

ESTUDO DO ESPECTRO ROTACIONAL DO ION MOLECULAR DE NITROGÊNIO NUMA DESCARGA PARA NITRETAÇÃO DO FERRO<sup>+</sup>.

v

M.R. da Silva<sup>++</sup>, J.L.R. Muzart e A.R. de Souza

Departamento de Física, UFSC - 88000-Fpolis/SC

+ Trabalho financiado pelo CNPq e FINEP

++ Bolsista de mestrado do CNPq

O espectro rotacional do primeiro sistema negativo  $N_2^+(B^2 \Sigma_u^+, 0 + X^2 \Sigma_g^+, 0)$  do ion molecular do nitrogênio é obtido usando um monocromador de varredura tipo Seyo-Namioka planejado e montado no laboratório. Os espectros são obtidos numa descarga utilizada para nitreção de amostras de ferro, em fluxo de Nitrogênio puro. A temperatura rotacional, calculada a partir da medida relativa das intensidades das linhas de emissão é comparada com a temperatura da amostra, medida com termopar

## 1. INTRODUÇÃO

A temperatura de gases moleculares em descargas luminescentes é um dos parâmetros que define a natureza e reatividade do plasma. Em particular numa descarga de nitreção do ferro este parâmetro é fundamental no controle do tratamento [1]. O método de medida da temperatura do gás por espectroscopia de emissão é conhecido e, em particular em descargas de nitrogênio foi utilizada por vários autores [1], [2], [3] entre outros. A. Plain et al [2] e A.R. de Souza et al [3] analisaram o espectro rotacional do segundo positivo  $N_2(C) + N_2(B)$  ressaltando a importância de se considerar os processos de excitação na análise dos resultados, onde possíveis modificações de população do nível superior por processos outros que a excitação por impacto eletrônico direto pode alterar a distribuição. L. Petijean [1] e A.R. de Souza et al [3] usaram a estrutura rotacional  $N_2^+(B) + N_2^+(X)$  do ion molecular

de nitrogênio. É mostrado [3] que à temperatura de 300 K ou superior, a excitação é feita por impacto direto e a distribuição do nível  $N_2^+(B)$  é a mesma do nível fundamental que é em equilíbrio com a energia de translação.

Neste trabalho em razão da resolução necessária do monocromador menor, compatível com os nossos equipamentos, escolhemos a transição  $N_2^+(B) \rightarrow N_2^+(X)$  para medir a temperatura do gás numa descarga de nitretação da amostra de ferro. O objetivo deste trabalho é comparar a temperatura do gás  $T_g$  com a temperatura da amostra medida com termopar.

## 2. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

Na figura 1 mostramos o esquema do dispositivo experimental. A descarga elétrica é realizada num tubo de pirex de 4 cm de diâmetro interno e 10 cm de comprimento. O substrato de ferro, de 2,6 cm de diâmetro, é conectado ao negativo da alta tensão constituindo-se no cátodo da descarga luminescente que funciona em regime anormal. A fonte de alimentação é constituída de um retificador de onda completa (800 V - 200 mA). A tensão oscilante, faz com que a descarga se interrompa a cada meio ciclo por alguns ms, evitando a formação de arco. Nas condições de funcionamento, o fluxo de nitrogênio ultra-puro (White Martins) é de 0,5 l/min, a pressão no tubo de descarga é de 1 torr, e a densidade da corrente de descarga é da ordem de 0,6 mA/cm<sup>2</sup>. A temperatura é medida diretamente por um termopar devidamente isolado, em contato com o substrato. O espectro de emissão é obtido com a ajuda de um monocromador SEYA - NAMIOKA, construído no nosso laboratório (4). Este tipo de equipamento permite uma boa focalização para pequenas faixas espectrais como é o caso de raias rotacionais satisfazendo assim nosso propósito. Para eliminar as aberrações resultante deste tipo de monta-

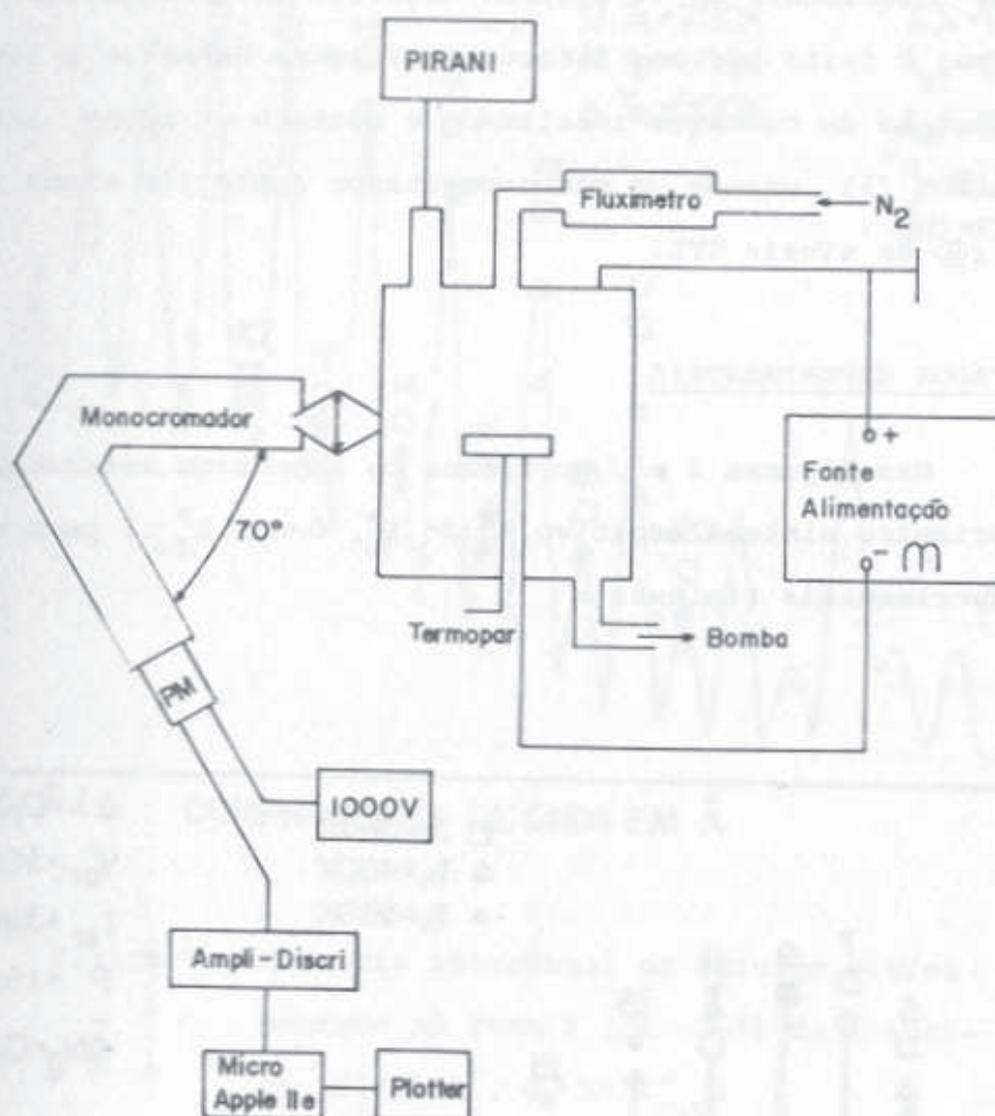


Figura 1 - Esquema Experimental

gem, somente a área central da rede (-2 cm de diâmetro) é iluminada. A rede de difração, de 1200 linhas/mm, côncava possui um raio de curvatura de 1,5 m, de modo que nesta montagem a distância entre fendas e rede é de 122,3 cm e o ângulo entre os braços do monocromador é de  $70^{\circ}30'$ . Deste modo obtemos uma perfeita simetria de linhas para uma abertura

de fendas de  $30\mu$  e uma resolução de  $0,3 \text{ \AA}$ , suficiente para a separação das linhas rotacionais do 19 sistema negativo do nitrogênio. A detecção do sinal é feita por uma fotomultiplicadora Hammatzu R 585, acoplada a um sistema de contagem idealizado e montado em nosso laboratório por D. PAGNON [5], usando um microcomputador Apple IIe e uma interface de aquisição de sinais TTL.

### 3. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Nas figuras 2 e 3 mostramos os espectros rotacionais do ramo R do primeiro sistema negativo  $N_2^+(B^2 \Sigma_u^+, 0 \rightarrow X^2 \Sigma_g^+, 0)$  para duas condições experimentais típicas:

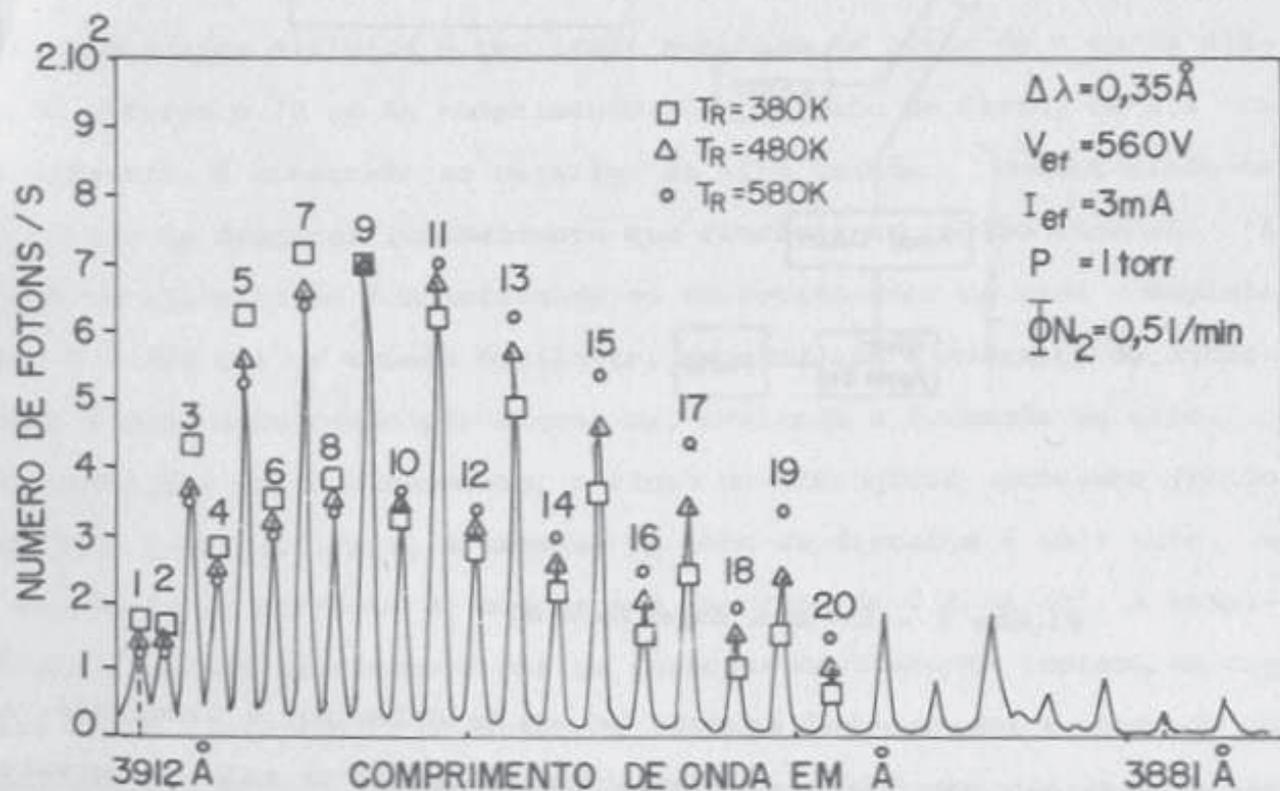


Figura 2 - Espectro rotacional de emissão correspondente ao Ramo R ( $\Delta N = -1$ ) da transição  $N_2^+(B^2 \Sigma_u^+, 0 \rightarrow X^2 \Sigma_g^+, 0)$

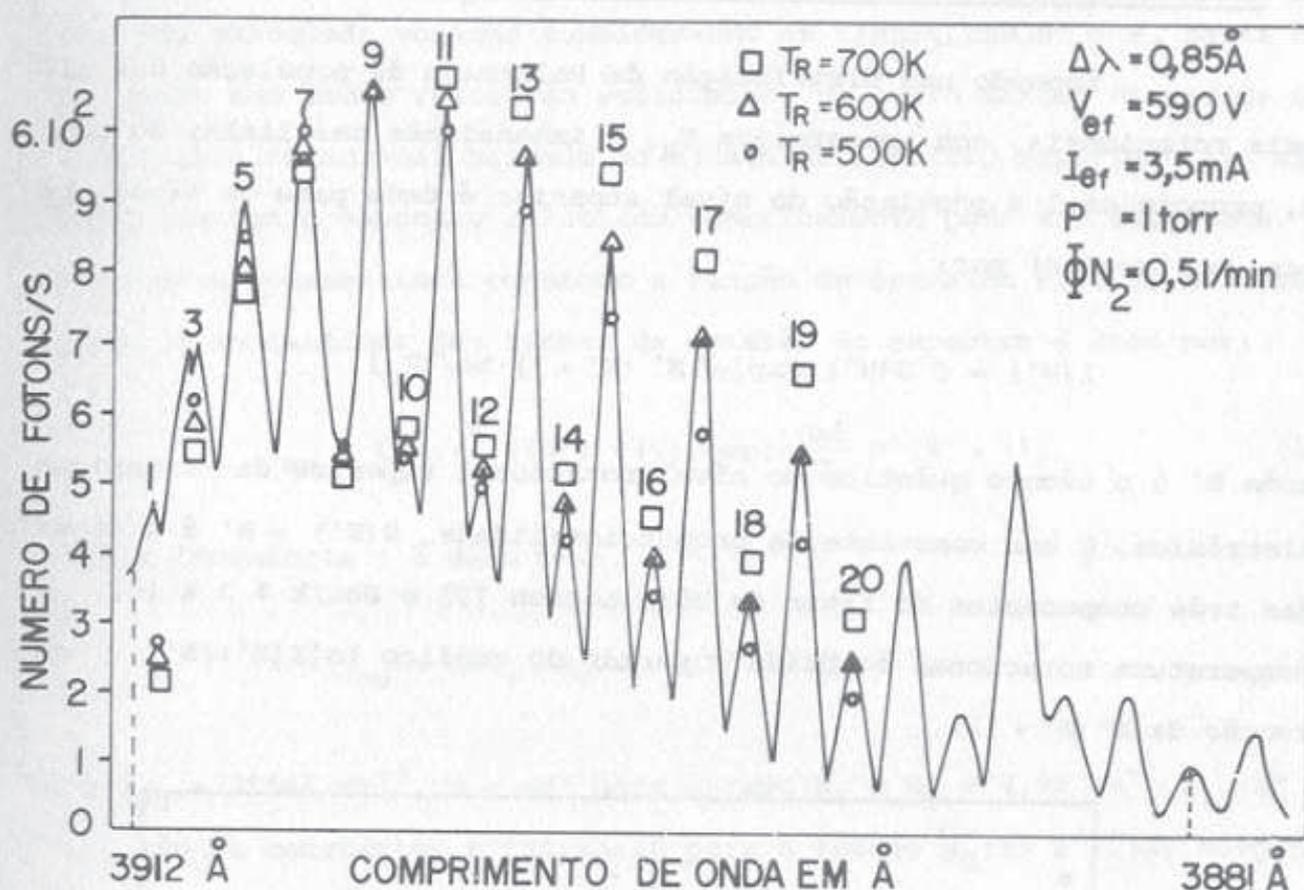


Figura 3 - Espectro rotacional de emissão correspondente ao Ramo R ( $\Delta N = -1$ ) da transição  $N_2^+(B^2 \Sigma_u^+, O + X^2 \Sigma_g^+, O)$

Observamos nos espectros mostrados que as linhas ímpares tem intensidades duas vezes maiores do que as linhas pares. Esta característica se deve à influência do spin nuclear com os termos simétricos e antissimétricos tendo pesos estatísticos diferentes [6]. No espectro mostrado na figura 3, as fendas são abertas a  $90 \mu$ , com o objetivo de estudar a influência da resolução no cálculo da temperatura rotacional.

4. DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA ROTACIONAL DE  $N_2^+(B)$ 

Supondo uma distribuição de Boltzmann da população dos níveis rotacionais, com temperatura  $T_R$ , a intensidade das linhas do Ramo R, proporcional a população do nível superior é dada para os níveis pares (ou ímpares) por:

$$I(N') = C S(N') \exp[-BN' (N' + 1) hc/kT_R] \quad (1)$$

onde  $N'$  é o número quântico do nível rotacional superior da transição eletrônica,  $C$  uma constante de proporcionalidade,  $S(N') = N'$  é a soma das três componentes do fator de Hönl-London [7] e  $Bhc/k \cong 3 \text{ K}$  [6]. A temperatura rotacional é obtida a partir do gráfico  $\ln[I(N')/N']$  em função de  $N' (N' + 1)$ .

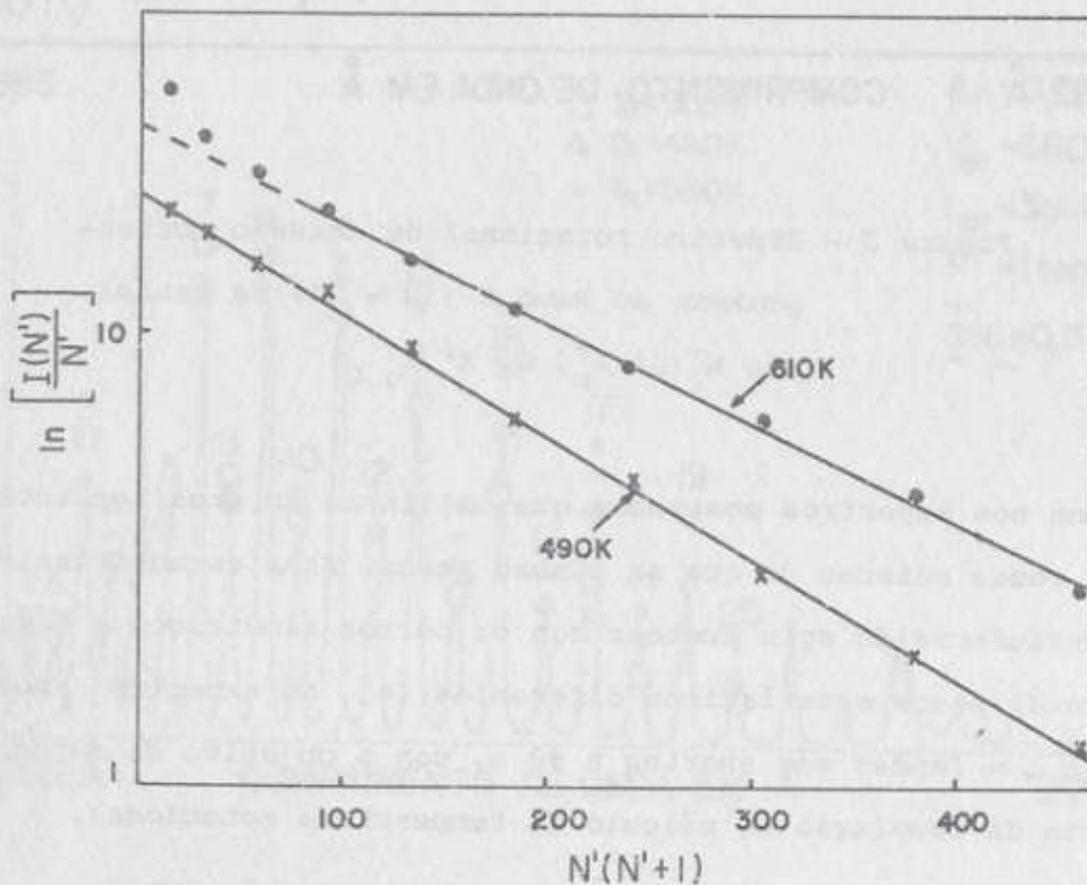


Figura 4 - Gráfico de  $\ln I(N')/N'$  em função de  $N' (N' + 1)$

No espectro obtido na figura 3 com resolução de  $0,85 \text{ \AA}$ , a temperatura pode ser calculada somente considerando as linhas com  $N' \geq 9$ . Neste caso quando não temos resolução suficiente, um outro método de medida da temperatura rotacional baseado no ajuste do espectro experimental não resolvido com o espectro calculado numericamente pode ser utilizado. Neste caso necessitamos conhecer a função de aparelho  $F(\nu)$  do monocrômador. A intensidade das linhas de emissão do espectro é dado por:

$$I_{em} = Cte \nu^4 S(N') F(\nu) \exp\left[-\frac{Bh\nu}{kT_R} N'(N'+1)\right] \quad (2)$$

onde a frequência  $\nu$  é dado por:

$$\nu = \nu_{00} + (B'_V + B''_V)m + (B'_V - B''_V)m^2 \quad (3)$$

Com  $\nu_{00} = 25566 \text{ cm}^{-1}$ ,  $m = -N'$  para o ramo R, e  $B'_V = 2,08 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B''_V = 1,93$  são as constantes rotacionais para o estado  $N_2^+(B)$  e  $N_2^+(X)$  respectivamente [6]. A função  $F(\nu)$  pode ser obtida experimentalmente ou aproximada a um triângulo quando as larguras das fendas de entrada e saída são idênticas. Os resultados do cálculo são apresentados nas figuras 3 e 4 para três temperaturas rotacionais simuladas mostrando que se pode fazer um ajuste satisfatório com o espectro obtido experimentalmente. Na figura 3, nas primeiras linhas os valores calculados se encontram bem abaixo do valor medido. Esta diferença provavelmente se deve a contribuição do ramo P que não foi considerado no cálculo. Na tabela I apresentamos os resultados comparativos das temperaturas rotacionais obtidas pelo método tradicional, a partir do espectro calculado com o experimental e da temperatura da amostra medida com termopar.

Parâmetros experimentais	$T_R$	$T_R$ (simulado)	$T_{\text{termopar}}$
$I = 3 \text{ mA}$			
$V = 560 \text{ V}$	480 K	480 K	470 K
$\Delta\lambda \leq 0,35 \text{ \AA}$			
$I = 3,5 \text{ mA}$			
$V = 590 \text{ V}$	610 K	600 K	600 K
$\Delta\lambda = 0,8 \text{ \AA}$			

Tabela I - Comparação da temperatura rotacional com a temperatura da amostra

## 5. DISCUSSÃO

Os resultados obtidos mostram que o método de medida de temperatura a partir da intensidade de linhas rotacionais de transições eletrônicas pode ser usado com eficiência para a determinação de temperaturas em plasma de tratamento de superfícies. Tal método pode, em princípio, ser utilizado em outros tipos de plasma onde nitrogênio esteja presente na mistura ou introduzido como impureza.

O erro na medida da temperatura rotacional é avaliado em torno de 5%, considerando a imprecisão das medidas de intensidade relativa das linhas. Devemos salientar ainda que os espectros rotacionais foram obtidos focalizando a lente o mais próximo possível do substrato no intuito de comparar a temperatura rotacional com a temperatura do substrato obtida com o termopar.

## REFERÊNCIAS

- PETITJEAN, L. Thèse, 3<sup>eme</sup> cycle. Orsay (1982).
- PLAIN, A. and RICARD, A. Phys. Lett. 95-A (1983) 235.
- DE SOUZA, A.R.; TOUZEAU, M. and MUZART, J.L.R. Submetido a Revista Brasileira de Física.
- M.R. da Silva. Dissertação de Mestrado - UFSC (a ser publicada).
- PAGNON, D. Relatório interno (1986).
- HERZBERG, G. Spectra of Diatomic Molecules, 2<sup>d</sup> ed, Van Nostrand, 1971.
- DE SOUZA, A.R. Thèse de Doctorat d'État. Orsay (1985).