamente. Finalmente têm-se 63 produtos ou termos da soma divididos por 64, que é o número de pontos. Para o máximo valor de L , $G(\tau)$ chega a zero. Se as corrugações são periódicas, a função oscila em torno do eixo horizontal com o mesmo período da estrutura, chegando a zero para comprimento de correlação máximo. Valores de $G(\tau)$ negativos significam somente que o perfil foi tomado em relação a um nível médio, denominado "zero", e portanto, em relação a este nível médio, os valores z_i podem ser negativos. Outra função igualmente utilizada é a autocorrelação, expressa como a razão entre a autocovariância em um ponto qualquer e no ponto $\tau=0$, $G(\tau)/G(0)$. É uma função adimensional e tem valor 1 para um atraso de comprimento zero ($\tau=0$).

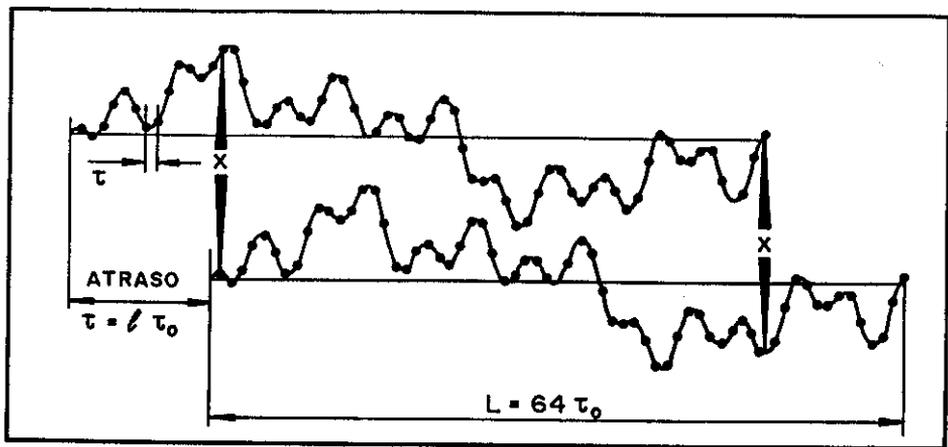


Figura 4.5. Perfil com 64 pontos e a forma usada para calcular a função autocovariância.

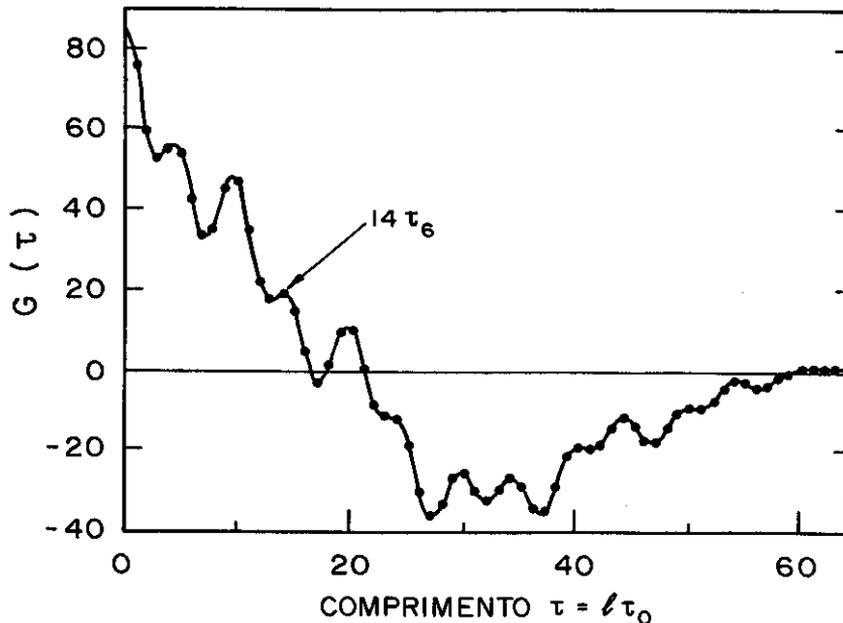


Figura 4.6. Função autocovariância calculado a partir do perfil mostrado na Figura anterior.

4.1.d. Função Densidade de Frequências Espaciais

A Função Densidade de Frequências Espaciais é um espectro de frequências da rugosidade superficial, medido em unidades do inverso de comprimento. Através dessa função pode-se obter informações sobre as frequências espaciais da superfície e o fator de superfície (associado a uma função das alturas em relação a um nível médio). Estas informações, como será explicado na próxima seção, possibilitam calcular a expressão para o espalhamento angularmente resolvido (ARS) por unidade de ângulo sólido, para uma superfície rugosa. Se, ao contrário, ARS for medido, a mesma teoria de espalhamento vetorial pode ser usada para encontrar a Função Densidade de Frequências Espaciais $g(k)$. A Transformada de Fourier de $g(k)$ gera a função

autocovariância $G(\tau)$. Portanto, a partir de uma medida óptica (ARS), o perfil da superfície não pode ser obtido, pois falta informação sobre as fases das frequências que compõe a superfície.

A Função Densidade de Frequências Espaciais pode ser entendida da seguinte forma: considere uma superfície que seja lisa na média, mas que tenha muitas irregularidades locais. O perfil unidimensional pode ser representada por uma função contínua composta por uma série infinita de ondas senoidais com diferentes amplitudes, períodos e fases.

Dados obtidos de um perfil são tipicamente gerados como uma série de pontos discretos, igualmente espaçados. Sendo o comprimento do perfil finito, e não infinito, pode-se usar uma série de Fourier de comprimento finito para representar o perfil da superfície. Especificamente, a Função Densidade de Frequências Espaciais é o quadrado da transformada de Fourier do perfil original, ou a transformada de Fourier da função autocovariância.

A Figura 4.7 apresenta um esquema de como estes parâmetros estatísticos podem ser relacionados.

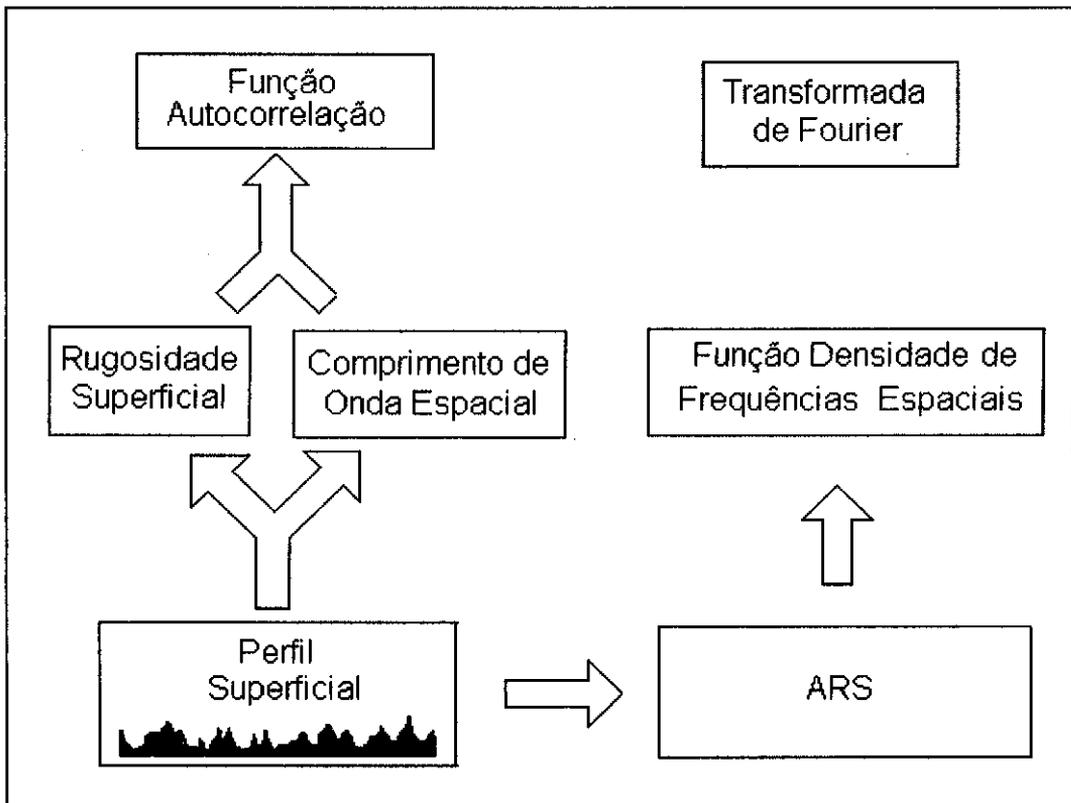


Figura 4.7. Espalhamento angularmente resolvido. Relações entre os diferentes parâmetros.

4.2. Teoria Escalar de Espalhamento.

O espalhamento em superfícies rugosas é estudado pela maioria dos autores no limite de validade da teoria escalar [44,45]. Este tratamento simplifica o desenvolvimento da teoria e está restrito a um grupo de superfícies onde as dimensões dos elementos espalhadores são considerados muito menores ou muito maiores que o comprimento de onda da luz incidente. Uma observação importante a ser considerada é que o comprimento de onda superficial ou período médio das irregularidades deve ser maior que λ incidente. A solução pela teoria escalar permite encontrar o valor médio do campo espalhado e da potência, em uma direção arbitrária, em qualquer ângulo de incidência, a partir da solução de Kirchhoff (Apêndices I - IV) [46-48].

Para superfícies com irregularidades periódicas ou aleatórias, dentro dos limites de validade da teoria, este valor médio pode ser integrado para todas as direções, resultando numa *expressão para o espalhamento total integrado*.

Esta seção mostra, com base no tratamento escalar descrito nos Apêndices, como relacionar o campo espalhado, medido por TIS ou refletância total, com a altura média das irregularidades δ_{rms} , permitindo assim o cálculo de grandezas estatísticas a partir de medidas ópticas.

Para qualquer superfície rugosa, tratada pela teoria escalar, pode ser definido o coeficiente de espalhamento ρ , conforme discutido nos Apêndices, dado pela relação

$$\rho = \frac{E_2}{E_{20}}, \quad (9)$$

onde E_{20} é o campo refletido na direção especular ($\theta_2 = \theta_1$) e E_2 o campo espalhado nesta direção. Nesta forma, pode-se expressar o campo médio (ou coeficiente de espalhamento) conhecendo-se as funções características associadas com a superfície (Apêndices). Como ρ é uma quantidade complexa, seu módulo é dado por:

$$|\rho| = \sqrt{\rho\rho^*}, \quad (10)$$

onde o asterisco significa o complexo conjugado. Note que a média quadrática de (10), dada por:

$$\langle \rho\rho^* \rangle = \langle |\rho|^2 \rangle = \left\langle \left| \frac{E_2^2}{E_{20}^2} \right| \right\rangle, \quad (11)$$

é proporcional à potência média espalhada. Este valor para o campo em cada ponto, ou para o coeficiente de espalhamento pode ser integrado angularmente, encontrando-se o valor da raiz média quadrática de ρ dada por:

$$\rho_{\text{RMS}} = \sqrt{\langle \rho \rho^* \rangle} \quad (12)$$

Desta forma, pode-se encontrar todas as quantidades de interesse determinando o valor de $\langle \rho \rho^* \rangle$, que está diretamente relacionado com a rugosidade média quadrática δ_{rms} pela expressão [44]:

$$\langle \rho_{\text{RMS}} \rangle = \exp \left[- \left(\frac{4\pi\delta \cos \theta_1}{\lambda} \right)^2 \right], \quad (13)$$

sendo o espalhamento total integrado (TIS) [41] dado por:

$$\text{TIS} = \frac{R_d}{R_d + R_e}, \quad (14)$$

onde R_d é a refletância difusa e R_e a refletância especular, ou pela equação:

$$\text{TIS} = 1 - \exp \left[- \left(\frac{4\pi\delta \cos \theta_1}{\lambda} \right)^2 \right] \cong \left(\frac{4\pi\delta \cos \theta_1}{\lambda} \right)^2 \quad (15)$$

pode-se obter, para incidência normal

$$\delta_{\text{rms}}^2 = \frac{R_d}{R_d + R_e} \frac{\lambda^2}{(4\pi)^2} \quad (16)$$

A expressão (16) é encontrada na maioria dos trabalhos sobre rugosidade e espalhamento. Embora seja muito útil para uma análise quantitativa da rugosidade superficial, não fornece informações sobre a distribuição superficial dessas irregularidades. Por não considerar os efeitos de polarização da luz incidente somente trata superfícies onde o período médio ou comprimento de onda superficial $\Lambda \gg \lambda$ incidente (espalhamento próximo à direção especular). Uma descrição mais detalhada da superfície pode ser feita utilizando a teoria vetorial de espalhamento.

4.3. Teoria Vetorial: Relação Entre a Dependência Angular do Espalhamento e Propriedades Estatísticas em Superfícies Ópticas.

Esta seção apresenta as principais relações que se deduzem da teoria vetorial de espalhamento. Estas relações são utilizadas para calcular a distribuição angular da luz espalhada de superfícies ópticas como função do comprimento de onda, das constantes ópticas do material e da Função Densidade de Frequências Espaciais [49,50].

Embora as medidas de TIS ("Total Integrated Scattering") sejam relativamente simples e uma das técnicas mais comumente usadas para caracterizar rugosidade superficial; às vezes, torna-se necessário conhecer o espalhamento em um determinado ângulo ou intervalo angular.

O espalhamento, medido por TIS ou angularmente pode ser causado por: 1. ranhuras na superfície, cujas dimensões são grandes comparadas com o comprimento de onda da luz incidente; 2. por partículas isoladas na superfície; ou ainda, 3. por microirregularidades cujas alturas médias (δ_{rms}) sejam muito menores que o comprimento de onda.

O espalhamento angular para o primeiro tipo de superfície pode, em princípio, ser calculado usando as leis da óptica geométrica. Na prática, a maior dificuldade é encontrar um bom modelo para a forma e tamanho das facetas que formam as ranhuras. Para o caso de partículas isoladas na superfície, pode-se utilizar a teoria de Mie [51], na qual deve-se também conhecer: a distribuição de tamanho e a forma das partículas; seu índice de refração, que pode ser complexo; e os termos de interação com a superfície onde as partículas estão situadas.

O terceiro tipo de espalhamento angular mencionado acima (por microirregularidades) será o mais analisado nesta seção, quando as corrugações superficiais têm alturas, em relação a um nível médio, muito menores que o comprimento de onda da luz incidente. Neste caso, entretanto, não existe uma simples relação como mostrado na seção anterior, para TIS, dentro da teoria escalar. A razão é que a distribuição angular do espalhamento não depende somente de δ_{rms} da superfície, mas também de sua separação lateral, medida convenientemente através da função autocorrelação dos pontos do perfil.

A teoria escalar pode dar informações para o espalhamento angular somente para ângulos próximos à direção especular. A teoria vetorial, no entanto, tem maior flexibilidade em prever o espalhamento angular por considerar as propriedades de polarização da luz incidente e espalhada, como também em considerar as propriedades estatísticas das superfícies rugosas.

A interação da radiação eletromagnética e uma superfície rugosa geralmente envolve alguma mudança no momento eletromagnético, paralelo à superfície, entre os estados final e inicial. O estado inicial pode incluir um fóton incidente ou um "plasmon" superficial e o estado final um fóton espalhado ou um "plasmon" superficial. Em qualquer caso, é necessário a conservação do momento paralelo à superfície de interação. Uma superfície com rugosidades aleatórias pode ser composta pela superposição de componentes de Fourier senoidais tendo diferentes amplitudes, períodos e fases. O espalhamento devido à superposição de componentes de Fourier

é uma distribuição de picos positivos e negativos de difração de primeira ordem produzidos por cada componente senoidal da corrugação superficial. Cada componente pode produzir mudanças no vetor de onda paralelo à superfície.

O problema teórico geral da interação da luz com superfícies rugosas é muito difícil de ser resolvido de uma forma exata. Em modelos teóricos são feitas aproximações para superfícies "lisas" ($\delta_{rms} < \lambda$) ou "muito rugosas" ($\delta_{rms} > \lambda$). O único caso onde a interação da luz com uma superfície tem sido tratado para um amplo intervalo é para redes, devido às suas propriedades de simetria, que simplificam os cálculos. O método mais comum para calcular os efeitos da interação da luz com uma superfície de $\delta_{rms} < \lambda$ é o método de pequena perturbação, o qual envolve o cálculo para uma superfície perfeitamente lisa, com algumas correções [52-55]. Outra aproximação é o uso do vetor equivalente a integral de Kirchhoff, que em princípio pode produzir soluções exatas, mas só existe solução para certas aproximações [56].

Como já foi explicado, superfícies que não apresentam um perfil senoidal podem ser reconstruídas como a superposição dos componentes de Fourier de perfis senoidais. Portanto, o conceito de difração para um perfil senoidal pode ser usado para dar uma idéia qualitativa de uma superfície mais complexa.

Superfícies com perfis não senoidais podem ser divididas em dois grupos: as que tem irregularidades periódicas e as aleatórias (Apêndices I e II). Qualquer perfil superficial $z(\mathbf{r})$ pode ser considerado como a superposição de Fourier de perfis senoidais na forma:

$$z(\mathbf{r}) = \int d^2k Z(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (17)$$

A quantidade $\mathbf{r} = (x,y)$ é o vetor posição de um ponto no plano (x,y) para o qual a altura $z(\mathbf{r})$ é medida. Como a superfície é analisada em duas dimensões, $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$ é o vetor de onda da componente de Fourier cuja amplitude é $Z(\mathbf{k})$. A equação (24) pode representar uma rugosidade aleatória ou periódica. Se $z(\mathbf{r})$ se refere a uma rugosidade aleatória (periódica), então $Z(\mathbf{k})$ é geralmente uma função contínua (discreta) de \mathbf{k} . A luz incidente em uma superfície tendo um perfil não senoidal será espalhada como uma soma de espalhamento de componentes senoidais deste perfil. Assim, espalhamentos em superfícies com corrugações periódicas serão dados em direções discretas, enquanto espalhamentos devidos a corrugações aleatórias serão distribuídos continuamente em ângulo, porque a distribuição de componentes superficiais senoidais é contínua. Para se incluir a distribuição senoidal nas fórmulas de espalhamento, deverão ser consideradas as equações obtidas a partir da teoria de perturbação de primeira ordem [57]. Este tratamento está discutido na próxima seção.

4.3.a. Teoria de Espalhamento Angular para "Superfícies Ópticas"

O espalhamento angular é convenientemente expresso como uma fração diferencial dP da intensidade incidente espalhada por unidade de ângulo sólido $d\Omega$, em uma dada direção que é função do ângulo polar θ e do ângulo azimutal ϕ . Outra forma frequentemente usada para

expressar o espalhamento é a função de distribuição de refletância bidirecional ("bidirectional reflectance distribution function" - BRDF) [58], a qual é igual a $dP/d\Omega$ dividido por $\cos\theta$. Para incidência normal e luz espalhada próxima à direção especular, os valores de BRDF são próximos aos valores de espalhamento angular $dP/d\Omega$.

Superfícies polidas cujas rugosidades rms são muito menores que o comprimento de onda da luz incidente, e redes cujas amplitudes são pequenas comparadas com λ são ideais para o cálculo de espalhamento usando teoria de perturbação de primeira ordem. A literatura tem tratado o problema de espalhamento por superfícies rugosas no caso $\delta \ll \lambda$ incluindo as propriedades vetoriais da luz espalhada [42]. A fração diferencial dP da energia incidente espalhada por unidade de ângulo sólido $d\Omega$ pode ser escrita como

$$\frac{dP}{d\Omega} = \frac{(\omega/c)^4}{\pi^2} \cos\theta_0 \cos^2\theta_s |1-\varepsilon|^2 \left[\frac{|\chi_\theta|^2}{|v-iq\varepsilon|^2} + \frac{|\chi_\phi|^2}{|v-iq|^2} \right] g(k-k_0) \quad (18)$$

onde ε = constante dielétrica do material podendo ser complexa, e

$$k_0 = \frac{2\pi}{\lambda} \text{sen}\theta_0 \quad q_0 = \frac{2\pi}{\lambda} \text{cos}\theta_0 \quad (19)$$

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \text{sen}\theta_s \quad q = \frac{2\pi}{\lambda} \text{cos}\theta_s \quad (20)$$

$$v_0 = \left[k_0^2 - \varepsilon \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^2 \right]^{1/2} \quad v = \left[k^2 - \varepsilon \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (21)$$

com χ_θ e χ_ϕ escritos na forma

$$\chi_\theta = \frac{(vv_0 \cos\phi + kk_0\varepsilon) \cos\phi'}{(v_0 - iq_0\varepsilon)} - \frac{i(2\pi/\lambda)v \text{sen}\phi \text{sen}\phi'}{(v_0 - iq_0)} \quad (22.a)$$

$$\chi_\phi = \frac{2\pi}{\lambda} \left[\frac{v_0 \text{sen}\phi \cos\phi'}{v_0 - iq_0\varepsilon} + \frac{i(2\pi/\lambda) \cos\phi \text{sen}\phi'}{v_0 - iq_0} \right] \quad (22.b)$$

Usando a condição de incidência normal ($\theta_0=0$, $\text{sen}\theta_0=0$ e $\text{cos}\theta_0=1$) e espalhamento só no plano de incidência ($\phi = 0$, $\text{sen}\phi = 0$ e $\text{cos}\phi = 1$), substituindo nas equações acima

$$\chi_{\theta} = \frac{v v_0 \cos \phi'}{v_0 - i q_0 \varepsilon} \quad (23.a)$$

$$\chi_{\phi} = \frac{i(2\pi/\lambda)^2 \sin \phi'}{v_0 - i q_0} \quad (23.b)$$

O primeiro (segundo) termo entre colchetes na equação (18) se refere a luz polarizada paralela (perpendicular) ao plano de incidência. Analogamente, o primeiro (segundo) termo das equações (22.a) e (22.b) se refere à componente da luz incidente com polarização paralela (perpendicular) ao plano de incidência. Para essas duas polarizações tem-se as componentes p e s respectivamente. Assim, para a polarização p $\phi' = 0$ e para a polarização s $\phi' = \pi/2$, o que resulta nas seguintes equações, considerando incidência normal e espalhamento somente no plano de incidência.

Para a polarização p , pode-se calcular

$$ARS = \frac{dP^{(p)}}{d\Omega} = \frac{16\pi^2}{\lambda^4} \cos^2 \theta_s |1 - \varepsilon|^2 \left[\frac{|\chi_{\theta}|}{|v - i q \varepsilon|^2} \right] g(k - k_0) \quad (24.a)$$

com

$$\chi_{\theta} = \frac{-(2\pi/\lambda) [\sin^2 \theta_s - \varepsilon]^{1/2}}{(1 - i\varepsilon^{1/2})}$$

e para a polarização s ,

$$ARS = \frac{dP^{(s)}}{d\Omega} = \frac{16\pi}{\lambda^4} \cos^2 \theta_s |1 - \varepsilon|^2 \left[\frac{|\chi_{\phi}|}{|v - i q|^2} \right] g(k - k_0) \quad (24.b)$$

com

$$\chi_{\phi} = \frac{-i(2\pi/\lambda)}{\varepsilon^{1/2} + i}$$

Sendo que para a luz não polarizada é válida a relação

$$\frac{dP}{d\Omega} = \frac{1}{2} \left(\frac{dP^{(P)}}{d\Omega} + \frac{dP^{(S)}}{d\Omega} \right) \quad (25)$$

Portanto, pode-se concluir que utilizando as equações acima, a partir de uma medida de ARS obtem-se a função $g(k)$ ou $g(k-k_0)$ que é a função da superfície, chamada densidade de frequências espaciais como já descrita na seção 4.1.d.

4.3.b. Determinação da Função Densidade de Frequências Espaciais

Como já foi discutido no capítulo 3, pode-se usar técnica SEM ou um perfilômetro para medir diretamente o perfil de uma superfície. Esses dados de alturas, em relação a um nível médio, podem gerar a função autocorrelação $G(\tau)$ e a Função Densidade de Frequências Espaciais $g(k-k_0)$. Para se ver como os dados medidos são usados, primeiro supõe-se que um perfil contínuo unidimensional $z(r)$, cujo nível médio superficial é zero, isto é, $\langle z(r) \rangle = 0$, onde $\langle \rangle$ denota um conjunto médio. A função autocovariância $G(\tau)$ pode ser definida como [41]

$$G(\tau) = \langle z(r)z(r+\tau) \rangle \quad (26)$$

ou o equivalente a

$$G(\tau) = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{1}{L} \int_{-L/2}^{L/2} z(r)z(r+\tau)dr \quad (27)$$

Como foi visto na eq. (17) $Z(k)$ é um fator da superfície, que é a transformada de Fourier do perfil, definida como

$$Z(k) = \int dr z(r) e^{-ikr} \quad (28)$$

onde somente uma dimensão foi considerada na equação anterior

Usando a relação $\langle |Z(k-k_0)|^2 \rangle / L^2 = \delta^2 g(k-k_0)$, após algumas manipulações algébricas, pode-se escrever o fator de superfície $g(k)$ como

$$\delta^2 g(k) = \frac{\langle |Z(k)|^2 \rangle}{L} = \int G(\tau) e^{ik\tau} d\tau \quad (29)$$

onde L resulta da integração sobre r .

Estas expressões ficarão mais claras quando aplicadas aos dados experimentais e obtidas as respectivas funções para os perfis considerados, o que será apresentado no próximo capítulo.

5. FUNÇÃO DE AUTOCORRELAÇÃO $G(\tau)$ PARA SUPERFÍCIES DE n-InP ATACADAS FOTOELETROQUIMICAMENTE.

No capítulo anterior foram descritas todas as funções estatísticas de uma superfície rugosa e as principais relações que permitem calcular δ_{rms} e a função de autocorrelação $G(\tau)$ tanto através de medidas diretas do perfil da superfície como através de medidas de espalhamento. A função de autocorrelação $G(\tau)$ além de fornecer informação sobre o grau de rugosidade da corrução, fornece também informação sobre a distribuição estatística desta rugosidade. Uma oscilação na função $G(\tau)$ indica um certo grau de periodicidade na estrutura, permitindo assim uma estimativa de períodos médios em corruções periódicas ou quase-periódicas como as desenvolvidas no ataque fotoeletroquímico de n-InP.

Neste capítulo $G(\tau)$ calculado a partir das medidas de ARS e a teoria vetorial é comparado com o $G(\tau)$ obtido através da medida direta (perfil SEM) das superfícies semicondutoras de n-InP atacadas fotoeletroquimicamente.

A seção 5.1 mostra os resultados obtidos, a partir de um perfil de uma fotografia em SEM feita em secção transversal clivando a amostra de n-InP após ataque, em duas direções perpendiculares, como já convencionado no capítulo 2 : direção paralela à face (011) e direção paralela à face (011). Este perfil, é lido em uma mesa digitalizadora que o armazena em forma de arquivo de dados que descreve a superfície, utilizado para calcular $G(\tau)$.

A seção 5.2 calcula a função autocorrelação a partir de uma medida óptica, ARS, sendo que $G(\tau)$ é agora, como equacionado no capítulo anterior, a Transformada de Fourier (TF) da Função Densidade de Frequência Espaciais.

5.1. Análise Estatística da Superfície a Partir do Perfil SEM.

Em geral, em todos os tratamentos estatísticos encontrados na literatura, conforme a teoria descrita no capítulo anterior são utilizados perfis de superfícies obtidos através de uma medida direta com um perfilômetro. Nestes casos, os cálculos são feitos utilizando teoria escalar, na condição de que a superfície tenha um período espacial maior que o raio da agulha e que as microirregularidades sejam $\ll \lambda$. Nestas condições, o perfilômetro pode ser utilizado sem limitar a medida, com maior precisão.

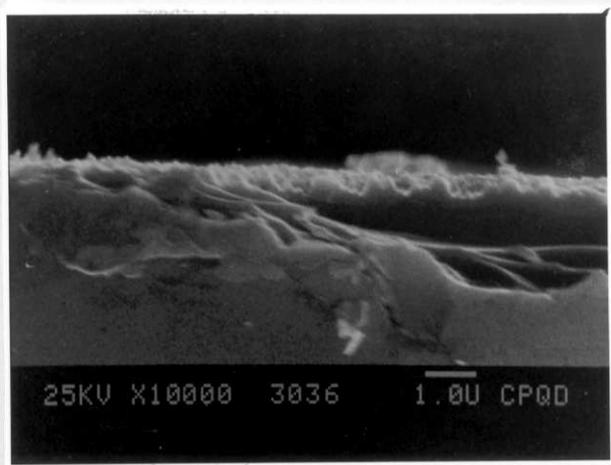
No entanto, para as superfícies de n-InP aqui tratadas associadas ao perfilômetro descrito no capítulo 3, observa-se através da topografia das superfícies em microscopia eletrônica de varredura que as medidas não podem ser feitas com esse equipamento, que não permite resolução lateral compatível com as dimensões das estruturas superficiais.

Outra medida direta foi escolhida para a análise estatística das superfícies texturizadas de n-InP. O cristal foi clivado nas duas direções já convencionadas e foi feitas fotografias de suas respectivas secções transversais em SEM. A partir dessas fotografias, o perfil é lido em uma

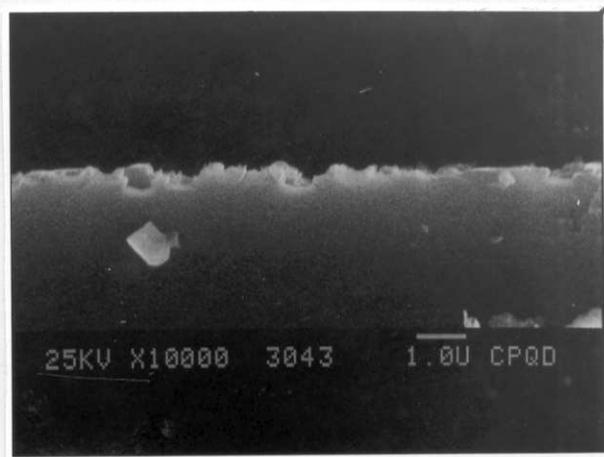
mesa digitalizadora gerando um arquivo de dados, disponível para qualquer tipo de tratamento desejado.

A Figura 5.1 mostra as fotografias em SEM para três amostras de n-InP texturizadas fotoeletroquimicamente, em densidade de corrente de $10\text{mA}/\text{cm}^2$ e irradiância de $100\text{ mW}/\text{cm}^2$, apresentando a topografia superficial, secção transversal na horizontal e secção transversal na vertical, sendo: a. superfície após 03 min de ataque, b. superfície após 05 min de ataque e c. superfície após 20 min de ataque.

Observa-se que as estruturas crescem em todas as direções, mostrando tanto um alargamento no período médio, como na profundidade. Os planos cristalinos evidenciados nas fotografias serão discutidos em detalhes no próximo capítulo, que discute a anisotropia do ataque devido a taxa reação ser mais rápida no fósforo que no índio. Embora esta seja uma medida direta, que permite acompanhar com bastante precisão a evolução da textura, observa-se nas fotos em secção transversal que a "leitura" está limitada numa região muito pequena da amostra, limitando os resultados para uma pequena amostragem. Os valores obtidos por medida direta em SEM tanto para o período nas duas direções como para a altura média estão na tabela 1 no final do capítulo.



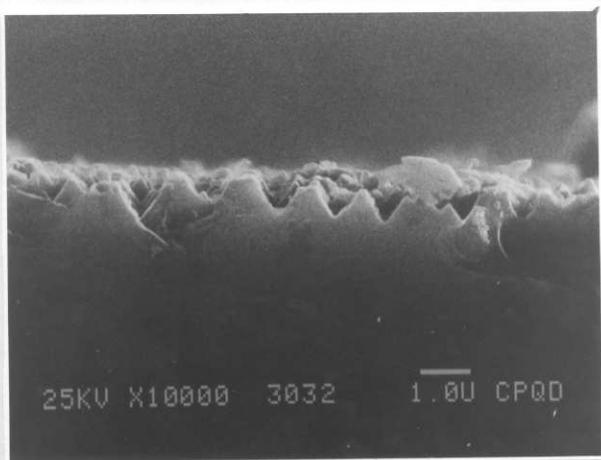
face ($0\bar{1}1$)



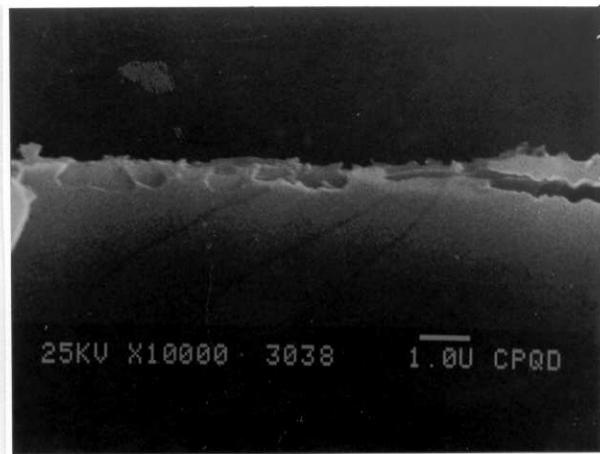
face (011)

(a)

Figuras 5.1. Fotografias em SEM da secção transversal paralela às faces ($0\bar{1}1$) e (011) de três amostra de n-InP em tempos de ataque diferentes. a. 03 min de ataque.

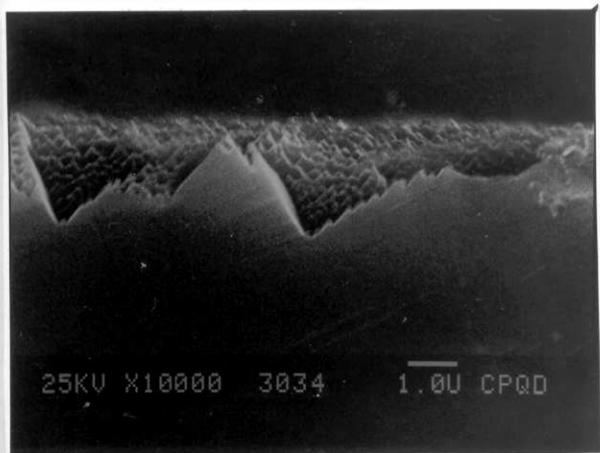


face (011)

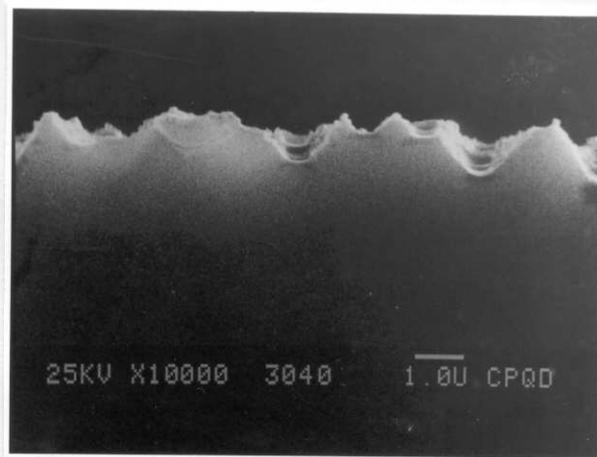


face (011)

(b)



face (011)



face (011)

(c)

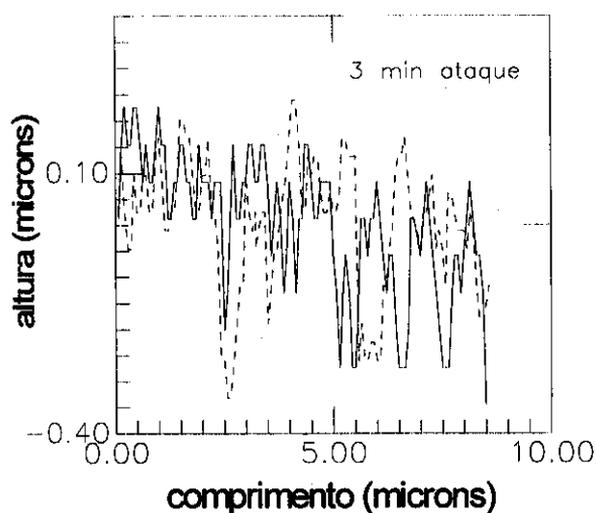
Figuras 5.1. Fotografias em SEM da secção transversal paralela as faces (011) e (011) de três amostra de n-InP em tempos de ataque diferentes. b. 05 min de ataque e c. 20 min de ataque.

Nas Figuras 5.2 estão representados os perfis em relação ao nível médio que foram digitalizados das fotografias acima com os respectivos valores de δ_{rms} .

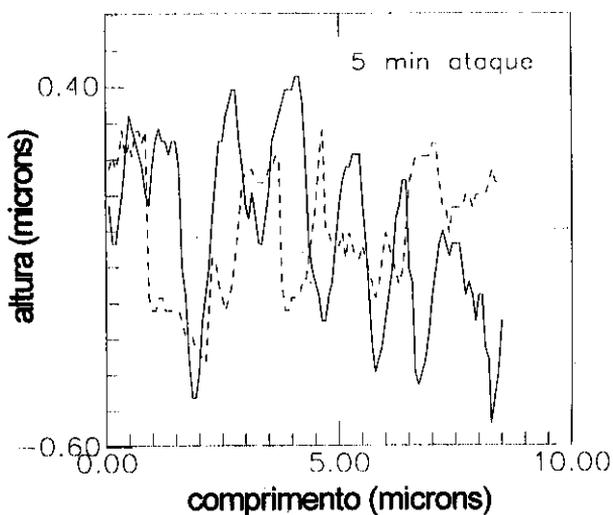
$$\delta_{rms}^2 = \frac{R_d}{R_d + R_e} \frac{\lambda^2}{(4\pi)^2}$$

calculados utilizando um programa em Pascal, a partir da equação acima, nas duas direções cristalinas representadas respectivamente como, varredura paralela à face (011) e varredura paralela à face (011). A sequência é a mesma das Figura 5.1. Esses gráficos reproduzem os perfis SEM, mostrando a distribuição das alturas das irregularidades em relação ao nível médio, possibilitando observar com clareza no eixo vertical o aumento da profundidade das estruturas com o aumento do tempo de ataque. Outra informação importante pode ser obtida se

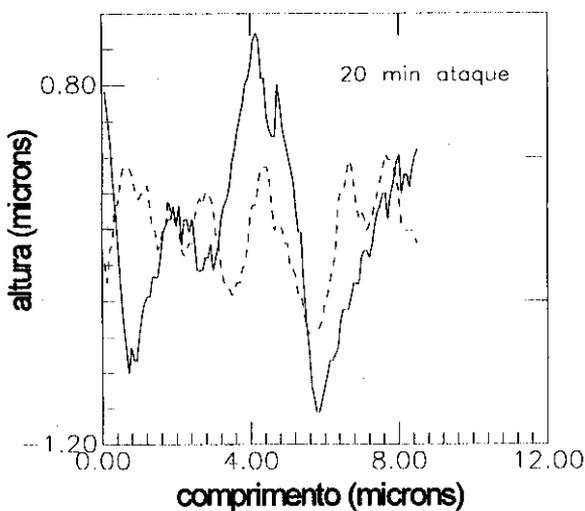
for considerado o comportamento quase-periódico das estruturas, onde o período médio é medido diretamente entre dois picos ou vales sucessivos.



(a)



(b)



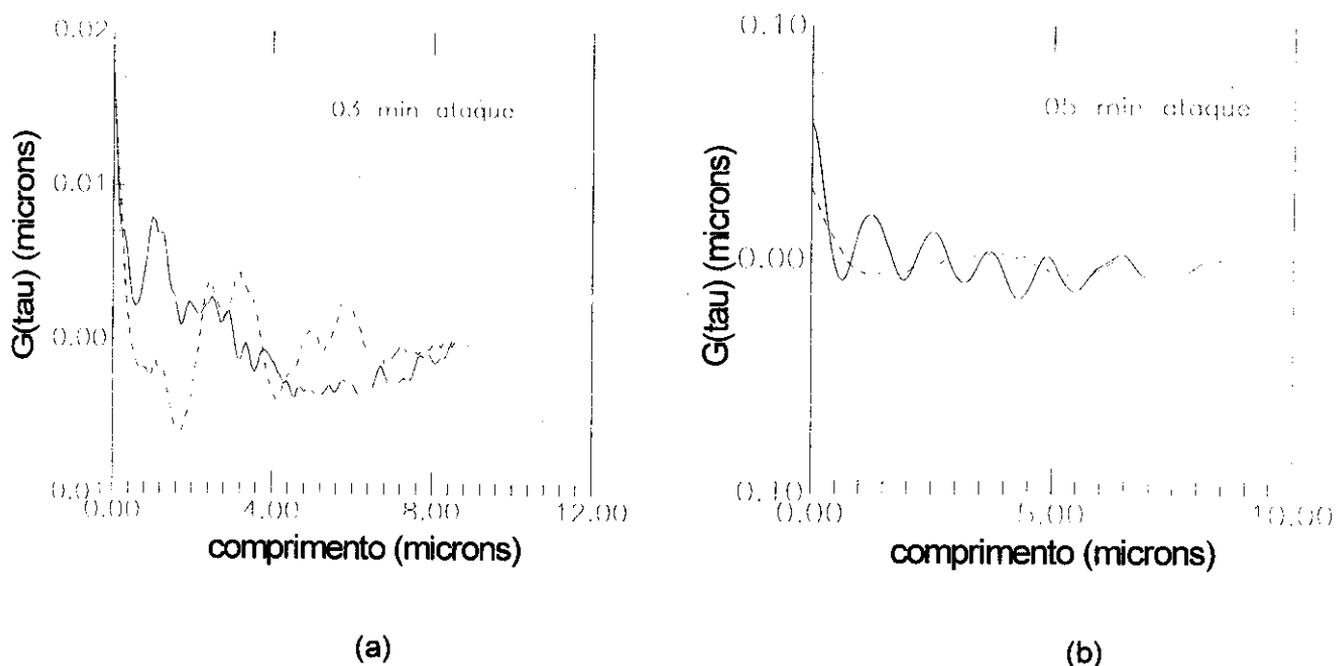
(c)

Figuras 5.2. Perfis em relação ao nível médio para as amostras das Figuras 5.1, obtidos pela digitalização dos pontos do perfil em SEM, nas duas direções paralela à face (011), linha contínua e paralela à face (011), linha tracejada. a. 3 min de ataque, b. 05 min de ataque e c. 20 min de ataque.

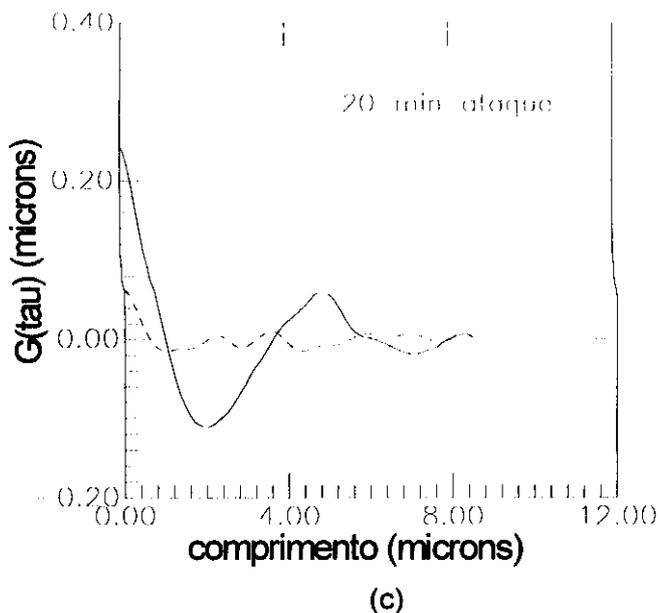
Para uma análise mais completa das superfícies estudadas é necessário o cálculo da função autocovariância, $G(\tau)$, conforme equação abaixo

$$G(\tau) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N-L} z_i z_{i+L}, \quad L = 0, 1, 2, \dots, N-1,$$

descrita também no capítulo anterior (equação 8), e que a partir de uma medida direta, como mostrada nas figuras anteriores, é simplesmente a autocorrelação dos pontos, mas possibilita encontrar o valor de $\delta_{rms}^2 = G(0)$ e o comportamento periódico da superfície, pela oscilação da função e o valor de seu respectivo período (distância entre dois máximos ou entre dois mínimos sucessivos). Maiores detalhes sobre esta função está discutido na próxima seção devido a ligação da autocovariância às medidas de ARS. Para as medidas diretas, por SEM, é interessante observar as curvas das Figuras 5.3.a,b e c que representam essas funções nas direções especificadas para as mesmas amostras das fotografias. Os valores de δ_{rms} e Λ (período superficial) obtidos da função devem ser compatíveis com os da medida direta, conforme esperado, por ser esta uma correlação direta dos pontos. A função autocovariância confirma também o caráter quase-periódica das corrugações, devido ao seu comportamento oscilatório em torno do zero, para pequenos comprimentos de correlação. É importante ressaltar que este tratamento vale para qualquer altura média da estrutura, pois $G(\tau)$ representa simplesmente a autocorrelação direta dos pontos e seu cálculo não está limitado para nenhum tipo específico de corrugação. Portanto, para qualquer tipo de superfície rugosa o cálculo da função $G(\tau)$ pode ser feito sempre, desde que se possa definir o perfil superficial por medidas em perfilometria ou por medidas em microscopia eletrônica de varredura.



Figuras 5.3. Funções autocovariância para as amostras de n-InP das figuras anteriores em duas direções ortogonais de varredura, paralela à face (011), linha contínua e paralela à face (011), linha tracejada, na mesma sequência anterior. a. 0.3 min de ataque, b. 0.5 min de ataque.



Figuras 5.3. Funções autocovariância para as amostras de n-InP das figuras anteriores nas duas direções de varredura perpendiculares, (011) linha contínua e (011) linha tracejada, na mesma seqüência anterior. c. 20 min de ataque.

5.2. Análise Estatística da Superfície a Partir das Medidas de ARS

Do ponto de vista de espalhamento podemos classificar as superfícies em três grupos, em relação ao comprimento de onda utilizado nas medidas ópticas [33].

1. Ondulações com longo intervalo ou comprimento de onda superficial

Neste caso, podem ser tratadas como microirregularidades com grande comprimento de correlação. Este tipo de corrugação aparece em superfícies polidas mecanicamente ou quimicamente, com $\delta_{rms} \ll \lambda$ incidente. O caso extremo pode ser visível como "casca de laranja", onde a separação lateral das ondulações pode ter frações de milímetro até alguns milímetros.

A função autocovariância ou autocorrelação tem a mesma aparência ondulatória que a superfície, e o ARS, Transformada de Fourier de $G(\tau)$, mostra a intensidade concentrada em baixos ângulos, causada pelas irregularidades com grande separação lateral. A porção inicial da autocorrelação tem decaimento gaussiano ou linear.

2. Rugosidades aleatórias com pequeno intervalo

O tipo mais comum de estrutura superficial é aquela com microirregularidades de pequeno intervalo ou comprimento de onda superficial, mas não periódico, cuja amplitude é pequena ($< \lambda$), podendo ser determinada por TIS, de dimensões laterais de $1\mu\text{m}$ ou menos. Esta pequena distância de correlação, produz um pico (função delta) no início da função autocovariância. Se a superfície não tem componentes ondulatórias, a autocovariância oscila em torno do zero com

pequenas amplitudes para grandes valores de τ . A Transformada de Fourier de uma delta é próxima de uma função com amplitude quase constante com pequena dependência angular dada pelo termo $\cos^2 \theta_s$, que aparece na equação (18) do capítulo 4. A porção inicial da curva de $G(\tau)$ tem decaimento exponencial.

3. Superfícies periódicas

Superfícies como redes holográficas, que podem ser senoidais, apresentam uma função autocovariância com período de oscilação igual a periodicidade da superfície. Se somente uma periodicidade está presente, o espectro de ARS tem um máximo no ângulo $\text{sen}\theta = \lambda/\tau$ e os demais picos podem ser calculados usando a equação de rede. A porção inicial da curva $G(\tau)$ pode ser gaussiana ou linear.

Esta breve introdução teórica mostra que os perfis estudados (estruturas formadas em superfícies de de n-InP atacadas fotoeletroquimicamente), que apresentam um comportamento quase-periódico, podem ter funções de autocorrelação que são combinações dos casos citados. Do primeiro e terceiro casos quando o comprimento de correlação é grande (maior tempo de ataque) ou do segundo e terceiro caso, para as superfícies com menores comprimentos de correlação (menor tempo de ataque). Quanto ao início da função $G(\tau)$, este pode ter decaimento gaussiano ou exponencial. Como já discutido no Capítulo 4, uma superfície rugosa aleatória pode ser considerada como a composição de séries de Fourier de ondas senoidais tendo diferentes amplitudes, frequências e fases. Para determinar qual período corresponde ao ângulo de espalhamento, pode-se utilizar a equação de rede para incidência normal.

Para se utilizar os espectros de ARS medidos, que são um conjunto de pontos (espectro discreto) e não uma função, a Transformada de Fourier deve ser feita como a somatória dos componentes de Fourier. A principal vantagem desse método é obter a função de autocorrelação a partir de uma medida óptica, que permite avaliar uma região maior da amostra.

Das equações (28) e (29) do capítulo anterior $G(\tau)$ é a TF de $g(k)$ (Função Densidade de Frequência Espaciais), calculada a partir da equação (18) do capítulo 4.

$$\text{Se } G(\tau) \text{ é real} \quad \Rightarrow g(k) = g^*(-k)$$

$$\text{Se } G(\tau) \text{ é simétrica (par)} \Rightarrow g(k) = g(-k)$$

$$G(\tau) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \delta^2 g(k) \cos k\tau dk \cong \frac{\delta^2}{\pi} \int_0^{k_m} g(k) \cos k\tau dk \quad (1)$$

Na expressão acima pede-se os harmônicos de período menor que

$$\lambda_{\min} = \frac{2\pi}{k_m} = \frac{\lambda}{\text{sen}\theta_m} \quad (2)$$

Sendo $g(k)$ uma amostra discreta: g_i, k_i , a integral acima pode ser escrita como

$$\sum_{i=1}^{N-1} \left[g_i + \left(\frac{g_{i+1} - g_i}{k_{i+1} - k_i} \right) (k - k_i) \right]_{k_i}^{k_{i+1}} \cos k \tau dk \quad (3)$$

$$= \sum_{i=1}^{N-1} \left[\frac{g_i}{\tau} \text{sen} k \tau + \frac{g_{i+1} - g_i}{k_{i+1} - k_i} \left(\frac{\cos k \tau}{\tau^2} + (k - k_i) \frac{\text{sen} k \tau}{\tau} \right) \right]_{k_i}^{k_{i+1}} = \quad (4)$$

$$= \sum_{i=1}^{N-1} \left[\frac{g_i}{\tau} (\text{sen} k_{i+1} \tau - \text{sen} k_i \tau) + \frac{g_{i+1} - g_i}{k_{i+1} - k_i} \left(\frac{\cos k_{i+1} \tau - \cos k_i \tau}{\tau^2} + (k_{i+1} - k_i) \frac{\text{sen} k_{i+1} \tau}{\tau} \right) \right] \quad (5)$$

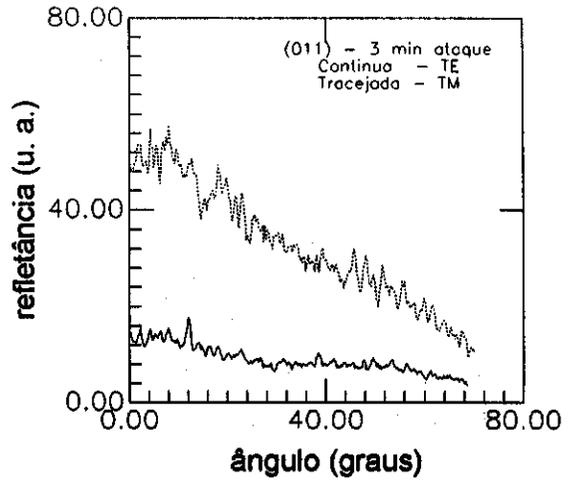
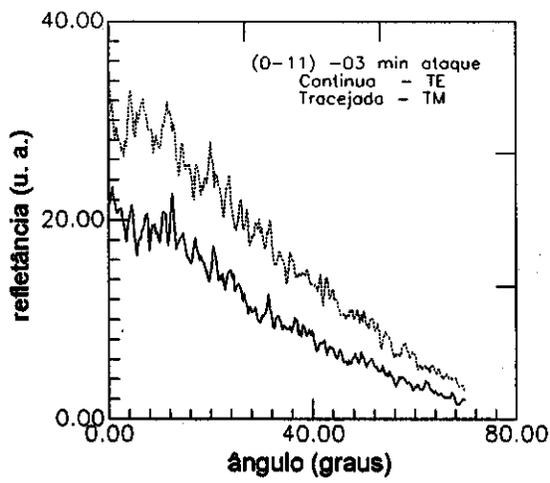
$$= \frac{g_1 \text{sen} k_1 \tau}{\tau} + \frac{g_N \text{sen} k_N \tau}{\tau} - \left(\frac{g_2 - g_1}{k_2 - k_1} \right) \frac{\cos k_1 \tau}{\tau^2} + \left(\frac{g_N - g_{N-1}}{k_N - k_{N-1}} \right) \frac{\cos k_N \tau}{\tau^2} + \quad (6)$$

$$+ \sum_{i=2}^{N-1} \frac{\cos k_i \tau}{\tau^2} \left(\frac{g_i - g_{i-1}}{k_i - k_{i-1}} - \frac{g_{i+1} - g_i}{k_{i+1} - k_i} \right)$$

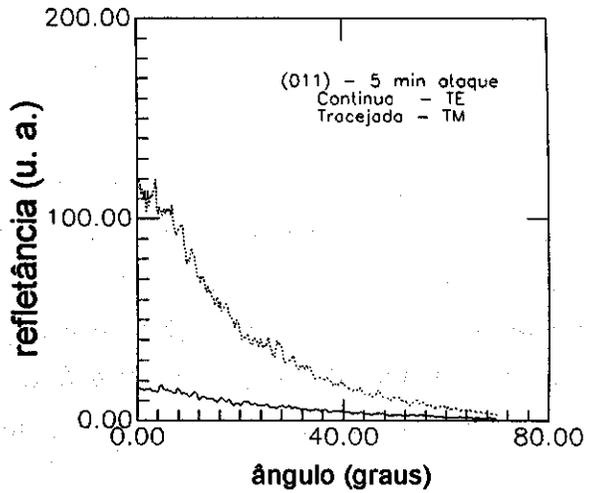
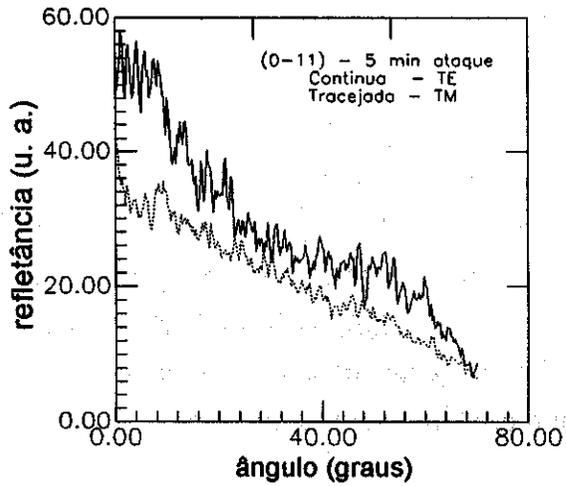
A equação (6) mostra a série utilizada no cálculo de $g(k)$ a partir das medidas de ARS, e consequentemente a forma que possibilita obter a função autocovariância para as polarizações s ou p conforme equações (24a) e (24b) do capítulo anterior.

Para a análise dos resultados experimentais vamos associar as funções autocovariância obtidas pelo método direto (SEM da secção transversal da amostra - Figuras 5.3 a,b e c) com as obtidas por ARS, comparando os valores de período médio da superfície e de δ_{rms} . De acordo com a descrição experimental do capítulo 3, as medidas de ARS foram feitas com amostras recobertas com uma fina camada de ouro e nas duas polarizações s e p , pois a teoria se aplica a superfícies perfeitamente condutoras. Utilizando um programa em Pascal e as equações já descritas, a função autocovariância foi obtida como a TF de $g(k)$.

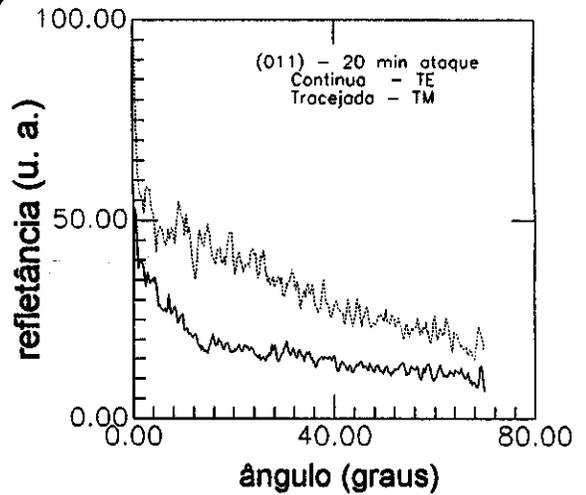
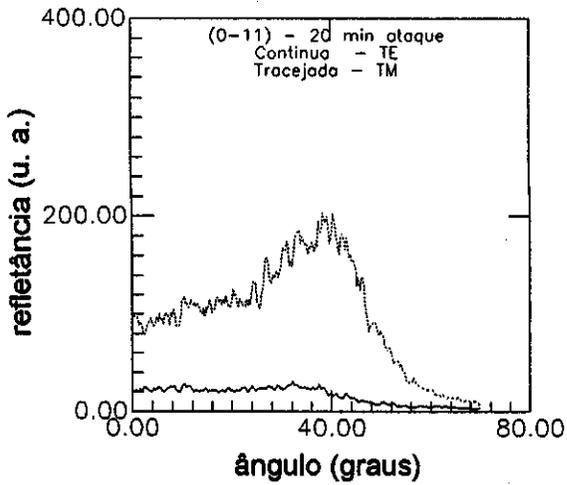
As Figuras 5.4 a, b e c mostram os pares de espectros de ARS das amostras atacadas em 03, 05 e 20 min respectivamente (mesma sequência anterior), nas polarizações s (TE) e p (TM) para duas direções ortogonais de varredura ((011) e (011)). Nesses espectros, por se tratarem de amostras pouco atacadas, os picos referentes a um período médio não são bem diferenciados como em amostra com texturas mais profundas. A partir destas medidas, foram obtidas as funções de autocorrelação mostradas nas Figuras 5.5 a, b e c para as mesmas amostras das Figuras 5.3..



(a)



(b)



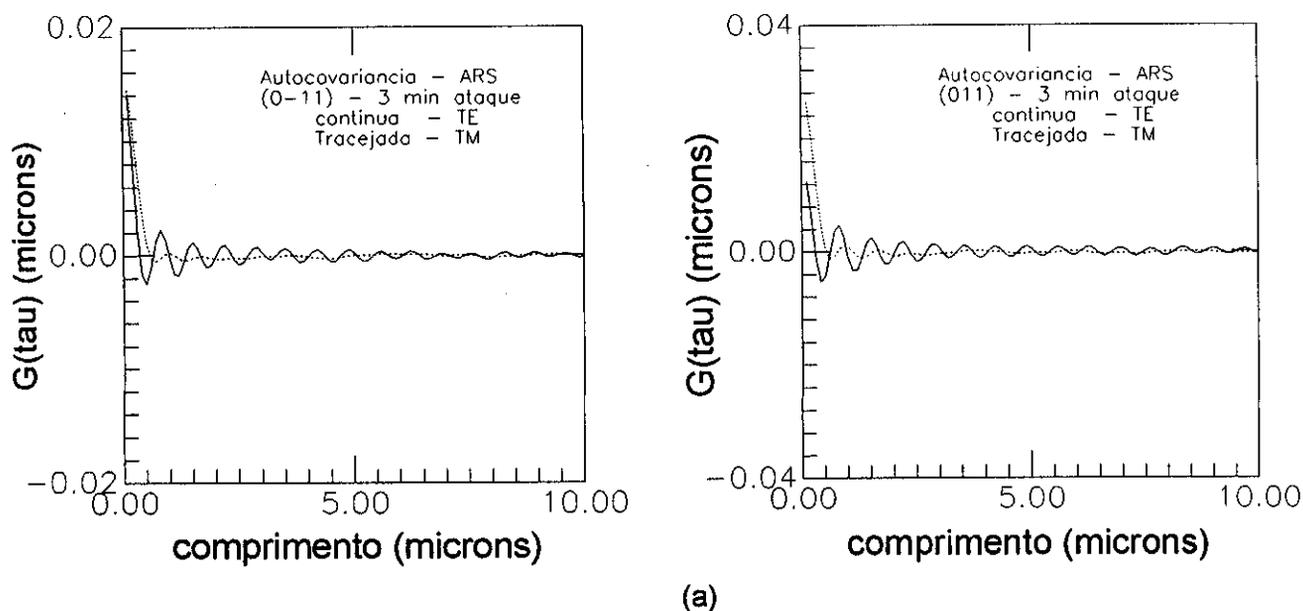
(c)

Figuras 5.4. Espectros de ARS para as mesmas amostras mostradas em perfil SEM nas direções paralela às faces (0 $\bar{1}1$) e (011), para as polarizações TE e TM. a. 03 min de ataque, b. 05 min de ataque e c. 20 min de ataque.

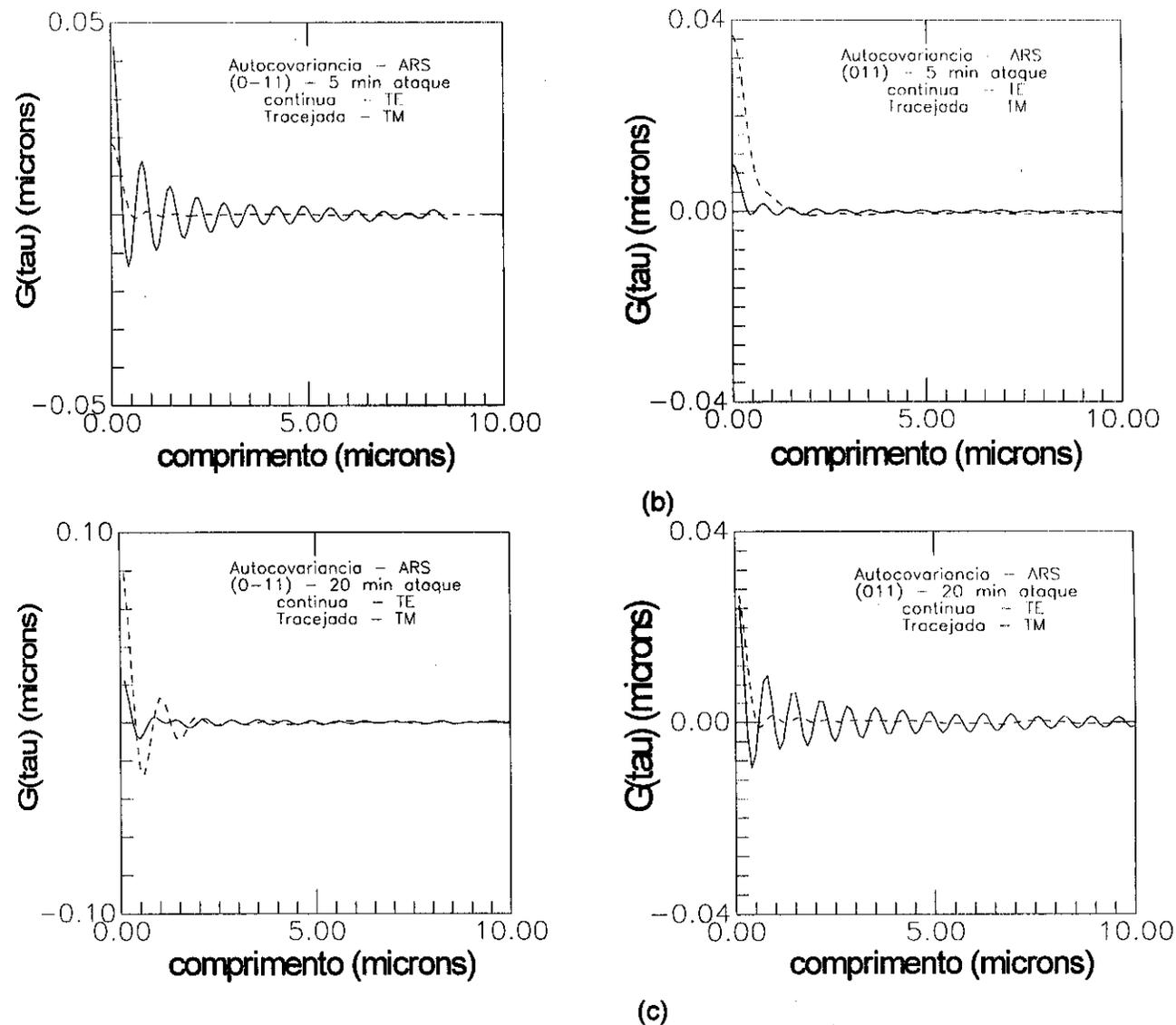
Para corrugações periódicas ou quase-periódicas, o período de oscilação de $G(\tau)$ representa o período médio da corrugação e seu decaimento fornece informação sobre o grau de periodicidade. Nas condições de validade de determinadas aproximações $G(0)$ mede diretamente $(\delta_{rms})^2$.

Da Tabela 1, os valores de δ_{rms} obtidos a partir de $G(\tau)$ calculado pelos dois métodos descritos coincidem quando estão dentro dos limites de validade da teoria vetorial utilizada ($\delta/\lambda \ll 1$ e $\delta \ll \lambda$). Observa-se que os valores são praticamente iguais para as duas primeiras amostras (estruturas menos profundas) e já se distanciam para a terceira amostra (estruturas mais profundas), indicando que este caso se encontra fora dos limites de validade da teoria, com o valor δ_{rms} próximo ao valor do comprimento de onda da luz incidente usado na medida. Esta concordância nos resultados, mostra que é possível caracterizar qualquer tipo de rugosidade pelo cálculo da função autocovariância a partir das medidas de ARS e que se usado um comprimento de onda no infravermelho se poderia caracterizar estruturas maiores. O perfil oscilatório da função $G(\tau)$ também confirma a periodicidade da corrugação, permitindo uma avaliação de seu período médio mesmo fora da região de validade da teoria utilizada.

Está claro que embora haja concordância nos períodos médios e que ambas oscilem, mostrando o caráter periódico, a forma da oscilação de cada função são diferentes. Isto se deve principalmente ao fato de que para a medida direta foi tomada uma amostragem muito pequena da superfície (foto SEM), enquanto que a medida óptica abrange uma região muito maior da amostra. Neste caso, o cálculo de $G(\tau)$ através da medida óptica, deve ser mais confiável, sendo também um método não destrutivo e mais fácil que a microscopia SEM.



Figuras 5.5. Funções autocovariância a partir do espectro de ARS para a mesma seqüência de amostras anteriores. Polarizações TE e TM, nas direções paralelas às faces (011) e (011),. a. 03 min de ataque.



Figuras 5.5. Funções autocovariância a partir do espectro de ARS para a mesma sequência de amostras em estudo. Polarizações TE e TM, nas direções paralelas às faces $(0\bar{1})$ e (011) . b. 05 min de ataque e c. 20 min de ataque.

Para exemplificar o efeito da periodicidade da corrugação é interessante comparar as funções autocovariância obtida das amostras de n-InP atacadas fotoeletroquimicamente com uma rede de difração. A função autocorrelação de uma superfície como uma rede perfeita oscila com o mesmo período da rede, mantendo a amplitude constante, sem amortecimento. Portanto, a medida do período médio é feito diretamente na função $G(\tau)$ e o seu decaimento pode avaliar os defeitos de uma rede. Esses defeitos geram ruídos no espectro de ARS, tanto na região especular como no alargamento do pico de difração, os quais aparecem na função $G(\tau)$ na forma do decaimento da amplitude. A Figura 5.6 mostra uma fotografia SEM em secção transversal para uma rede de difração holográfica em resina. As Figuras 5.7 mostram a medida de ARS (TE e TM) com suas respectivas funções de autocorrelação para esta rede. Observa-se que o pico de difração de primeira ordem está bem definido, e que $G(\tau)$ reproduz o período exato da rede para

as duas polarizações, comprovando que a medida do período pode ser obtida mesmo fora da região de validade da teoria vetorial, pois esta rede apresenta uma profundidade em torno de $0.5 \mu\text{m}$. Por outro lado, o amortecimento muito pequeno na função $G(\tau)$ sugere que a medida do decaimento pode ser utilizada para avaliar a qualidade da redes.

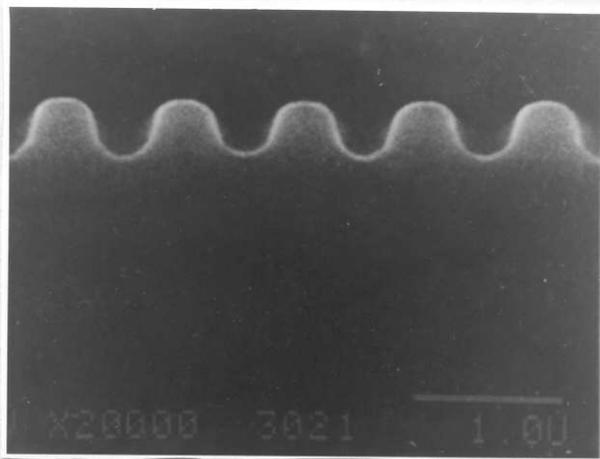
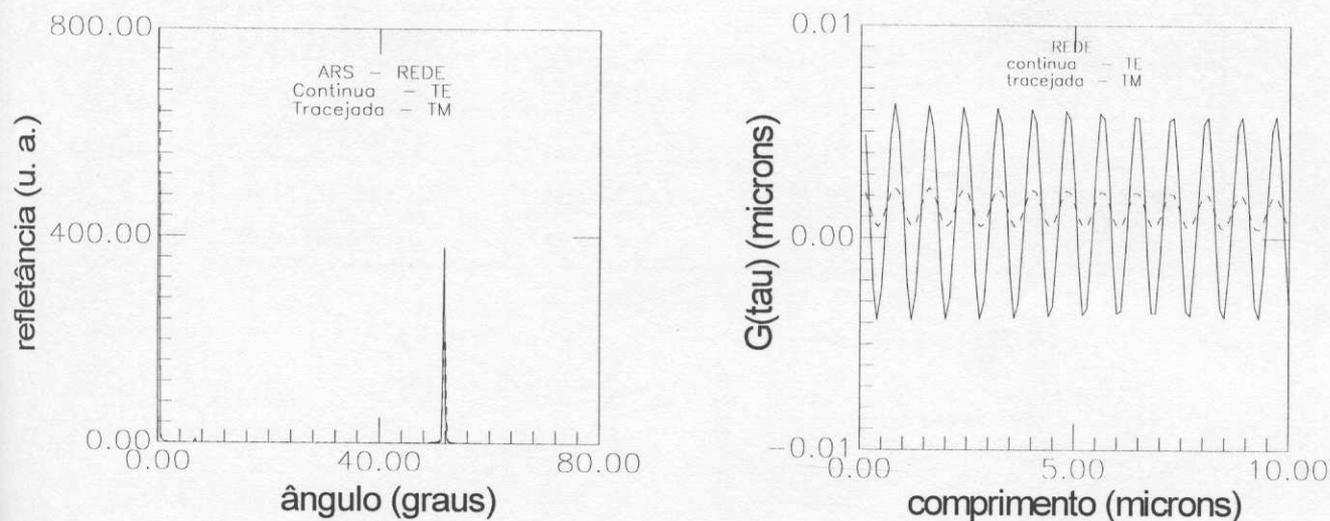


Figura 5.6. Fotografia SEM em secção transversal para uma rede de difração.



Figuras 5.7. Medidas de ARS nas duas polarizações TE e TM e funções $G(\tau)$ para uma rede.

A tabela 1 mostra os valores obtidos a partir do cálculo da função $G(\tau)$ pela medida direta (secção transversal SEM) e pela medida de ARS. É importante observar que os dois métodos confirmam os valores de δ_{rms} para rugosidades $\ll \lambda$.

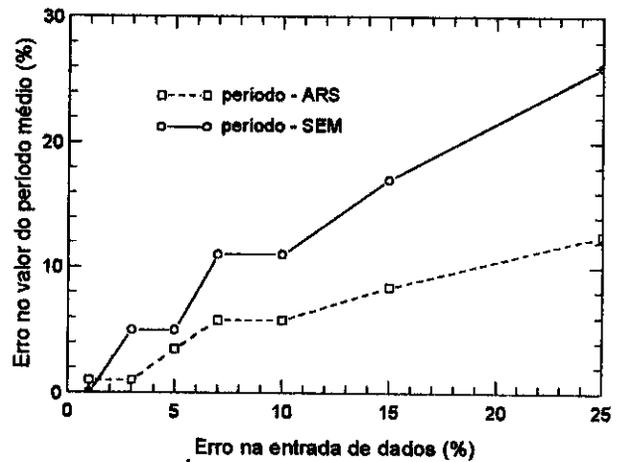
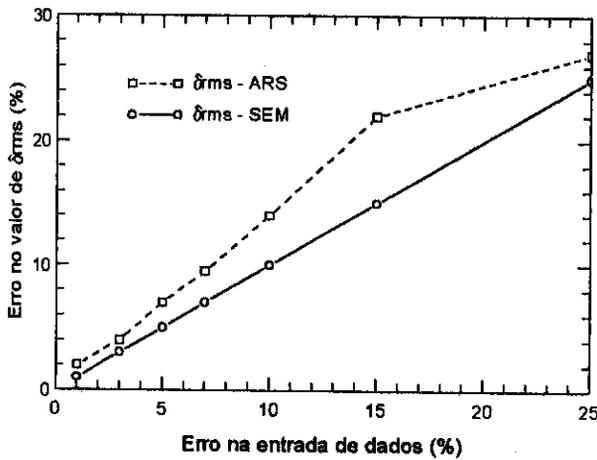
As funções $G(\tau)$ obtidas tanto na medida direta como por ARS tem a mesma "aparência oscilatória" amortecida, o que confirma a periodicidade e valores de períodos médios mesmo fora da região de validade da teoria.

A principal razão pela diferença das funções $G(\tau)$ obtidas pelo método direto e pelas medidas de ARS, como já foi discutido, deve ser causada pela baixa amostragem das fotos SEM. Na medida óptica a região média da amostra é muito maior, o que a torna além de não destrutivo, mais confiável. Entretanto, apenas períodos médios que espalham a luz utilizada na medida, numa faixa angular mensurável, podem ser observados.

As Figuras 5.8 mostram a propagação dos erros percentuais das medidas (tanto a partir de ARS como da medida direta do perfil) nos cálculos numéricos.

Tabela 1

Num. amostra	1	2	3
Ataque (min)	03	04	20
$G(\tau)$ via SEM			
$\Lambda(0-11)$ (μm)	0.77	1.10	2.70
$\Lambda(011)$ (μm)	0.77	1.40 / 0.84	1.30
$\delta(0-11)$ (μm)	0.13	0.24	0.41
$\delta(011)$ (μm)	0.13	0.17	0.22
$G(\tau)$ via ARS			
$\Lambda(0-11)(s/p)$ (μm)	0.74 / 0.70	0.77 / 0.70	1.00 / 1.41
$\Lambda(011)(s/p)$ (μm)	0.70 / 0.70	0.70 / ---	0.85 / 0.85
$\delta(0-11)(s/p)$ (μm)	0.14 / 0.13	0.21 / 0.13	0.14 / 0.28
$\delta(011)(s/p)$ (μm)	0.13 / 0.15	0.10 / 0.19	0.15 / 0.17



Figuras 5.8. Gráficos de desvios nos valores de δ_{rms} e período médio relativos aos desvios de entrada de dados, para os dois métodos utilizados, SEM e ARS.

6. EVOLUÇÃO DA TEXTURA DAS SUPERFÍCIES ATACADAS.

Ataques químicos, eletroquímicos ou fotoeletroquímicos são importantes em vários estágios dos processos de fabricação de dispositivos, podendo ser usados para obter superfícies perfeitamente polidas, ou para revelar imperfeições cristalográficas, regiões e camadas com diferentes densidades de dopagens, ou ainda para definir e separar com muita acuidade regiões ativas em circuitos integrados.

Os diferentes tipos de ataque podem manter a superfície polida ou evidenciar as geometrias cristalinas. Quando o ataque é controlado por difusão dos reagentes, este independe da reatividade dos planos cristalinos (ataque isotrópico), mantendo a superfície polida [9,10]. Por outro lado, para ataques cineticamente controlados, a diferente reatividade dos planos cristalinos é evidenciada e o ataque é chamado anisotrópico ou seletivo. Neste caso a superfície desenvolve uma textura, que em determinadas condições, possui características antirefletoras, que pode ser utilizada para aumentar a eficiência de dispositivos optoeletrônicos.

Nos últimos anos muitos trabalhos têm sido feitos visando obter a melhor textura superficial [58-60], as melhores condições de ataque [61-64] e o entendimento das microestruturas desenvolvidas. O entendimento da formação da textura é fundamental tanto para aplicações de antireflexão como em processos onde a superfície precisa se manter polida.

Neste capítulo é descrita a evolução da textura da superfície (100) de amostras de n-InP atacadas fotoeletroquimicamente. Para entender o tipo de microestruturas que se desenvolve, a seção 6.1 faz uma breve descrição sobre as geometrias desenvolvidas após ataques químico e fotoeletroquímico. Esta descrição permite o entendimento das estruturas obtidas e justifica os métodos de caracterização utilizados para estudá-las, seja pela rugosidade apresentada ou pelo caráter antirefletor.

A seção 6.2 apresenta a evolução da microestrutura feita através de medidas de suas dimensões e geometrias. Estas medidas foram feitas por SEM (vistas de topo e secção transversal das amostras) e medidas ópticas de espalhamento (TIS, ARS e retroespalhamento). O efeito de antireflexão desta texturização é descrito na seção 6.3 pelas medidas de espalhamento total integrado, refletância total integrada e fotopostea (curvas I x V).

6.1. Geometrias Desenvolvidas nos Ataques.

Em geral, o ataque tem início nos defeitos superficiais, que exibem planos cristalinos diferentes do plano da superfície. Para moléculas com ligações tetraédricas como os compostos do grupo III-V, na direção do eixo $\langle 111 \rangle$, os planos são feitos alternadamente de átomos do grupo III (no caso índio), e de átomos do grupo V (fósforo). Os átomos destes planos têm alternadamente três ligações e uma com os demais átomos da rede. Portanto, para ataques na direção do eixo $\langle 111 \rangle$, o primeiro átomo a ser encontrado é o fósforo, preso por uma

única ligação à rede, enquanto o próximo átomo (índio) está triplamente ligado, sendo portanto, difícil de ser removido (formando "stop planes" de índio). Por outro lado, para o ataque na direção $\langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle$ os "stop planes" são formados por átomos de fósforo (triplamente ligados). A ilustração dessa geometria é feita na Figura 6.1a. Isto também ocorre para o silício, que tem o mesmo tipo de ligação tetraédrica, mas com "stop planes" sempre de Si independente da direção, deve-se a esse fato à observação das micropirâmides, cujas faces são as superfícies (111), que exibem esta simetria [5, 65].

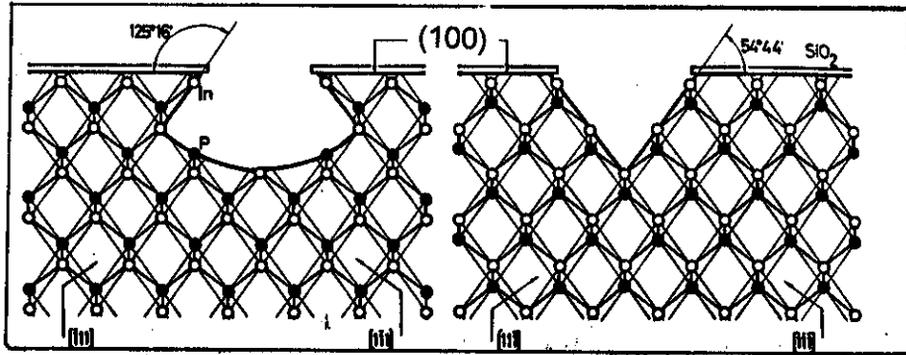
Para os compostos do grupo III-V não existe essa simetria, no caso, os átomos de índio têm valência três, portanto não possuem elétrons excedentes. Por outro lado, os átomos de fósforo, com valência cinco apresentando elétrons disponíveis para a reação. É esperado, portanto, que a superfície $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ ("stop planes" de fósforo) seja mais reativa que a superfície (111) ("stop planes" de índio).

Ataques químicos na direção $\langle 100 \rangle$ desenvolvem estruturas piramidais com base retangular conforme descrito por Gatos e Lavine [15,66,67] e por Tuck e Backer [16] cujas faces opostas são formadas por "stop planes" de fósforo e índio. Conforme ilustrado nas Figuras 6.1b e c, o lado maior destas estruturas correspondendo ao corte paralelo à face (011) enquanto que o lado menor à face $(0\bar{1}\bar{1})$. Diferentemente de Gatos e Lavine, a estrutura observado por Tuck e Backer não existe o fundo retangular, entretanto ambas as estruturas são alongadas na mesma direção, comprovando a maior reatividade dos planos dos átomos do grupo V (fósforo) em relação aos do grupo III (índio).

A formação exata da geometria é um problema físico-químico muito complexo que depende de diversos fatores como tipo de ataque, reagentes, temperatura, concentração, estado inicial da superfície, etc. Assim uma grande variedade de geometrias pode ser obtida.

Um esquema do perfil observado em ataque químico com Br em GaAs, usando máscara, foi primeiro observado por Y. Tarui em 1971 [68] e também em trabalhos posteriores [13,69-71], conforme mostrada Figura 6.1d. Neste caso apenas os planos mais lentos (de átomos do grupo III) aparecem em ambas as direções ortogonais.

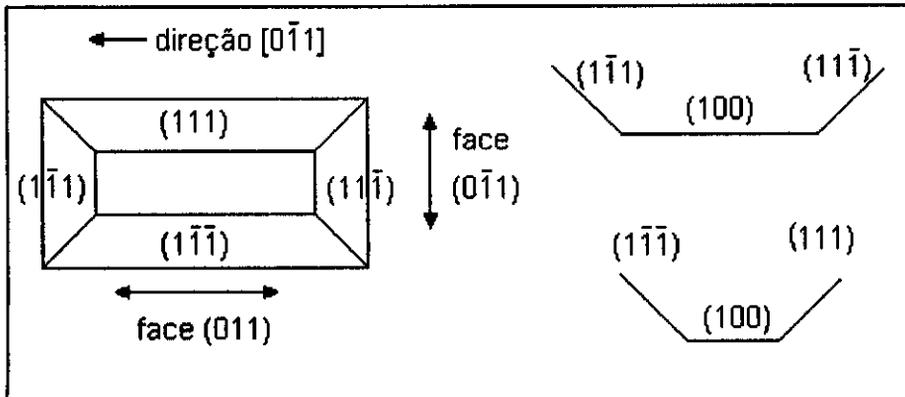
a. Esquema bidimensional representando as duas direções ortogonais da face (100). Os círculos vazios e cheios representam respectivamente os átomos de índio e fósforo (S. Adachi -1981).



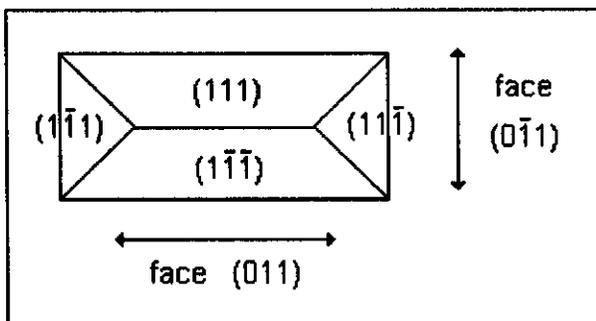
face (011)

face (0 $\bar{1}1$)

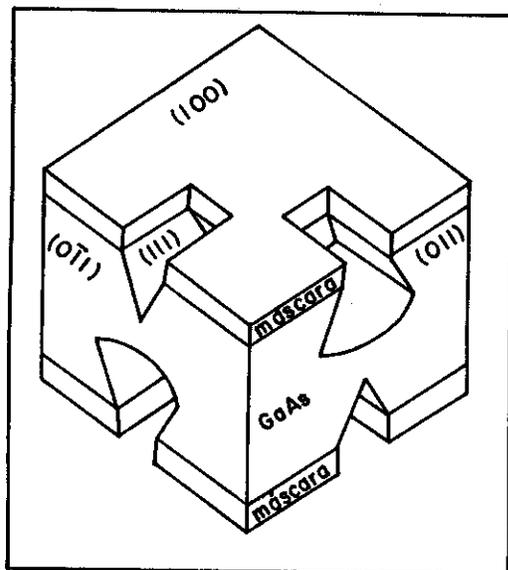
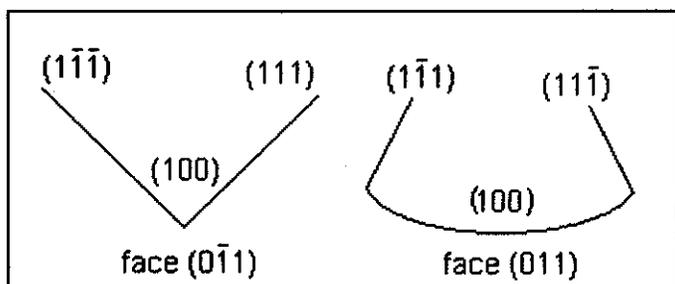
b. Segundo Gatos e Lavine (1960), para o ataque químico em InSb (100), sem máscara, em 0.2 M Fe^{3+} e 6 M de HCl. O perfil observado representa a seguinte relação para a velocidade de ataque: difusão > P > (100) > In.



b. Tuck e Baker (1973), para o ataque químico em InP (100), sem máscara, em 0.2 M Fe^{3+} e HCl concentrado, mantendo a relação de velocidade de ataque anterior com velocidade do plano (100) \cong velocidade do plano do fósforo.



c. Y. Tarui (1971) e , para o ataque químico, usando Br em GaAs, com máscara, podendo supor a seguinte velocidade de ataque: As (P) \gg (100) $>$ difusão \gg Ga (In).



Figuras 6.1. Geometrias em seção transversal para compostos do grupo III - V. a. Esquema bidimensional representando duas direções ortogonais da face (100). b. e c. Estruturas formadas após ataques químicos sem máscara e d. Estruturas formadas após ataque químico com máscara em GaAs, mostrando o perfil e a vista espacial nas duas direções ortogonais.

6.2. Evolução da Microestrutura.

As superfícies de n-InP submetidas a diversos tempos de ataque foram analisadas por espalhamento óptico e microscopia SEM.

6.2.a. Espalhamento Óptico.

Foram utilizadas três técnicas de medidas de espalhamento óptico que descrevem a evolução da textura. O espalhamento angularmente resolvido, que conforme discutido no capítulo anterior, fornece informações da distribuição de frequências espaciais das corrugações superficiais. O espalhamento total integrado, que permite calcular a altura média das irregularidades, e as medidas de retroespalhamento que fornecem os ângulos dos microplanos expostos.

As Figuras 6.2 a,b, e c mostram os espectros de espalhamento angular para três amostras de InP, atacadas fotoeletroquimicamente sob iluminação incoerente de irradiância 100mW/cm². O ataque foi em modo galvanostático com densidade de corrente de 20mA/cm² nos respectivos tempos de 5min, 110min e 180min, sendo a linha tracejada a varredura paralela à face (0 $\bar{1}1$) e a linha contínua representando a varredura paralela à face (011). Como se pode observar há um deslocamento dos picos para a origem, indicando segundo a equação de rede abaixo, uma diminuição da frequência espacial da estrutura ou um aumento do período médio .

$$\lambda = d \sin\theta$$

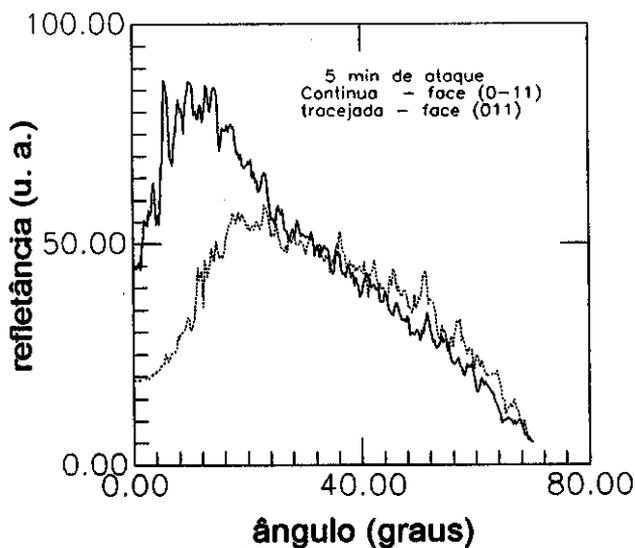
θ = ângulo de difração

λ = comprimento de onda da luz incidente, que para incidência normal e ordem $n=1$ se reduz a

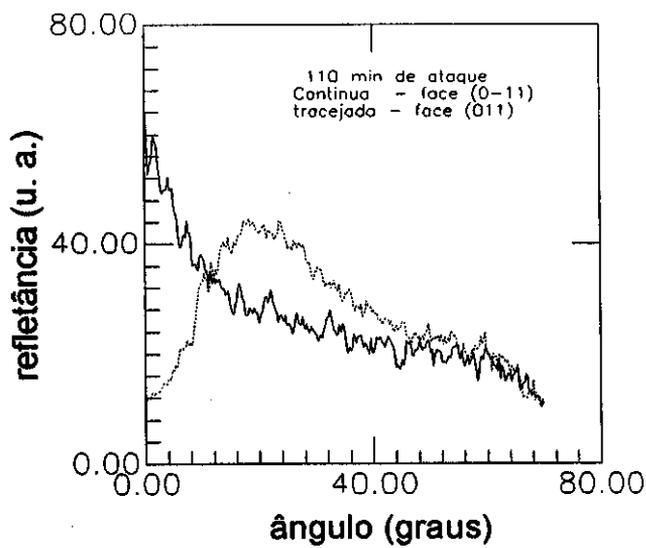
d = período da rede.

Estimando o ângulo de pico para os espectros de espalhamento, foi calculado um período médio para cada um dos espectros. Os valores em ambos os casos estão descritos nas Figuras. Observa-se que o período médio é bastante diferente para as duas direções de varredura e que ambos aumentam com o tempo de ataque.

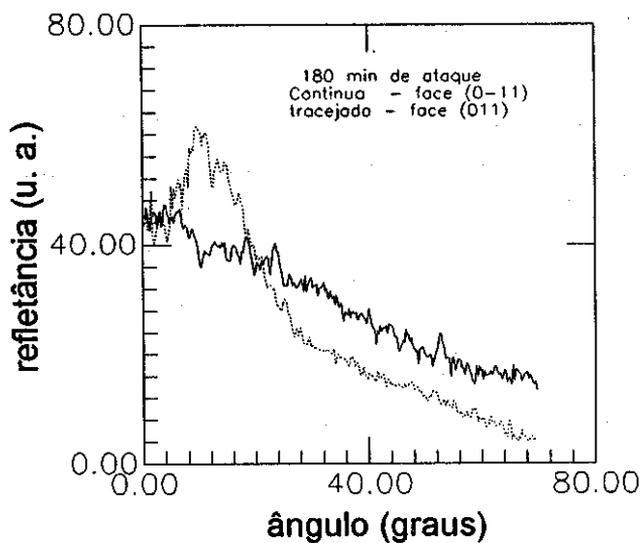
Estes resultados simples, mas bastante interessantes, ilustram o tipo de informação direta que pode ser obtido através das medidas de ARS, além de todo o tratamento estatístico discutido no capítulo anterior, para acompanhamento da evolução das microestruturas em superfícies geradas por qualquer tipo de ataque. Além disso, o ARS permite um acompanhamento rápido da topografia da superfície e tem as vantagens de ser simples, barato e não destrutivo. A Tabela 2 mostra os valores de períodos médios obtidos nas duas direções de varredura em comparação com os valores medidos diretamente nas fotografias SEM (fotos c, d, e da Figura 6.4)



(a)



(b)



(c)

Figuras 6.2. Medidas de espalhamento angularmente resolvido ARS, para três amostras de n-InP ((100), dopadas com Sn - $1.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$). Densidade de corrente de 20 mA/cm^2 , em diferentes tempos de ataque, evidenciando os picos de espalhamento de uma estrutura quase-periódica. Curva contínua paralela à face (011) e curva tracejada, paralela à face (011). a. 05 minutos de ataque, b. 110 minutos de ataque e c. 180 minutos de ataque.

Tabela 2

amostra	1	2	3
tempo (min)	05	110	180
período em SEM			
$\Lambda(\bar{0}11)$ (μm)	2.70	7.70	---
$\Lambda(011)$ (μm)	1.50	2.60	3.80
período em ARS			
$\Lambda(\bar{0}11)$ (μm)	3.00	7.20	---
$\Lambda(011)$ (μm)	1.60	1.90	3.30

Como já discutido nos capítulos 3 e 5 a técnica mais usada para analisar quantitativamente a rugosidade superficial é a medida de TIS acompanhada do cálculo de δ_{rms} . Se a rugosidade na superfície satisfaz as condições de validade da teoria escalar de espalhamento (Apêndices) e segundo equação (16), discutida em maiores detalhes do capítulo 4, δ_{rms} pode ser calculado da seguinte forma:

$$\delta_{\text{rms}}^2 = \frac{(R_d \cdot \lambda^2)}{(R_d + R_e)} (4\pi \cos \theta)^2$$

Utilizando a equação acima, os valores δ_{rms} para as amostras estudadas foram calculados na região $\lambda = 2.0 \mu\text{m}$, devido às dimensões da microestrutura. Neste caso, pode-se comparar estes valores obtidos por TIS, com os valores medidos diretamente em fotografias de secção transversal em SEM, mostrados na Tabela 3. Observa-se, como esperado, que os valores só concordam no início do ataque, para esse comprimento de onda. Para medir alturas maiores utilizando essa mesma equação seria necessário medidas com λ maiores, na região do infravermelho.

É importante ressaltar os valores obtidos para a espessura coulométrica. Essa grandeza, calculada através da carga, utiliza-se a seguinte equação a partir da lei de Faraday [72]

$$d_c = \frac{QM}{NF\rho R_u A}$$

onde, as variáveis são definidas por:

Q = carga em C

M = massa molar em g

N = número de elétrons envolvidos na reação

F = constante de Faraday - 9.65×10^6 C/mol

ρ = densidade em g/cm^3

R_u = fator de rugosidade

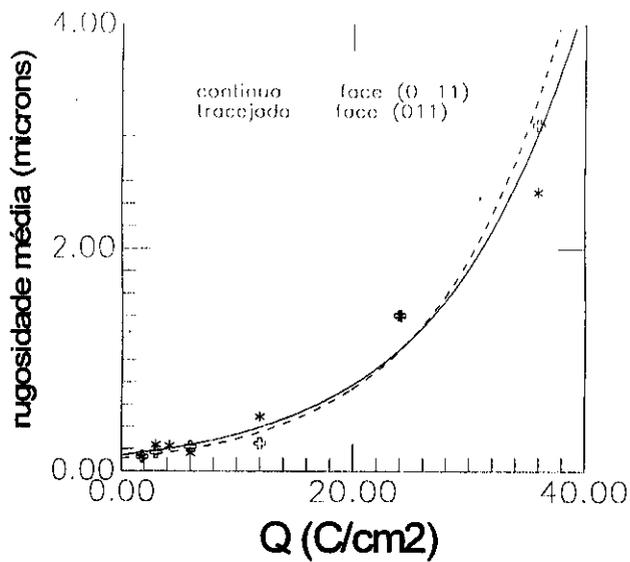
A = área superficial da amostra

O valor da espessura coulométrica aparece muito maior que o valor real. Isto é devido ao fato que este tipo de cálculo considera toda a espessura removida do material, enquanto o perfil real mostra a diferença entre vales e picos após um certo tempo de ataque. Os valores para seis amostras de n-InP atacadas a 10 mA/cm^2 estão mostrados na Tabela 3, juntamente com os valores para δ_{rms} obtidos por TIS e SEM.

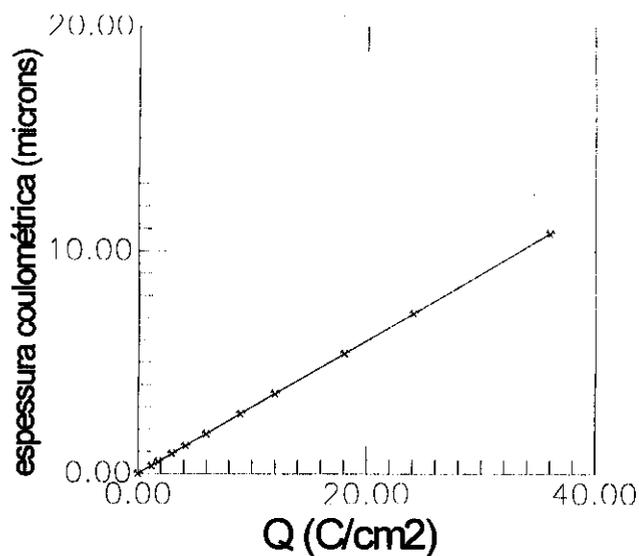
Tabela 3

amostra	1	2	3	4	5	6
t (min)	03	05	10	20	60	60
SEM						
δ_{rms} (μm)	0.13	0.21	0.17	0.37	1.30	3.00
TIS ($2.0 \mu\text{m}$)						
δ_{rms} (μm)	0.13	0.16	0.15	0.15	0.16	0.17
Esp Coul						
dc (μm)	0.56	0.90	1.81	3.62	7.25	10.87

As Figuras 6.3 a e b mostram graficamente esta diferença das alturas médias em função da carga (δ_{rms}) e da espessura pela quantidade de material retirado no ataque fotoeletroquímico (espessura coulométrica).



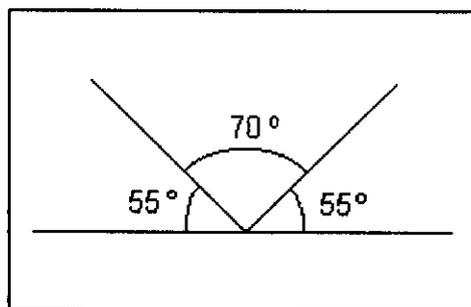
(a)



(b)

Figuras 6.3. a. Gráfico de δ_{rms} em função da carga medidos direto a partir de fotos SEM em secção transversal nas direções paralelas às faces (011) e (011). b. Gráfico da espessura coulométrica em função da carga mostrando a espessura de material retirado no ataque.

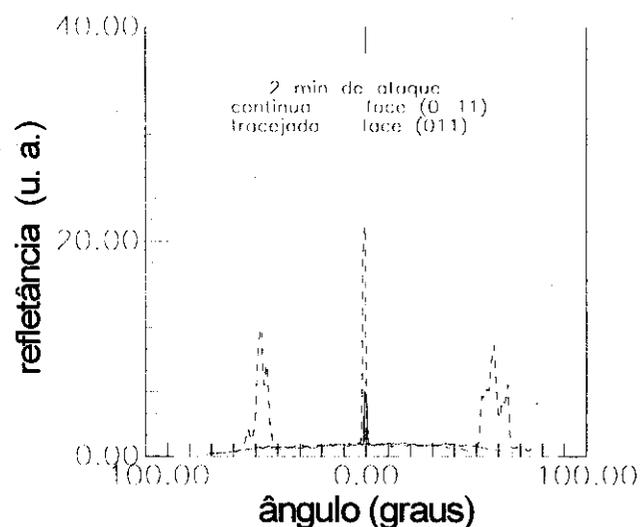
A importância da técnica de retroespalhamento é de possibilitar a análise da superfície através dos microplanos expostos pelo ataque. Para varreduras feitas paralelas às duas direções ortogonais pode-se medir o ângulo entre os microplanos, comparar com o valor esperado teoricamente [8] e descrever a geometria da estrutura formada. Como descrito no capítulo 3 para essa medida, enquanto a amostra gira, a luz é refletida na direção de incidência e o ângulo do pico no espectro de retroespalhamento representa o ângulo que os microplanos giram para ficarem perpendiculares ao feixe incidente, portanto, segundo o esquema abaixo para o ângulo formado entre os planos do índio de 70° corresponde a um ângulo de 55° para o retroespalhamento. Esse valor concorda com o ângulo teórico que pode ser calculado a partir dos eixos $\langle 111 \rangle$ e $\langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle$ que são perpendiculares aos respectivos planos.



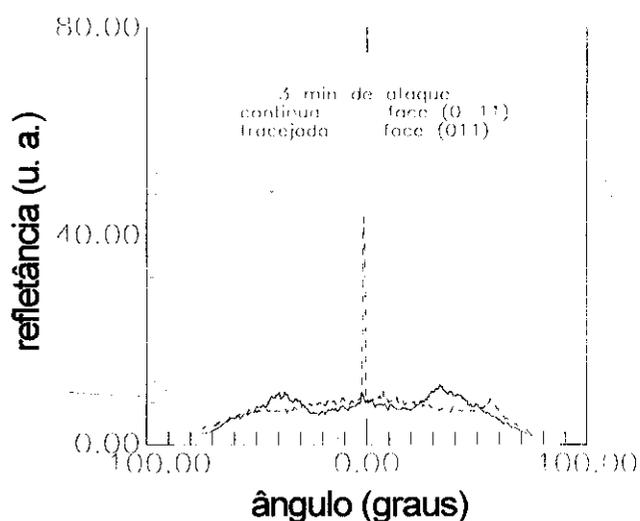
As Figuras 6.4 a,b, c e d representam espectros de retroespalhamento para quatro amostras de n-InP atacadas fotoeletroquimicamente a 10mA/cm^2 no intervalo angular de varredura de -75° a

+75°, para crescentes tempos de ataque. As linhas contínua e tracejada indicam a medida paralela às faces $(0\bar{1}1)$ e (011) . Observa-se para a Figura 6.4a, início do ataque, um pico bem definido na direção de varredura (011) , em 55°, exibindo os planos de fósforo. Este comportamento indica que os "stop planes" de fósforo foram atingidos, como nas estruturas das Figuras 6.1 b e c, enquanto que na outra direção ainda não existem picos (os "stop planes" de índio ainda não foram definidos). Na Figura 6.4b os planos de fósforo desaparecem (direção (011)) e os planos de índio começam a ser atacados (linha contínua - direção $(0\bar{1}1)$), mostrando pequenos picos (ângulo menor que 55°). Nas Figuras 6.4 c e d os picos em linha contínua se evidenciam mantendo-se no mesmo ângulo de retroespalhamento em 55° (correspondendo aos planos de índio). Para a direção (011) os ângulos vão aumentando, indicando uma estrutura mais pontiaguda nesta direção.

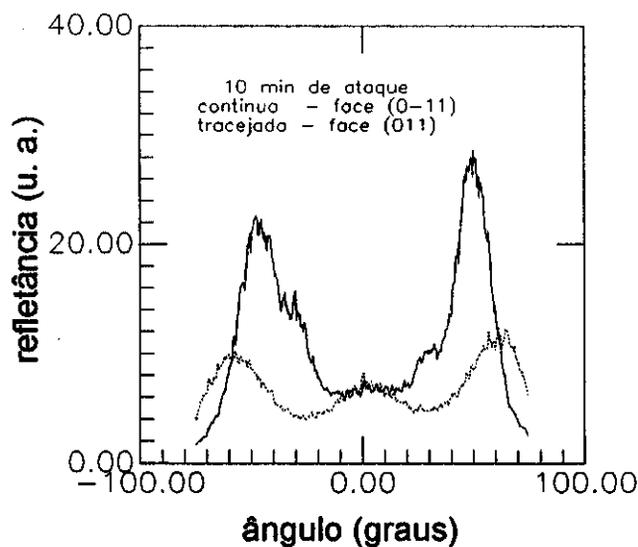
A Figura 6.5 mostra as medidas de retroespalhamento em função da carga retirada para uma sequência de amostras de n-InP atacadas fotoeletroquimicamente, confirmando que para a varredura na direção (011) os microplanos de índio depois de serem encontrados se mantêm expostos, enquanto que na direção ortogonal, a estrutura vai ficando continuamente mais aguda.



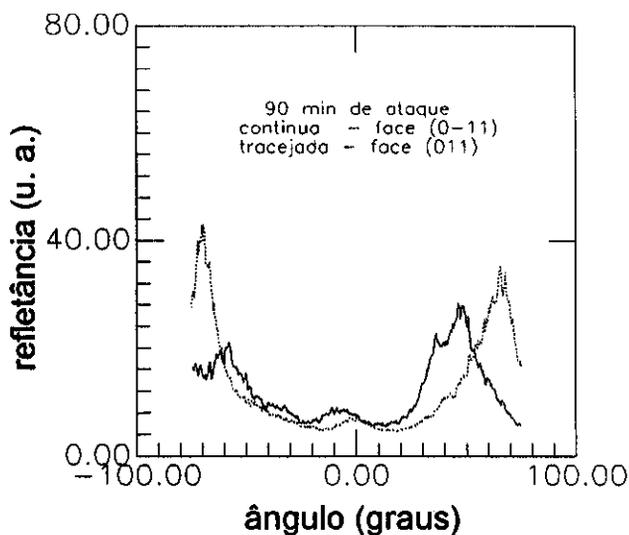
(a)



(b)



(c)



(d)

Figuras 6.4. Medidas de retroespalhamento em função do ângulo de varredura para quatro amostras de n-InP (dopadas com Sn $0.87-3.8 \times 10^{18}$, (100)). Densidade de corrente de 10 mA/cm^2 com tempos diferentes de ataque. Linha contínua varredura paralela a face (011) e linha tracejada à face (011). a. 02 min de ataque, b. 03 min de ataque, c. 10 min de ataque e d. 90 min de ataque.

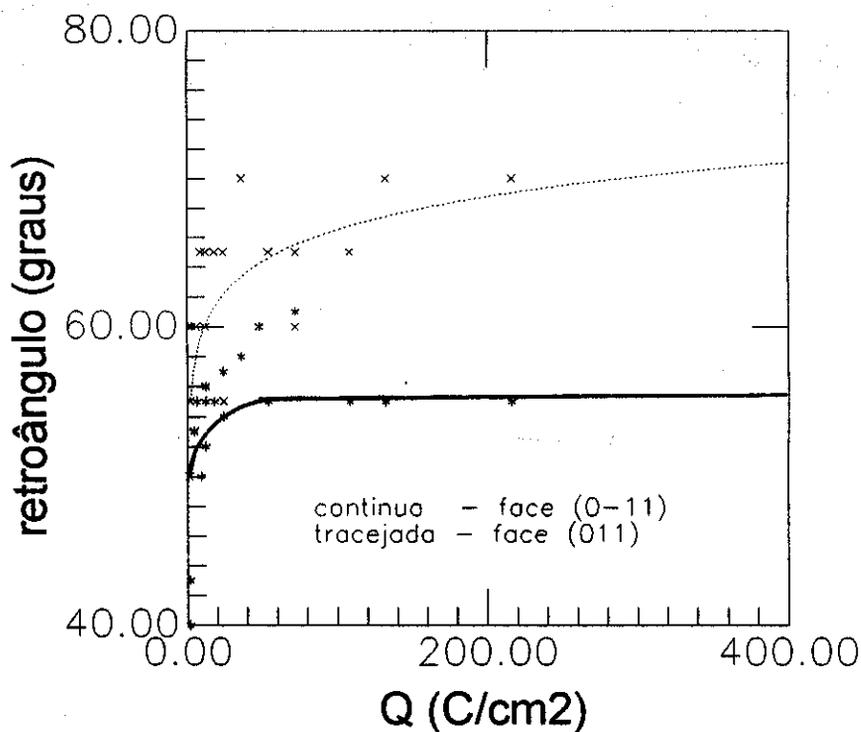
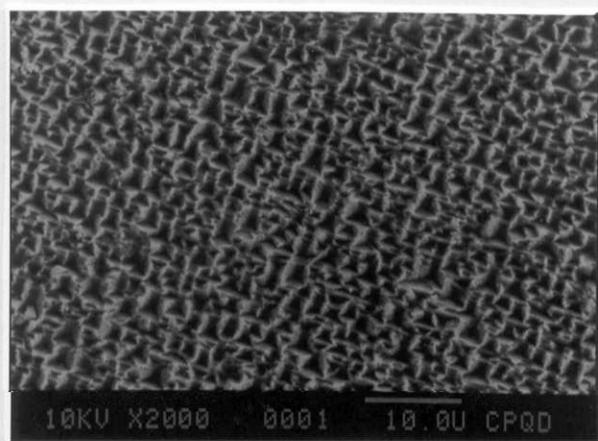


Figura 6.5. Gráficos dos ângulos de retroespalhamento em função da carga. Linha contínua representa a varredura paralela à face (011) e linha tracejada, paralela à face (011).

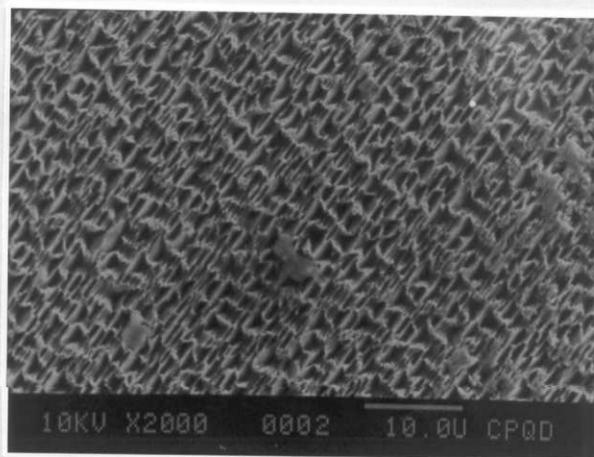
6.2.b. Microscopia SEM

Como já discutido no capítulo 3, a microscopia SEM é a técnica mais precisa para se estudar microestruturas superficiais. Após as medidas ópticas, as amostras de n-InP foram analisadas por microscopia SEM, topografia e secção transversal.

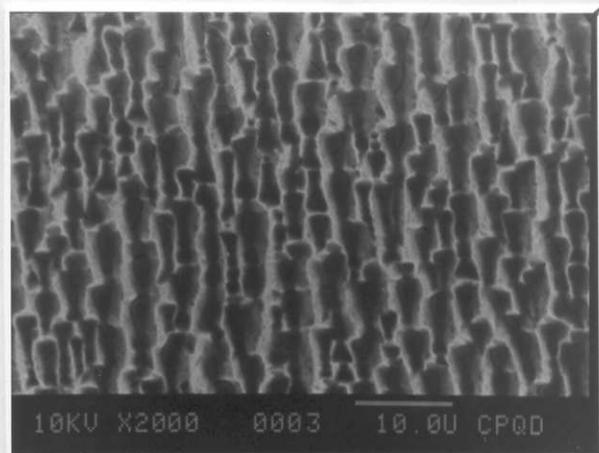
A Figura 6.6 mostra uma sequência de fotos SEM, vistas de topo, para um conjunto de cinco amostras em tempos crescentes de ataque sob mesma densidade de corrente, conforme especificado na Figura. As fotos a, d e e correspondem àquelas descritas nas medidas de ARS, Tabela 2. Observa-se, como indicado no ARS, que as dimensões da estrutura aumentam em ambas direções ((011) e (011)) do plano da foto.



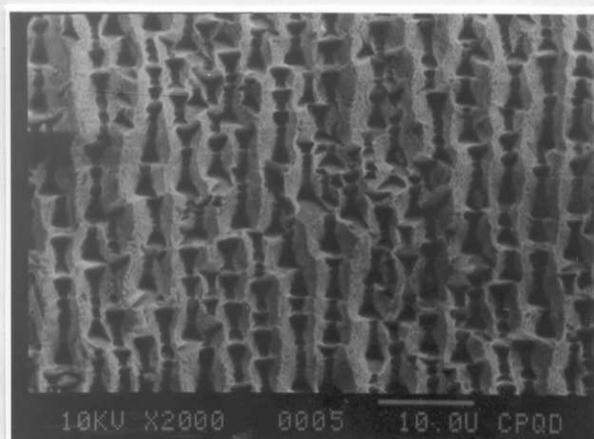
(a)



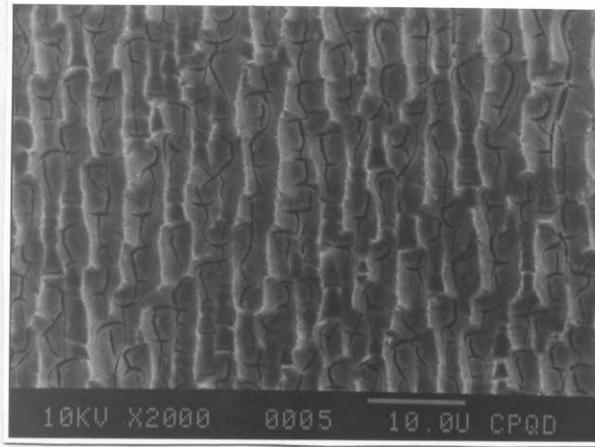
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 6.6. Topografia SEM, mostrando a evolução da textura para cinco amostras de n-InP (100), dopadas com Sn $2.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, atacadas a 20 mA/cm^2 para os respectivos tempos de a. 05 min, b. 10 min, c. 60 min, d. 110min e e. 180 min.

A partir das medidas diretas das fotografias em topografia SEM, foi construído o gráfico da Figura 6.7 mostrando a evolução das dimensões médias das microestruturas em função da carga, para as duas direções ortogonais já definidas: $(0\bar{1}1)$ linha contínua e (011) , linha tracejada. Observa-se claramente que a dimensão na direção $(0\bar{1}1)$ aumenta mais rapidamente que na direção (011) , resultando numa estrutura alongada nesta direção. É importante observar que este alongamento ocorre na direção oposta à observada tanto por Gatos e Lavine [10] e por Tuck e Baker [11], para o ataque químico em compostos do grupo III-V.

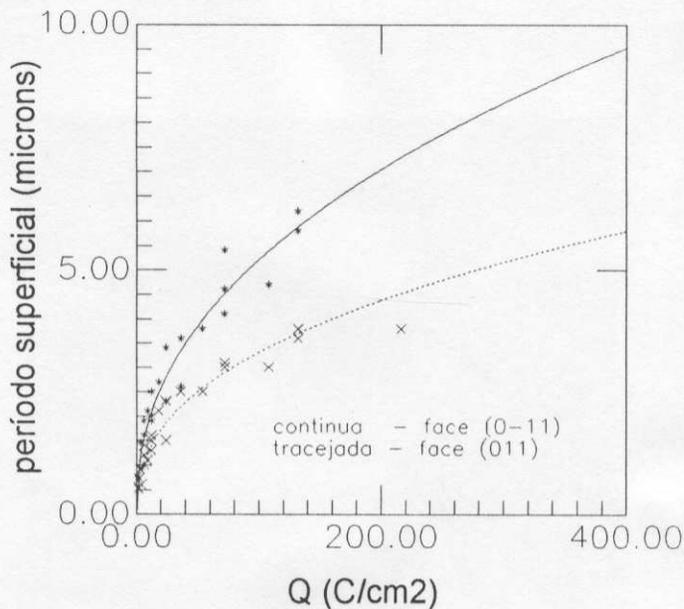
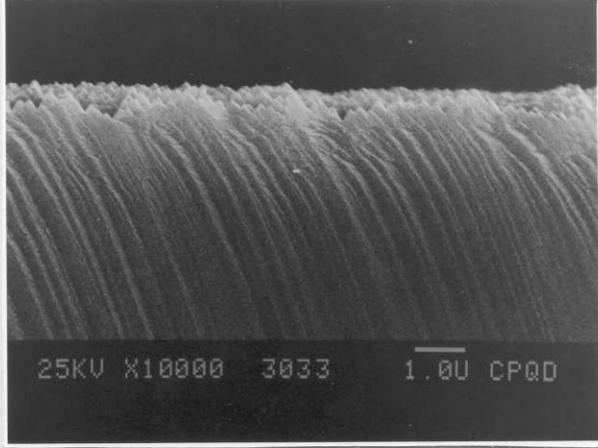


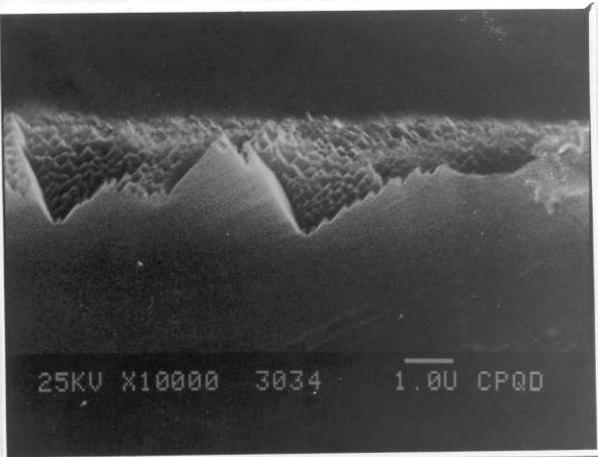
Figura 6.7. Gráfico da evolução do período médio superficial em função da carga, obtidas de medidas diretas em fotos SEM, para as amostras de n-InP. Linha contínua indica a direção paralela à face $(0\bar{1}1)$ e linha tracejada a direção paralela à face (011) .



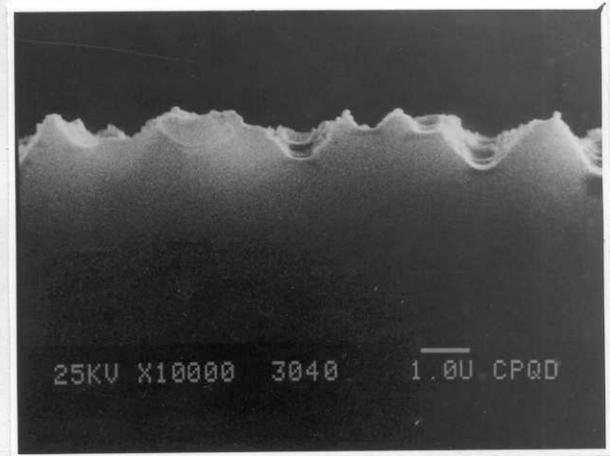
face (0 $\bar{1}1$)



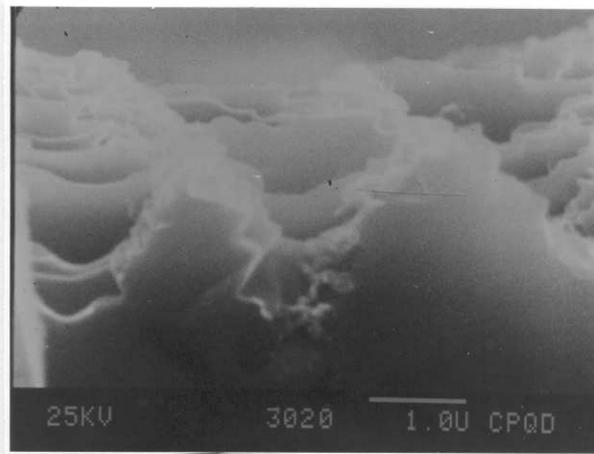
face (011)



face (0 $\bar{1}1$)



face (011)



face (011)

Figura 6.8. Secção transversal em SEM, mostrando a evolução da textura para duas amostras de n-InP (100), dopadas com Sn - 8.7×10^{17} a 3.8×10^{18} , atacadas a $10\text{mA}/\text{cm}^2$ para os tempos de 10min e 20 min nas duas direções indicadas na Figura, e para uma amostra atacada durante 40 min somente na direção paralela à face (011)

As medidas das secções transversais em SEM confirmam os resultados observados através das medidas de retroespalhamento para os microplanos: o corte na direção $(0\bar{1}1)$ mostra que as estruturas crescem proporcionalmente em comprimento e profundidade, mantendo o ângulo de 55° , característico das faces de índio, enquanto que na direção ortogonal a estrutura se torna cada vez mais pontiaguda. Além disso, as fotos SEM mostram o aparecimento do tipo "estruturas de mesa invertida" [13,14], exibindo os planos de índio também para a direção (011) . Estes planos não podem ser detectados pela medida de retroespalhamento. A última fotografia da Figura 6.8 mostra que o fundo da "estrutura mesa invertida" vai se quebrando para aprofundar a estrutura, mantendo nas bordas, entretanto, a mesma geometria. Isto ocorre porque na ausência de máscaras, as duas secções não são independentes, como ocorre na Figura 6.1c, a "estrutura em V" não é compatível espacialmente com a "estrutura de mesa invertida" e impede o acesso de luz.

De acordo com os resultados apresentados, para o ataque fotoeletroquímico, a relação entre a taxa de ataque dos planos de fósforo e os planos de índio é muito maior que a relação obtida por Gatos e Lavine e Tuck e Baker, resultando somente no aparecimento de microplanos de índio, analogamente ao que ocorre com Tarui [68].

A Figura 6.9 mostra o esquema proposto das geometrias das microestruturas desenvolvidas no ataque fotoeletroquímico, a partir dos nossos resultados. A geometria sugere que o ataque na direção (011) deve ser mais lento tanto por se tratar de uma "estrutura tipo mesa invertida" como pelo rompimento dos planos de fundo (100) , implicando num alargamento da microestrutura na direção paralela à face $(0\bar{1}1)$. Além disso, a "estrutura de mesa invertida" impede a passagem de luz e conseqüentemente a reação nos cantos.

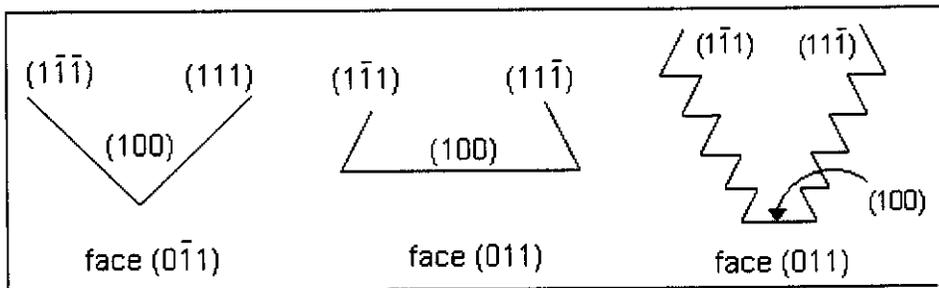


Figura 6.9. Estrutura observada para o ataque fotoeletroquímico em InP $\langle 100 \rangle$, sem máscara, propondo a relação para a velocidade de ataque: $P \gg (???) \text{ difusão} > (100) \gg \text{In}$.

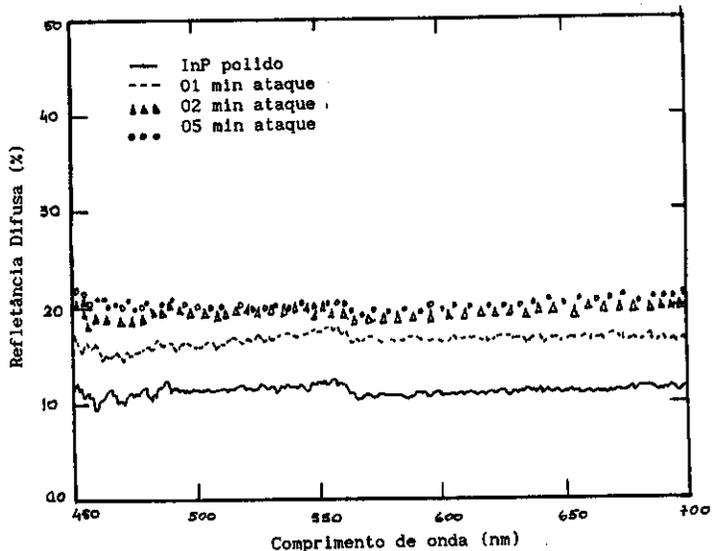
6.3. Efeitos de Antireflexão - TIS e Curvas I x V

O ataque fotoeletroquímico produz uma forte texturização na superfície do semiconductor, inicialmente polida, que evolui para uma superfície antirefletora, passando por um estágio de difusor. Este comportamento é análogo ao observado para o silício submetido a determinados tipos de ataques químicos e é interessante para aumentar a eficiência de dispositivos optoeletrônicos, substituindo camadas antirefletoras [5,6].

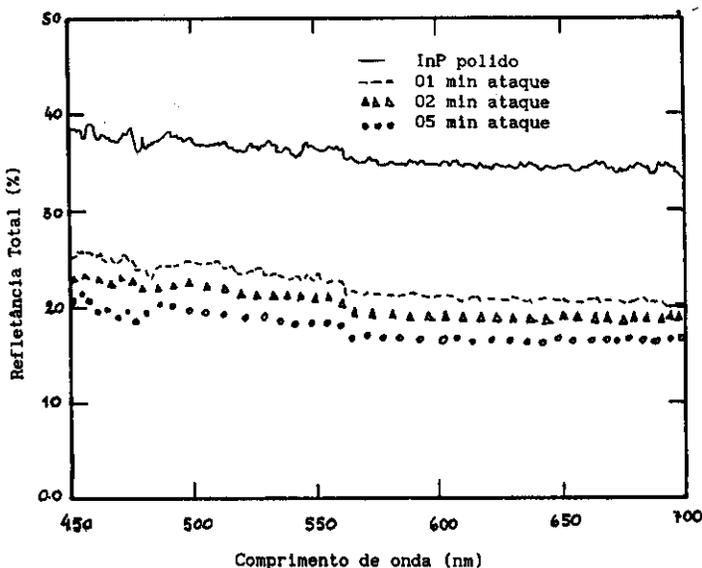
A medida da refletância total associada à medida de espalhamento total integrado (TIS) é a melhor forma de acompanhar as propriedades de antireflexão das superfícies de InP atacadas. Além disso, medidas da curva I x V, realizadas antes e depois do ataque, mostram a variação da fotocorrente que está relacionada com o aumento da absorção de luz devido a redução da reflexão na interface semiconductor/eletrolito.

As Figuras 6.10 a e b apresentam os espectros de refletância em função do comprimento de onda para quatro amostras de n-InP: polida, 1min de ataque, 2min de ataque e 5min de ataque. A Figura 6.10a mostra os espectros obtidos na medida do espalhamento total integrado (TIS), enquanto que a Figura 6.10b, a refletância total (especular + difusa). Os espectros de refletância difusa mostram que o espalhamento aumenta com o tempo de ataque, o que é esperado pelo aumento da rugosidade superficial. Por outro lado, os espectros de refletância total mostram que a refletância total integrada diminui fortemente com o ataque. Isto ocorre porque a luz sofre reflexões múltiplas nas microestruturas, aumentando a probabilidade de absorção, ou seja, armadilhando a luz.

Este aumento de absorção também é observado nas curvas I x V para as mesmas amostras (Figura 6.11) , através do aumento da fotocorrente que ocorre após o ataque. Conforme explicado no Capítulo 2, a corrente no patamar de dissolução anódica só depende da irradiância (fotocorrente). Por este motivo, o aumento da corrente nesta região, mantendo-se a irradiância fixa, implica necessariamente num aumento de absorção.



Figuras 6.10. Espectros de refletância em função do comprimento de onda para quatro amostras de n-InP ((100), dopadas com Sn - 8.7×10^{17} a 3.8×10^{18}). Densidade de corrente de $10\text{mA}/\text{cm}^2$ e irradiância de $100\text{mW}/\text{cm}^2$, em diferentes tempos de ataque: polida, 01 min de ataque, 02 min de ataque e 05 min de ataque. a. refletância difusa (TIS)



Figuras 6.10. Espectros de refletância em função do comprimento de onda para quatro amostras de n-InP (<100>, dopadas com Sn - 8.7×10^{17} a 3.8×10^{18}). Densidade de corrente de $10\text{mA}/\text{cm}^2$, para diferentes tempos de ataque: polida, 01 min de ataque, 02 min de ataque e 05 min de ataque. b. refletância total (especular + difusa).

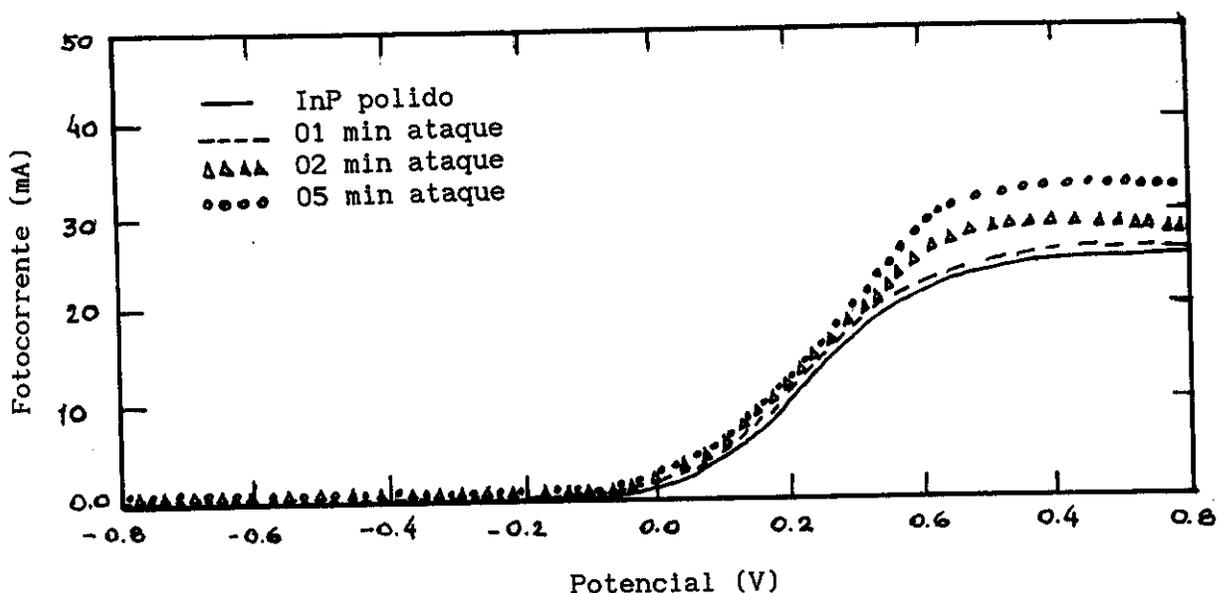


Figura 6.11. Curvas $I \times V$ para as quatro amostras descritas nas Figuras 6.7a e b.

A Figura 6.12 mostra um espectro de refletância total em função do comprimento de onda para um conjunto de amostras submetidas a maiores tempo de ataque, que produzem as menores reflexões medidas, sendo que a linha contínua representa a refletância total da amostra de n-InP polida. Observa-se que para os maiores tempos de ataque (20 min e 60 min) a refletância no visível apresenta valores mínimos da ordem de 10 %. Este comportamento se confirma no gráfico da refletância total em função da carga da Figura 6.13, para um conjunto maior de amostras medidas em 650nm.

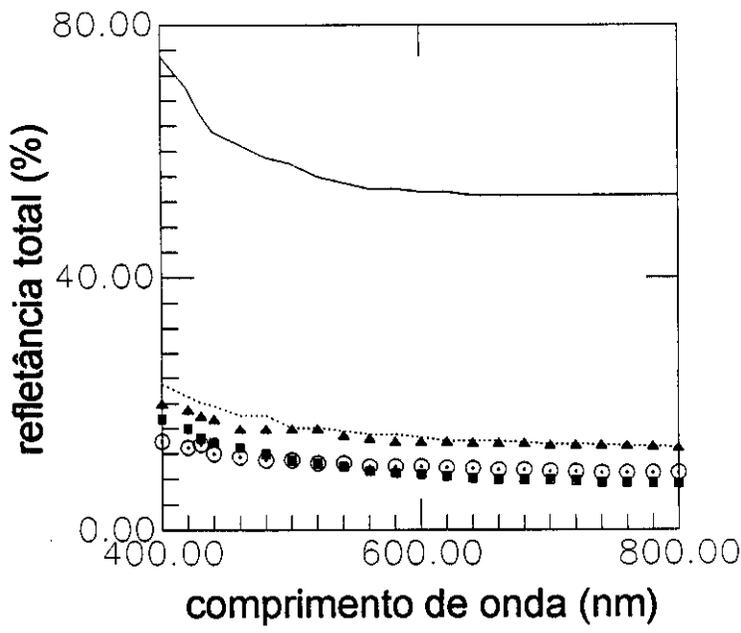


Figura 6.12. Curvas de refletância total em função do comprimento de onda para cinco amostras de n-InP, (100), dopadas com Sn - 0.87 a $3.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, atacadas a 10 mA/cm^2 , evidenciando o caráter antirefletor na região visível. Linha contínua - InP polido, linha tracejada - 03 min de ataque, triângulo - 07 min de ataque, círculo - 20 min de ataque e quadrado - 60 min de ataque.

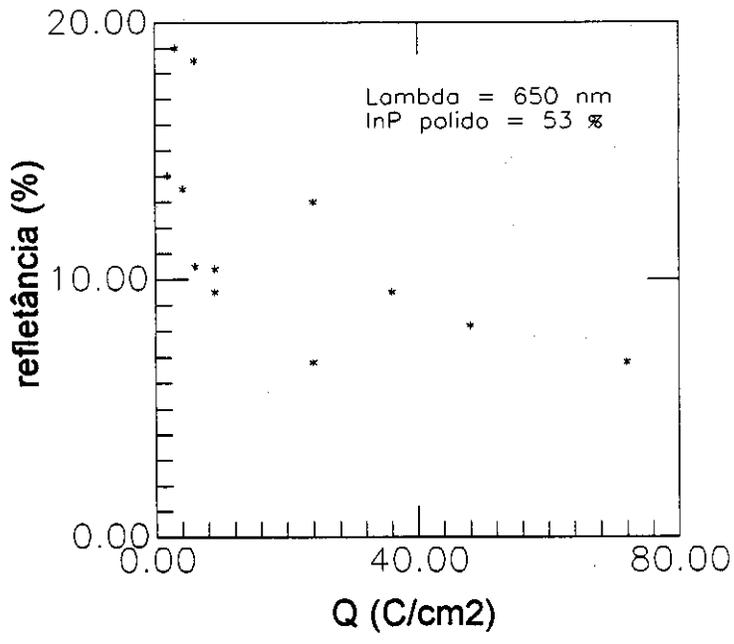


Figura 6.13. Gráfico de refletância total em função da carga em 650 nm, para um conjunto de amostras de n-InP, (100), dopadas com Sn - 0.87 a $3.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, atacadas a 10 mA/cm^2 .

7. CONCLUSÕES.

A textura desenvolvida em superfícies semicondutoras de n-InP (100) atacadas fotoeletroquimicamente foi estudada do ponto de vista das microestruturas e das propriedades macroscópicas de reflexão da superfície. Nas condições utilizadas, o ataque fotoeletroquímico mostrou-se ser do tipo seletivo ou anisotrópico, resultando no aparecimento de microestruturas cuja geometria depende das direções cristalinhas. As dimensões destas estruturas crescem com o tempo de ataque, com taxas diferentes em direções ortogonais ($\langle 011 \rangle$ e $\langle 011 \rangle$), resultando em corrugações quase-periódicas. Esta texturização aumenta o número de reflexões nos microplanos formados na superfície, aumentando a probabilidade de absorção e reduzindo a reflexão de luz nestas interfaces.

A evolução destas microestruturas com o tempo de ataque foi estudada através de microscopia SEM e técnicas de espalhamento óptico. Medidas de espalhamento angularmente resolvido fornecem informação sobre rugosidade superficial e frequências espaciais das microestruturas, enquanto que medidas de retroespalhamento possibilitam a medida dos ângulos entre os microplanos superficiais.

Para caracterizar as propriedades macroscópicas de antirreflexão foram utilizadas medidas de refletância total integrada, espalhamento total integrado e curvas $I \times V$. Observa-se que para os maiores tempos de ataque (20 min e 60 min) a refletância no visível apresenta valores mínimos da ordem de 10% em relação a um refletor padrão de 100%, que foi utilizado para calibrar o espectrofotômetro. Enquanto que para o InP polido a refletância na mesma região é da ordem de 55%, o que evidencia uma queda relativa de 80% na refletividade da amostra após o ataque.

Quanto à formação de textura produzida pelo ataque fotoeletroquímico, nas condições utilizadas, chegamos às seguintes conclusões:

1. A corrosão anódica do p-InP que se desenvolve na ausência de luz, ocorre com taxas muito elevadas em relação ao tipo n, devido ao excesso de cargas positivas, mantendo a superfície sempre com o aspecto polido [8]. Isto se deve ao fato de que a velocidade da reação é muito rápida e a corrosão é limitada pela difusão, resultando num ataque isotrópico.
2. Amostras tipo n de baixa dopagem (2.0×10^{18}), onde a taxa de reação é determinada pelo número de fótons (na região do patamar de dissolução anódica), a cinética deve ser mais lenta que a difusão, produzindo um ataque anisotrópico ou seletivo.
3. Esta seletividade, apresentada pelo ataque em amostras de n-InP, gera microestruturas geométricas com diferentes secções transversais em direções ortogonais. Na direção paralela à face (011) aparecem estruturas em V, formando ângulos de 70° , enquanto que na direção paralela à face (011) aparecem estruturas do tipo mesa invertida cujo fundo se quebra formando um V serrilhado, com ângulo menor que 70° . A medida que as estruturas se aprofundam, as

dimensões laterais se alongam na direção paralela à face $(0\bar{1}1)$. Este alongamento ocorre exatamente invertido de 90° em relação ao observado por outros autores para ataques químicos em compostos do grupo III-V [15, 16,66,67], que também obtiveram geometrias diferentes.

Estas diferenças podem ser explicadas da seguinte forma:

Nestes compostos, a direção do eixo $\langle 111 \rangle$, apresenta alternadamente planos homogêneos de átomos do grupo III (no caso Índio), e de átomos do grupo V (fósforo). Os átomos destes planos, nesta direção, têm sucessivamente 1 e 3 ligações com os demais átomos da rede. Portanto, para ataques na direção do eixo $\langle 111 \rangle$, o primeiro átomo a ser encontrado é o fósforo, preso por uma única ligação à rede, enquanto o próximo átomo (índio) está triplamente ligado, sendo portanto, difícil de ser removido (formando "stop planes" de índio). Por outro lado, para o ataque na direção $\langle \bar{1}\bar{1}\bar{1} \rangle$ os "stop planes" são formados por átomos de fósforo (triplamente ligados).

Os átomos de fósforo, por possuírem valência diferente do Índio, apresenta maior reatividade. Por este motivo, ataques químicos na direção $\langle 100 \rangle$ desenvolvem estruturas piramidais, não simétricas, alongadas na direção paralela à face (011) , conforme descrito por Gatos e Lavine e por Tuck e Backer, cujas faces são formadas por planos de fósforo e Índio respectivamente. Para alguns tipos de ataques químicos, como por exemplo, utilizando solução de HBr em GaAs, conforme foi observado por Y. Tarui [68], são exibidos apenas os planos mais lentos de átomos do grupo III em ambas as direções ortogonais, formando estruturas do tipo mesa e mesa invertida nas direções das faces $(0\bar{1}1)$ e (011) respectivamente. Isto ocorre, provavelmente, porque nestes tipos de ataque, a relação entre a taxa de ataque dos átomos do grupo V e átomos do grupo III deve ser muito maior que as observada nos casos anteriores.

Nossos resultados mostram estruturas do tipo mesa invertida, na direção paralela à face (011) , analogamente ao que ocorre nos trabalhos de Tarui, sugerindo que o ataque fotoeletroquímico, nas condições utilizadas, aumenta fortemente a taxa de reação dos planos do fósforo, em relação aos demais. Entretanto, esta estrutura do tipo mesa invertida, não é espacialmente compatível com a estrutura do tipo V (mesa) na ausência de máscaras. Além disso, essa estrutura de mesa invertida causa sombreamento de luz no fundo das microestruturas e dificulta a difusão dos reagentes impedindo a evolução do ataque na direção da face (011) . Por estes motivos, no decorrer do ataque, na direção $\langle 100 \rangle$, o fundo vai se rompendo e gerando uma geometria em V com as paredes serrilhadas, exibindo planos de Índio (mesa invertida).

Por outro lado, a textura desenvolvida nas superfícies de n-InP atacadas fotoeletroquimicamente apresenta características bastante interessantes para o estudo de espalhamento óptico. Devido a anisotropia do ataque, as microestruturas formadas a partir de uma distribuição totalmente aleatória de "etch pits" evoluem para estruturas quase periódicas, que

apresentam espectros de espalhamento angular muito rico em informações sobre a distribuição de frequências espaciais superficiais.

Utilizando as teorias escalar e vetorial de espalhamento, a partir das medidas de TIS e ARS, foram calculadas funções estatísticas que descrevem uma superfície rugosa, tais como a rugosidade média (δ_{rms}) e a função de autocorrelação $G(\tau)$ pela Transformada de Fourier (TF) do espectro de ARS.

Em geral, estas medidas são feitas na literatura para rugosidades aleatórias, muito pequenas e períodos superficiais grandes em comparação com o comprimento de onda da luz incidente. Neste caso, a partir de uma medida direta, via perfilômetro, a função de autocorrelação $G(\tau)$ pode também ser calculada, sendo sua largura média equivalente ao comprimento de correlação superficial, que está associado com as dimensões médias da rugosidade. Uma oscilação na função $G(\tau)$ indica uma periodicidade na estrutura, com o mesmo período da função.

Para as superfícies de n-InP, o cálculo de $G(\tau)$ feito a partir das medidas diretas do perfil (via fotos SEM), foi comparado com o obtido pela TF das medidas de ARS. Nestas condições, o valor calculado para δ_{rms} da função $G(\tau)$, obtido pela medida direta, coincide com o valor calculado a partir de medidas de ARS, assim como as medidas do comprimento de correlação superficial (período médio das microestruturas), condições que são satisfeitas apenas no início do ataque quando $\delta \ll \lambda$.

Entretanto, mesmo para estruturas profundas (muito atacadas), devido a periodicidade desenvolvida, o $G(\tau)$ obtido a partir das medidas de ARS destas estruturas, apresenta um oscilação amortecida, cujo período coincide com o período médio das estruturas e cujo amortecimento reflete o grau de periodicidade. Este comportamento sugere que o decaimento da função $G(\tau)$, obtida através das medidas de ARS, pode fornecer informação sobre defeitos em estruturas periódicas.

APÊNDICE I. ESPALHAMENTO POR SUPERFÍCIES RUGOSAS

O espalhamento de ondas eletromagnéticas é um tema muito amplo que abrange a maior parte dos problemas da física. A partir de um objeto espalhante, determinar o espectro de espalhamento, ou a partir de um espectro de espalhamento encontrar as características de um objeto espalhador é um problema teórico fundamental que aparece em diversas áreas da física.

Mesmo estudando somente o espalhamento do tipo elástico, onde a frequência das ondas espalhadas é a mesma da onda incidente, e há apenas variações das direções dos vetores de onda nas ondas espalhadas; o problema já é suficientemente amplo para exigir um tratamento específico para cada tipo de sistema ou centro espalhador em particular [44,45].

Para se estudar o espalhamento elástico, entretanto, utiliza-se geralmente apenas tratamentos clássicos, cujas teorias são as mais antigas e bem estabelecidas. Por este motivo talvez, esse tipo de espalhamento possui aplicações numa ampla gama de problemas que vão desde estudo de fenômenos fundamentais (fluidos, fenômenos críticos, física de colóides, etc) até aplicações tecnológicas como velocimetria, medidores de partículas, monitoramento atmosférico, aplicações biomédicas, etc.

O objetivo dos apêndices é apresentar um estudo do espalhamento elástico, em particular sobre as teorias aplicáveis ao tratamento do espalhamento de ondas eletromagnéticas por superfícies rugosas, utilizando-se basicamente o tratamento escalar.

O espalhamento por superfícies tem inúmeras aplicações como por exemplo no estudo fundamental de interfaces, medida de texturas, difusores, etc. A maior diferença entre o espalhamento por partículas e por superfícies é que nas superfícies os centros espalhadores não podem ser considerados independentes.

Uma superfície pode ser considerada lisa quando uma onda ou um feixe incidente é refletido especularmente numa só direção, enquanto numa superfície rugosa a luz é espalhada em várias direções. Este comportamento serve para definir superfícies lisas ou rugosas. Assim, uma mesma superfície pode ser rugosa para um comprimento de onda e lisa para outro, ou para o mesmo comprimento de onda, rugosa ou lisa para diferentes ângulos de incidência.

O problema do espalhamento por uma superfície rugosa qualquer não tem uma solução geral. Em determinados casos, quando algumas aproximações podem ser feitas, é possível se obter uma solução analítica.

A maior parte das teorias para o espalhamento em superfícies rugosas usa uma ou mais das seguintes aproximações:

1. As dimensões dos elementos espalhadores na superfície são considerados muito maiores ou muito menores que o comprimento de onda da radiação incidente;
2. O raio de curvatura dos elementos espalhadores são considerados muito maiores que λ ;
3. Efeitos de borda são desprezados;

4. Somente o campo distante é calculado;
4. Espalhamento múltiplo é desprezado;
5. A densidade das irregularidades (número de elementos espalhadores por unidade de comprimento ou por área da superfície) não é considerada;
7. Os tratamentos são restritos a modelos particulares de superfícies, no caso de superfícies periódicas considera-se uma forma particular de corrugação: senoidal, retangular ou triangular; no caso de aleatórias considera-se uma distribuição estatística particular.

As teorias mais usadas para estudar o espalhamento por superfícies rugosas são baseadas na integral de Helmholtz e nas condições de contorno de Kirchhoff (teoria escalar) [48]. Existem várias formas de aproximação par essas condições de contorno como por exemplo: estimar a distribuição superficial de corrente do campo elétrico incidente ou expressar o campo total pela média dos coeficientes de reflexão locais. A solução se reduz a uma simples fórmula quando a superfície é perfeitamente condutora ou se a rugosidade da superfície é periódica.

Antes de nos dedicarmos a solução geral de Kirchhoff para o problema de espalhamento, duas questões gerais muito importantes precisam ser analisadas: os critérios para definição de rugosidade (Critério de Rayleigh) e a localização e tamanho das zonas espalhadoras (Zonas de Fresnel).

1.1. Critério de Rayleigh

Antes de determinar quantitativamente o campo espalhado por uma superfície rugosa, é preciso considerar duas questões elementares. Para que valores de comprimento de onda e ângulo de incidência, uma reflexão regular muda para uma reflexão difusa, ou quando uma superfície "lisa" pode ser considerada rugosa e vice-versa ?

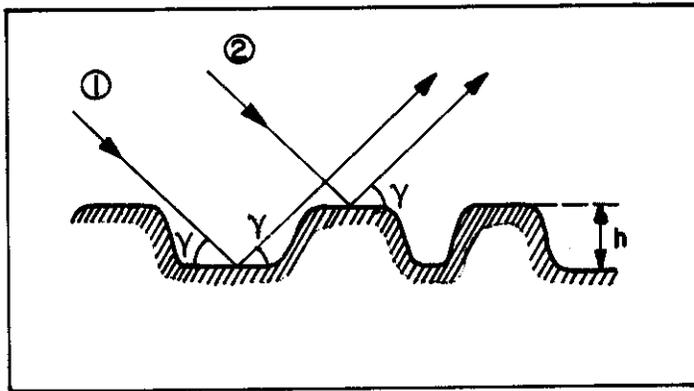


Figura A .1. Critério de Rayleigh

Rayleigh sugeriu uma forma de relacionar esses parâmetros: considere os raios 1 e 2 incidentes numa superfície com irregularidades de altura h e ângulo γ (Figura A.1). A diferença de caminho entre os dois raios é

$$\Delta r = 2h \text{sen} \gamma \quad (1)$$

e, portanto, a diferença de fase é

$$\Delta \phi = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta r = \frac{4\pi h}{\lambda} \text{sen} \gamma \quad (2)$$

Se a diferença de fase é pequena, os dois raios estão em fase e teremos o caso de uma superfície perfeitamente "lisa". Se a diferença de fase aumenta, os dois raios se interferem; para $\Delta \phi = \pi$ estarão em oposição de fase e se cancelam. Se não há energia nesta direção, então esta deve ter sido distribuída em outra direção, pois não pode ser perdida. Assim, para $\Delta \phi = \pi$ a superfície espalha e é rugosa, enquanto para $\Delta \phi = 0$ a superfície reflete especularmente e é lisa. Pode-se agora estabelecer um valor para a diferença de fase entre os dois extremos e dividir "rugoso" e "liso" . Por uma simples escolha arbitrária ,toma-se o valor médio $\Delta \phi = \pi/2$, o qual substituído em (2) obtém-se a relação usualmente conhecida como " Critério de Rayleigh ",no qual uma superfície é considerada lisa para

$$h < \lambda/8 \text{sen} \gamma \quad (3)$$

Uma forma de expressar a idéia básica do critério de Rayleigh é usar o lado direito da expressão (2),

$$4\pi h / \lambda \text{sen} \gamma \quad (4)$$

como medida da rugosidade superficial efetiva, pode-se dizer, então, que uma superfície tende a ser efetivamente "lisa" somente sob duas condições:

$$h/\lambda \Rightarrow 0 \quad \text{ou} \quad \gamma \Rightarrow 0 \quad (4)$$

Este critério é bastante utilizado pela sua simplicidade, envolvendo simples teoria e por descrever as irregularidades de uma superfície rugosa por parâmetros que são fáceis de medir (h, γ, λ). No estudo de superfícies rugosas aleatórias, pode-se obter uma expressão quantitativa para o espalhamento médio na direção da reflexão especular em termos praticamente dos mesmos três parâmetros; esta expressão inclui o critério de Rayleigh como um simples limite e nos dá informações adicionais.

I.2. Localização e Tamanho de uma Região Espalhadora

A segunda questão elementar é : Que região da superfície espalhadora tem a mais importante contribuição no campo total em um dado ponto quando a superfície é iluminada por uma fonte em um outro dado ponto?

Considere um plano liso xy (Figura A.2) , iluminado por uma fonte no ponto $A (0, 0, h_1)$. Fisicamente, essa fonte induz correntes superficiais no plano, as quais irradiam campos secundários ou refletidos. Seja esse campo refletido recebido no ponto $B (r, 0, h_2)$. O local de todos os pontos do plano xy ,para o qual a radiação secundária vinda de B , com diferença de fase constante d com respeito a radiação direta ao longo de R é dada pela relação

$$R_1 + R_2 - R = \delta \quad (5)$$

ou, se R é constante

$$R_1 + R_2 = \text{const} = R + \delta \quad (7)$$

esta é a equação de elipsóides de revolução , com focos em A e B .

Portanto, o local desejado no plano xy são elipses determinadas pela intersecção do plano com os elipsóides (7).

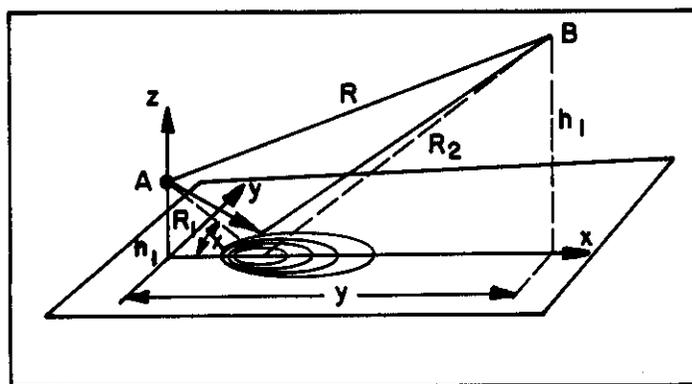


Figura A. 2. Zonas de Fresnel em um plano refletor.

Se δ é aumentado em intervalos de $\lambda/2$, resultará em uma família de elipses no plano xy ; a fase média da radiação de cada zona limitada por duas elipses vizinhas difere da zona adjacente por π , tal que as ondas elementares secundárias irradiadas por sucessivas zonas estarão em oposição de fase. Estas zonas são chamadas de zonas de Fresnel.

A contribuição de cada zona para o campo total recebido em B, é encontrada pela integração da amplitude do campo incidente sobre cada zona. Uma vez que, zonas sucessivas estão em oposição de fase, as contribuições de zonas adjacentes tendem a se cancelar, mas não totalmente, pois as amplitudes do campo incidente decrescem a medida que as zonas se afastam do centro. Assim, pode-se mostrar que a maior contribuição para o campo espalhado corresponde à primeira zona de Fresnel. A Figura A.3 ilustra o peso das contribuições correspondentes às sucessivas zonas (área hachurada) para o campo total espalhado. Note que áreas adjacentes dão contribuições opostas devido à oposição de fase correspondentes a estas zonas.

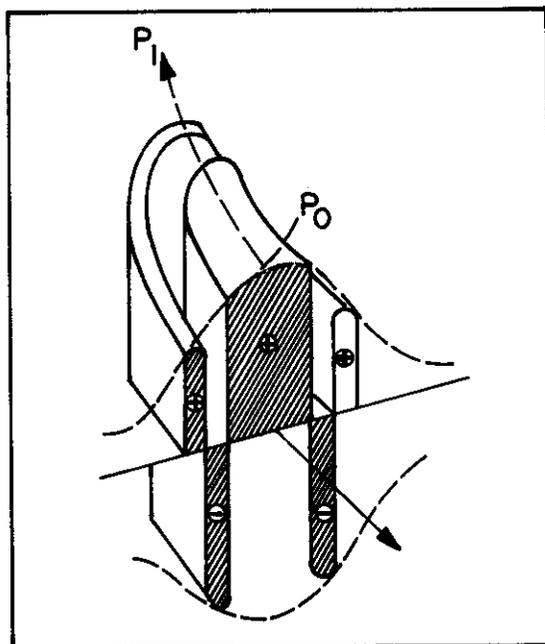


Figura A. 3. Peso das contribuições correspondentes às sucessivas Zonas de Fresnel.

A solução geral de Kirchhoff é baseada no teorema integral de Helmholtz , que relaciona a integral de superfície de uma função escalar e de sua derivada com o valor desta mesma função num ponto qualquer no interior desta superfície. Kirchhoff aplicou este teorema a uma superfície particular de tal forma que a integral de superfície se reduz apenas à área da região espalhadora. Um tratamento mais detalhado é feito na referência [44].

II.1. Solução Geral de Kirchhoff para uma Superfície Rugosa em Uma Dimensão

Serão usadas as coordenadas cartesianas x, y, z com origem em O e vetores unitários x_0, y_0, z_0 . A superfície rugosa será dada pela função

$$\zeta \equiv \zeta (x, y) \quad (1)$$

O nível médio da superfície é o plano

$$z = 0 \quad (2)$$

As quantidades associadas com o campo incidente serão denotadas pelo subscrito 1 e as associadas ao campo espalhado terão subscrito 2. Assim E_1 é o campo incidente e E_2 é o campo espalhado . O meio no espaço $z > \zeta$ é assumido livre e E_1 será linearmente polarizado. Será considerado polarização vertical e horizontal , de forma que teremos somente o campo escalar E_1 do vetor E_1 , sendo uma onda plana harmônica de amplitude unitária

$$E_1 = e^{ik_1 \cdot k_0 t} \quad (3)$$

onde

$$k_1 = 2\pi k_1 / \lambda k_1 \quad (4)$$

é o vetor de onda, sempre no plano xy e r é o vetor raio

$$r = xx_0 + yy_0 + zz_0 \quad (4)$$

Em particular, para pontos na superfície S , temos

$$r = xx_0 + yy_0 + \zeta (x, y)z_0 \quad (5)$$

O ângulo de incidência, na direção de propagação, entre E e o eixo z , será chamado de θ_1 , o ângulo de espalhamento, entre z e k , será denotado por θ_2 , onde, conforme Figura A.4.

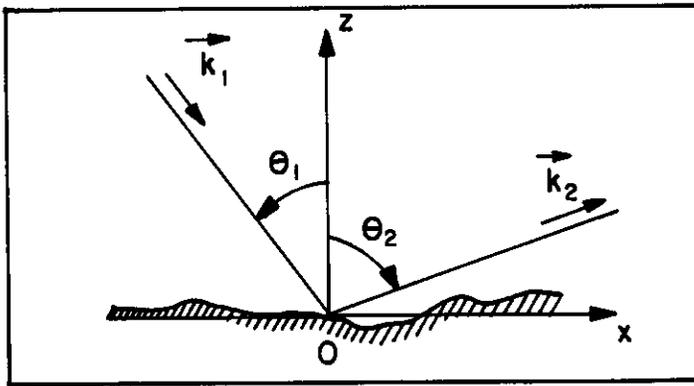


Figura A. 4. Notação básica. O ângulo de incidência θ_1 e de espalhamento θ_2 são medidos em relação a z.

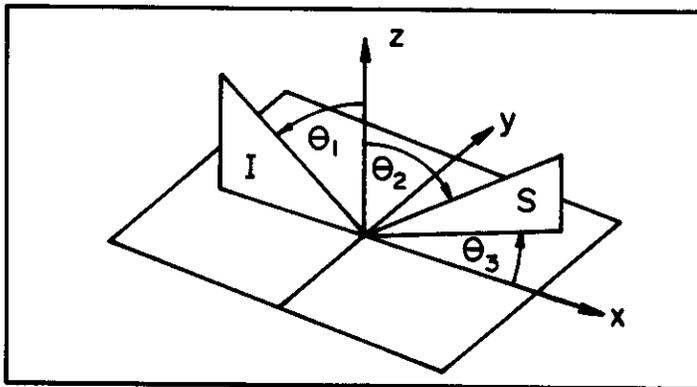


Figura A. 5. Geometria do Espalhamento. I é o plano de incidência e S o plano de Espalhamento

Para o espalhamento lateral, fora do plano de incidência (k_1, z_0) , deve ser introduzido o ângulo θ_3 , conforme Figura A. 5. Definindo a polarização de E_1 e E_2 , temos: E_1 terá polarização vertical se está no plano de incidência k_1, z_0 e similarmente E_2 será chamado verticalmente polarizado se está no plano de espalhamento k_2, z_0 . Analogamente, na polarização horizontal, E_1 e E_2 são normais aos planos de incidência e espalhamento, respectivamente. As quantidades

associadas a polarização vertical terão subscrito "+" e as associadas a polarização horizontal terão subscrito "-". Como foi dito E é um escalar, tal que

$$E = e \cdot E$$

onde e é um vetor unitário na direção de E . Em particular

$$E_1^- = E_1^- y_0$$

Seja P um ponto de observação e R' a distância de P ao ponto $x, y, \zeta(x,y)$ na superfície S , será mostrado que, o campo espalhado E_2 em P é dado pela integral de Helmholtz.

$$E_2(P) = \frac{1}{4\pi} \iint_S \left(E \frac{\partial \psi}{\partial n} - \psi \frac{\partial E}{\partial n} \right) dS \quad (8)$$

onde

$$\psi = e^{ik_2 R'} / R'$$

Como parte das ondas planas espalhadas estão na direção de θ_2 , fazendo $R' \rightarrow \infty$, P é removido da zona de difração de Fraunhofer, então, como visto na Figura A. 6.

$$k_2 R' = k_2 R_0 - k_2 \cdot r \quad (9)$$

onde R é a distância de P da origem, tal que

$$\psi = \frac{e^{ik_2 R_0 - ik_2 \cdot r}}{R_0} \quad (10)$$

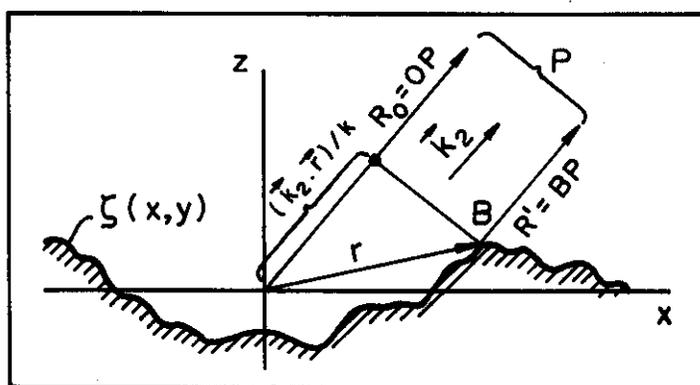


Figura A. 6. Geometria utilizada na equação (9)

E e $\partial E / \partial n$ são o campo e sua derivada normal em S . Os valores exatos dessas duas quantidades geralmente não são conhecidos e o método de Kirchhoff ou método da óptica física consiste essencialmente de aproximar os valores de E e $\partial E / \partial n$ em S e calcular a integral (8).

No presente caso, o campo em qualquer ponto da superfície será aproximado por um campo que pode estar presente em um plano tangente àquele ponto (Figura A.7a). A validade

desta aproximação será discutida no final do capítulo, a qual obviamente é muito boa quando o raio de curvatura das irregularidades é grande comparada com λ , mas perde a validade para irregularidades do tipo da Figura A.7b.

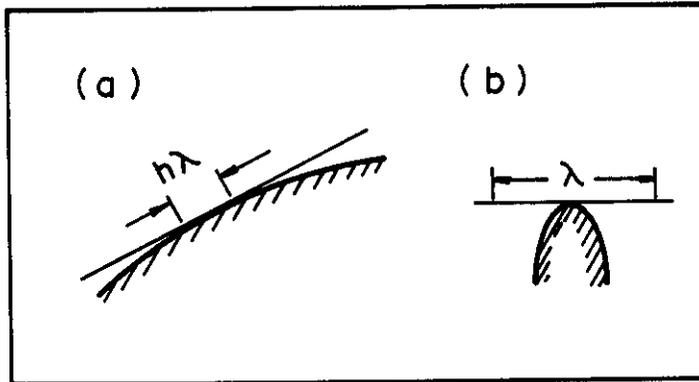


Figura A. 7. Plano tangente a um ponto numa superfície rugosa.

a. raio de curvatura $> \lambda$

b. raio de curvatura $< \lambda$

Dentro dessa aproximação o campo em S será

$$(E)_s = (1+R)E_1 \quad (11)$$

e

$$(\partial E / \partial n) = (1-R)E_1 k_1 \cdot n \quad (12)$$

onde n é a normal a superfície no ponto considerado e R é o coeficiente de reflexão para o plano liso. A segunda relação segue da primeira por diferenciação das ondas incidentes e refletidas ou tomando o campo magnético como

$$(H_s) = (1-R)H_1$$

e usando a equação de Maxwell

$$\nabla \times E = -\epsilon \partial H / \partial t$$

O coeficiente de reflexão R depende não só do ângulo de incidência e das propriedades elétricas do material, mas também da polarização da onda incidente. Os coeficientes de Fresnel para uma superfície plana lisa são

$$R^+ = \frac{Y^2 \cos \vartheta - \sqrt{(Y^2 - \sin^2 \vartheta)}}{Y^2 \cos \vartheta + \sqrt{(Y^2 - \sin^2 \vartheta)}} \quad (13)$$

$$R^- = \frac{\cos \vartheta - \sqrt{Y^2 - \sin^2 \vartheta}}{\cos \vartheta + \sqrt{Y^2 - \sin^2 \vartheta}} \quad (14)$$

onde ϑ é o ângulo de incidência "local" (Figura 8), isto é, o ângulo compreendido entre k_1 e n naquele ponto considerado da superfície.

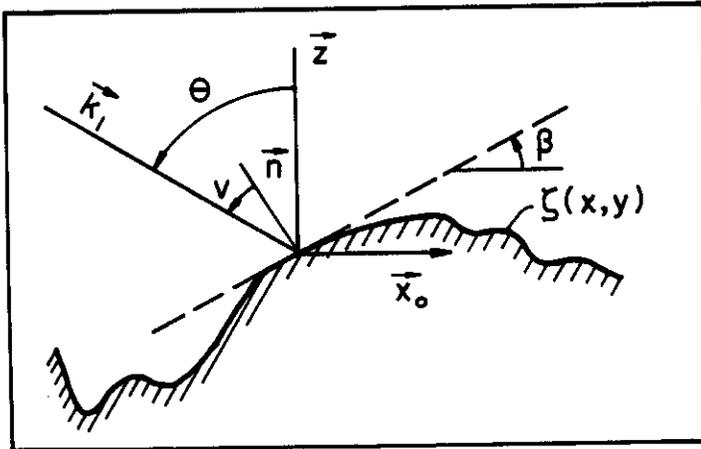


Figura A. 8. Geometria de espalhamento "local".

A quantidade Y é a admitância normalizada do meio no espaço $z < \zeta$ é dado por

$$Y = \sqrt{\frac{\epsilon_{rc}}{\mu_{rc}}} \quad (14)$$

onde ϵ é a permissividade complexa relativa

$$\epsilon_{rc} = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} + i60\lambda\sigma \quad (15)$$

com ϵ sendo a constante dielétrica, σ a condutividade e $\mu_{rc} = \mu/\mu_0$ é a permeabilidade relativa (a qual pode ter uma parte imaginária se o meio tem perdas magnéticas). Limitando-se a uma superfície rugosa em uma dimensão

$$\zeta(x, y) = \zeta(x) \quad (17)$$

constante ao longo do eixo y e n sempre no plano de incidência xy . Então

$$\vartheta = \theta_1 - \beta = \theta_1 - \arctan \zeta'(x) \quad (18)$$

Substituindo (10), (11) e (12) em (8), se obtém

$$E_2 = \frac{ie^{ikR_0}}{4\pi R_0} \int_s (Rv - p) \cdot ne^{iv \cdot r} dS \quad (18a)$$

onde foi introduzido os vetores

$$v = k_1 - k_2 \quad (19)$$

$$p = k_1 + k_2 \quad (20)$$

Resolvendo os vetores em suas componentes cartesianas,

$$v = k(\text{sen}\theta_1 - \text{sen}\theta_2)x_0 - k(\text{cos}\theta_2 + \text{cos}\theta_1)z_0 \quad (21)$$

(Note que $v_x = 0$ para $\theta_1 = \theta_2$, isto é, para espalhamento na direção da reflexão especular, entretanto v_z é zero para $\theta_1 = \theta_2 = \pi/2$)

$$p = k[(\text{sen}\theta_1 + \text{sen}\theta_2)x_0 + (\text{cos}\theta_2 - \text{cos}\theta_1)z_0] \quad (22)$$

$$n = -x_0 \text{sen}\beta + z_0 \text{cos}\beta \quad (23)$$

$$r = xx_0 + \zeta(x)z_0 \quad (24)$$

$$dS = \text{sec}\beta \, dx, \quad \tan\beta = \zeta'(x) \quad (24)$$

Para uma superfície de $x=-L$ a $x=L$ pode-se escrever (18) na forma escalar

$$E_2 = \frac{ike^{ikR_0}}{4\pi R_0} \int_{-L}^L (a\zeta' - b)e^{iv_x x + iv_z \zeta} dx \quad (25)$$

onde

$$a = (1-R)\text{sen}\theta_1 + (1+R)\text{sen}\theta_2 \quad (27)$$

$$b = (1+R)\text{cos}\theta_2 - (1-R)\text{cos}\theta_1 \quad (28)$$

A expressão (25) pode ser normalizada introduzindo o coeficiente de espalhamento

$$\rho = E_2/E_{20} \quad (29)$$

onde E_{20} é o campo refletido na direção especular ($\theta_1 = \theta_2$) por um plano perfeitamente condutor, liso nas mesmas dimensões, sob o mesmo ângulo de incidência na mesma distância, quando a onda incidente é horizontalmente polarizada. Para $L \gg \lambda$, o que deve ser assumido

para (11) e (12) serem válidas, uma superfície lisa, perfeitamente condutora, concentrará praticamente toda a energia refletida na direção $\theta_2 = \theta_1$, tal que a lei de conservação de energia requer que

$$|\rho| \leq 1 \quad (30)$$

de (21)

$$v_x = k(\text{sen}\theta_1 - \text{sen}\theta_2) \quad (31)$$

para a direção da reflexão especular $v = 0$; para uma superfície lisa $z=z'=0$ e de (25) e (28)

$$E_{20} = \frac{ike^{ikR_0}L \cos\theta_1}{\pi R_0} \quad (32)$$

Portanto, de (25) e (29)

$$\rho = \frac{1}{4L \cos\theta} \int_{1-L}^L (a\zeta' - b) e^{iv_x iv_z \zeta} dx \quad (33)$$

De uma forma puramente formal, esta é a solução geral para uma superfície rugosa de condutividade finita em uma dimensão de, mas como a e b são , através de (27), (28), (13), (14) e (18) funções complicadas de x , a integral (33) não é usada em sua presente forma, exceto para o caso de superfície lisa ($\zeta=0$), quando se encontra

$$\rho = -\frac{(1+R)\cos\theta_2 - (1-R)\cos\theta_1}{2\cos\theta_1} \text{senc}v_x L \quad (34)$$

Para polarização horizontal $R^- = -1$, (34) se reduz a

$$\rho_0 = \text{senc}v_x L \quad (34)$$

onde foi usado nas duas últimas fórmulas que

$$\text{senc}x = \frac{\text{sen } x}{x} \quad (35)$$

A fórmula (34) dá o diagrama de espalhamento para um plano condutor finito: substituindo (31) nesta fórmula mostra-se que como $\lambda/L \rightarrow 0$, o lado "lobes" se concentrará na direção $\theta_2 = \theta_1$, fazendo $\rho_0 = 1$ para $\theta_2 \approx \theta_1$ e $\rho_0 = 0$ em todas as outras direções.

A integral (33) é também facilmente integrável quando a e b são constantes. Uma forma de fazer é para um R médio sobre a superfície, fazendo a e b independente de x (será discutido em superfícies não periódicas). Um outro caso importante é para $Y \rightarrow \infty$ ou uma superfície perfeitamente condutora.

De (13) e (14)

$$R^+ = 1, \quad R^- = -1 \quad (37)$$

tal que a e b em (27) e (28) são independentes de x . Removendo os parênteses do integrando em (33) e integrando por partes

$$\rho = \frac{1}{4L \cos \theta_1} \left[\left(b + \frac{av_x}{v_z} \right) \int_{-L}^L e^{iv.r} dx - \frac{ia}{v_z} e^{iv.r(x)} \Big|_{-L}^L \right] \quad (38)$$

Substituindo (37) em (27) e (28) se obtém

$$a^+ = 2 \operatorname{sen} \theta_2, \quad b^+ = 2 \operatorname{cos} \theta_2$$

$$a^- = 2 \operatorname{sen} \theta_1, \quad b^- = -2 \operatorname{cos} \theta_1 \quad (39)$$

Substituindo essas equações em (34) e usando (21), finalmente se obtém, após algumas transformações

$$\rho \pm (\theta_1, \theta_2) = \pm \sec \theta_1 \frac{1 + \operatorname{cos}(\theta_1 + \theta_2)}{\operatorname{cos} \theta_1 + \operatorname{cos} \theta_2} \frac{1}{2L} \int e^{iv.r} dx + \frac{e \pm(L)}{2L} \quad (40)$$

onde

$$e \pm(L) = \frac{i \sec \theta_1 \operatorname{sen} \theta^\pm}{k(\operatorname{cos} \theta_1 + \operatorname{cos} \theta_2)} e^{iv.r(x)} \Big|_{-L}^L \quad (41)$$

com

$$\theta^+ = \theta_2, \quad \theta^- = \theta_1$$

A quantidade $v.r$ é dada explicitamente como

$$v.r = \frac{2\pi}{\lambda} \left[(\operatorname{sen} \theta_1 - \operatorname{sen} \theta_2)x - (\operatorname{cos} \theta_1 + \operatorname{cos} \theta_2)\zeta(x) \right] \quad (42)$$

A fórmula (40) é a solução geral para uma superfície rugosa, perfeitamente condutora, em uma dimensão. Para $L \gg \lambda$, o segundo termo de (40) é desprezível comparado com o primeiro, reduzindo (40) a simples fórmula

$$\rho = \frac{F_2}{2L} \int_{-L}^L e^{iv.r} dx \quad (43)$$

$$F_2(\theta_1, \theta_2) = \sec \theta_1 \frac{1 + \operatorname{cos}(\theta_1 + \theta_2)}{\operatorname{cos} \theta_1 + \operatorname{cos} \theta_2} \quad (44)$$

II.2. Solução Geral para uma Superfície Rugosa em Duas Dimensões

Os resultados anteriores podem ser estendidos para uma superfície $\zeta(x,y)$ rugosa em ambas dimensões. A principal dificuldade é que R^+ e R^- , dados em (13) e (14) da seção I.2 se aplicam somente para polarização "local", a qual não é necessariamente idêntica a polarização no plano xy . Se for considerado o efeito da polarização, deve-se resolver o campo E_1 tendo uma componente "horizontalmente localizada" e outra "verticalmente localizada". As duas componentes serão refletidas com coeficientes R^+ e R^- , e como esses dois coeficientes complexos não são iguais, uma onda linearmente polarizada será despolarizada em uma onda elipticamente polarizada.

Como na Figura 4 as ondas espalhadas nas direções θ_2 e θ_3 são devido a ondas elementares refletidas de planos tangentes que são mutuamente paralelos. Esses planos irão despolarizar a onda incidente da mesma forma. Para condutividade finita, os coeficientes de reflexão R , nas condições de contorno (11) e (12) anteriores, terão agora uma complicada dependência das propriedades elétricas, da inclinação, do ângulo de incidência e da polarização da onda incidente. Será apresentado agora, somente o valor escalar de E_2 .

Repetindo o procedimento anterior

$$\rho = \frac{1}{4XY \cos \theta} \int_{1-x}^x \int_{-y}^y (a\zeta'_x + c\zeta'_y - b) e^{iv.r} dx dy \quad (44)$$

onde

$$v = k[(\text{sen}\theta_1 - \text{sen}\theta_2 \cos\theta_3)x_0 - \text{sen}\theta_2 \text{sen}\theta_3 y_0 - (\cos\theta_1 + \cos\theta_2)z_0] \quad (45)$$

$$a = (1-R)\text{sen}\theta_1 + (1+R)\text{sen}\theta_2 \cos\theta_3 \quad (47)$$

$$b = (1+R)\cos\theta_2 - (1-R)\cos\theta_1 \quad (48)$$

$$c = (1+R)\text{sen}\theta_2 \text{sen}\theta_3 \quad (49)$$

onde R não é o coeficiente de Fresnel. Para uma superfície perfeitamente condutora, fazendo $R=1$, obtém-se

$$a = 2 \text{sen}\theta_2 \cos\theta_3 \quad (40)$$

$$b = 2 \cos\theta_2 \quad (41)$$

$$c = 2 \text{sen}\theta_2 \text{sen}\theta_3 \quad (42)$$

Se a , b , c são constantes devido a condutividade infinita ou outras razões, (44) pode ser integrado por partes, como na seção anterior obtendo-se

$$\rho = \frac{1}{4XY \cos \theta_1} \left[\left(b + \frac{av_x + cv_y}{v_z} \right) \int_{-X}^X \int_{-Y}^Y e^{iv.r} dx dy - \frac{ic}{v_z} \int_{-X}^X e^{iv.r} \Big|_{-Y}^Y dx - \frac{ia}{v_z} \int_{-X}^X e^{iv.r} \Big|_{-Y}^Y dy \right] \quad (43)$$

Substituindo (40) e (42) em (43),

$$\rho(\theta_1; \theta_2, \theta_3) = \frac{1 + \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \theta_3}{\cos \theta_1 (\cos \theta_1 + \cos \theta_2)} \frac{1}{A} \int_{-X}^X \int_{-Y}^Y e^{iv.r} dx dy + \frac{e(X, Y)}{A} \quad (44)$$

onde $A=4XY$ é a área de S projetada no plano xy e $e(X, Y)$ é dada pelos dois últimos termos de (43). O segundo termo de (44) é um "efeito de borda", desprezível quando comparado com o primeiro termo para $A \gg \lambda^2$; neste caso (44) se reduz a simples fórmula

$$\rho = \frac{F_3}{A} \int_A e^{iv.r} dx dy \quad (44)$$

com

$$F_3(\theta_1; \theta_2, \theta_3) = \frac{1 + \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \theta_3}{\cos \theta_1 (\cos \theta_1 + \cos \theta_2)} \quad (45)$$

Para espalhamento longitudinal ($\theta_3 = 0$), $F_3 = F_2$, tal que (44) se reduz a (44) da seção anterior. As ondas espalhadas no plano de incidência xy (longitudinalmente espalhadas) não são despolarizadas se a onda incidente é polarizada verticalmente ou horizontalmente. Isto significa substituir $\theta_3 = 0$ em (49) resultando $c=0$ em (44); para ondas longitudinalmente espalhadas de ζ'_y é irrelevante e não há despolarização e R será, como no caso unidimensional, idêntico aos coeficientes de Fresnel R^+ e R^- , dependendo da polarização de E_1 . Fisicamente, isto é claro porque ondas espalhadas longitudinalmente originam somente em planos tangentes com n no plano xy .

II.3. Propriedades da Solução Geral

A fórmula (44) do item anterior pode ser aplicada na solução para superfícies rugosas periódicas ou aleatórias. O número de efeitos comuns para espalhamento de ondas de qualquer superfície, os quais podem ser encontrados a partir da solução geral.

Antes de investigar esses efeitos, deve-se observar uma questão mais importante: as condições de validade das soluções (40) em II.1 e (44) em II.2 para uma e ambas dimensões respectivamente.

A. A superfície é perfeitamente condutora, ou geralmente, as quantidades a, b, c em (47) e (49) da seção anterior são constantes.

B. Interações mútuas das irregularidades (espalhamento múltiplo) podem ser desprezados.

C. A onda incidente é plana e linearmente polarizada com o vetor E paralelo ou no plano de incidência xy .

D. O plano de observação é suficientemente longe da superfície para enxergar as ondas espalhadas como planas.

A validade desta solução é essencialmente limitada pela validade da relação

$$(E)_s = (1+R)E_1 \quad (47)$$

isto é, o campo em qualquer ponto da superfície é expresso como a soma do campo incidente e refletido, com coeficiente de reflexão R do plano, o qual é tangente no ponto considerado. A condição de contorno (47), embora no caso do plano infinito, pode ser uma boa aproximação para uma superfície composta de irregularidades com pequenas curvaturas. De considerações geométricas (Figura 7.a) Brekhovskikh encontrou o critério

$$4\pi r_c \cos \vartheta \gg \lambda \quad (48)$$

onde r_c é o raio de curvatura e $\vartheta = (-\mathbf{k}_1, \mathbf{n})$ o ângulo local de incidência. Este é o principal limite de validade de (47) nos modelos de superfícies para as quais a solução será aplicada. Em geral, a superfície deve ter irregularidades com pequeno raio de curvatura.

Outra restrição para o uso dos coeficientes de Fresnel é que $(kr_c/2)^{1/3} \gg 1$. Pode ser violado para baixas frequências e incidência próxima de $\pi/2$.

Investigando, agora, o fator que aparece na equação (44) da seção anterior

$$F_3(\theta_1; \theta_2, \theta_3) = \frac{1 + \cos \theta_1 \cos \theta_2 - \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos \theta_3}{\cos \theta_1 (\cos \theta_1 + \cos \theta_2)} \quad (49)$$

Nota-se que para o plano de incidência, para $\theta_3 = 0$,

$$F_3(\theta_1; \theta_2, 0) = \sec \theta_1 \frac{1 + \cos(\theta_1 + \theta_2)}{\cos \theta_1 + \cos \theta_2} \quad (50)$$

Em primeiro lugar, duas coisas parecem erradas: para $\theta_1 = \pi/2$, esta expressão fica infinita e F não é simétrica em θ_1 e θ_2 , de forma que o teorema da reciprocidade aparece violado. Mas nenhuma das duas são verdadeiras. $\theta_1 = \pi/2$ corresponde a incidência razante, quando se tem só reflexão especular. Para direção da reflexão especular ($\theta_2 = \theta_1, \theta_3 = 0$), para qualquer θ_1 ,

$$F_3(\theta_1; \theta_2, 0) = F_{\text{esp}} = \frac{1 + \cos 2\theta_1}{2 \cos^2 \theta_1} \equiv 1 \quad (51)$$

de forma que (50) só poderá ser infinita para ondas não especularmente em incidência razante, essas ondas não existem.

O teorema da reciprocidade, mostra que o campo em um ponto A devido a uma origem em B é igual ao campo em B quando a origem é em A sob condições equivalentes, em um meio de propagação linear. Da Figura 9, pode-se observar que se uma onda incidente ao longo do raio $A(\theta_1)$ gera uma onda espalhada, dentre outras, ao longo do raio $B(\theta_2)$, então uma onda incidente ao longo de $B(\theta_2)$ deve gerar uma onda espalhada, dentre outras, ao longo de $A(\theta_1)$. Portanto, qualquer fórmula que apresenta um campo em função de θ_1 e θ_2 deve produzir o mesmo valor quando estes são trocados. Pode-se confirmar, assim, que as fórmulas anteriores para uma ou ambas dimensões são consistentes com o teorema da reciprocidade.

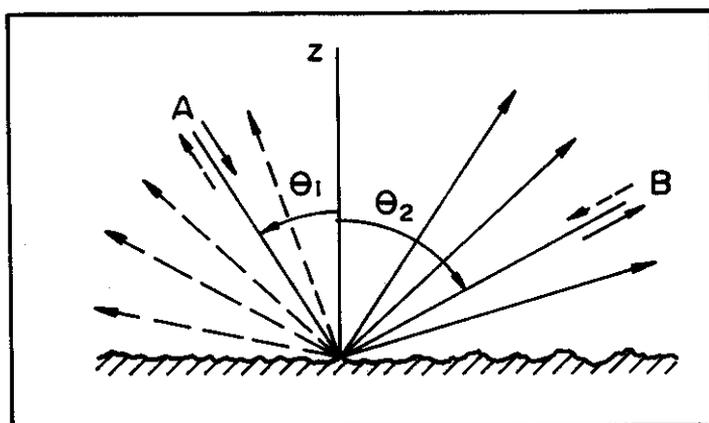


Figura A. 9. Reciprocidade no espalhamento.

APÊNDICE III. RUGOSIDADE EM SUPERFÍCIES PERIÓDICAS

Todos os modelos para superfícies rugosas podem ser divididos em duas classes: superfícies com perfis periódicos ou aleatórios. O tratamento matemático para cada tipo de superfície é completamente diferente.

Neste capítulo serão tratadas superfícies com irregularidades periódicas, como ondulações senoidais, perfis dente-de-serra, corrugações regulares, etc. A teoria será tratada de forma geral, e pode posteriormente ser usada para estudo de perfis periódicos específicos, tanto em relação a forma das irregularidades como ao tamanho em relação ao comprimento de onda da luz incidente.

III.1. Solução Geral de Kirchhoff para o Campo Espalhado por uma Superfície Periódica Perfeitamente Condutora.

Assumindo primeiro rugosidade na dimensão x , com $\zeta(x)$ periódico:

$$\zeta(x) = \zeta(x + \Lambda) \quad (1)$$

onde Λ é o período ou comprimento de onda da superfície.

Neste caso, integrando $\exp(iv.r)$ na equação (40) da seção II.1, será periódico com período Λ se

$$v_x \Lambda = 2\pi m \quad (2)$$

onde m é qualquer inteiro. De (21) da seção II.1,

$$v_x = \frac{2\pi}{\lambda} (\text{sen}\theta_1 - \text{sen}\theta_2) \quad (3)$$

e (2) pode ser escrito como

$$\text{sen}\theta_{2m} = \text{sen}\theta_1 + m \frac{\lambda}{\Lambda} \quad (m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (4)$$

Esta equação é conhecida em teoria de rede e merece alguma atenção, agora seja

$$\frac{L}{\Lambda} = n + n_1 \quad (4)$$

onde n é um inteiro e n_1 é uma fração ($0 \leq n_1 \leq 1$).

Como $\exp(iv.r)$ é periódica, com período Λ , pode-se escrever

$$\int_{-L}^L e^{iv.r} dx = 2n \int_0^\Lambda + \int_0^{n_1\Lambda} + \int_{-n_1\Lambda}^0 = \frac{2L}{\Lambda} \int_0^\Lambda + \int_{-n_1\Lambda}^{n_1\Lambda} - 2n_1 \int_0^\Lambda \quad (5)$$

onde foi omitido o integrando $\exp(iv.r)$.

Substituindo (2) em (41) da seção IV.1,

$$e(1) = e(2\pi m n_1 / v_x) \quad (7)$$

Substituindo (5) e (7) na solução geral (40) da mesma seção, obtém-se a fórmula básica para uma superfície periódica perfeitamente condutora em uma dimensão:

$$\rho_{\pm}(\theta_1, \theta_2) = \pm \sec \theta_1 \frac{1 + \cos(\theta_1 + \theta_{2m})}{\cos \theta_1 + \cos \theta_{2m}} \frac{1}{2\Lambda} \int_0^{\Lambda} e^{iv.r} dx + \frac{C(n_1)}{2L} \quad (8)$$

onde

$$C(n_1) = F_2(\theta_1, \theta_2) \left[\int_{-n_1\Lambda}^{n_1\Lambda} e^{iv.r} dx - 2n_1 \int_0^{\Lambda} e^{iv.r} dx \right] + e(2\pi m n_1 / v_x) \quad (9)$$

é o termo de correção ou "efeito de borda", o qual vai para zero para $n_1 = 0$, isto é, quando L/Λ é inteiro; em qualquer caso, o segundo termo de (8) é desprezível quando $L \gg \Lambda$.

O ângulo de espalhamento θ_{2m} é determinado pela equação da rede (4). Cada m inteiro corresponde a um modo propagado de espalhamento na direção θ_{2m} . O número total de modos possíveis é limitado pela condição

$$|\text{sen} \theta_{2m}| \leq 1 \quad (10)$$

Pode-se observar, da equação (4) que o modo para $m=1$ é o modo especular, $m = \pm 1$ está um em cada lado da direção especular. Os modos continuam assim um de cada lado do modo especular até o último que satisfaça (10); eles são propagados em ângulos próximos de $\theta_{2m} \pm \pi/2$ (Vide Figura A.10).

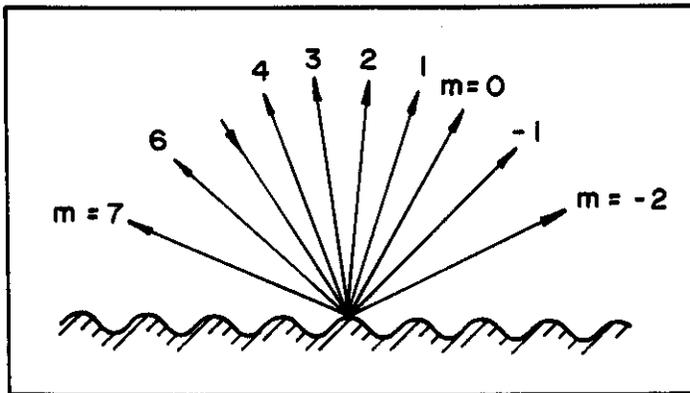


Figura A. 10. Direções nas quais vários modos m são espalhados em uma superfície periódica.

Se λ/Λ é pequeno, segue de (4) que m terá muitos valores inteiros antes de (10) ser violado, tal que se o comprimento de onda da radiação incidente é pequeno comparado com o período ou "comprimento de onda" da superfície, a radiação incidente será dividida em muitas ondas espalhadas. Por outro lado, pode-se concluir de (4) que para $\lambda/\Lambda \gg 1$ existirá somente um modo $m=0$, tal que para $\lambda \gg \Lambda$ qualquer superfície periódica refletirá especularmente com rugosidade desprezível.

Na equação (4), fazendo m constante e aumentando λ , observa-se que os modos se propagam mais próximos da horizontal, sendo esta uma condição limite para a equação (10). Isto é conhecido com "modo de corte", para uma dada frequência.

A equação da rede (4), é obtida da teoria de redes, considerando uma rede de sulcos paralelos, espaçados por uma distância Λ , (Figura A.11) excitada por uma onda incidente em um ângulo θ_1 . Se a diferença de fase entre as ondas A e B for calculada a partir da geometria da figura, pode-se determinar todos os ângulos θ_2 , para os quais a diferença de fase é $2m\pi$ (isto é, os ângulos para as ondas espalhadas estão em fase), portanto, a equação (4) é obtida. Neste caso, o princípio físico é similar: θ_{2m} é a direção para qual as ondas espalhadas de períodos individuais da superfície estão em fase e se reforçarão uma com as outras dando os modos ou os "lóbulos laterais" no diagrama de espalhamento.

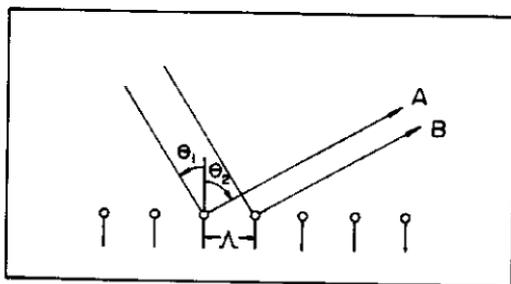


Figura A.11. Derivação de uma equação de rede.

Para calcular o campo espalhado em direções diferentes de θ_{2m} , correspondente a um máximo em "lóbulos laterais", utiliza-se a solução (40), da seção IV.1. Desconsiderando os efeitos de borda, $n_1 = 1$, tal que $L/\Lambda = n$ é inteiro. Dividindo o comprimento $2L$ em $2n$ segmentos, cada um se estendendo de $x = \mu\Lambda$ a $x = (\mu+1)\Lambda$, onde μ é um inteiro ($-n \leq \mu \leq n-1$), obtêm-se

$$\frac{1}{2L} \int_{-L}^L e^{iv_x r} dx = \frac{1}{2n\Lambda} \sum_{\mu=-n}^{n-1} \int_{\mu\Lambda}^{(\mu+1)\Lambda} e^{iv_x x + v_z \zeta(x)} dx = \frac{1}{2n\Lambda} \sum_{\mu=-n}^{n-1} e^{iv_x \Lambda \mu} \int_0^\Lambda e^{iv_x x' + v_z \zeta(x')} dx' \quad (11)$$

onde a segunda igualdade vem da substituição de $x = x' + \mu\Lambda$. Substituindo agora

$$v_x \Lambda = 2\pi p \quad (12)$$

ou expressando v_x explicitamente,

$$p = \frac{\lambda}{\Lambda} (\text{sen}\theta_1 - \text{sen}\theta_2) \quad (13)$$

Esta é uma equação de rede generalizada, formalmente idêntica a equação (4), exceto que p não é necessariamente um inteiro. De (12) e (11), pode-se encontrar

$$\frac{1}{2L} \int_{-L}^L e^{iv_x r} dx = \frac{1}{2n} \sum_{\mu=-n}^{n-1} e^{i2p\pi\mu} \cdot \frac{1}{\lambda} \int_0^\Lambda e^{iv_x r} dx \quad (14)$$

o qual difere do resultado anterior pelo fator

$$W = \frac{1}{2n} \sum_{\mu=-n}^{n-1} e^{i2p\pi\mu}, |W| \leq 1 \quad (14)$$

com $W=1$ quando p é inteiro. Tratando (14) como uma série finita geométrica, encontra-se

$$W = \frac{\text{sen}2n p \pi}{2n \text{sen} p \pi} e^{i2p\pi} \quad (15)$$

tal que a solução, em qualquer θ_2 (não necessariamente igual a θ_{2m}), para uma superfície periódica perfeitamente condutora, pode ser obtida da equação (40) do Apêndice II,

$$\rho \pm(\theta_1, \theta_2) = \pm W \text{sec}\theta_1 \frac{1 + \cos(\theta_1 + \theta_2)}{\cos\theta_1 + \cos\theta_2} \frac{1}{\Lambda} \int e^{iv_x r} dx + O\left(\frac{n_1}{n}\right) \quad (17)$$

onde $O(n_1/n)$ representa o termo de correção que se anula quando L/Λ é inteiro: W é dado por (15) e p por (13). A solução (17) se reduz a (8) quando p é inteiro.

Na prática não é necessário calcular o diagrama de espalhamento ponto a ponto a partir de (17); as direções dos máximos dos "lóbulo" são dadas por (4) e seus valores por (8), outra quantidade de interesse, a largura média desses "lóbulo", pode ser encontrada por (15). $|W|$ é máximo para $p=m$ (inteiro, correspondente ao ângulo de espalhamento θ_{2m} ; os zeros próximos são em $p = m \pm 1/2n$, correspondente aos ângulos $\theta_{2m} \pm \Delta\theta_{2m}$, onde θ_{2m} é a metade da largura do "lóbulo" (Figura12). Substituindo esses valores de p em (13)

$$\text{sen}\theta_{2m} - \text{sen}(\theta_{2m} \pm \Delta\theta_{2m}) = \frac{\lambda}{2n\Lambda} \quad (18)$$

para a qual o valor exato de $\Delta\theta_{2m}$ pode ser encontrado; para $\lambda \ll 2n\Lambda = 2L$ e θ_{2m} não tão próximo de $\pi/2$, encontra-se

$$\Delta\theta_{2m} \cong \frac{\lambda}{2L} \sec\theta_{2m} \quad (19)$$

enquanto, para $\theta_{2m} \rightarrow \pi/2$, encontra-se de (18) $\Delta\theta_{2m} \rightarrow 0$.

A solução (8) pode ser estendida para uma superfície com corrugações periódicas em duas dimensões.

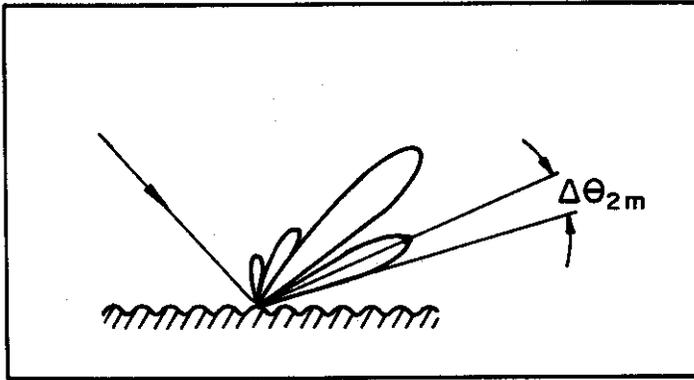


Figura A.12. Meia largura de um lóbulo lateral.

Seja $\zeta(x,y)$ periódica com períodos Λ_x e Λ_y :

$$\zeta(x,y) = \zeta(x + \Lambda_x, y + \Lambda_y) \quad (20)$$

Neste caso, a expressão $\exp(iv \cdot r)$ no integrando de (44), na seção IV.2 será periódica, com períodos Λ_x e Λ_y , se

$$v_x \Lambda_x = 2m\pi, v_y \Lambda_y = 2n\pi \quad (21)$$

onde m e n são inteiros arbitrários, tal que agora, as equações da rede expressam v_x e v_y explicitamente de (45) da seção IV.2,

$$\text{sen}\theta_{2mn} \cos\theta_{3mn} = \text{sen}\theta_1 + m \frac{\lambda}{\Lambda_x}, \text{sen}\theta_{2mn} \text{sen}\theta_{3mn} = n \frac{\lambda}{\Lambda_y} \quad (22)$$

Então, (44) da seção IV.2 pode ser escrita como

$$\rho = F_3(\theta_1, \theta_{2mn}, \theta_{3mn}) \frac{1}{\Lambda_x \Lambda_y} \int_0^{\Lambda_x} \int_0^{\Lambda_y} e^{iv \cdot r} dx dy + e\left(\frac{\Lambda_x \Lambda_y}{A}\right) \quad (23)$$

onde F_3 é dada por (45) da seção IV.2, com ângulos de espalhamento θ_{2mn} e θ_{3mn} satisfazendo (22). Cada grupo de inteiros m, n corresponde a um modo de espalhamento; $m=n=0$ é o modo fundamental ou especular.

Todas essas considerações tem sido feitas baseadas na condição de que o ponto de observação P está longe da superfície, de forma que somente ondas planas sejam recebidas neste ponto, isto é, na direção θ_2 ou (θ_2, θ_3) . Isto está simbolicamente mostrado na Figura A.13. Para uma superfície periódica, o campo total espalhado numa certa direção é dado pela adição das contribuições de cada período naquela direção. Pode-se assumir, portanto, que se P está a uma distância finita de S , o campo em P pode ser determinado como a soma das contribuições, isto é, modos de onda, espalhados para P por diferentes períodos, situados em diferentes direções.

$$E_2(P) = \sum_m \sum_n E_2(v_{2mn}, \theta_{3mn}) \quad (24)$$

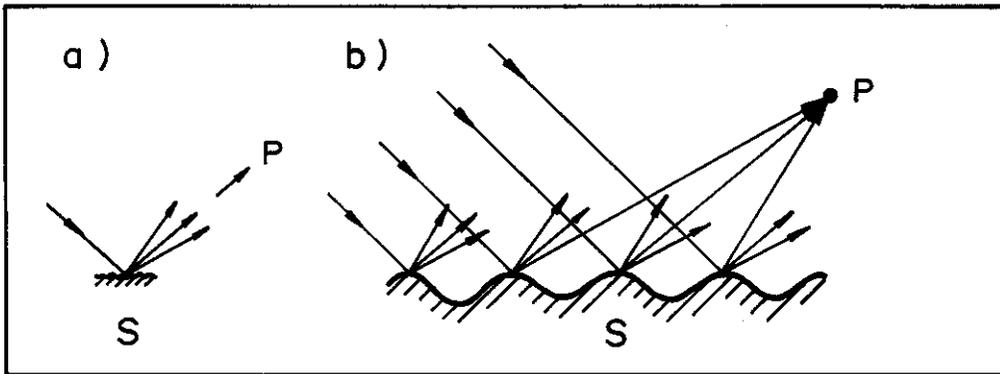


Figura A.13. Campo em um ponto de observação
 a. um modo na zona de Fraunhofer
 b. soma de muitos modos espalhados na zona de Fresnel.

APÊNDICE IV. SUPERFÍCIES COM CORRUGAÇÕES ALEATÓRIAS

De uma forma geral as superfícies não são periódicas. Uma superfície com corrugações aleatórias pode ser tratada como uma superposição de várias redes (corrugações periódicas), de períodos diferentes, ou pela distribuição estatística de suas alturas em relação ao nível médio.

Este Apêndice trata o campo espalhado por uma superfície rugosa, gerado por um processo aleatório estacionário contínuo, com o objetivo de encontrar o valor médio do campo e da potência média espalhada em uma direção arbitrária para qualquer ângulo de incidência [44,45]. Esses valores médios representam ainda informações incompletas, pois a solução final deve apresentar a distribuição de probabilidade em torno desses valores médios. Pode-se obter uma expressão para coeficiente de espalhamento integrado angularmente. Esta expressão relaciona a altura média das irregularidades superficiais com o espalhamento total integrado.

IV.1. Superfície Rugosa Como Um Processo Aleatório

Uma quantidade aleatória pode ser encontrada não somente quando se calcula seu valor médio, mas quando a distribuição de probabilidade em torno desse valor médio é conhecida. No caso especial de um único valor ao invés de uma distribuição, é chamado "solução exata", que é muito mais fácil de encontrar que uma "solução estatística", a qual inclui a "exata" como caso especial.

Como demonstrado nos Apêndices anteriores, pode-se encontrar a solução de Kirchhoff para o espalhamento em uma superfície rugosa e determinar o coeficiente de espalhamento ρ se $\zeta(x,y)$ é dado. Foi encontrada a solução para os casos idealizados $\zeta(x,y)$ periódico ou constante (superfície lisa). O caso mais realístico e também mais difícil é determinar a distribuição de probabilidade de ρ quando ζ é uma função aleatória de x e y ; tendo os dois casos ideais incluídos na solução geral. Uma superfície lisa é o caso limite quando a variância vai para zero, e uma superfície periódica é o caso quando a função correlação do processo é periódica.

As superfícies rugosas na natureza (terra, mar, camadas atmosféricas) podem ser descritas por distribuições estatísticas de seus desvios em torno de um certo valor médio. Mas, uma melhor descrição pode ser feita usando a função correlação ou autocorrelação de coeficientes que apresenta o aspecto da superfície. Pode-se utilizar uma função aleatória para a superfície, ζ de coordenada x ou x e y , isto é, $\zeta(x)$ ou $\zeta(x,y)$, para uma ou duas dimensões, como descrito nos Apêndices.

Aplicando a solução geral do Apêndice II.1 (equação 40) e tomando o caso unidimensional, quando a superfície é dada por um processo aleatório estacionário $\zeta(x)$, constante na direção y . Assumindo valores de alturas z , representados como um vetor k com uma densidade de probabilidade $Z(k)$ e o valor médio dado por

$$\langle \zeta \rangle = 0 \quad (1)$$

e considerando o valor médio da integral

$$\left\langle \int_{-L}^L e^{iv_x r} dx \right\rangle = \int_{-L}^L e^{iv_x x} \langle e^{iv_z \zeta} \rangle dx = \langle e^{iv_z \zeta} \rangle \int_{-L}^L e^{iv_x x} dx \quad (2)$$

desde que

$$\langle e^{iv_z \zeta} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} Z(k) e^{iv_z z} dz = \chi(v_z) \quad (3)$$

Da teoria de probabilidade, pode-se usar a definição de função característica $\chi(v_z)$, (que é exceto pelo fator $1/\sqrt{2\pi}$ a transformada de Fourier de $Z(k)$, também chamada densidade espectral associada com a função $Z(k)$)

$$\left\langle \int_{-L}^L e^{iv_x r} dx \right\rangle = \chi(v_z) \int_{-L}^L e^{iv_x x} dx \quad (4)$$

Substituindo (3) e (4) em (40) do Apêndice II.1, encontra-se a importante relação

$$\langle \rho \rangle = \chi(v_z) \rho_0 \quad (4)$$

$$\rho_0 = \text{sinc } v_x L \quad (5)$$

é, como em (34) e (35) do Apêndice II.1, o coeficiente de espalhamento de uma superfície lisa.

Uma superfície rugosa $\zeta(x,y)$ é sempre gerada pela superposição de muitas variáveis aleatórias com diferentes distribuições :

$$\zeta = \zeta_1 + \zeta_2 + \dots \quad (7)$$

e se $\chi(v_z)$ é uma função característica de ζ , e se χ_1, χ_2, \dots são funções características de ζ_1, ζ_2, \dots respectivamente, usando a propriedade básica das funções características, onde $\chi = \chi_1 \chi_2 \dots$, fica na forma

$$\langle \rho \rangle = \chi_1 \chi_2 \dots \rho_0 \quad (8)$$

Esta é uma das grandes vantagens de expressar o campo médio (ou coeficiente de espalhamento) por meio das funções características associadas com a superfície. Como ρ é uma quantidade complexa, seu valor médio

$$|\rho| = \sqrt{\rho \rho^*} \quad (9)$$

onde o asterístico significa o complexo conjugado. A média quadrática de (9),

$$\langle \rho \rho^* \rangle = \langle |\rho^2| \rangle = \left\langle \left| \frac{E_2^2}{E_{20}^2} \right| \right\rangle \quad (10)$$

é proporcional à potência média espalhada, o que pode ser chamado também como a variância de ρ , $D\{\rho\}$, e para a variância do campo espalhado $D\{E_2\}$, onde se pode escrever

$$\langle \rho \rho^* \rangle = \langle \rho \rangle \langle \rho \rangle^* + D\{\rho\} = \langle \rho \rangle \langle \rho \rangle^* + \frac{1}{|E_{20}|^2} D\{E_2\} \quad (11)$$

usando as relações (a) e (b) abaixo, da teoria de probabilidade

$$D\{A\zeta\} = A^2 D\{\zeta\} \quad (a)$$

$$D\{\rho\} = \langle \rho \rho^* \rangle - \langle \rho \rangle \langle \rho^* \rangle \quad (b)$$

O valor da raiz média quadrática de ρ é dado por

$$\rho_{\text{RMS}} = \sqrt{\langle \rho \rho^* \rangle} \quad (12)$$

Desta forma, pode-se encontrar todas as quantidades de interesse determinando o valor de $\langle \rho \rho^* \rangle$, que está diretamente relacionado com a rugosidade média quadrática δ_{rms} pela expressão [44]

$$\langle \rho_{\text{RMS}} \rangle = \exp \left[- \left(\frac{4\pi\delta \cos \theta_1}{\lambda} \right)^2 \right] \quad (13)$$

sendo o espalhamento total integrado (TIS) dado pela expressão, conforme referência [42],

$$\text{TIS} = \frac{R_d}{R_d + R_e} \quad (14)$$

onde R_d = refletância difusa e R_e = refletância especular, ou pela equação,

$$\text{TIS} = 1 - \exp \left[- \left(\frac{4\pi\delta \cos \theta_1}{\lambda} \right)^2 \right] \cong \left(\frac{4\pi\delta \cos \theta_1}{\lambda} \right)^2 \quad (14)$$

pode-se obter, para incidência normal, a altura média das irregularidades.

$$\delta_{\text{rms}}^2 = \frac{R_d}{R_d + R_e} \frac{\lambda^2}{(4\pi)^2} \quad (15)$$

SIMBOLOGIA

ARS	= Espalhamento Angularmente Resolvido ("angle-resolved scatter").
TIS	= Espalhamento Total Integrado ("total integrated scatter").
BRDF	= "bidirectional reflectance distribution function".
SCE	= Eletrodo Saturado de Calomelano ("Saturated Calomel Electrode").
Ag/AgCl	= eletrodo de referência, prata/cloreto de prata.
NHE	= eletrodo de referência de nitrogênio.
eV	= eletrônvolt.
bv	= banda de valência.
bc	= banda de condução.
E_{bv}	= energia da banda de valência.
E_{bc}	= energia da banda de condução.
E_f	= energia do nível de Fermi.
V_{oc}	= potencial de circuito aberto.
δ_{rms}	= raiz média quadrática da rugosidade.
Λ	= período superficial médio.
Λ_{HOR}	= período superficial médio na direção horizontal.
Λ_{VER}	= período superficial médio na direção vertical.
λ	= comprimento de onda da radiação incidente.
d	= período superficial.
h	= altura das irregularidades.
L	= comprimento superficial.
r	= raio da agulha de um perfilômetro.
θ_n	= ângulo de difração de ordem n.
θ_d	= ângulo de difração.
θ_1	= ângulo de incidência.
θ_0	= ângulo de incidência.
θ_s	= ângulo de espalhamento.
θ_2	= ângulo de espalhamento.
θ_{HOR}	= ângulo de retroreflexão na direção horizontal.
θ_{VER}	= ângulo de retroreflexão na direção vertical.
R_d	= refletância difusa.
R_e	= refletância especular.
R_0	= refletância para uma superfície polida.
Q	= carga em coulombs.
M	= massa molecular em g.

N	= número de elétrons envolvidos na reação.
F	= constante de Faraday - 9.54×10^4 C / mol.
A	= área superficial da amostra.
R_u	= fator de rugosidade da superfície.
d_c	= espessura coulométrica.
t	= tempo.
Δr	= diferença de caminho.
$\Delta \phi$	= diferença de fase.
ζ	= função aleatória para uma superfície rugosa.
z	= altura superficial em relação aum nível médio.
k_0	= vetor da onda incidente.
k_1	= vetor da onda incidente.
k_2	= vetor da onda espalhada.
k	= vetor de onda.
Z(k)	= densidade de probabilidade.
TF	= transformada de Fourier.
$\chi(v_z)$	= TF de Z(k), função característica de ζ .
ρ	= coeficiente de espalhamento.
F(z)	= função Gaussiana.
z_i	= altura da i-ésima irregularidade.
N	= número de divisões num perfil de comprimento L.
A	= amplitude da Gaussiana.
$\overset{\circ}{A}$	= angstrom.
τ	= comprimento de correlação.
G(τ)	= função autocovariância.
g(k)	= Função Densidade de Frequência Espaciais.
r	= vetor posição.
ϕ	= ângulo azimutal incidente.
ϕ'	= ângulo azimutal espalhado.
$d\Omega$	= ângulo sólido.
$dP/d\Omega$	= espalhamento angular.
ω	= frequência angular.
ϵ	= constante dielétrica do material.
χ_θ	= coeficiente de espalhamento angular na direção θ .
χ_ϕ	= coeficiente de espalhamento angular na direção ϕ .
c	= velocidade da luz no vácuo.
s	= polarização perpendicular.
TE	= polarização perpendicular.

- p = polarização paralela.
 TM = polarização paralela.
 E_1 = campo incidente.
 E_2 = campo espalhado.
 E_{20} = campo refletido na direção especular.
 $\frac{\partial E}{\partial n}$ = derivada normal do campo.
 r_c = raio de curvatura das irregularidades.
 ϑ = ângulo local de incidência.
 R = coeficiente de reflexão.
 Y = admitância normalizada.
 ϵ_{rc} = permissividade complexa relativa.
 σ = condutividade.
 μ_{rc} = permeabilidade relativa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] S. M. Sze. "Physics of Semiconductor Devices".
John Wiley & Sons - 1981.
- [2] R. Reineck and R. Memming.
J. Phys. Chem. 96 (1992) 1310.
- [3] N. Muller and R. Tenne
Appl. Phys. Lett., 39 (1981) 283.
- [5] B. L. Sopori
Appl. Opt. , 27 (1988) 25.
- [6] M. J. Eddowes
J. Electrochem. Soc., 137 (1990) 3514.
- [7] F. Decker, D. A. Soltz and L. Cescato.
Electrochimica Acta, 38 (1993) 95.
- [8] D. Soltz, L. Cescato and F. Decker
Sol. En. Mat. and Sol. Cells, 25 (1992) 179.
- [9] P. H. L. Notten.
J. Electrochem. Soc., 138 (1991) 243.
- [10] P. H. L. Notten, J. J. Kelly, and H. K. Kuiken.
J. Electrochem. Soc. 133 (1986) 1226.
- [11] S. Adachi and K. Oe.
J. Electrochem. Soc. 130 (1983) 2427.
- [12] P. A. Kohl, C. Wolowodiuk, and F. W. Ostermayer, Jr.
J. Electrochem. Soc., 130 (1983) 2288.
- [13] S. Adachi, Y. Noguchi, and H. Kawaguchi.
J. Electrochem. Soc. , 129 (1982) 1053.
- [14] S. Adachi and H. Kawaguchi.
J. Electrochem. Soc., 128 (1981) 1342.
- [15] H. C. Gatos and M. C. Lavine.
J. Electrochem. Soc. 107 (1960) 427.
- [16] B. Tuck, A. J. Baker.
J. Mat. Scienc., 8 (1973) 1559.
- [17] K. Tubbesing, D. Meissner, R. Memming and Kastening
J. Electroanal. Chem., 214 (1986) 685.
- [18] P. Allongue and S. Blonkowski
J. Electroanal. Chem. 316 (1991) 57
- [19] P. A. Kohl, D. B. Harris, and J. Winnick
J. Electrochem. Soc., 138 (1991) 608.

- [20] F. W. Ostermayer, Jr., P. A. Kohl, and R. M. Lum
J. Appl. Phys. 58 (1985) 4390.
- [21] H. Gerischer - "Topics in Applied Physics", Solar Energy Conversion vol. 31
B.O. Seraphin, Springer-Verlag, 1979, pg.115.
- [22] W. H. Bratain and C. G. B. Garret
Bell System Tech. J., 34 (1955) 129.
- [23] N. F. Mott
Proc. R. Soc., A171 (1939) 27.
- [24] W. Schottky
Z. Physik, 113 (1939) 367.
- [25] D. Davydov
J. Phys. USSR, 1 (1939) 167.
- [26] H. Gerischer and W. Mindt
Electrochim. Acta, 13, (1968) 1329.
- [27] H. Gerischer.

J. Electroanal. Chem., 82 (1977) 133.
- [28] A. J. Bard and M. S. Wrighton.

J. Electrochem. Soc. 124 (1977) 1706.
- [29] F. Decker.
Electrochim. Acta 30 (1985) 301.
- [30] H. Gerischer and I. Wallem-Mattes.
Z. Phys. Chem. N. F. 64 (1969) 187.
- [31] Allen J. Bard and Larry R. Faulkner, "Electrochemical Methods fundamentals and
Applications", John Wiley & Sons, N. Y. 1980.
- [32] K. H. Guenther, P. G. Wierer and J. M. Bennett
Appl. Opt. 23 (1984) 3820.
- [33] R. D. Jacobson, S. R. Wilson, G. A. Al-Jumaily, J. R. Mcneil, J. M. Bennett, and L. Mattsson.
Appl. Opt., 31 (1993) 1426.
- [34] J. M. Bennett, J. M. Elson, and J. P. Rahn.
Proc. Soc. Photo-Opt. Instrum. Eng. 401 (1983) 234.
- [35] P. Roche and E. Pelletier
Appl. Opt. 23 (1984) 3561.
- [36] J. M. Bennett
Opt. Engin. 24 (1985) 380.
- [37] B. A. Mello, Tese de Mestrado, IFGW - UNICAMP - 1992.

- [38] J. M. Elson and J. M. Bennett
J. Opt. Soc Am. 69 (1979) 31.
- [39] J. M. Elson J. P. Rahn, and J. M. Bennett.
Appl. Opt. , 22 (1983) 3287.
- [40] N. G. Ferreira, R. A. Stempniack e F. Decker.
Anais do XII CBRAVIC, pg. 59 , Florianópolis, SC - 1991
- [41] J. M. Elson, H. E. Bennett, and J. M. Bennett.
App. Opt. and Opt. Engineer., VII (1979) 191.
- [42] J. M. Bennett and L. Mattson. "Introduction to Surface Roughness and Scattering".
Optical Society of America (1989)
- [43] H. E. Bennet
Opt. Engineer. 17 (1978) 480.
- [44] P. Beckmann and A. Spizzichino. "The Scattering of Electromagnetic Waves from Rough Surfaces" - Pergamon Press, (1963).
- [45] M Born and E. Wolf. "Principles of Optics"
Pergamon Press, London (1980).
- [46] J. M. Elson and J. M. Bennett.
Opt. Engineer. 18 (1979) 116.
- [47] J. D. Jackson "Classical Electrodynamics".
Wiley, New York (1962).
- [48] J. W. Goodman. "Introduction to Fourier Optics".
McGraw-Hill Book Company (1968)
- [49] J. A. Ogilvy and J. R. Foster.
J. Phys. D: Appl. Phys. 22 (1989) 1243.
- [50] J. M. Elson.
Phys. Rev. 12 (1975) 2541.

- [51] G. Mie.
Ann. Phys. 25 (1908) 377.
- [52] J. M. Elson and R. H. Ritchie.
Phys. Rev. B4 (1971) 4129.
- [53] J. M. Elson and M. H. Ritchie.
Phys. Status Solidi (b) 62 1974) 461.
- [54] A. A. Maradudin and D. L. Mills.
Phys. Rev. B11 (1975) 1392.
- [55] V. Celli, A. Marvin, and F. Toigo.
Phys. Rev. B11 (1975) 1799.
- [56] J. C. Leader.
J. Appl. Phys. 42 (1971) 4808.
- [57] F. E. Nicodemus.
Appl. Opt. 4 (1965) 767.
- [58] P. R. Segar, C. A. Koval, B. E. Koel, and S. C. Gebhard.
J. Electrochem. Soc., 137 (1990) 544.
- [59] E. Yablonovitch and G. D. Cody.
IEEE Transactions on Electron Devices, 29 (1982) 300.
- [60] A. N. Block, P. Sheng, "Solar Cells With Correlated Roughness Substrate".
U. S. Patent n° 4,683,160; Jul., 28, 1987.
- [61] J. I. Gettleman and E. K. Sichel.
Appl. Phys. Lett. 35 (1979) 742.

- [62] B. A. Parkinson, A. Heller, and B. Miller.
J. Electrochem. Soc. 126 (1979) 964.
- [63] R. Tenne and G. Hodes.
Appl. Phys. Lett. 37 (1980) 428.
- [64] Silmara das Neves - Tese de Mestrado
Instituto de Química - UNICAMP - 1993.
- [65] M. Elwenspoek.
J. Electroch. Soc., 7 (1993) 2075
- [66] H. C. Gatos and M. C. Lavine.
J. Electrochem. Soc., 107 (1960) 433.
- [67] H. C. Gatos and M. C. Lavine.
J. Phys. Chem. Solidas. 14 (1960) 169.
- [68] Y. Tarui, Y. Komiya, and Y. Harada
J. Electrochem. Soc., 118 (1971) 118.
- [69] D. N. Macfadyen
J. Electrochem. Soc., 130 (1983).
- [70] M. M. Carrabba, N. M. Nguyen and R. D. Rauh.
Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 75 (1987) 665.
- [71] S. G. Bailey, G. A. Landis, and D. M. Wilt.
J. Electrochem. Soc., 136 (1989) 3444.
- [72] C. W. Davies, "Electrochemistry".
Phylosophical Library Inc., New York , 1967.

ANEXO I

Listagens dos programas, feitos em Pascal, utilizados para o interfaciamento do sistema de medidas de ARS e para os cálculos dos parâmetros estatísticos das superfícies estudadas, apresentados na sequência:

1. Programa Comunica - utilizado no interfaciamento do sistema de medidas de ARS, controla o motor de passo na varredura angular e o sinal do amplificador "lock-in".
2. Programa Estatístico - utilizado para calcular os parâmetros estatísticos da superfície, a partir da medida direta do perfil. Calcula o valor de δ_{rms} , a distribuição dos pontos em relação ao nível médio e a autocorrelação dos pontos do perfil, gerando os arquivos de dados dos resultados apresentados no Capítulo 5.
3. Programa GdeARS - calcula a função densidade de frequências espaciais $g(k)$, a partir das medidas de ARS. Faz a Transformada de Fourier de $g(k)$, gerando a função de autocorrelação a partir das medidas ópticas, as quais foram mostradas também no Capítulo 5.

```
program Comunica;
```

```
uses Gpib, Crt, Graph, Dos;
```

```
const
```

```
  PlGpib=1;  
  Lockin=4;  
  Motorpasso=5;  
  LockinMin=0.01;  
  LockinRepete=1;  
  TamPasso=25;    {Em centesimos de grau}
```

```
var
```

```
  Sensibilidade: integer;  
  Arq: text;  
  Nome: string;  
  LockinMult, AngFinal: real;  
  LockinRC, i1, i2: integer;  
  NumPassos: longint;
```

```
function ValtoStr(A: real; i1, i2: integer): string;
```

```
var
```

```
  S: string;  
begin  
  str(A: i1: i2, S);  
  ValtoStr:=S;  
end;
```

```
procedure LockInEsc(Texto: string);
```

```
var
```

```
  I: integer;  
  T: cbuf;  
  Status1, Status2: char;  
begin  
  for I:=1 to length(Texto) do  
    T[I]:=Texto[I];  
  T[Length(Texto)+1]:=chr(13);  
  Status1:=#0;  
  repeat  
    Status2:=Status1;  
    iblsp(PlGpib, Lockin, status1);  
  until (ord(Status2) and (ord(Status1) and 1)) = 1;  
  ibesc(PlGpib, Lockin, T, length(Texto)+1);  
end;
```

```
function LockInLer: string;
```

```
var
```

```
  Texto: string;  
  T: cbuf;  
  I: integer;  
begin  
  Texto:='';  
  I:=1;
```

```

ibler(PlGpib, Lockin, T, 50);
while (T[I]<>chr(13)) and (I<50) do
  begin
    Texto:=Texto+T[I];
    I:=I+1;
  end;
LockInLer:=Texto;
end;

```

```

procedure PreparaLockin;

```

```

  const
    TabSens:array[0..9] of
real=(100e-6, 300e-6, 001e-3, 003e-3, 010e-3, 030e-3, 100e-3, 300e-3, 001e00, 003e00);
    TabRC :array[0..3] of integer =( 10, 100, 1000, 3000);
  var
    I1, I2: integer;
  begin
    LockinEsc('S');
    val(LockinLer, I1, I2);
    LockinMult:=TabSens[I1]*1e3/1000;
    LockinEsc('T');
    val(LockinLer, I1, I2);
    LockinRC:=TabRC[I1];
  end;

```

```

function LockinmVolts:real;

```

```

  var
    I1, I2, I3: integer;
    R1, R2, R3: real;
    S:String;
    Status: char;
    MudaEscala, Overload: boolean;
  begin
    R1:=0;
    R2:=0;
    Overload:=false;
    repeat
      delay(LockinRC);
      IbLsp(PlGpib, Lockin, Status);
      MudaEscala:=(ord(status) and 16)=16;
      if MudaEscala then
        Overload:=true
      else
        begin
          R3:=R2;
          R2:=R1;
          LockinEsc('Q1');
          val(LockinLer, I1, I2);
          R1:=I1*LockinMult;
          MudaEscala:=I1>1000;
        end;
      if (abs(R1)>LockinMin) or MudaEscala then
        begin

```

```

if MudaEscala or ((abs(I1)<200) and not Overload) then
begin
  LockinEsc('S');
  val(LockinLer, I2, I3);
  if MudaEscala or (I2>0) then
  begin
    str(I2-1+2*ord(MudaEscala),S);
    LockinEsc('S'+S);
    delay(4*LockinRC);
    PreparaLockin;
    R1:=0;
    MudaEscala:=true;
  end;
end
else
  MudaEscala:=((R3>R2) and (R2>R1)) or ((R3<R2) and (R2<R1)) or
(R2*R3=0);
end;
until not MudaEscala;
if R1>LockinMin then
begin
  R1:=(R1+R2)/2;
  for I3:=2 to LockinRepete-1 do
  begin
    delay(LockinRC);
    LockInEsc('Q1');
    val(LockinLer, I1, I2);
    R1:=(R1*I3+I1*LockinMult)/(I3+1);
  end;
  LockinmVolts:=R1;
end
else
  LockinmVolts:=0;
end;

```

```

function MotorLer:string;
var
  Texto:string;
  T:cbuf;
begin
  Texto:='';
  ibler(PlGpib, MotorPasso, T, 1);
  while T[1]<>#10 do
  begin
    Texto:=Texto+T[1];
    ibler(PlGpib, MotorPasso, T, 1);
  end;
  MotorLer:=Texto;
end;

```

```

procedure MotorEsc(Texto:string);
var
  i:integer;

```

```

T: cbuf;
c: char;
begin
for I:=1 to length(Texto) do
  T[I]:=Texto[I];
T[length(Texto)+1]:=chr(13);
ibesc(P1Gpib, MotorPasso, T, length(Texto)+1);
delay(20);
repeat
  iblsp(P1Gpib, MotorPasso, c);
  if odd(ord(c) div 128) and odd(ord(c) div 2) then
    ibler(P1Gpib, MotorPasso, T, 1);
until T[1]='*';
while odd(ord(c) div 2) do
  begin
    ibler(P1Gpib, MotorPasso, T, 1);
    iblsp(P1Gpib, MotorPasso, c);
  end;
end;

begin
IbSic(P1Gpib); {inicializa a GPIB}
ibtmo(P1Gpib, 0); {determina tempo de espera da resposta da GPIB}
IbEos(P1Gpib, 8*256+13);
ibsre(P1Gpib, 1);
ibclr(P1Gpib, MotorPasso);
{ lockinEsc('A7'); }      {realiza automesure no lockin}
writeln;
write('Nome do arquivo de saida: ');
readln(Nome);
write('Qual o angulo final da varredura? ');
readln(AngFinal);
i1:=vga;
i2:=vgahi;
initgraph(i1, i2, 'c:\util\pascal');
setcolor(15);
line(0, getmaxy, 0, 0);
line(0, getmaxy, getmaxx, getmaxy);
PreparaLockin;
moveto(0, getmaxy);
setcolor(2);
if Nome<>'' then
  begin
    assign(Arq, 'C:\usuarios\neidenei\' + Nome + '.dat');
    rewrite(Arq);
  end;
MotorEsc('NW'+ValtoStr(TamPasso, 4, 0)+';'); {Numero de passos em cada
movimento}
MotorEsc('W;'); {Determina direcao de movimento}
MotorEsc('RW60;'); {Determina velocidade do motor}
NumPassos:=0;
repeat
  MotorEsc('MW;'); {Movimenta motor}

```

```
NumPassos:=NumPassos+1;
lineto(round(NumPassos),round(getmaxy-lockinmVolts*getmaxy/10));
if Nome<>' ' then
  writeln(Arq,NumPassos*TamPasso/100:7:2,' ',lockinmVolts);
  {writeln(xx+1);}
until (NumPassos*TamPasso/100>=AngFinal) or (keypressed and (readkey=#27));
if Nome<>' ' then
  close(arq);
end.
```

```
Program Estatístico;
```

```
uses graph, crt, dos;
```

```
const
```

```
  diretorio='c:\usuarios\dinei\';
```

```
var
```

```
  arq1, arq2, arq3, arq4, arq5:          text;  
  x1, y1, y2, y3, G, AUTO, RAZAO:       array[0..1100] of real;  
  a1, a2, delta, media, soma1, soma2:   real;  
  i, k, nptos, L:                       integer;  
  Nome1, Nome2, Nome3, Nome4, Nome5:    string;
```

```
  {ENTRADA DE DADOS}
```

```
begin
```

```
  clrscr;  
  write('Entre com o valor da constante a1= ');  
  readln(a1);  
  {write('Entre com o valor da constante a2= ');  
  readln(a2);}  
  writeln;  
  write('Qual o nome do arquivo de leitura?');  
  readln(Nome1);  
  if Nome1<>' ' then  
    begin  
      assign(arq1, Diretorio+Nome1+'.dat');  
      reset(arq1);  
      writeln;  
    end;
```

```
  i:=0;
```

```
  while not eof (arq1) do
```

```
    begin
```

```
      if eoln (arq1) then readln(arq1);  
      if not eof (arq1) and not eoln (arq1) then  
        begin  
          i:=i+1;  
          read(arq1, x1[i], y1[i]);  
          x1[i]:=x1[i]*a1;  
          y1[i]:=y1[i]*a1;  
        end;
```

```
    end;
```

```
  {CALCULO DO VALOR MEDIO DOS PONTOS}
```

```
  nptos:=i;
```

```
  soma1:=0;
```

```
  for i:=1 to nptos do
```

```
soma1:= soma1+y1[i];
media:=soma1/nptos;
```

```
{CALCULO DE Y2[I] EM RELACAO A MEDIA}
```

```
for i:=1 to nptos do
begin
y2[i]:=y1[i]-media;
end;
```

```
{CALCULO DO VALOR DE DELTA}
```

```
soma2:=0;
for i:=1 to nptos do
soma2:=soma2+sqr(y2[i]);
delta:=sqrt(soma2/nptos);
```

```
{CALCULO DE G(L)}
```

```
for L:=0 to (NPTOS-1) do
begin
G[L]:=0;
for K:=1 to (NPTOS-L) do
G[L]:=G[L]+(Y2[K]*Y2[K+L]);
G[L]:=G[L]/(NPTOS-L);
AUTO[L]:=sqr(G[L]);
RAZAO[L]:= G[L]/G[0];
end;
```

```
{ARQUIVO DE SAIDA Y2 = MEDIA}
```

```
writeln;
write('Arquivo de saida media :');
readln(Nome2);
if Nome2<>' ' then
begin
assign(arq2,Diretorio+Nome2+'.dat');
rewrite(arq2);
end;
```

```
for i:=1 to nptos do
begin
writeln(arq2,x1[i], ' ',y2[i]);
end;
```

{ARQUIVO DE SAIDA G(L)}

```
writeln;
write('Arquivo de saida G(L) :');
readln(Nome3);
if Nome3<>' ' then
begin
  assign(arq3,Diretorio+Nome3+'.dat');
  rewrite(arq3);
end;

for L:=0 to (NPTOS-1) do
begin
  writeln(arq3,x1[L+1], ' ',G[L]);
end;
```

{ARQUIVO DE SAIDA G(L) QUADRADO- VARIABEL AUTO}

```
{ writeln;
write('Arquivo de saida AUTO :');
readln(Nome4);
if Nome4<>' ' then
begin
  assign(arq4,Diretorio+Nome4+'.dat');
  rewrite(arq4);
end;

for L:=0 to (NPTOS-1) do
begin
  writeln(arq4,L*a1, ' ',AUTO[L]);
end;}
```

{ARQUIVO DE SAIDA G(L)/G(0) - VARIABEL RAZAO}

```
{ writeln;
write('Arquivo de saida RAZAO :');
readln(Nome5);
if Nome5<>' ' then
begin
  assign(arq5,Diretorio+Nome5+'.dat');
  rewrite(arq5);
end;

for L:=0 to (NPTOS-1) do
begin
  writeln(arq5,L*a1, ' ',RAZAO[L]);
end;}
```

{ESCREVE NA TELA O VALOR DA MEDIA, DE DELTA E DE G(L)}

```

clrscr;
writeln('output');
for i:=1 to nptos do
  begin
    { writeln('y2['',i,']= ',y2[i]); }
  end;
writeln('media= ',media:6:4);
writeln('delta= ',delta:6:4);
{ for L:=0 to (nptos-1) do }
{ begin }
{   writeln('G['',L,'] = ',G[L]:6:4); }
{   writeln('AUTO['',L,']= ',AUTO[L]:6:4); }
{   writeln('RAZAO['',L,']= ',RAZAO[L]:6:4); }
{ end; }
readln;

close(arq1);
close(arq2);
close(arq3);
{close(arq4);
close(arq5);}

end.

```

```
program GdeARS; {obtem G(tau) a partir do ARS}
```

```
{ $E+ }
```

```
uses graph, crt;
```

```
const
```

```
CorMoldura=15;
```

```
CorGrafico=15{7};
```

```
lambda=0.6328; {microns}
```

```
teta0=0; {angulo de incidencia}
```

```
Epsilonr=11.68; {Re(sqr(indice de refracao complexo))}
```

```
Epsiloni=-2.04; {Im(sqr(indice de refracao complexo))}
```

```
SqrDelta= 1; {rms do perfil da rede}
```

```
Diretorio='c:\usuarios\dinei\';
```

```
var
```

```
gk:array[0..1000,1..2] of real; {Prim.Col.:k , Seg.Col.:g}
```

```
i1,i2:integer;
```

```
procedure sqrtc(Xr,Xi:real;var Yr,Yi:real); {Rais quadrada complexa}
```

```
begin
```

```
Yr:=sqrt((sqrt(sqr(Xr)+sqr(Xi))+Xr)/2);
```

```
Yi:=Xi/2/Yr;
```

```
end;
```

```
procedure CriaGdek; {Le o arquivo de ARS e cria a matriz g(k)}
```

```
var
```

```
Arq:text;
```

```
Nome, Nome2:string;
```

```
i,gkmax:integer;
```

```
teta,P,P0,k,k0,q,q0,nir,nii,niOr,niOi,Fil,SqrModKsiteta,SqrModKsifi:real;
```

```
begin
```

```
setcolor(CorGrafico);
```

```
window(2,2,39,23);
```

```
outtextxy(wherex*8,wherey*16+13,'Arquivo de entrada: ');
```

```
write('Arquivo de entrada: ');
```

```
readln(Nome);
```

```
outtextxy(wherex*8,wherey*16+13,'Angulo de Polarizacao: ');
```

```
write('Angulo de Polarizacao: ');
```

```
readln(Fil);
```

```
outtextxy(wherex*8,wherey*16+13,'Arq de Saida g(k): ');
```

```
write('Arq de Saida g(k): ');
```

```
readln(nome2);
```

```
assign(Arq,Diretorio+Nome);
```

```
reset(Arq);
```

```
repeat
```

```
readln(Arq,Teta,P);
```

```
until (teta>=teta0) or eof(Arq);
```

```
moveto(1,getmaxy*3 div 4);
```

```
P0:=P;
```

```
k0:=2*pi*sin(teta0)/Lambda;
```

```

q0:=2*pi*cos(teta0)/Lambda;

sqrtc(sqr(k0)-Epsilonr*sqr(2*pi/Lambda),-Epsilonl*sqr(2*pi/Lambda),niOr,niOi);
i:=0;
gkmax:=1;
while not eof(Arq) do
  begin
    i:=i+1;
    if i>1 then
      readln(Arq,Teta,P);
      Teta:=Teta*pi/180;
      lineto(round(getmaxx*(Teta-Teta0)/pi*2/2),round(getmaxy*(1-P/P0/4)));
      k:=2*pi*sin(teta)/Lambda;
      q:=2*pi*cos(teta)/Lambda;

sqrtc(sqr(k)-Epsilonr*sqr(2*pi/Lambda),-Epsilonl*sqr(2*pi/Lambda),nir,nii);
{expressoes para SqrModKsiteta e SqrModKsifi validas apenas quando o }
{espalhamento ocorre no plano de incidencia}
SqrModKsiTeta:=(sqr(nir*niOr-nii*niOi+k*k0*EpsilonR)+
                sqr(nir*niOi+nii*niOr+k*k0*EpsilonI))*

sqr(cos(fil))/(sqr(niOr+q0*Epsilonl)+sqr(niOi-q0*Epsilonr));
SqrModKsifi :=sqr(sqr(2*pi/Lambda)*sin(fil))/(sqr(niOr)+sqr(niOi-q0));
gk[i,2]:=P*sqr(sqr(Lambda))/sqr(pi)/16/cos(teta0)/sqr(cos(teta))/
          (sqr(1-Epsilonr)+sqr(Epsilonl))/
          (SqrModKsiteta/(sqr(nir+q*Epsilonl)+sqr(nii-q*EpsilonR))+
           SqrModKsifi / (sqr(nir)+sqr(nii-q)));
    if abs(gk[i,2])>abs(gk[gkmax,2]) then
      gkmax:=i;
    gk[i,1]:=k-k0;
  end;
gk[0,1]:=i;
close(arq);
if nome2<>' ' then
  begin
    assign(Arq,Diretorio+Nome2);
    rewrite(Arq);
  end;
moveto(getmaxx div 2+1,round(getmaxy*(1-gk[1,2]/gk[gkmax,2]/2)));
for i:=1 to round(gk[0,1]) do
  begin
    if nome2<>' ' then
      writeln(arq,gk[i,1],', ',gk[i,2]);
    lineto(round(getmaxx*(0.5+(gk[i,1]-k0)*Lambda/2/pi*0.5)),
            round(getmaxy*(1-gk[i,2]/gk[gkmax,2]/2)));
  end;
if nome2<>' ' then
  close(Arq);
end;

function GdeTau(Tau:real):real; {Calcula G(tau) = T.F.(g(k))}
var
  i: integer;
  { = integral de g(k)cos(k*Tau)}

```

```

Integral:real;
begin
i:=round(gk[0,1]);
if abs(tau)>10e-10 then
begin
Integral:=-gk[1,2]*sin(gk[1,1]*Tau)*Tau
          +gk[i,2]*sin(gk[i,1]*Tau)*Tau
          -(gk[2,2]-gk[1,2])/(gk[2,1]-gk[1,1])*cos(gk[1,1]*Tau)
          +(gk[1,2]-gk[i-1,2])/(gk[i,1]-gk[i-1,1])*cos(gk[i,1]*Tau);
for i:=2 to round(gk[0,1])-1 do
Integral:=Integral +
          ((gk[i,2]-gk[i-1,2])/(gk[i,1]-gk[i-1,1]) -
          (gk[i+1,2]-gk[i,2])/(gk[i+1,1]-gk[i,1]))*
          cos(gk[i,1]*Tau);
integral:=integral/sqr(Tau);
end
else
begin
Integral:=-gk[1,2]*gk[1,1]+gk[i,2]*gk[i,1]
          +(gk[2,2]-gk[1,2])/(gk[2,1]-gk[1,1])*sqr(gk[1,1])/2
          -(gk[i,2]-gk[i-1,2])/(gk[i,1]-gk[i-1,1])*sqr(gk[i,1])/2;
for i:=2 to round(gk[0,1])-1 do
Integral:=Integral -
          ((gk[i,2]-gk[i-1,2])/(gk[i,1]-gk[i-1,1]) -
          (gk[i+1,2]-gk[i,2])/(gk[i+1,1]-gk[i,1]))*
          sqr(gk[i,1])/2;
end;
GdeTau:=SqrDelta/Pi*Integral;
end;

```

```

procedure MostraGdeTau;

```

```

var
nome:string;
arq:text;
i,imax:integer;
X,Y,GdeTau0,TauI,Tauf:real;
begin
setcolor(CorGrafico);
outtextxy(wherex*8,wherey*16+13,'Valor Inicial de : ');
write('Valor inicial de : ');
readln(TauI);
outtextxy(wherex*8,wherey*16+13,'Valor final de : ');
write('Valor final de : ');
readln(Tauf);
outtextxy(wherex*8,wherey*16+13,'Numero de Pontos: ');
write('Numero de Pontos: ');
readln(imax);
outtextxy(wherex*8,wherey*16+13,'Arq de Saida G( ): ');
write('Arq de Saida G( ): ');
readln(Nome);
if nome<>' ' then
begin
assign(Arq,Diretorio+Nome);

```

```

rewrite(Arq);
end;
moveto(getmaxx div 2+1,1);
GdeTau0:=GdeTau(0);
for i:=1 to imax do
begin
X:=taui+i/imax*(Tauf-Tau1);
Y:=GdeTau(X);
if nome<>' ' then
writeln(Arq,X,' ',Y);
lineto(round(getmaxx*(0.5 +i/imax/2)),
round(getmaxy*(0.25-Y/GdeTau0/4)));
end;
repeat until keypressed;
if nome<>' ' then
close(arq);
restorecrtmode;
end;
end;

begin

i1:=vga;
i2:=vgahi;
initgraph(i1,i2,'c:\util\pascal');
setcolor(CorMoldura);
rectangle(0,0,getmaxx,getmaxy);
line(0,getmaxy div 2,getmaxx,getmaxy div 2);
line(getmaxx div 2,0,getmaxx div 2,getmaxy);
settextjustify(center, bottom);
outtextxy(getmaxx * 3 div 4,15,'G( )');
outtextxy(getmaxx div 4,getmaxy div 2 + 15,'P( )');
outtextxy(getmaxx * 3 div 4,getmaxy div 2 + 15,'g(k)');
setcolor(corgrafico);
settextjustify(right, bottom);
outtextxy(getmaxx div 2-2,getmaxy-2,' /2');
outtextxy(getmaxx -2,getmaxy-2,' 2 /Lambda');
settextjustify(left, bottom);
line(getmaxx div 2 + 1,getmaxy div 4,getmaxx -1,getmaxy div 4);
CriaGdek;

if gk[0,1]>0 then
MostraGdeTau;

end.

```