

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICO-QUÍMICA

MEDIDA DA TEMPERATURA EM DESCARGAS $N_2 + H_2$ USANDO O
MÉTODO DE ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO.

TAÇÃO APRESENTADA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PARTE DOS REQUISITOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
AS.

ANÉSIO BOGER BRAND

FLORIANÓPOLIS - SANTA CATARINA - BRASIL

AGOSTO - 1991

MEDIDA DA TEMPERATURA EM DESCARGAS $N_2 + H_2$ USANDO O
MÉTODO DE ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO.

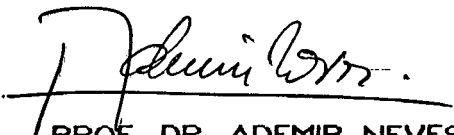
ANÉSIO BOGER BRAND

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE
"MESTRE EM CIÊNCIAS", ESPECIALIDADE FÍSICO-QUÍMICA, APROVADA
EM SUA FORMA FINAL PELO ORIENTADOR E DEMAIS MEMBROS DA BANCA
EXAMINADORA.

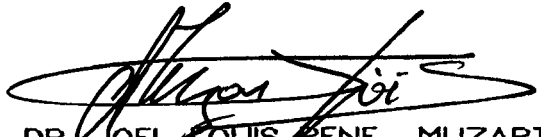
ORIENTADOR:

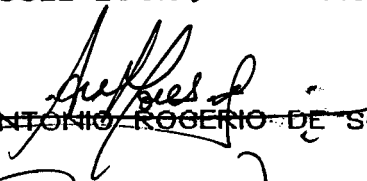

PROF. DR. JOEL LOUIS RENE MUZART

COORDENADOR:


PROF. DR. ADEMIR NEVES

BANCA EXAMINADORA:


PROF. DR. JOEL LOUIS RENE MUZART


PROF. DR. ANTONIO ROGERIO DE SOUZA


PROF. DR. ALEXANDRE LAGO

AGRADECIMENTOS

- Ao professor Dr. Joel Louis Rene Muzart pela maneira com que orientou este trabalho, mostrando constante empenho e estímulo.
- Ao professor Dr. Antônio Rogério de Souza pelo interesse com que sempre acompanhou cada etapa do desenvolvimento deste trabalho.
- Aos colegas dos cursos de Pós-Graduação em Física e Físico-Química da UFSC, pelo excelente clima de amizade e cooperação no dia a dia dos trabalhos.
- Aos professores do CEFET-PR/UNED-MEDIANEIRA que de alguma forma auxiliaram para a conclusão desta dissertação.
- A todo pessoal de apoio técnico do grupo de plasma reativo.
- Aos agentes financiadores, CNPq , CAPES e UFSC.
- A minha família pelo grande incentivo.

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO.	01
2 - FUNDAMENTOS DAS DESCARGAS ELÉTRICAS.	03
2.1 - DESCRIÇÃO DE UMA DESCARGA.	03
2.2 - CLASSIFICAÇÃO DAS DESCARGAS.	05
2.3 - DESCARGA LUMINESCENTE ANORMAL.	07
2.4 - PROCESSOS DE IONIZAÇÃO E MANUTENÇÃO DA DESCARGA .	10
3 - DISPOSITIVO EXPERIMENTAL	13
3.1 - REATOR DE NITRETAÇÃO.	13
3.2 - SISTEMA DE VÁCUO E CONTROLE DA MISTURA GASOSA . . .	16
3.3 - FONTE DE TENSÃO.	18
3.4 - AQUISIÇÃO DOS DADOS ESPECTROSCÓPICOS	20
3.5 - MEDIDA E CONTROLE DA TEMPERATURA DO CATODO.	21
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.	23
4.1 - EVOLUÇÃO DA TEMPERATURA DO SUBSTRATO	23
4.2 - INFLUÊNCIA DA TAXA DE HIDROGÊNIO NA DESCARGA. . .	25
4.3 - MEDIDAS DE TEMPERATURA ROTACIONAIS	27
4.3.1 - TEMPERATURA ROTACIONAL DO ESTADO $N_2^+(B)$.	27
4.3.2 - TEMPERATURA ROTACIONAL DO ESTADO $N_2(C)$. . .	31
4.3.3 - COMPARAÇÃO DAS TEMPERATURAS ROTACIONAIS . .	34
4.3.4 - ESTUDO DE T_R DE $N_2^+(B)$ EM FUNÇÃO DE H_2	37
4.3.5 - T_R DE $N_2^+(B)$ EM FUNÇÃO DA PRESSÃO	40
4.4 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	43
4.4.1 - IGUALDADE DE T_g E $T_R[N_2(X)]$	43
4.4.2 - COMPARAÇÃO ENTRE $T_R[N_2(X)]$ E $T_R[N_2^+(B)]$. . .	43
5 - CONCLUSÃO.	46
- APÊNDICE.	47
- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	49

LISTA DE SÍMBOLOS

c	- Velocidade da luz
h	- Constante de Planck
i	- Corrente elétrica
I	- Intensidade
j_1	- Densidade de corrente
k	- Constante de Boltzmann
n_i	- Número de íons por unidade de volume
N'	- Número quântico rotacional do nível eletrônico superior
p	- Pressão
q	- Carga dos íons
T_g	- Temperatura do gás
T_k	- Temperatura do cátodo
T_R	- Temperatura rotacional
T_r	- Temperatura referência
∇T	- Gradiente de temperatura
ΔT	- Variação de temperatura
V	- Número quântico vibracional
V_i	- Velocidade média de arrasto dos íons
V_p	- Potencial do plasma
ΔV	- Diferença de potencial (ddp)
δ	- Concentração relativa de H_2 na mistura
λ	- Comprimento de onda
ν	- Freqüência de transição

RESUMO

O estudo de descargas luminescentes no regime anormal tem merecido especial atenção devido a sua aplicabilidade nos processos de nitretação de superfícies metálicas. Um dos parâmetros importante a ser controlado no processo de nitretação é a temperatura do substrato, por ser um fator determinante em reações químicas e processos de difusão.

O nosso trabalho consiste em medir a "temperatura" rotacional dos estados $N_2^+(B)$ e $N_2(C)$ do nitrogênio próxima ao catodo, a partir da medida das intensidades relativas das linhas do espectro rotacional de emissão desses estados. As "temperaturas" rotacionais são comparadas com a temperatura do substrato que é determinada através de um termopar.

É mostrado que a "temperatura" rotacional do estado $N_2^+(B)$ é idêntica à temperatura do substrato exceto para descargas de nitrogênio puro a pressões superiores a 1,0 Torr, enquanto que a "temperatura" rotacional do estado $N_2(C)$ é idêntica à temperatura do substrato, o que está de acordo com os resultados da literatura.

ABSTRACT

The study of abnormal luminescent discharge has been worthy of special attention because of its applicability in nitretation processes of metallic surfaces. One of the important parameters to be controled in the nitretation process is the substrate temperature, for being a determining factor in chemical reactions, and diffusion processes.

Our work consists of measuring the rotational "temperature" of nitrogen $N_2^+(B)$ and $N_2(C)$ states near the cathode, through measuring the relative intensities of the lines of the rotational spectrum of emission of these states the rotational "temperatures" are compared with the substrate temperature that is determined through a thermocouple.

It has been observed that the rotational "temperature" of $N_2^+(B)$ state is identical to substrate temperature, except for pure nitrogen discharges to pressures above 1,0 torr, while the rotational temperature of $N_2(C)$ state is identical to the substrate temperature, which in accordance with the results shown in the literature.

1 - INTRODUÇÃO

O estudo de descargas elétrica em gases a baixas pressões, objetivando tratamento de superfícies de materiais tem merecido especial atenção nos últimos anos devido à grande perspectiva de aplicabilidade nos processos industriais [1]. As descargas elétricas têm uma grande importância no tratamento de superfícies metálicas, por ser um método que permite:

- um controle da natureza das camadas;
- redução no tempo de tratamento;
- economia de energia;
- diminuição dos rejeitos poluentes [1].

Algumas técnicas e experiências em laboratório têm sido desenvolvidas, resultando em dados importantes para a modelação e controle do plasma. O nitrogênio é utilizado em plasma reativo para tratamento de superfície metálica; síntese de óxidos de nitrogênio e lasers a gás [2]. Um parâmetro importante da descarga é a temperatura da mistura gasosa a qual depende da pressão, da composição gasosa da descarga e da corrente. Devido às múltiplas colisões das moléculas de gás com o catodo, a temperatura do substrato é idêntica à temperatura do gás, e é um dos parâmetros que definem a natureza e a reatividade do plasma.

A "temperatura" rotacional de uma molécula que demonstraremos ser igual à temperatura do gás, dependendo dos parâmetros de descarga, é determinada a partir dos espectros rotacionais de emissão do primeiro sistema negativo e do segundo sistema positivo do nitrogênio, supondo uma distribuição de

Boltzmann das populações dos níveis rotacionais dos estados $N_2^+(B)$ e $N_2(C)$. Esta técnica é descrita por vários autores [2, 3, 4, 5, 6], entre os quais, destacamos:

- A. R. de Souza, M. Touzeau and J. R. L. Muzart [4] com auxílio da estrutura rotacional das bandas eletrônica-vibracional de $N_2^+(B) \longrightarrow N_2^+(X)$ e $N_2(C) \longrightarrow N_2(B)$, determinam a temperatura de um gás neutro de nitrogênio puro em uma descarga d.c.

- A. Plain e A. Ricard [2], determinam a temperatura rotacional para transição entre os estados eletrônicos excitados $C^3\Pi_u, v=0 \longrightarrow B^2\Pi_g, v''=0$ da molécula de nitrogênio, em uma descarga de nitrogênio puro para pressões de 1 e 2 torr.

- J. L. MARCHAND, H. Michel, M. Gantois e A Ricard [3], através de espectroscopia de emissão em uma descarga d.c. anormal, determinam a temperatura "rotacional" das espécies excitadas de N_2^+ para pressão de 2,7 torr.

O nosso trabalho consiste basicamente em medir a "temperatura" rotacional dos estados $N_2^+(B)$ e $N_2(C)$ do nitrogênio, utilizando o método de espectroscopia de emissão em função de parâmetros de descarga, tais como: pressão, corrente de descarga e mistura gasosa de N_2/H_2 , e correlacionar com a temperatura do substrato que é determinada por meio de um termopar localizado no centro do substrato.

2 - FUNDAMENTOS DE DESCARGAS ELÉTRICAS

Descrevemos neste capítulo os aspectos mais gerais de uma descarga luminescente, a classificação de uma descarga e, finalmente, descrevemos as principais características de uma descarga luminescente anormal geralmente usada na nitretação de superfícies metálicas.

2.1 - DESCRIÇÃO DE UMA DESCARGA

Aplicando uma diferença de potencial entre dois eletrodos contidos em um gás, obtém-se uma descarga elétrica. Um gás, em geral, é tido como um bom isolante elétrico. Para obtermos uma descarga elétrica nestas condições precisa-se aplicar uma diferença de potencial entre os eletrodos, por exemplo 600 volts à pressão de 2 Torr, fazendo com que os elétrons livres, presentes no gás, sejam acelerados pelo campo elétrico e, por efeito cascata, iniciem a descarga.

A origem do termo descarga elétrica se deve ao fato de que o primeiro método de obtenção foi realizado em condensadores de ar. Esse termo é empregado atualmente para designar todo mecanismo de passagem de corrente em um gás, mesmo na ausência de transferência de carga para o circuito exterior. Existem diversas maneiras de obter descargas elétricas, sendo que a mais comum é realizada com a aplicação de uma diferença de potencial com corrente contínua entre os eletrodos (descarga dc) [7].

De um modo geral, todas as descargas formam um novo estado da matéria, denominado "plasma" [8]. Este estado é caracterizado pelo fato do gás ser composto de íons, elétrons livres e de partículas neutras (moléculas, átomos). Tipicamente o grau de ionização em descargas usadas para nitretação de superfícies metálicas é da ordem de 10^{-5} .

O quarto estado da matéria surge da idéia de que a adição de energia produz uma transição de fase, elevando a matéria de um estado de menor energia a um estado de maior energia [8]. Uma certa quantidade de matéria, quanto a sua energia interna, pode ser classificada em quatro estados (sólido, líquido, gás e plasma) como mostrado no diagrama da figura 1.

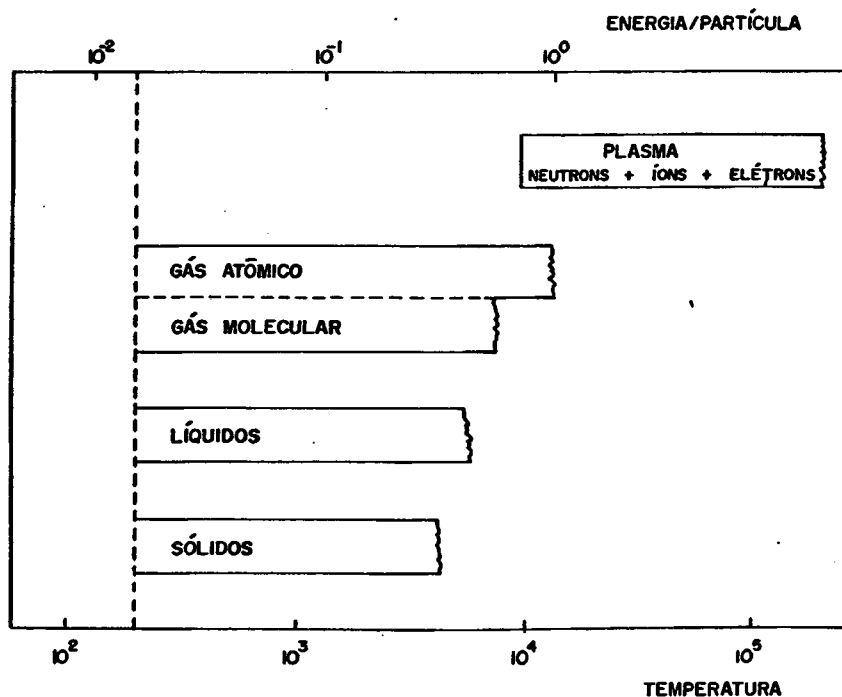


FIGURA 1 - Diagrama dos quatro estados da matéria em função da energia/temperatura.

2.2 - CLASSIFICAÇÃO DAS DESCARGAS

Quando aplicamos uma diferença de potencial entre dois eletrodos planos e paralelos em um gás à baixa pressão, temos a formação de uma descarga luminescente que, dependendo da característica $V \times i$, classifica-se em diversos regimes de funcionamento [9]. Os diferentes regimes de descargas, mostrados na figura 2, são:

AB - Descargas criadas por agentes externos;

BC - Descarga de sombra;

CD - Descarga corona;

DE - Descarga luminescente sub-normal;

EF - Descarga luminescente normal;

FG - Descarga luminescente anormal;

GH - Transição da descarga luminescente para arco;

HI - Descarga de arco.

O nosso trabalho foi realizado no regime de descarga luminescente anormal, que é geralmente usada na nitretação de superfícies metálicas, porque o plasma envolve totalmente a amostra permitindo um tratamento uniforme [1] e que será descrito a seguir.

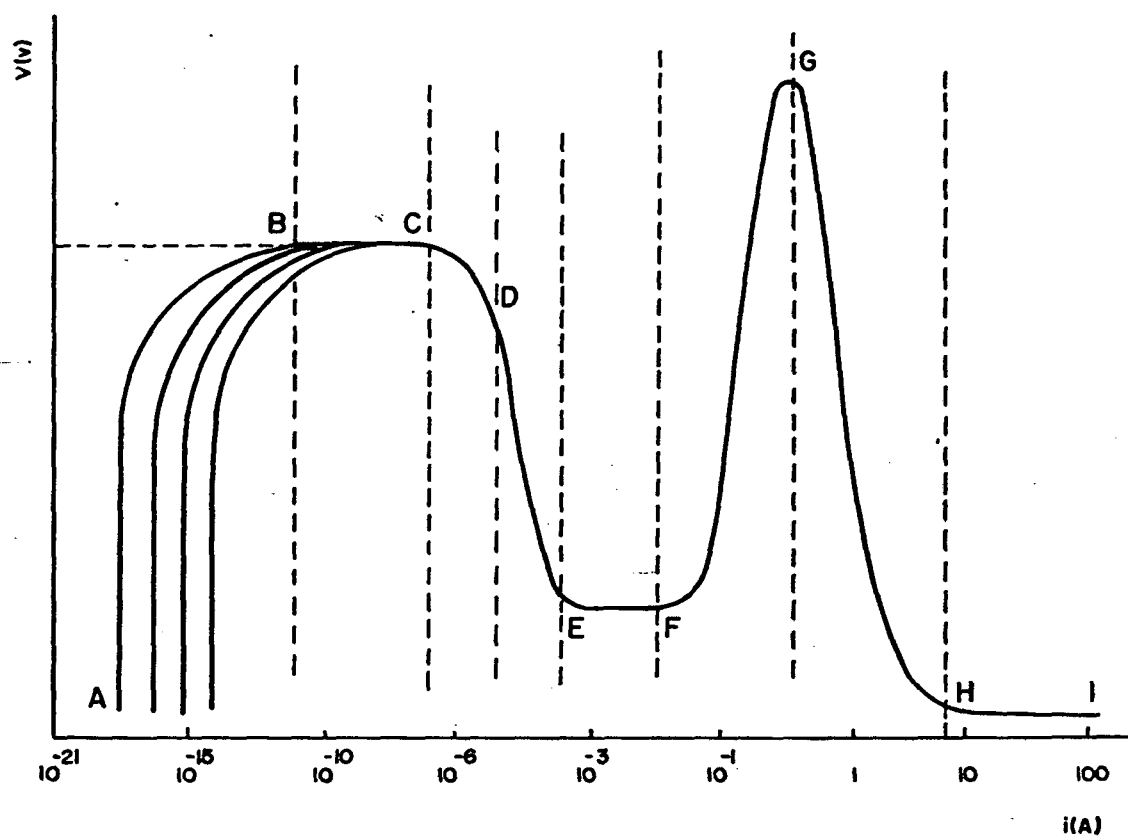


FIGURA 2 - Classificação das descargas [9].

2.3 - DESCARGA LUMINESCENTE ANORMAL

Uma descarga luminescente anormal é obtida em uma câmara contendo gás à baixa pressão ($0,1 < p < 10$ torr), sendo o anodo aterrado e a tensão negativa aplicada ao catodo (figura 3).

Resultados obtidos por nós mostram que ela é caracterizada por crescimento quase linear da tensão em função da corrente, como mostra a figura 4, para diversas pressões. As medidas de tensão e corrente são feitas depois de alcançar o equilíbrio térmico entre a temperatura do gás e do catodo. Segundo *Margulis* [10], há uma evolução da tensão e da temperatura do catodo em função do tempo, quando a pressão e corrente da descarga são mantidas constantes, como mostram as figuras 5 e 6. Esta variação da tensão da descarga e da temperatura do catodo é atribuída ao tempo necessário para alcançar o equilíbrio térmico entre o gás e o eletrodo.

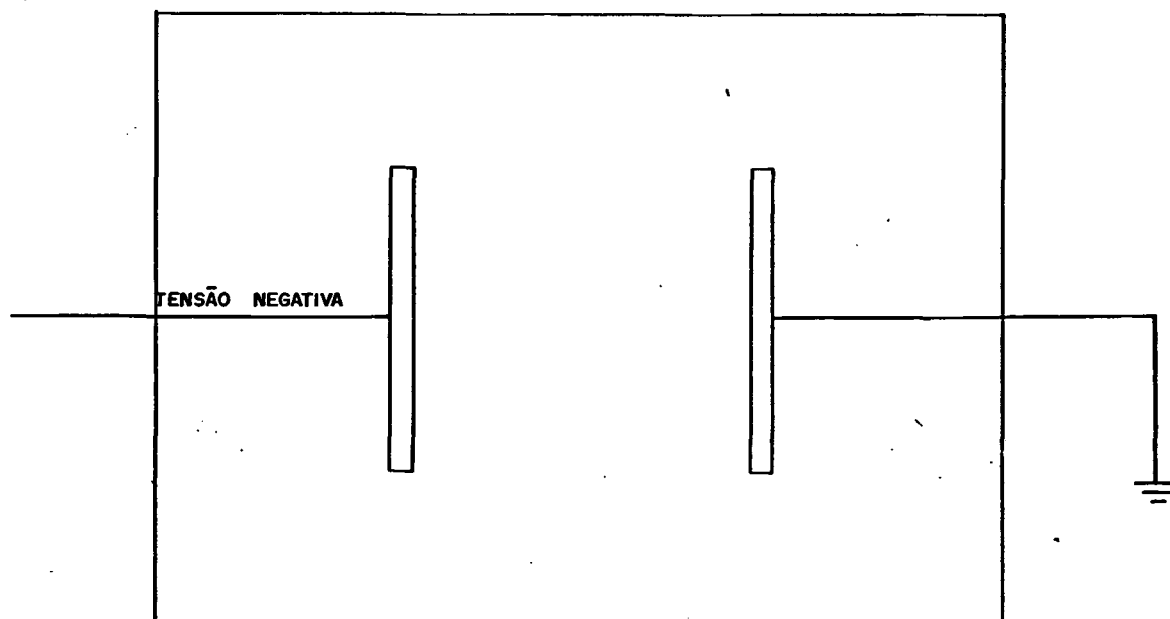


FIGURA 3 - esquema de uma descarga dc. realizada em uma câmara

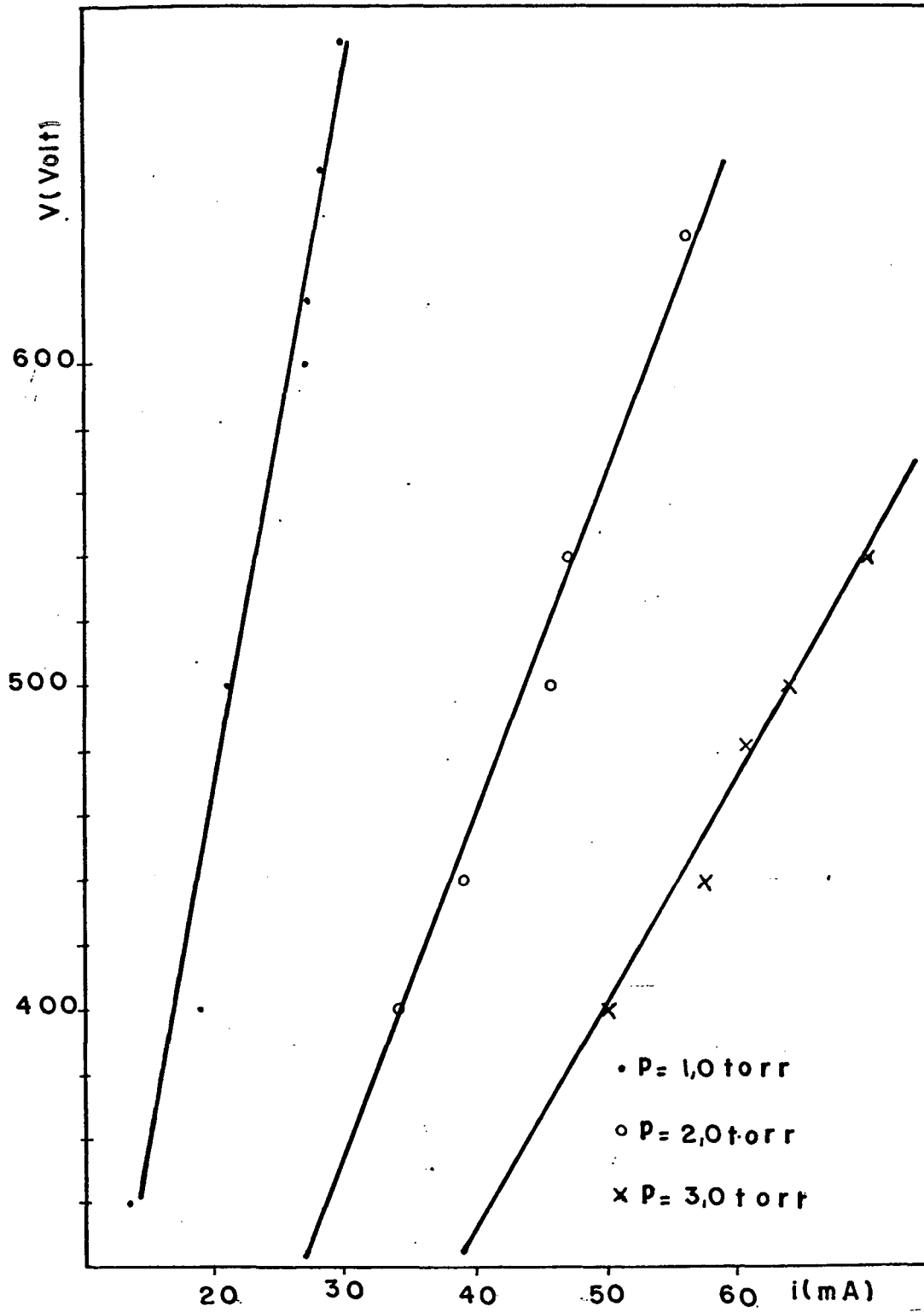


FIGURA 4 - Característica corrente-tensão para diferentes pressões em uma descarga de nitrogênio.

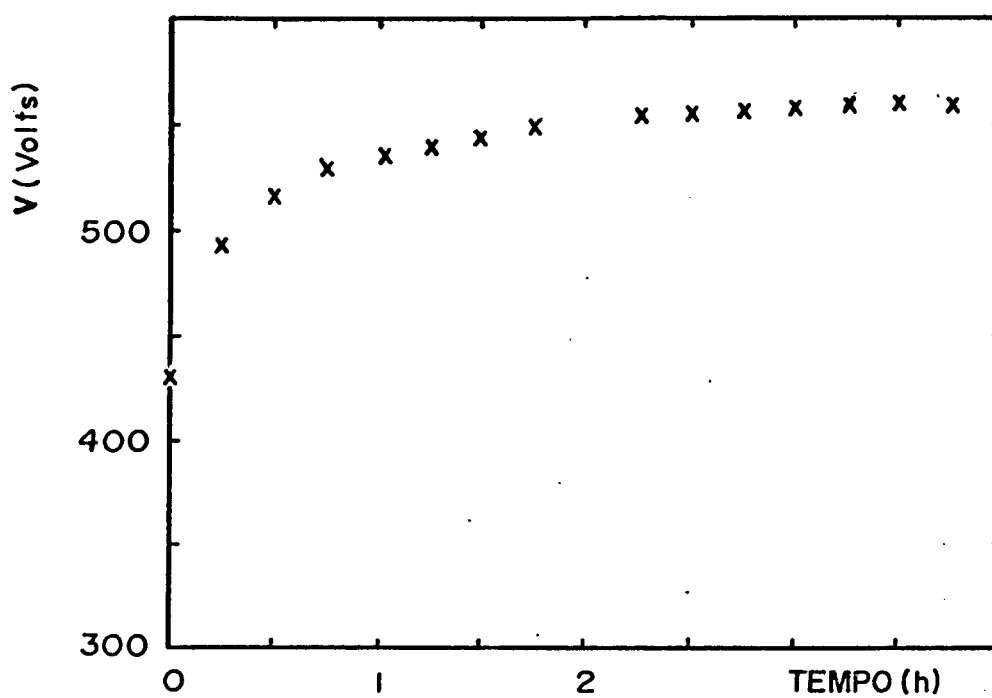


FIGURA 5 - Tensão de descarga necessária para manter uma corrente de 10 mA, resultados obtidos por Margulis [10].

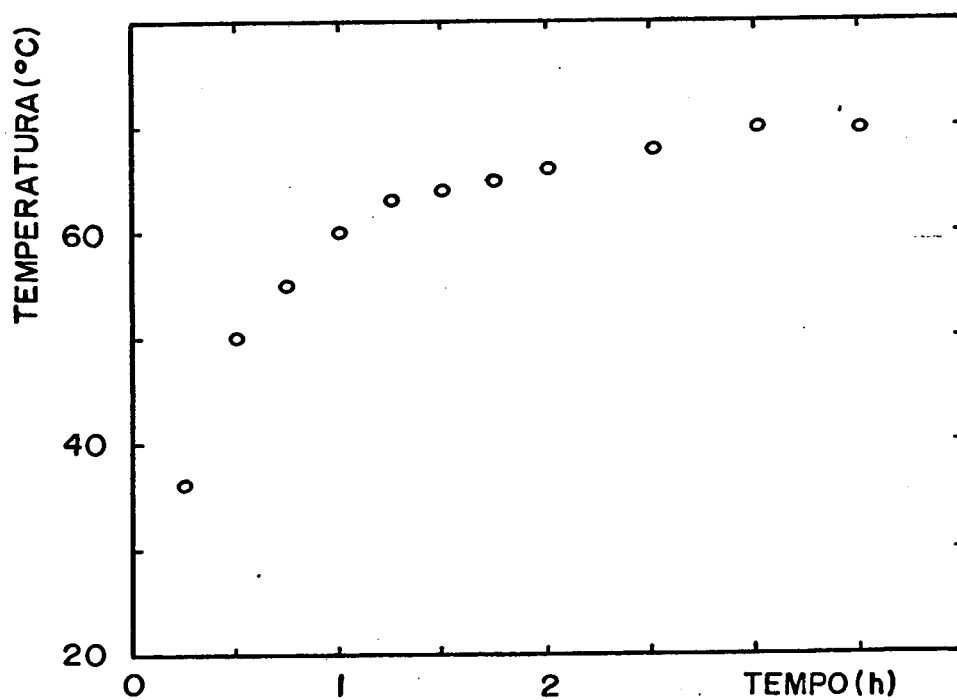


FIGURA 6 - Temperatura do cátodo em função do tempo da descarga,

2.4 - PROCESSOS DE IONIZAÇÃO E MANUTENÇÃO DA DESCARGA

A evolução espacial do potencial em uma descarga luminescente anormal está representado na figura 7. Na região central temos um plasma eletricamente neutro, cujo potencial, chamado de potencial do plasma V_p , é constante. Na região próxima do anodo, o potencial decresce de um valor v_p até se tornar nulo no anodo. Esta região é denominada de bainha anódica. Próximo ao catodo o potencial decresce de um valor v_p até se tornar igual à tensão aplicada ao catodo (negativa). Esta região é denominada de bainha catódica, ou espaço de sombra catódica [11].

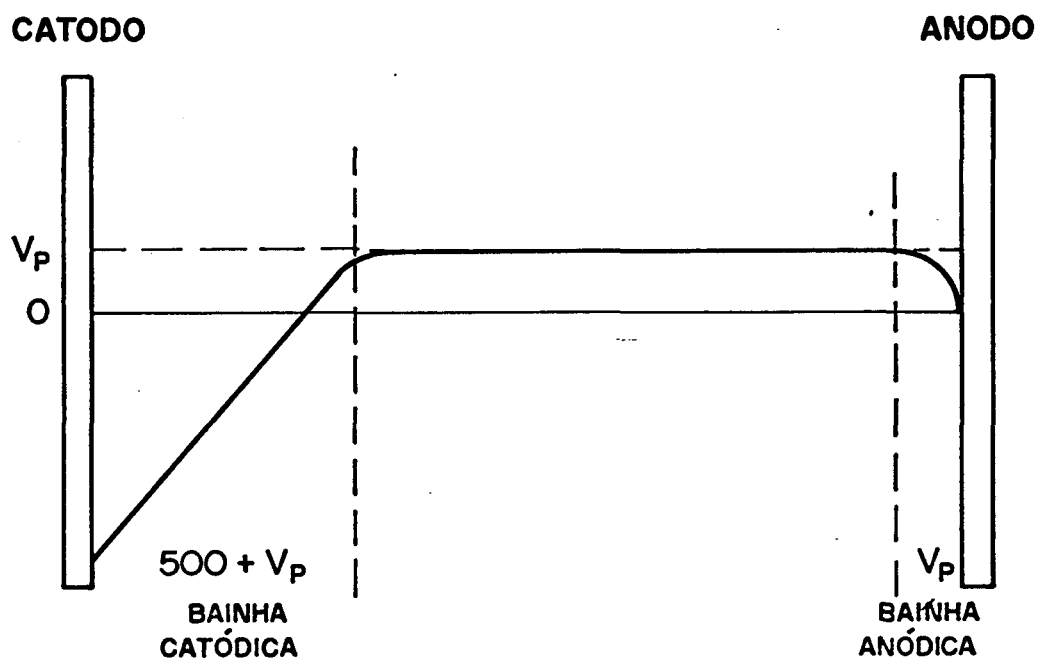


FIGURA 7 - Diagrama de distribuição de voltagem em um processo de descarga luminescente realizada entre dois eletrodos planos.

Na região luminescente, o movimento das partículas positivas e negativas é aleatório, já que o potencial é constante. Os elétrons e os íons, ao migrarem para a região das bainhas anódicas e catódicas, têm movimentos definidos pelo campo elétrico como mostra a figura 8 e os elétrons energéticos colidindo com átomos e moléculas produzem a ionização [12].

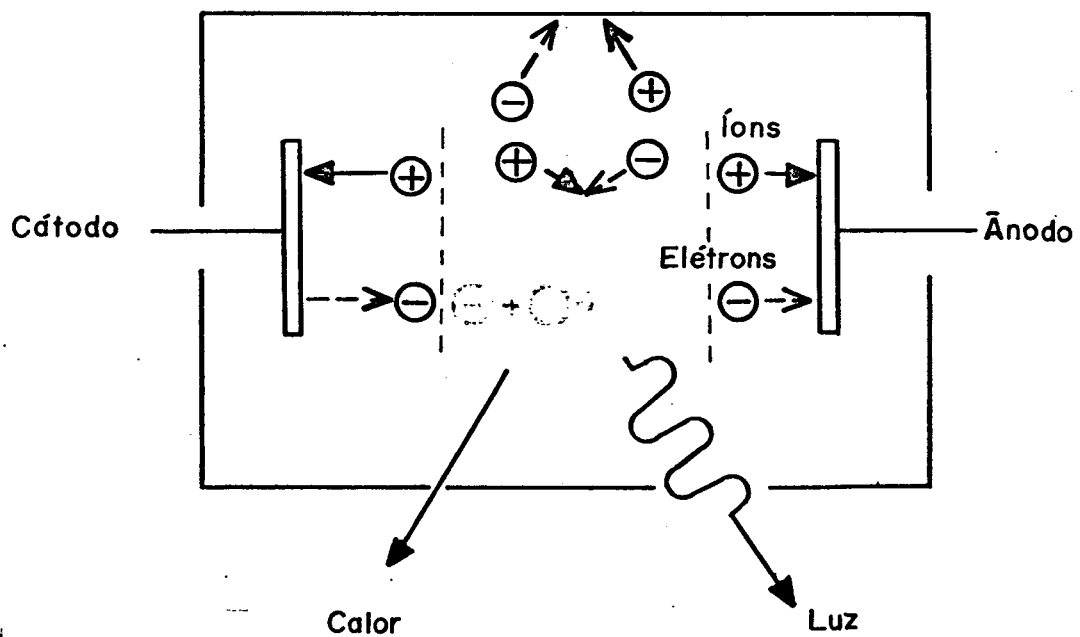


FIGURA 8 - Esquema do movimento das partículas em uma descarga.

Os elétrons energéticos necessários para manter a descarga têm sua principal origem no cátodo. Eles são emitidos devido ao bombardeamento de íons e átomos ou moléculas neutras no cátodo e adquirem grandes velocidades em direção à região luminescente devido ao campo elétrico [11].

Um íon, quando chega na interface entre a região luminescente e a bainha catódica, tem energia cinética muito pequena, igual à das partículas neutras já que o potencial do plasma é constante. Na ausência de colisões, o íon será acelerado na bainha, colidindo com o eletrodo com uma energia proporcional à diferença de potencial (ddp) da bainha. Mas a pressão da ordem de 3 Torr, geralmente usada na nitretação de superfícies metálicas, o livre percurso médio do íon é muito menor (da ordem de um fator 10) que a dimensão da bainha catódica [11]. Ocorrem então colisões entre íons e moléculas havendo troca de carga ou transferência de energia cinética entre os íons e as moléculas, (figura 9) que podem ser representados pela reação:

íon rápido + molécula lenta → *íon lento + molécula rápida*.

Desta forma na bainha catódica tem-se moléculas neutras com energia superior à energia das moléculas da região luminescente.

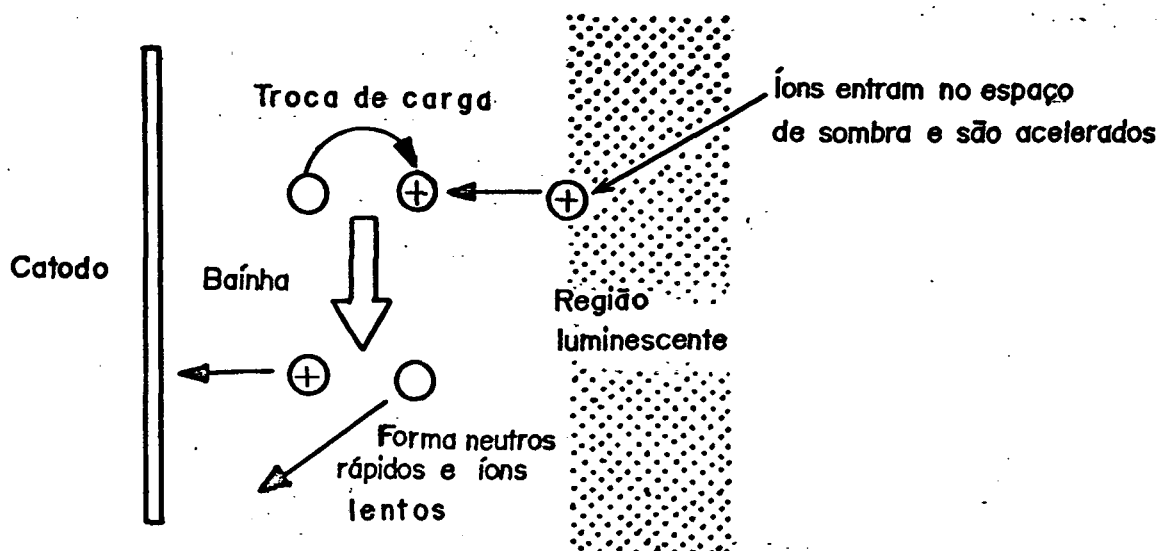


FIGURA 9 - Mudança de carga na bainha de um eletrodo.

3 - DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

Neste capítulo, apresentamos uma descrição detalhada do reator de nitretação, do sistema de vácuo e do controle da mistura gasosa, da fonte de tensão, do método de aquisição dos dados espectroscópicos, e da medida e controle da temperatura do substrato. O dispositivo experimental completo utilizado em nosso laboratório para nitretação de superfícies metálicas é mostrado na figura 10.

3.1 - REATOR DE NITRETAÇÃO

O reator de nitretação, utilizado em nosso trabalho, construído todo em aço inoxidável é mostrado na figura 11. Ele é composto de um cilindro de 25 cm de diâmetro e 24 cm de altura, e fechado nas suas extremidades por duas tampas móveis. No centro da tampa inferior são conectados o catodo e o termopar, isolados eletricamente por dois tubos de quartzo, e uma saída com válvula que permite ligar o reator à bomba de vácuo. O anodo é conectado no centro da tampa superior; o medidor de pressão e a entrada de gás estão dispostos ao lado. Na altura da amostra estão situadas quatro janelas, com 4,0 cm de diâmetro, sendo uma de quartzo, alinhadas duas a duas, para permitir a observação da descarga e a realização das medidas espectroscópicas.

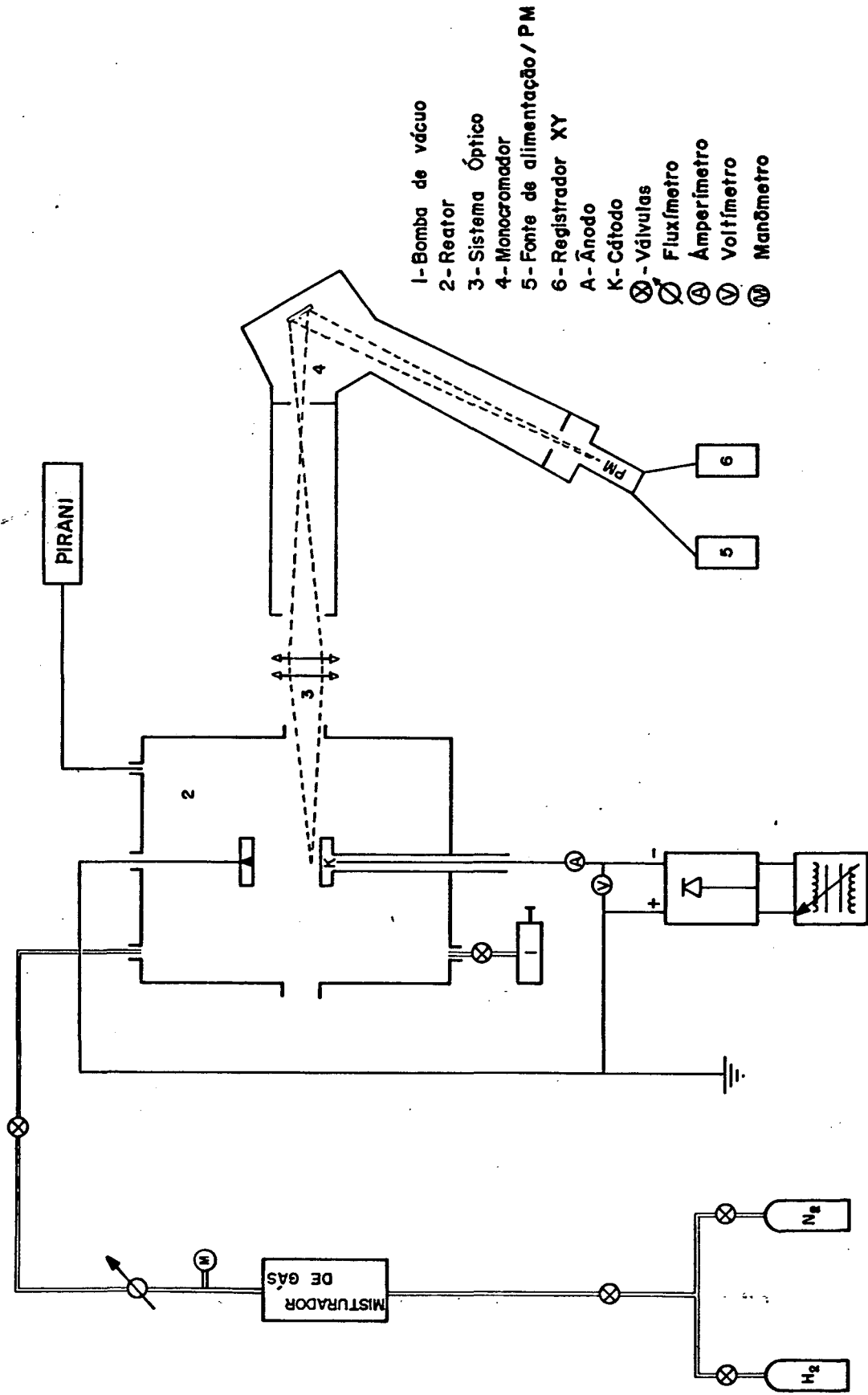


FIGURA 10 - Esquema do dispositivo experimental

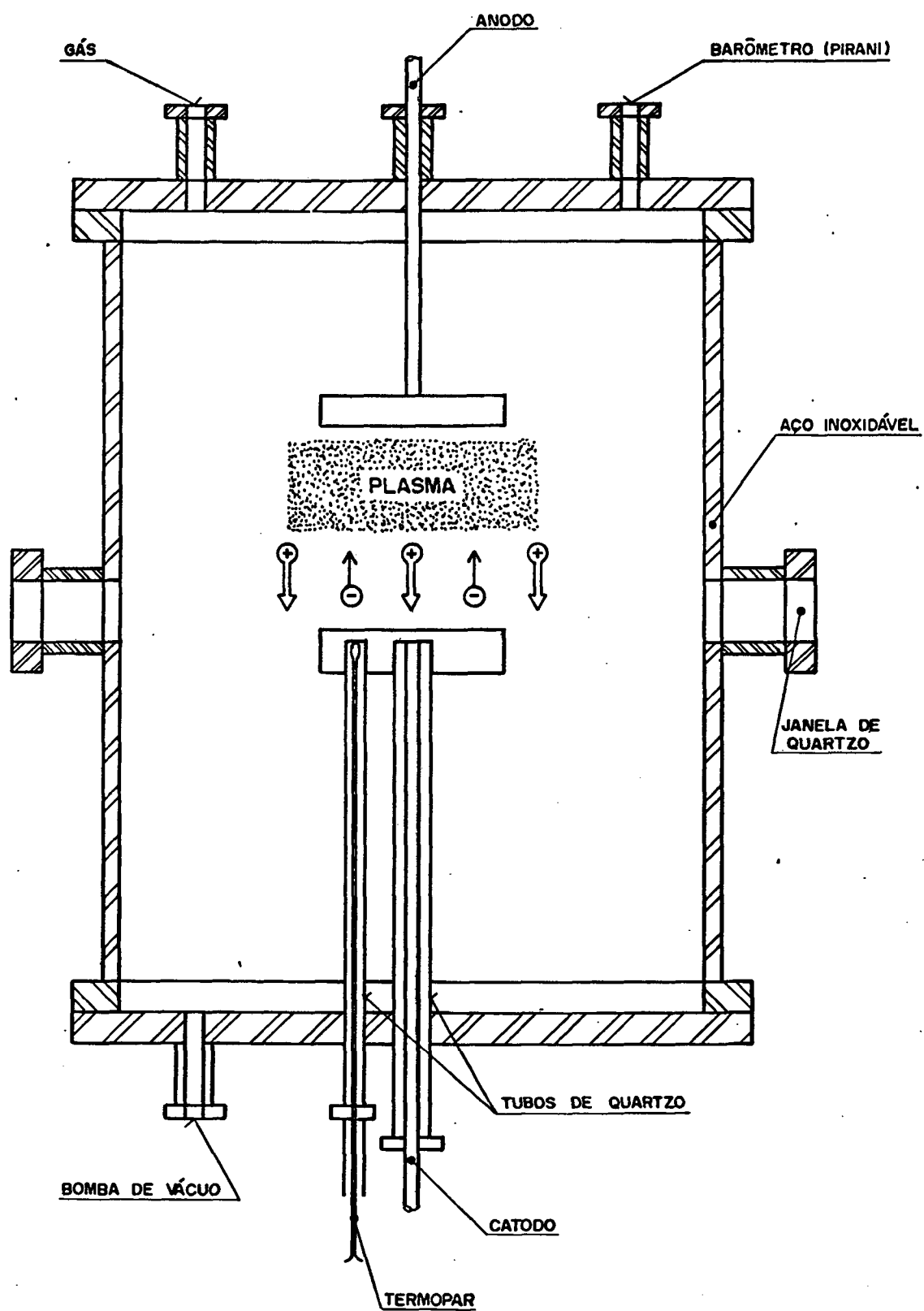


FIGURA 11 - Esquema do reator de nitretação

3.2 - SISTEMA DE VÁCUO E CONTROLE DA MISTURA GASOSA

A mistura dos gases (nitrogênio e hidrogênio) é efetuada em um recipiente de aço inoxidável com capacidade de $5,0 \times 10^3 \text{ cm}^3$, medindo as pressões parciais com auxílio de um medidor de pressão tipo *Bourdon*. O reator é bombeado por uma bomba primária *LEYBOLD-HERAEUS D2A*, com capacidade de 10 litros/segundo, cuja pressão residual é da ordem de 10^{-9} Torr, e a pressão é monitorada por um medidor pirani previamente calibrado por um medidor à capacitância (MKS - Baratron 220 CH) para várias misturas gasosas. O gráfico de calibração do pirani é mostrado na figura 12.

Os gases utilizados são fornecidos pela *White Martins* com pureza de 99,999%. As principais impurezas são: umidade, oxigênio e hidrocarbonetos, totalizando 4 ppm, segundo o manual do fornecedor.

Para minimizar os efeitos de impurezas saindo dos eletrodos e das superfícies do reator durante a descarga, trabalhamos em regime de fluxo, que é controlado por um medidor regulador de massa *L'AIR LIQUIDE ALFHAGAZ-RDM1*.

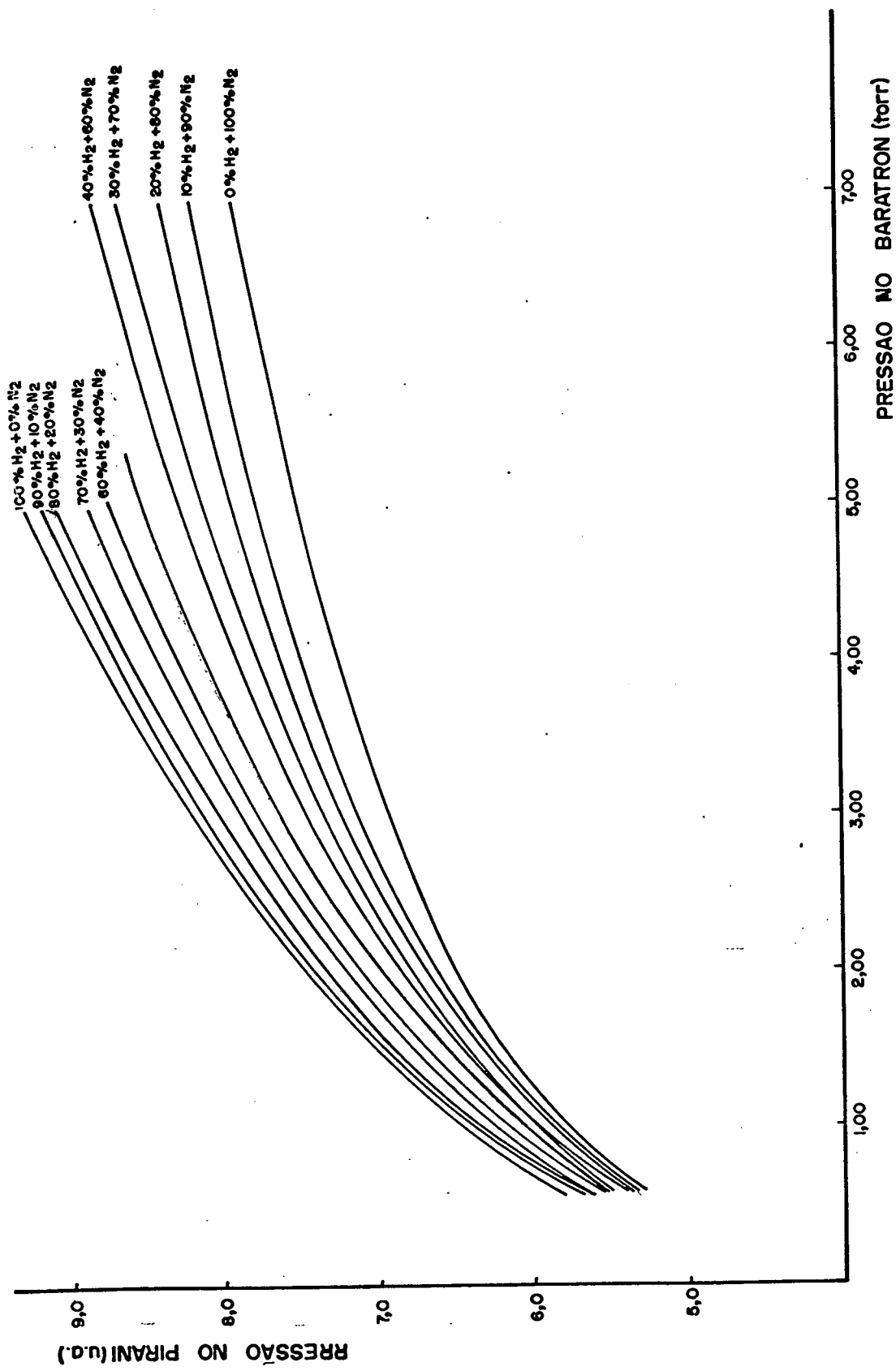


FIGURA 12 - Calibração do medidor de pressão (pirani) para diversas misturas.

3.3 - FONTE DE TENSÃO

A descarga é alimentada por uma fonte de alta tensão construída em nosso laboratório, cujas características de funcionamento são:

- tensão máxima de 1.000 V;
- corrente máxima de 300 mA;

A fonte é constituída de um transformador e uma ponte retificadora de onda completa de tal forma que a corrente se interrompa a cada meio período, evitando assim a formação de arcos, os quais danificariam o substrato. Na figura 13 mostramos as formas de onda do retificador de onda.

O catodo é ligado ao negativo da fonte e o anodo ao positivo e, após, é aterrado.

A corrente é medida com um amperímetro digital (com imprecisão de 0,8% da leitura) e a tensão entre os eletrodos é medida com auxílio de um voltímetro analógico (com imprecisão de ± 10 volts).

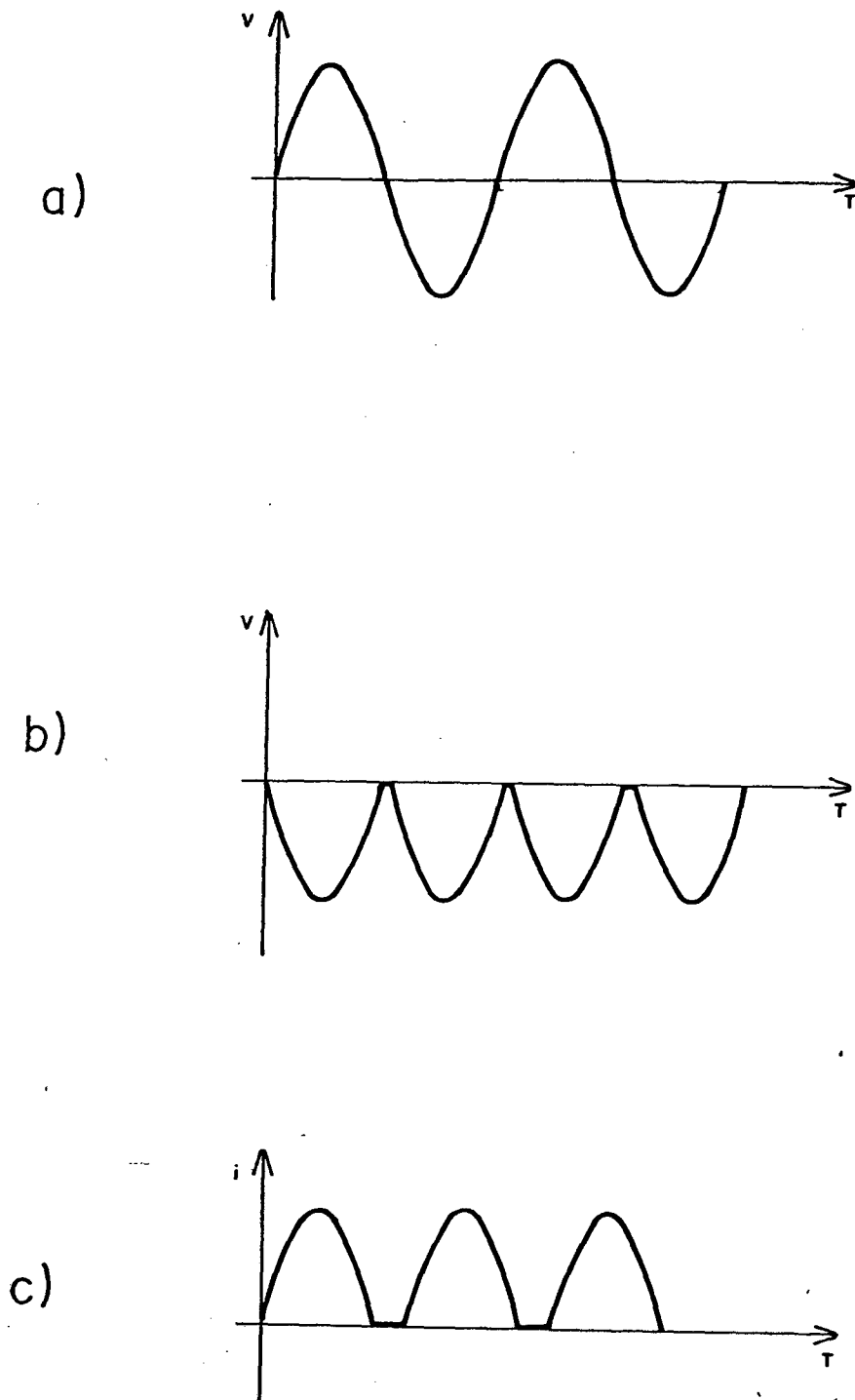


FIGURA 13 - Forma de onda do retificador de onda completa:
(a) $v \times t$ de entrada; (b) $v \times t$ de saída; (c) $i \times t$ de saída.

3.4 - AQUISIÇÃO DOS DADOS ESPECTROSCÓPICOS

As medidas espectroscópicas são obtidas com auxílio de um monocromador do tipo SEYA-NAMIOKA, construído em nosso laboratório [13], com rede côncava (10 cm de diâmetro) e com um raio de curvatura de 150 cm. A distância entre as fendas e a rede é de 122,3 cm e o ângulo entre os braços é de $70,5^{\circ}$. Para eliminar as aberrações, somente dois centímetros da área central da rede recebem iluminação e a resolução máxima obtida para uma abertura de fendas de $30 \mu\text{m}$ é da ordem de 0,03 nm, suficiente para separar as diferentes bandas vibracionais e linhas rotacionais do primeiro sistema negativo do nitrogênio e, em algumas condições experimentais, do segundo sistema positivo.

Junto à fenda de saída do monocromador está acoplado uma foto multiplicadora, tipo HAMAMATSU R 585, sensível na faixa de 300 a 600 nm. Os espectros são traçados com um registrador XY, a partir do sinal gerado pela fotomultiplicadora..

3.5 - MEDIDA DA TEMPERATURA DO CATODO

A temperatura do catodo é medida com auxílio de um termopar do tipo K (cromel-alumel), que é acoplado no catodo e isolado com um tubo de quartzo para evitar o contato elétrico, já que este é ligado no negativo da fonte.

Para verificar se este acoplamento introduz um gradiente na medida da temperatura, fez-se uma calibração usando-se um termopar lateral. Primeiro, a amostra é aquecida por bombardeamento até o termopar acoplado se estabilizar na temperatura de 600 °C. Em seguida, a descarga é desligada (para remover a tensão da amostra) e o termopar lateral encostado diretamente ao catodo. As leituras de ambos os termopares são muito próximas, podendo-se estimar um erro máximo de medida em torno de:

$$\Delta T = \pm 10^{\circ}\text{C}$$

Na figura 14 é mostrado o esquema do termopar, no qual dois condutores metálicos (cromel e alumel) unidos em suas extremidades e submetidos a um gradiente de temperatura, geram uma diferença de potencial entre junta de medida e junta de referência (à 0 °C).

Nós escolhemos um termopar cromel- alumel por ter um melhor desempenho na faixa de temperatura de trabalho, em torno de 500 °C.

As junções do termopar são feitas utilizando solda a arco com eletrodo de carbono. Esta técnica de soldagem consiste basicamente em se estabelecer um arco elétrico entre um eletrodo de carbono e a junta a ser soldada.

A diferença de potencial é medida com auxílio de um mili-voltímetro digital com imprecisão de 0,1 mV, ou seja, um erro na medida da temperatura de 2 °C, bem inferior ao erro devido ao acoplamento.

As leituras da temperatura são realizadas quando a descarga se encontra estável e em equilíbrio térmico com o gás.

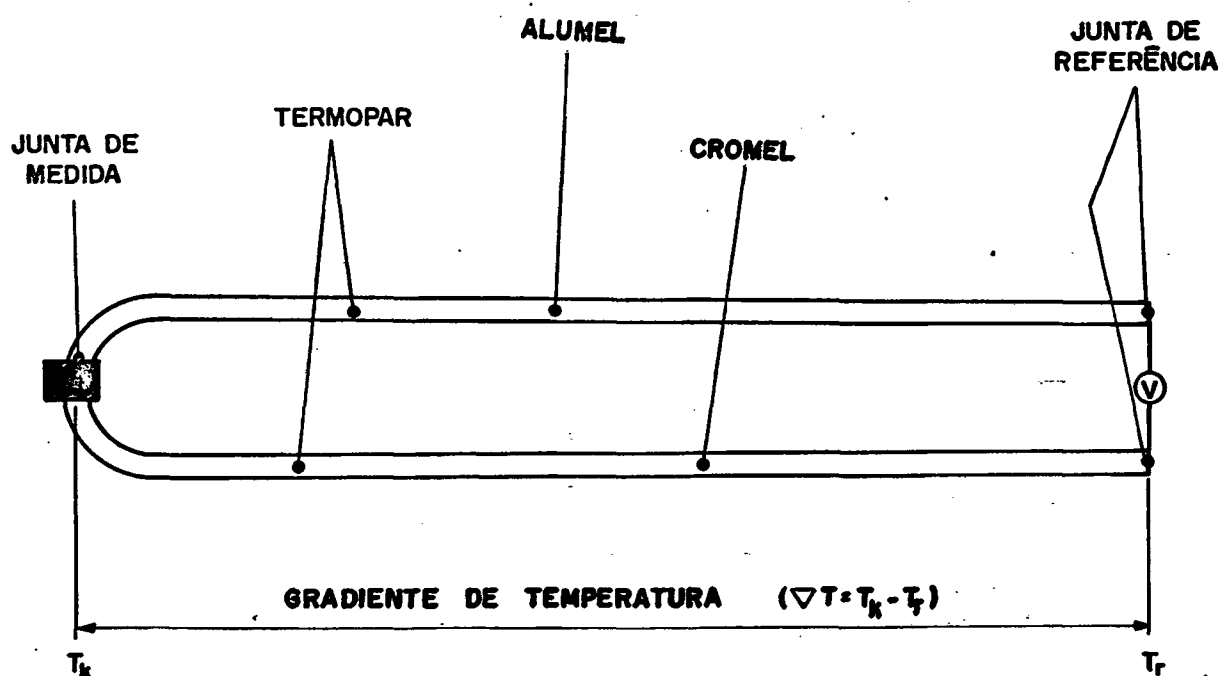


FIGURA 14 - Esquema de funcionamento do termopar.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, são apresentados e discutidos os resultados experimentais de medida da temperatura do gás por espectroscopia de emissão e são comparados com a temperatura do substrato, medida por termopar, que depende da mistura gasosa e da densidade de corrente da descarga.

4.1 - EVOLUÇÃO DA TEMPERATURA COM A DENSIDADE DE CORRENTE

A temperatura do substrato tem sido estudada com grande interesse, pois ela é um fator determinante em reações químicas e processos de difusão. Ela é função da densidade e da energia dos íons bombardeados no substrato. Por outro lado, a corrente iônica depende da pressão do gás e da diferença de potencial aplicada entre os eletrodos. A densidade de corrente pode ser representada pela seguinte expressão:

$$j_i = n_i \cdot q \cdot v_i,$$

onde n_i é o número de íons por unidade de volume, q é a carga e v_i é a velocidade média de arrasto dos íons que chegam ao substrato. Como n_i cresce com o aumento da ddp aplicada e com o aumento da pressão, a densidade de corrente é diretamente proporcional à ddp e à pressão da descarga e, por conseguinte, a temperatura da amostra é função desses parâmetros.

Na figura 15, é mostrado um gráfico da temperatura em função de j_i para duas misturas gasosas, mantendo a pressão de 3 Torr, a densidade de corrente sendo variada, mudando a tensão aplicada ao catodo.

Podemos observar que, na faixa de corrente, a temperatura do substrato varia de maneira linear com a densidade de corrente para as duas misturas gasosas estudadas.

A densidade de corrente depende também da mistura gasosa utilizada na descarga, conforme mostrado na figura 15.

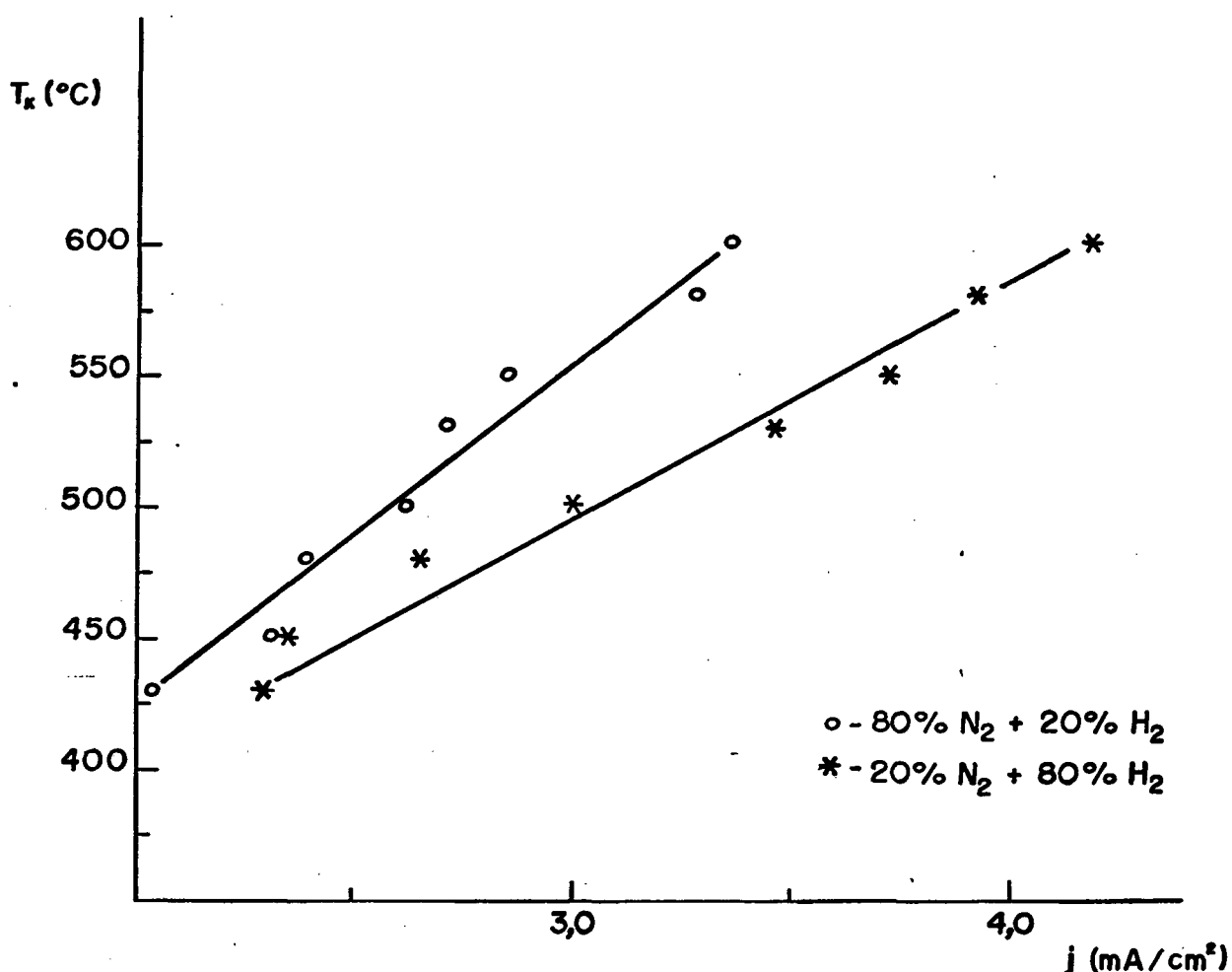


FIGURA 15 - Temperatura do substrato medida com auxílio de um termopar em função da densidade de corrente, para pressão de 3,0 Torr.

4.2 - INFLUÊNCIA DA TAXA DE HIDROGÊNIO NA DESCARGA

Na figura 16, é apresentado um diagrama que representa a evolução da intensidade da corrente e da temperatura em função da taxa de hidrogênio na descarga, sobre um substrato de aço 1020. A pressão e a tensão da descarga são mantidas constantes, respectivamente, 3,0 Torr e 560 volts.

Observamos que um aumento na concentração de hidrogênio provoca um aumento na corrente de descarga e na temperatura do substrato até atingir um máximo entre 10 e 30% de H_2 . Para concentrações superiores a 30%, temos uma sensível diminuição da corrente elétrica e da temperatura do substrato. Este resultado mostra que a mistura gasosa contendo 20% de hidrogênio produz uma melhoria na transferência de energia térmica para o catodo, permitindo trabalhar a tensão mais baixa e diminuir assim o risco da descarga entrar em regime de arco.

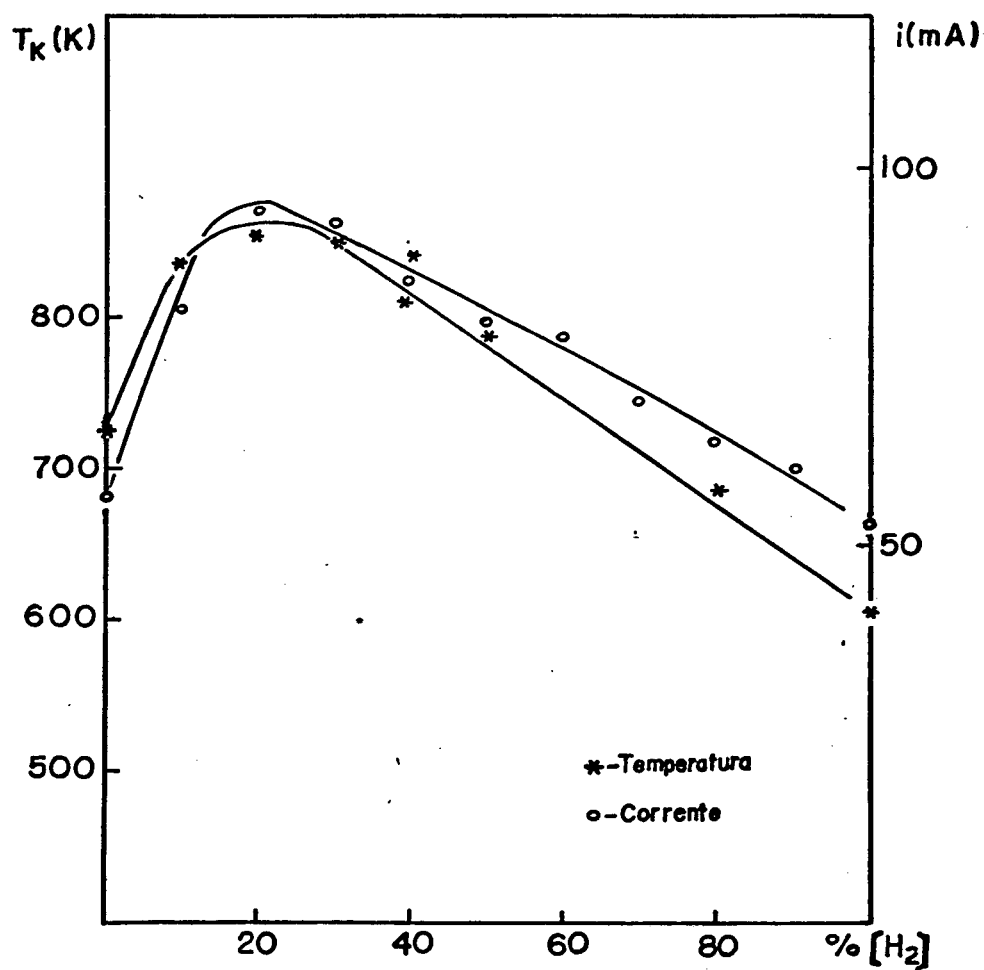


FIGURA 16 - Influência da taxa de hidrogênio na temperatura e na corrente de descarga, para uma mistura de $N_2 + H_2$ pressão de 3,0 Torr e uma ddp de 560 volts.

4.3 - MEDIDAS DE TEMPERATURA ROTACIONAIS

Nesta seção é mostrado como são determinadas as "temperaturas" rotacionais dos estados $N_2^+(B)$ e $N_2(C)$.

A "temperatura" rotacional de um determinado estado é determinada a partir das intensidades relativas do espectro de emissão do estado superior e, por isso, devemos supor que o estado superior é populado de acordo com uma distribuição de Boltzmann.

4.3.1 - TEMPERATURA ROTACIONAL DO ESTADO $N_2^+(B)$

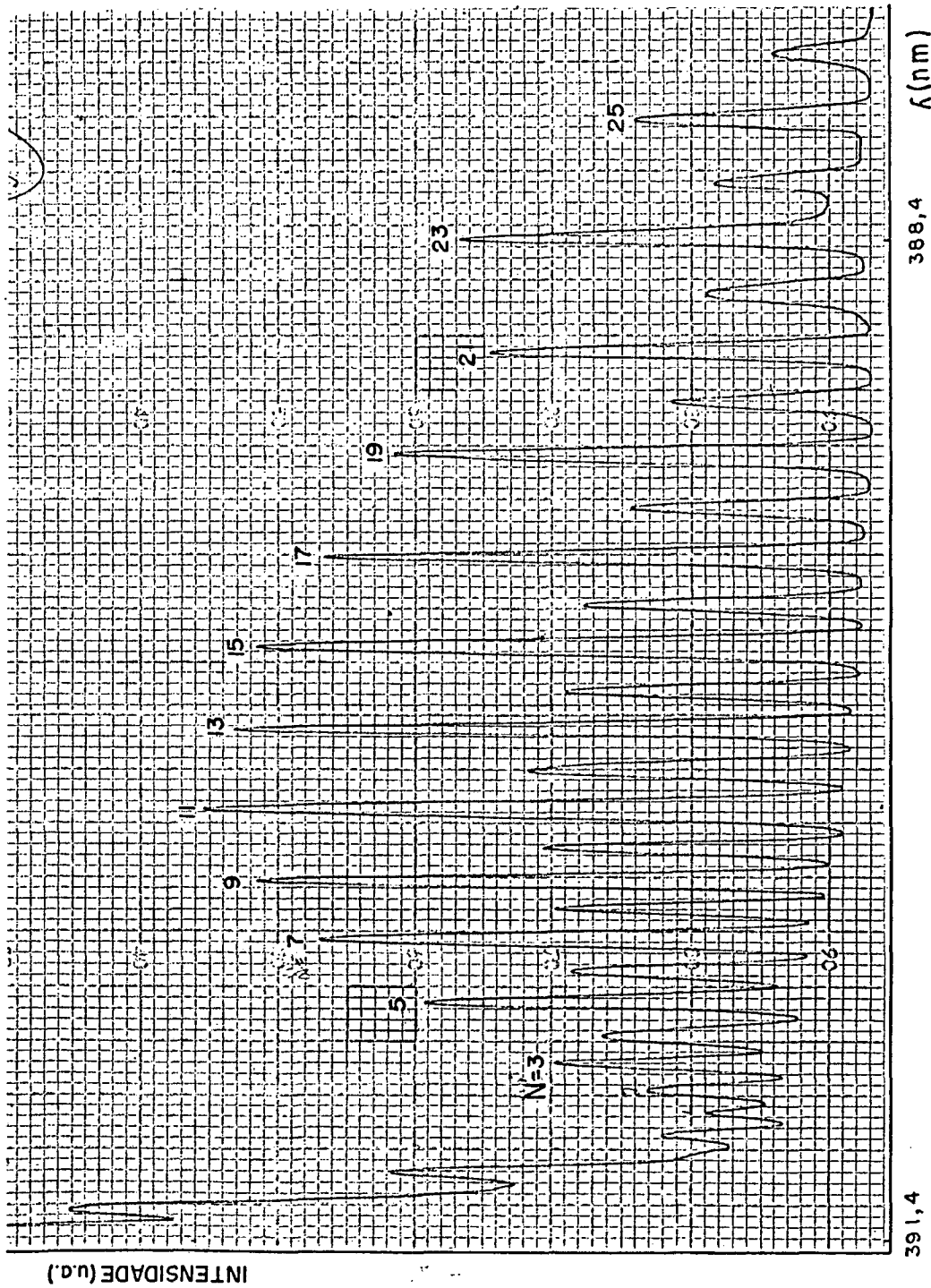
A intensidade relativa das raias ímpares do ramo R do primeiro sistema negativo do nitrogênio (figura 17) pode ser escrita, segundo Herzberg [14]:

$$I(N') = D \cdot \nu^4 \cdot S(N') \cdot \exp[-B_{\nu} \cdot N'(N' + 1) \cdot h.c. / K.T_R]$$

onde D é uma constante, ν a frequência da raia emitida, N' é o número quântico rotacional do nível eletrônico superior, $S(N') = N'$ é o fator de Höln-London.

Esta expressão nos permite calcular a temperatura rotacional que é obtida a partir do coeficiente angular do gráfico de $\ln I(N')/N'$ em função de $N'(N' + 1)$, mostrado na figura 18, a inclinação sendo igual a $B_{\nu} \cdot h.c. / K.T_R \cong 3/T_R$, se T_R é expresso em K, [14].

No exemplo do gráfico da figura 18 calculamos o valor da temperatura rotacional que é de 800 K. O erro da medida proveniente da dispersão dos pontos, que podem ser atribuídos a pequenas perturbações da descarga durante a tomada do espectro (aproximadamente 20 minutos), permitem avaliar o erro que é da ordem de 5%.



391,4 388,4 λ (nm)

FIGURA 17 - Espectro rotacional da banda 0-0 do primeiro sistema

negativo do nitrogênio para as seguintes condições de

funcionamento: $\Delta\lambda = 0,04$ nm; $V_d = 560$ V; $p_r = 3,0$ Torr e

$T_K = 800K$.

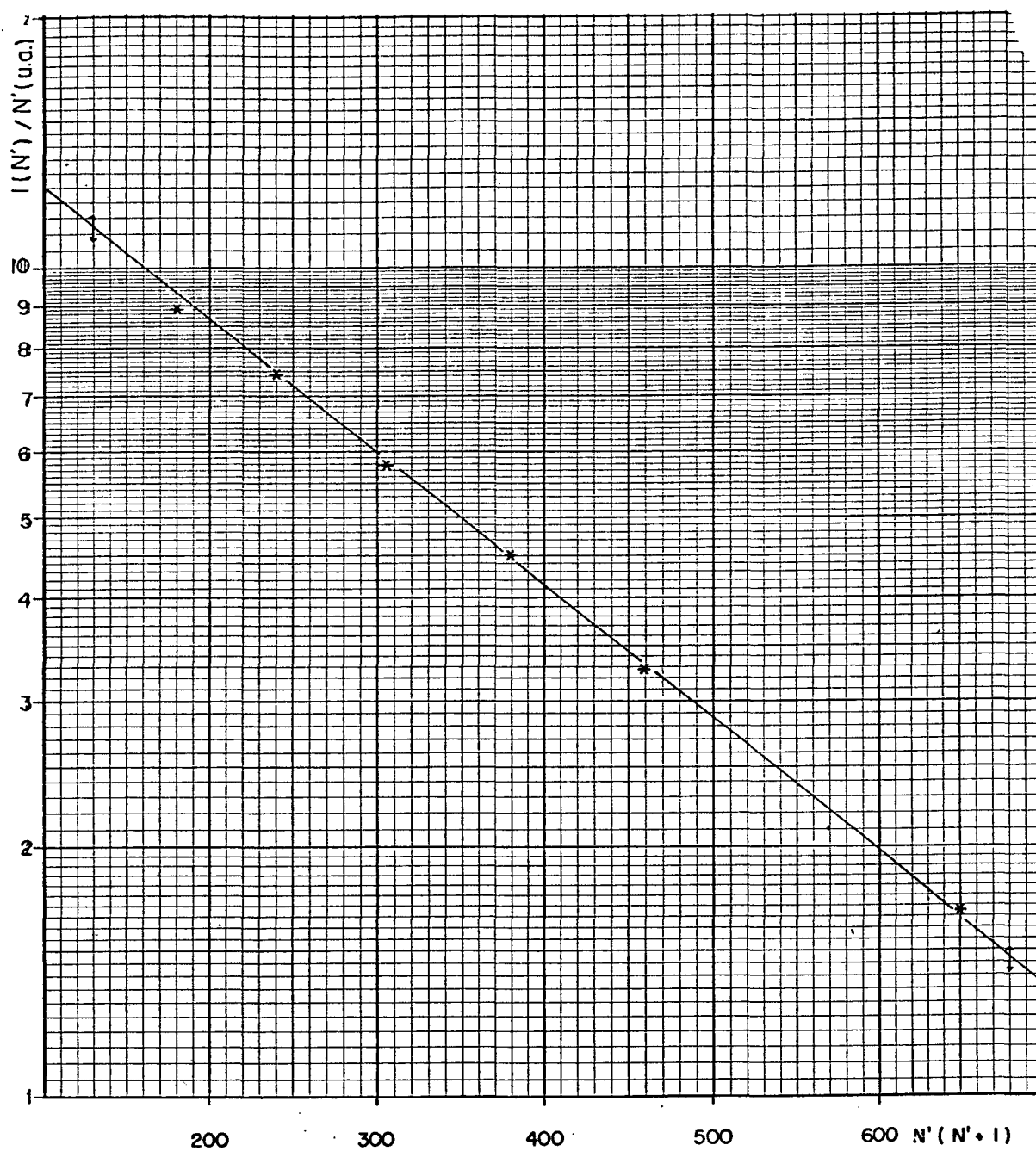


FIGURA 18 - Gráfico de $\ln[I(N')/N']$ em função de $N'(N'+1)$, para determinação da "temperatura" rotacional do estado $N_2^+(B)$, obtido a partir do espectro rotacional de emissão da figura 17.

4.3.2 - TEMPERATURA ROTACIONAL DO ESTADO $N_2(C)$

Para determinar a temperatura rotacional do segundo sistema positivo de N_2 , podemos utilizar o componente $^3\Pi_1$ (raia central dos tripletes registrados no espectro da figura 17, $J = K$). As intensidades do ramo R das linhas rotacionais são dadas por Herzberg [14]:

$$I(J') = C \cdot S(J') \cdot \exp[-BJ'(J'+1)hc/KT_R]$$

onde J' é o nível rotacional superior do estado $N_2(C, V=0)$, $Bhc/k = 2,6$ K é uma constante rotacional, $S(J')$ é o fator de Hönl-London para a transição $^3\Pi - ^3\Pi$ (caso b de Hund's [13]) e C uma constante. Para $J' > 15$, $S(J')$ pode ser aproximado por [15]:

$$S(J') \cong J'$$

Na figura 20 apresentamos $I(J')/J'$ em função de $J'(J'+1)$. A temperatura calculada é de 700 K. O erro da medida proveniente da dispersão dos pontos, que podem ser atribuídos a pequenas perturbações da descarga durante a tomada do espectro (aproximadamente 20 minutos) e da resolução insuficiente do monocromador, pode ser avaliado em 6%.

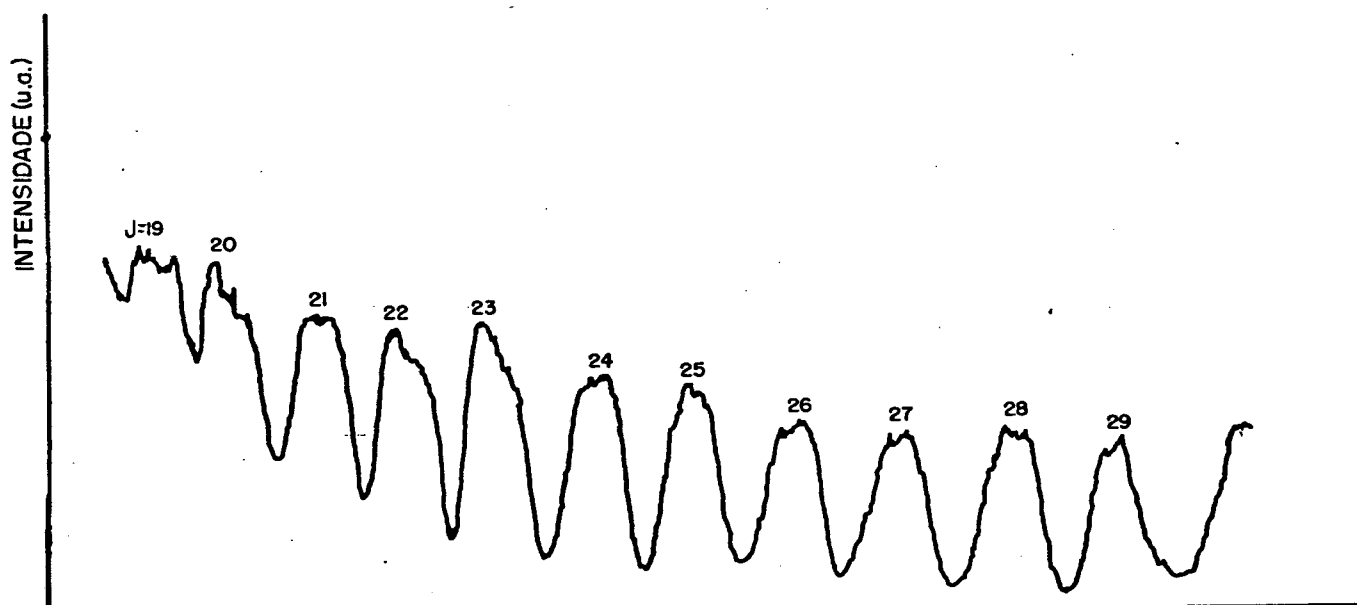


FIGURA 19 - Estrutura rotacional da banda 0-0 do segundo sistema positivo, N₂, $\lambda = 337,1$ nm em N₂ puro.

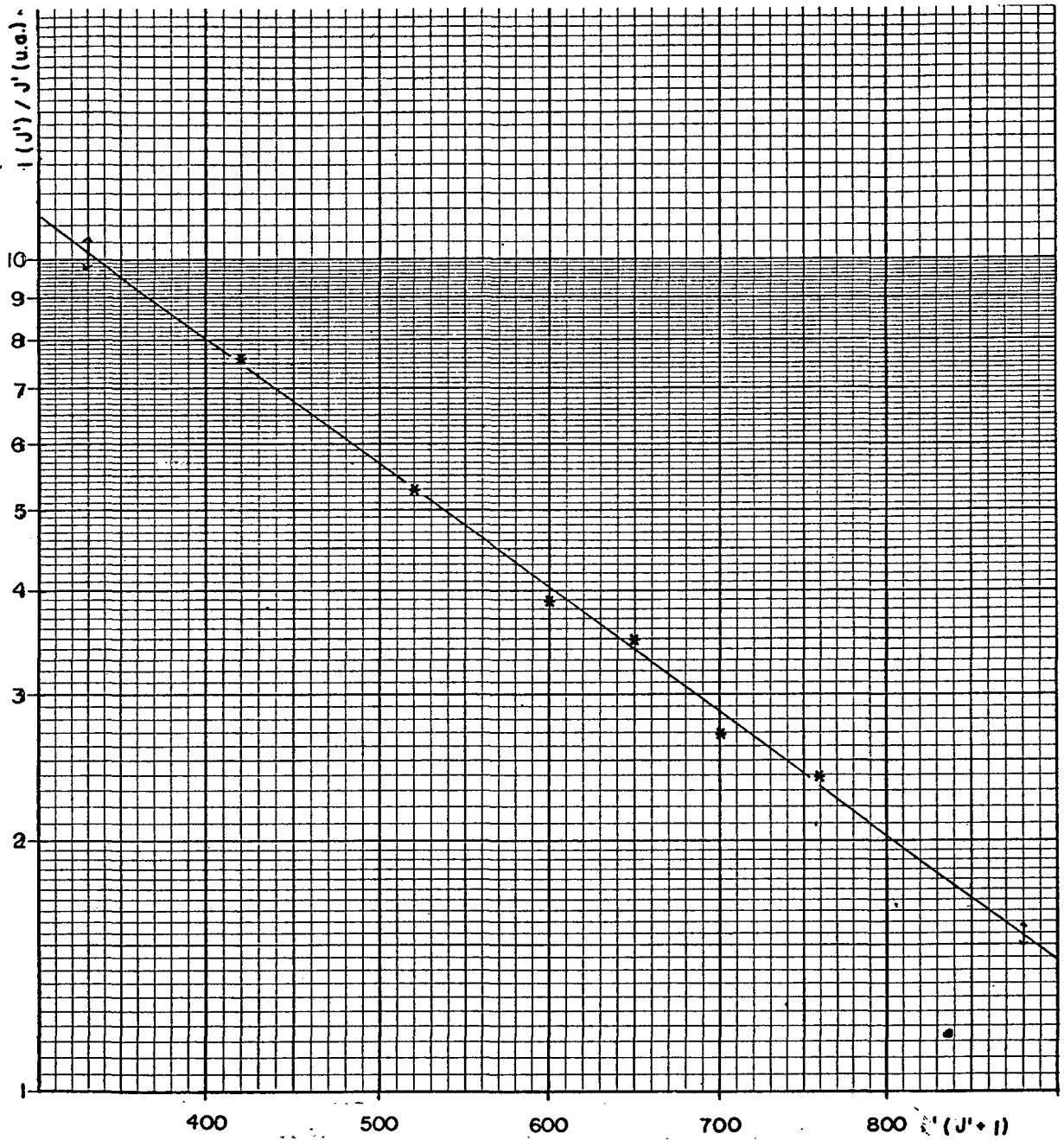


FIGURA 20 - Gráfico de $\ln(I(J')/J')$ em, função de $J'(J'+1)$, para determinação da "temperatura" rotacional do estado $N_2(C)$, obtido a partir do espectro rotacional de emissão mostrado na figura 19.

4.3.3 - COMPARAÇÃO DAS "TEMPERATURAS" ROTACIONAIS

Nesta seção, vamos comparar as temperaturas rotacionais dos estados $N_2(C)$ e $N_2^+(B)$ entre si com a temperatura T_K do substrato. As medidas de temperatura são realizadas quando a descarga está estabilizada. Na tabela 1 são apresentados os resultados da medida de temperatura rotacional dos estados $N_2^+(B)$ e $N_2(C)$ para concentrações de 0, 1 e 20% de hidrogênio, obtidas em uma descarga, cuja pressão total é de 3,0 Torr e a temperatura do substrato T_K é mantida constante a 720 K.

Observamos que, em descargas de mistura gasosa $N_2 + H_2$, as temperaturas rotacionais dos dois estados $N_2(C)$ e $N_2^+(B)$ são iguais entre si e com a temperatura do substrato medido por termopar. Em descarga de nitrogênio puro $T_R[N_2(C)]$ continua igual a temperatura do substrato enquanto $T_R[N_2^+(B)]$ é significativamente maior.

$\%[H_2]$	$T_R[N_2^+(B)]$	$T_R[N_2(C)]$
0	870 ± 40	690 ± 40
1	720 ± 35	740 ± 45
20	740 ± 35	700 ± 40

TABELA 1 - Temperatura rotacional dos estados $N_2^+(B)$ e $N_2(C)$ para concentrações de hidrogênio de 0, 1 e 20%, em pressão de 3,0 Torr e temperatura T_K , igual a 720 K.

A temperatura rotacional do estado $N_2(C)$ para pressões de 1 e 2 Torr (em descarga de coluna positiva de nitrogênio puro) foi determinada por Plain [2], através da análise do espectro rotacional do segundo sistema positivo e comparada com a temperatura do gás medida com um termopar (cromel-alumel), localizado no eixo da descarga. Os resultados obtidos por Plain estão reproduzidos na figuras 21(a) e 21(b) e mostram que a temperatura rotacional do estado $N_2(C)$ é idêntica à temperatura translacional do gás.

A determinação da temperatura do gás através da temperatura rotacional do estado $N_2(C)$ é confiável, mas difícil de ser obtida, uma vez que para se ter um espectro bem resolvido é necessário que a resolução do monocromador seja da ordem de 0,01 nm., enquanto que, para resolver o espectro do estado $N_2^+(B)$, é necessário uma resolução de 0,03 nm. O nosso monocromador cuja resolução é de 0,03nm foi usado para obter o espectro do $N_2(C)$ em certas condições de descarga, em particular, para misturas com, no máximo, 20% de hidrogênio e pressão superior ou igual a 3 Torr. Além disso, a baixa resolução introduz um erro maior na medida da temperatura.

Essas considerações nos levam a estudar de maneira mais aprofundada o uso do estado $N_2^+(B)$ para medida de temperatura, o que é tratado a seguir.

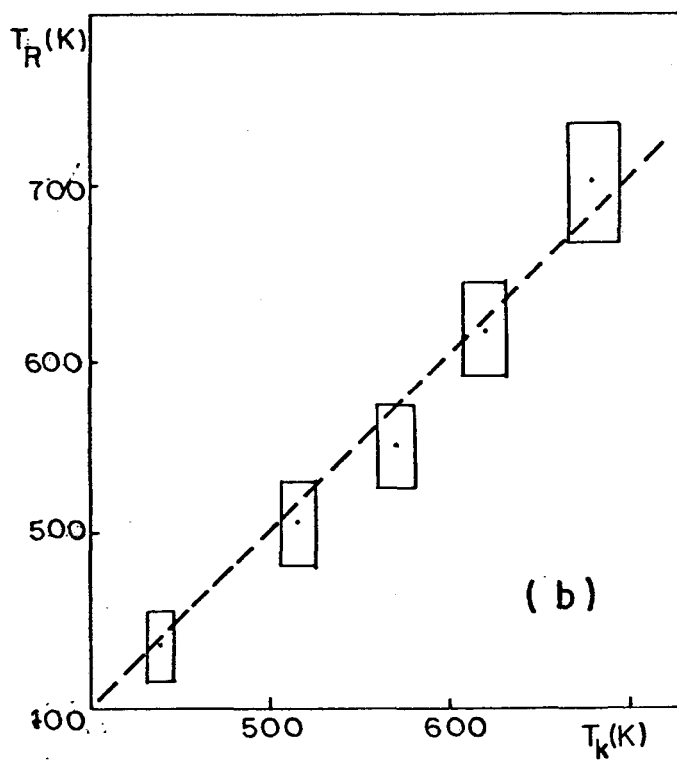
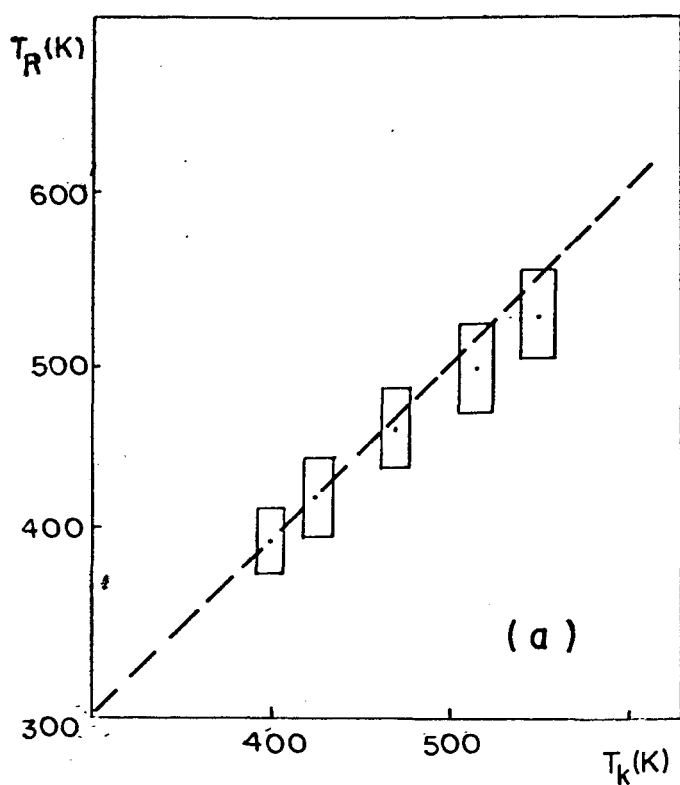


FIGURA 21 - Temperatura Rotacional do estado $N_2(G^a\Pi_u, v = 0)$ em função da temperatura do catodo para pressão de 1,0 Torr (a) e 2,0 Torr (b) resultados obtidos por Plain [2].

4.3.4 - ESTUDO DE T_R DE $N_2^+(B)$ EM FUNÇÃO DE H_2 .

Na tabela 2, apresentamos a temperatura rotacional T_R do estado $N_2^+(B)$ comparada com a temperatura do substrato T_K para concentrações de hidrogênio entre 0 e 80% e os resultados obtidos por *Marchand et al* [3].

(a) Resultados experimentais			(b) Resultados da literatura [3]	
%[H_2]	T_K (K)	T_R (K)	T_K (K)	T_R (K)
0	720 ± 10	880 ± 45	720	870
10	720 ± 10	740 ± 35	830	810
20	720 ± 10	700 ± 35	810	810
30	720 ± 10	710 ± 35	790	810
50	720 ± 10	710 ± 35	740	810
80	720 ± 10	710 ± 35	-	-

TABELA 2 - Temperatura rotacional do estado $N_2^+(B)$ e do substrato em função da concentração relativa de H_2 e $p = 3,0$ Torr.

Observamos que as temperaturas rotacionais e as temperaturas do substrato, obtidos por nós, são idênticas, exceto em descargas contendo 100% de N_2 . Resultados semelhantes foram obtidos por *Marchand et al* [3], que mostram a mesma discrepância entre T_R e T_K para descargas de nitrogênio puro.

Nas figuras 22(a) e 22(b) são mostrados os gráficos da temperatura rotacional de $N_2^+(B)$ em função da temperatura T_k , do substrato, para pressões de 2,0 e 3,0 Torr em uma descarga cuja mistura é de $80\%N_2 + 20\%H_2$.

Observamos que existe uma boa correlação entre as temperaturas rotacionais desses dois estados com a temperatura do substrato.

Esses resultados, mostrados nas tabelas 1 e 2 e nos gráficos da figura 22, mostram que, em mistura com hidrogênio, a temperatura rotacional do $N_2^+(B)$ é um bom método de medida de temperatura da amostra.

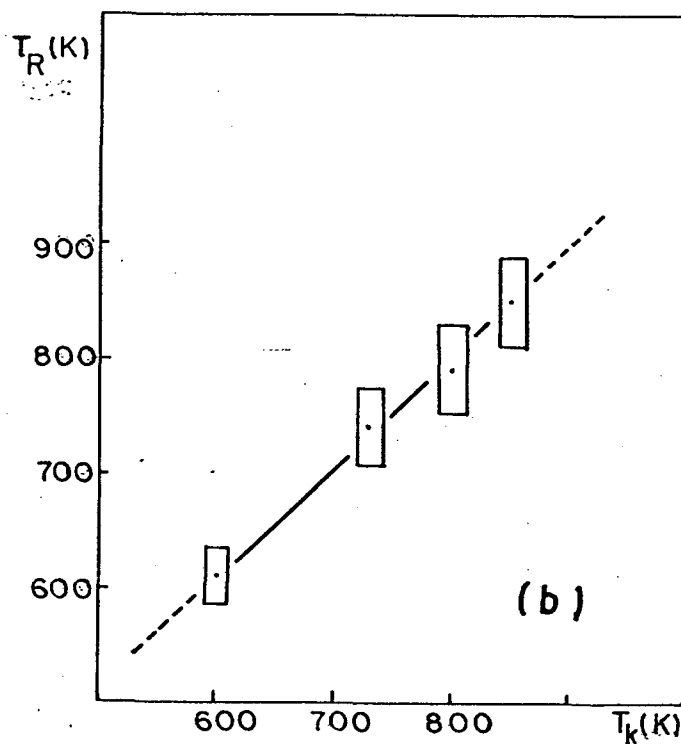
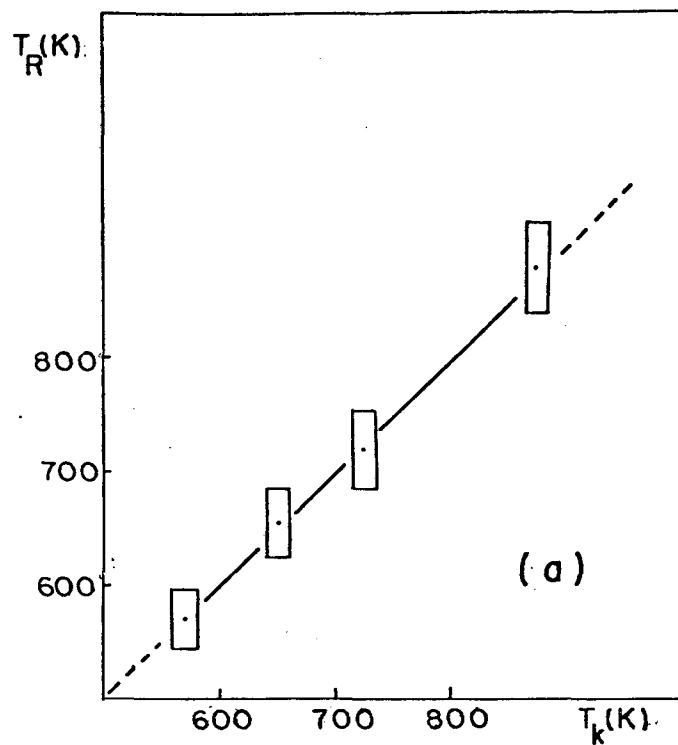


FIGURA 22 - Temperatura rotacional do estado $N_2^+(B^2\Sigma_u^+, v=0)$ em função da temperatura do catodo, para pressão de 2,0 Torr (a) e pressão de 3,0 Torr (b) em uma descarga de 80%N₂ + 20%H₂.

4.3.5 - TEMPERATURA ROTACIONAL DO $N_2^+(B)$ EM FUNÇÃO DA PRESSÃO

No intuito de explicar a diferença entre a temperatura do catodo e a temperatura rotacional do estado $N_2^+(B)$, em descarga de nitrogênio puro, foi feito um estudo comparativo variando a pressão da descarga.

Na figura 23, apresentamos o gráfico da temperatura rotacional e do substrato em função da pressão do gás numa descarga de nitrogênio puro e, na figura 24, temos os mesmos parâmetros para uma descarga de nitrogênio e hidrogênio.

Observamos que, para descargas de $N_2 + H_2$ em qualquer pressão, e em descargas de N_2 puro, à pressão de até 1 Torr, a "temperatura" rotacional do $N_2^+(B)$ é igual à temperatura do substrato. Para pressões superiores a 1 Torr, em nitrogênio puro, observamos que a temperatura rotacional é superior à temperatura do substrato, fenômeno que pode ser explicado, considerando os mecanismos de excitação do estado $N_2^+(B)$, que são discutidos no item seguinte.

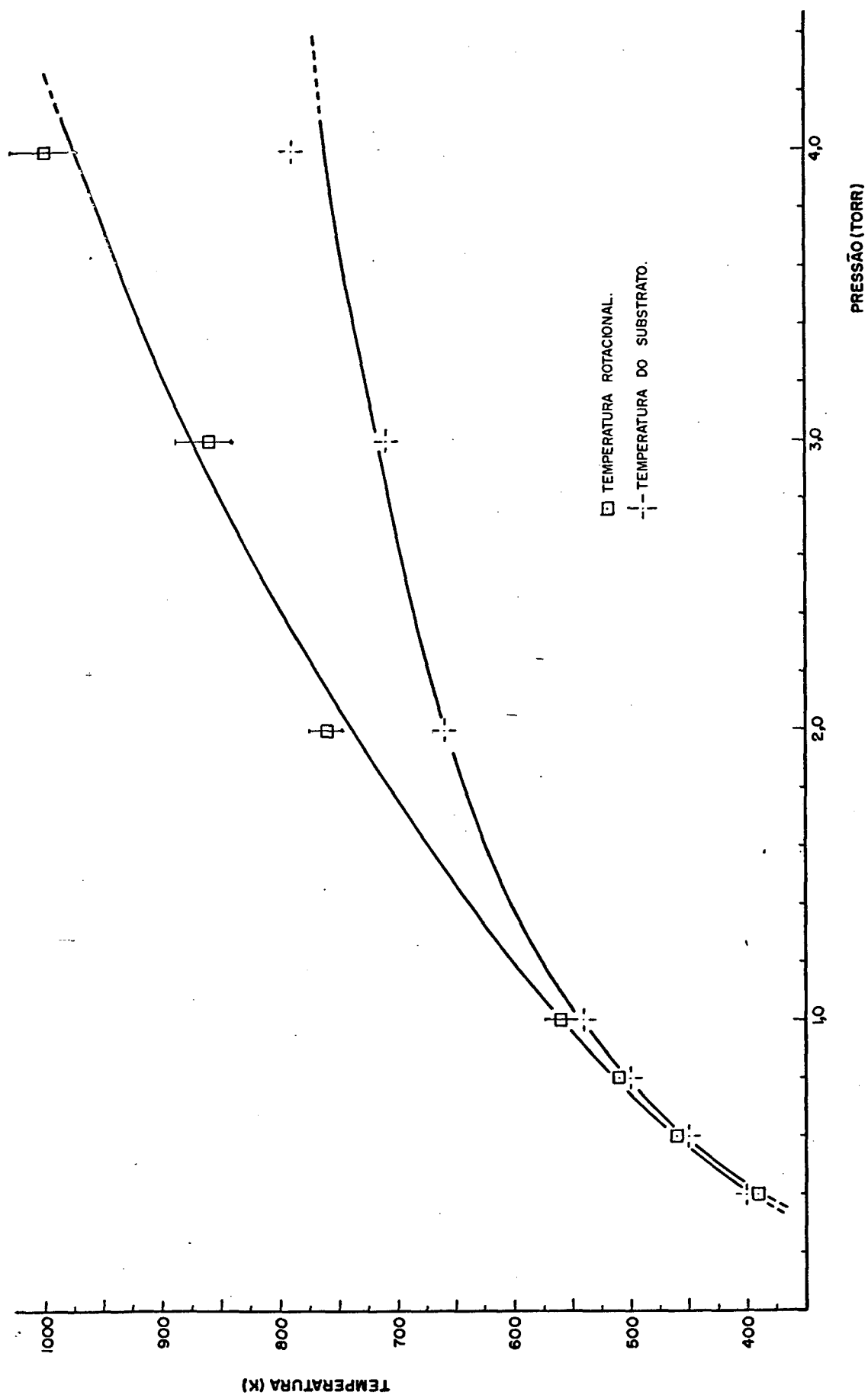


FIGURA 23 - Temperatura em função da pressão do gás em uma descarga de N_2 puro.

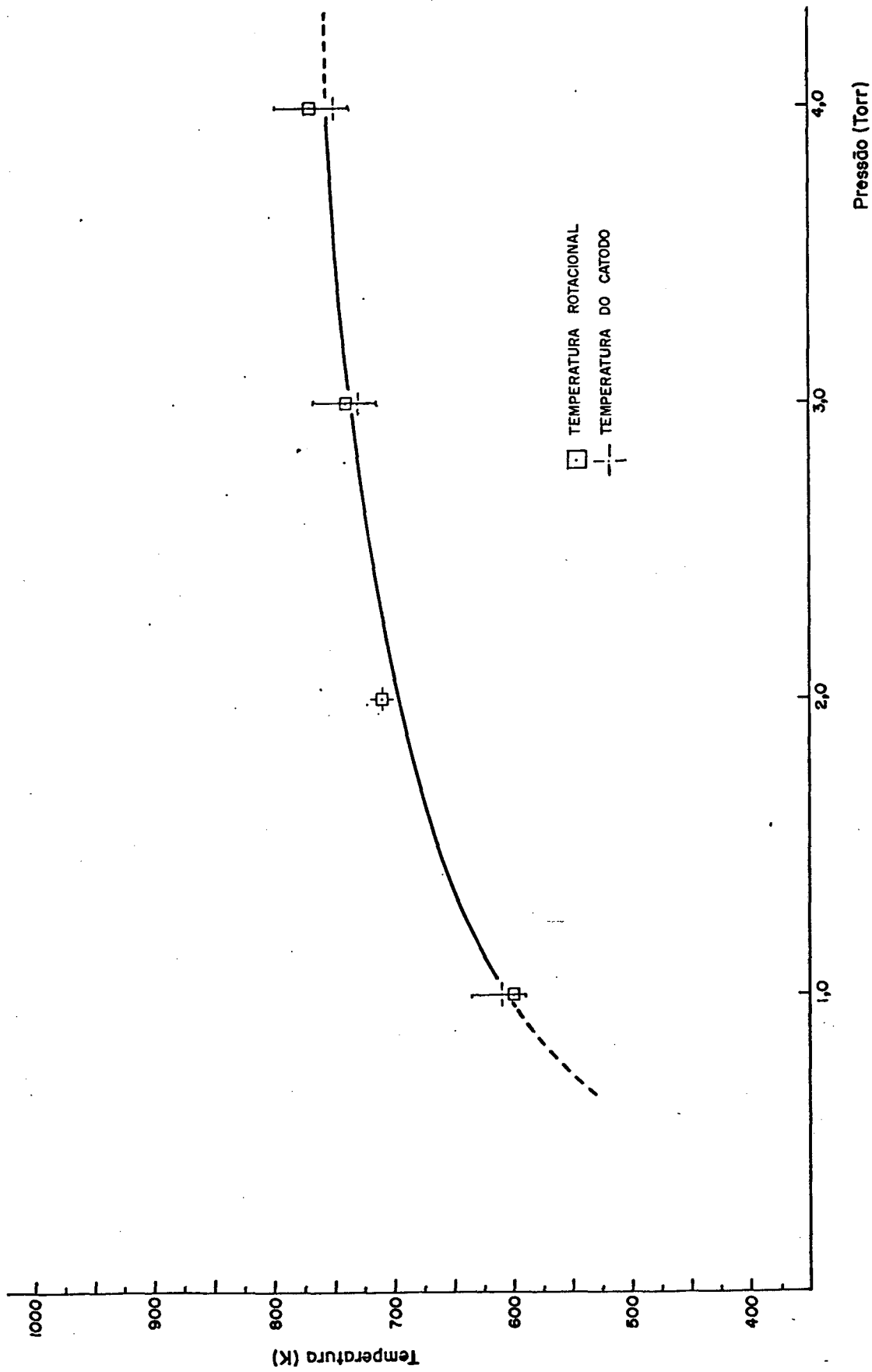


FIGURA 24 - Temperatura em função da pressão do gás em uma descarga de 10% H_2 + 90% N_2 .

4.4 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Em uma descarga luminescente anormal, o catodo é totalmente envolvido pelo plasma. Após um certo período de tempo, o equilíbrio térmico é estabelecido entre o gás e o catodo, ou seja a temperatura do catodo é igual à temperatura do gás ($T_K = T_g$). Nesta seção, vamos discutir as condições de validade da igualdade entre as temperaturas do catodo e dos estados $N_2(X)$ e $N_2^+(B)$.

4.4.1 - IGUALDADE DE T_g E $T_R[N_2(X)]$

A diferença de energia devido à transição entre dois níveis rotacionais do estado fundamental, $N_2(X)$ corresponde aproximadamente a 8K para os níveis de número quânticos 21 e 22 e de 4K para os níveis 1 e 2. Como a diferença de energia entre os níveis rotacionais do estado $N_2(X)$ é muito menor que a energia de translação (equivalente a 700 K), podemos concluir que o gás deve estar em equilíbrio térmico com o estado $N_2(X)$ e portanto, $T_g = T_R[N_2(X)]$.

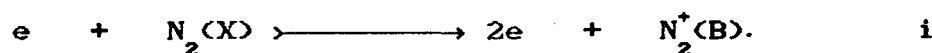
4.4.2 - COMPARAÇÃO ENTRE $T_R[N_2(X)]$ E $T_R[N_2^+(B)]$

Observamos nas seções 4.3.4 e 4.3.5 que, em descargas de misturas N_2/H_2 para qualquer pressão e em descarga de nitrogênio puro à pressão de até 1 Torr, $T_R[N_2^+(B)]$ é igual a T_K . Para pressões superiores a 1 Torr, $T_R[N_2^+(B)]$ em nitrogênio puro é superior a T_K .

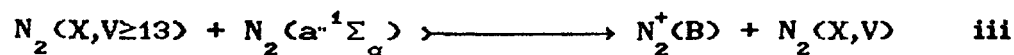
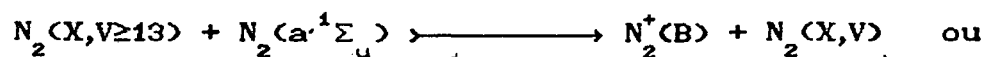
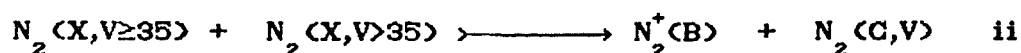
Segundo *Polak et al* [17] o método de espectroscopia ótica para medida de temperatura é válido quando o estado superior, no caso $N_2^+(B)$, é populado por impacto eletrônico direto a partir do nível eletrônico fundamental $N_2(X)$ e temos

$$T_R [N_2^+(B)] = T_R [N_2(X)].$$

Em descarga de nitrogênio puro à $p \leq 1$ Torr, o campo elétrico reduzido E/N é relativamente alto e o processo de população por impacto eletrônico direto do nível $N_2^+(B)$ é preponderante:



Nesse caso, teremos $T_R [N_2^+(B)] = T_R [N_2(X)]$, que mostramos no item anterior ser igual à temperatura do catodo T_K . A pressões superiores a 1 Torr, a medida da $T_R [N_2^+(B)]$ é maior que T_K . Isso indica que outros mecanismos, além do impacto eletrônico direto, devem popular o nível $N_2^+(B)$. Os outros mecanismos possíveis propostos por *Polak et al* [17] e *Brunet et al* [18], são devidos às colisões entre moléculas excitadas nos estados vibracionais superiores do $N_2(X)$ e com estados metaestáveis do nitrogênio, ou seja :



Esses mecanismos, que podem ser desprezados à baixa pressão quando os níveis $N_2(X, V > 15)$ são pouco populados, não o são mais à pressão superior a 1 Torr, onde os processos de população dos níveis vibracionais superiores por colisões V-V [19] são importantes. Nesse caso, as distribuições dos estados $N_2(X)$ e $N_2^+(B)$ são diferentes e

$$T_R [N_2^+(B)] \neq T_R [N_2(X)].$$

Em descargas de misturas nitrogênio-hidrogênio, havendo transferência de energia (*Quenching*) dos estados metaestáveis e dos $N_2(X, V_{\text{Superiores}})$ para o hidrogênio, os processos de população de $N_2^+(B)$ por mecanismos V-V ou V-a são desprezíveis, sendo que o processo de população por impacto eletrônico direto é preponderante e teremos

$$T_R [N_2^+(B)] = T_R [N_2(X)] = T_g = T_k.$$

CONCLUSÃO

A temperatura da amostra, é um dos parâmetros mais importantes a ser monitorada no processo de nitretação por plasma, e é, em geral, medida com a ajuda de um termopar. O objetivo deste trabalho foi verificar as condições de validade de um método alternativo de medida da temperatura, baseado no método de espectroscopia ótica de emissão.

Mostramos que a medida da temperatura rotacional do nível excitado do estado $N_2(C)$ é um método confiável em descargas de nitrogênio-hidrogênio. A obtenção do espectro rotacional do nível $N_2(C)$ exige um equipamento de alta resolução nem sempre disponível. Foi investigado também o uso do espectro rotacional do nível $N_2^+(B)$ onde a necessidade de resolução do monocromador é menor. Mostramos que, em descargas de misturas de nitrogênio-hidrogênio e em de nitrogênio puro para $p \leq 1$ Torr, a "temperatura" rotacional do estado $N_2^+(B)$ é igual à temperatura do catodo. Em descargas de nitrogênio puro, é verificado que o método por espectroscopia ótica usando o estado $N_2^+(B)$ não é mais válido para pressões superior a 1 Torr. Esse fenômeno, é explicado considerando os mecanismos de população do nível $N_2^+(B)$.

APÊNDICE

J. Phys. D: Appl. Phys. 23 (1990) 1334–1335. Printed in the UK

RAPID COMMUNICATION

Note on the temperature measurements in surface treatment reactors using the spectroscopic method

A Brand, J L R Muzart and A R de Souza

Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Catarina, 88049 Florianópolis, SC, Brazil

Received 25 June 1990

Abstract. We investigate the validity of the rotational distribution of $N_2^+(B) \rightarrow N_2^+(X)$ emissions as a tool to determine the substrate temperature in surface treatment reactors. We show that the method is not valid for processes involving pure nitrogen at $p > 1.3 \times 10^2$ Pa. In N_2 - H_2 mixtures, however, we show that the technique can be used for temperature measurements for all pressure intervals normally used in ion nitriding treatments. This discrepancy is interpreted in terms of excitation paths of the $N_2^+(B)$ state in the plasma reactor.

Since the first laboratory experiments on surface treatment, great technical progress has been made in this field. The range of applications is continually increasing, but a model of the process itself which would explain most of the observed phenomena is not yet completely developed. Several laboratory experiments and technical improvements have provided new data of importance for modelling and controlling plasma processes. The optical spectroscopy method constitutes a powerful *in situ* diagnostic method for obtaining important information for the modelling and control of plasma processes. In particular, the rotational temperature obtained by emission spectroscopy is an important parameter, since it can be correlated with the substrate temperature [4]. The validity of this method has been demonstrated by different

authors [1–4] in distinct experimental conditions. The method supposes that the upper state is populated according to a Boltzmann distribution with a temperature T_r identical to the rotational temperature of the fundamental state, assumed to be in equilibrium with the gas temperature, T_g . Since a thermal equilibrium between the gas and the surface substrate is supposed, we can correlate the rotational temperature with the substrate temperature, T_k . In this work we have determined the limitations of this method. We demonstrate that the $N_2^+(B)$ state is not a 'good' spectroscopic state for determining the gas temperature if the discharge is made in pure N_2 at pressures higher than 1.3×10^2 Pa.

Our measurements were performed in an ion nitriding reactor where the gas pressure can be

Table 1. Rotational and substrate temperature as a function of H_2 relative concentration at $p = 3.5 \times 10^2$ Pa.

(a) Our results			(b) Marchand <i>et al</i> [4]	
% H_2	T_k (K)	T_r (K)	T_k (K)	T_r (K)
0	720	880	720	870
10	720	740	—	—
20	720	700	830	810
30	720	710	810	810
50	720	710	790	810
80	720	710	740	770

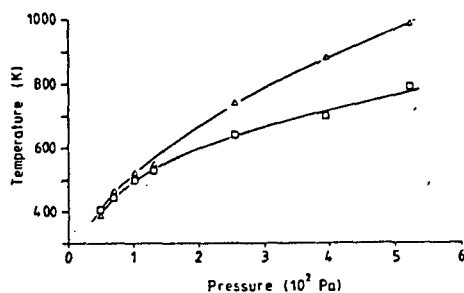


Figure 1. Temperature as a function of the gas pressure in a pure N_2 discharge. \square , T_k measured by a thermocouple; Δ , T_r obtained by spectroscopic analysis.

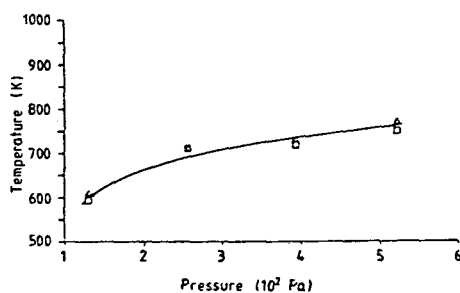


Figure 2. Temperature as a function of the gas pressure in a N_2 discharge with 10% H_2 . \square , thermocouple, T_k ; Δ , rotational temperature, T_r .

varied between 0.53×10^2 and 5.3×10^2 Pa and the H_2 relative concentration ratio ($[H_2]/([N_2] + [H_2])$) from 0 to 0.8. These are the intervals normally used in these processes. The analysis of the $N_2^+(B, 0, K') \rightarrow N_2^+(X, 0, K'')$ rotational lines was made by a HR 640 Jobin Yvon monochromatic coupled to a data acquisition system. The rotational temperature is determined by the slope of the plot of $\ln(I(K'')/K'')$ as a function of $K''(K'' + 1)$ where $I(K')$ is the line intensity and K' the upper rotational quantum number. This method is extensively described in references [1–4]. In table 1(a) we present the results obtained for several experimental conditions. We observed a good correlation between the rotational temperature and the surface temperature of the substrate measured by a thermocouple, except in pure N_2 discharges. It is interesting to note that, although obtained at slightly higher temperatures, the data reported by Marchand *et al* [4]

(table 1(b)) also show the same discrepancy between T_r and T_k in pure N_2 . In figures 1 and 2 we present a plot of the rotational temperature as a function of the gas pressure for pure N_2 and an N_2/H_2 mixture. For $p < 1.3 \times 10^2$ Pa, we can observe a very good agreement between the measured rotational and substrate temperatures for both the N_2/H_2 mixture and pure N_2 . However, we could not correlate these temperatures for $p > 1.3 \times 10^2$ Pa in pure N_2 . The reason for this can be explained if we consider the excitation paths of the $N_2^+(B)$ state. The optical spectroscopy method assumes only direct electronic impact processes [5]. This type of process is predominant only at low pressures, where the reduced electric field E/N is relatively high. For higher pressures, the measured rotational temperature should be explained by other excitation mechanisms of the $N_2^+(B)$ state, such as those postulated by Polak [5] and Brunet *et al* [6], where high vibrational state collisions between metastables $a''^1\Sigma_g^-$ and $a'^1\Sigma_u^+$ would be the ionization mechanisms. The contribution of these mechanisms can be neglected for low N_2 pressures and in N_2/H_2 mixtures. In both cases direct electronic impact and excitation transfers are present in $N_2^+(B)$ excitation. However, in the first case the electronic impact will be the principal mechanism due to the relatively high electric field, whereas in the second case the metastable states and $N_2(X, v)$ molecules are quenched by the H_2 molecules. Thus, direct electronic collisions continue to be the principal mechanism and the measured rotational temperature is in equilibrium with the substrate temperature as shown in figure 2.

Our measurements demonstrate that the utilization of the $N_2^+(B, 0, K')$ rotational distribution for *in situ* temperature determination in plasma reactors depends on experimental conditions. The method can be used in pure N_2 only at low pressures ($p < 1.3 \times 10^2$ Pa for abnormal discharge) or in conditions where any other excitation mechanism of $N_2^+(B)$ can be neglected.

References

- [1] Plain A and Ricard A 1983 *Phys. Lett.* 95A 235
- [2] Ochkin V N and Savoniv S Yu 1978 *Zh. Prik. Spektrosk.* 28 408
- [3] de Souza *et al* 1988 *Rev. Fis. Apl. e Inst.* 3 53
- [4] Marchand J L *et al* 1986 *Proc. Int. Conf. on Ion Nitriding (Cleveland, OH)* p 53
- [5] Polak L S *et al* 1977 *High Temp.* 15 13
- [6] Brunet H and Serra J R 1985 *J. Appl. Phys.* 57 1574

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] - PETITJEAN, L. *Estude D'une Decharge Electrique dans un Melange Azote-Hydrogene pour la Nitruration de Surfaces Metalliques*. Orsay, 1982. Rapport L.P. 198.
- [2] - PLAIN A., RICARD A. Temperature Measurement of H_2 and N_2 Glow Discharge By Emission Spectroscopy. *Physics Letters*. n. 95A, 1983. p. 235.
- [3] - MARCHAND, J. L. et al. *Emission Spectroscopy of N_2-H_2 d.c. Discharge for Metal Surface Nitriding*. ASM International Conference, Cleveland, 15-17 Sept., 1986.
- [4] - SOUZA, A. R. de. et al. Temperature Measurements in a Discharge from the Rotational Spectra of Excited N_2 Molecules. *Revista de Física Aplicada e Instrumentação*, v.3, n.1, 1988. p.53.
- [5] - OCHKIN V.N., SAVINOV, S. Yu. *Measurement of Gas Temperature in Gow Discharge fron Eletronic-Vibracional -Rotational Spectra of Molecules*, *Zhurnal Prikladnoi Spektroskopii* n. 28, 1978. p. 408.
- [6] - BRAND A., MUZART J. L. R., SOUZA A. R. de. *Note on the temperature measurements in surface treatment reactors using the spectroscopic method*. *J. Phys. D: Appl. Phys.* n. 23, 1990. p. 1334-5.
- [7] - HOWATSON A.M. *An Introduction to Gas Discharge*. Pergamon Press 2.ed. Oxford. 1976.
- [8] - SAKAVAKA, P. H. *Introdução à Física de Plasma*. Niterói, Universidade Federal Fluminense, 1979. p. A.1.
- [9] - RIBET, Frank. *Influence of the Method of Theating on Ion Nitriding*. *Ion Nitriding*. ASM Internatinal Conference, Cleveland. 15-17 Sept., 1986. p.83.
- [10] - MARGULIS A. *Estude des caracteristiques du plasma dans la region cathodique d'une descharge luminescente d'azote*, Orsay 1987. These de docteur en Science Universite de Paris-Sud.
- [11] - CHAPMANN B. *Glow Discharge Process - Sputteringe Plasma Etching*. New York, Hohn - Willey & Sons, 1980.

- [12] - DUGDALE R. A. *The Application of the Glow Discharge to Material Processing*. Metallurgy Division, Atomic Energy Research Establishment. Harwell, 1966. p. 160.
- [13] - SILVA, M.R. da. *Construção de um Monocromador Tipo Seya-Namioka: Aplicação ao estudo do espectro Rotacional de ions Molecular do Nitrogênio*. 1988. Dissertação de Mestrado. UFSC.
- [14] - HERZBERG, G. *Molecular Spectra and molecular Structure - Spectra of Diatomic Molecular*. 2. ed. New York Reinhold Company, 1950. v.1.
- [15] - SILVA, M. R. et al. *Estudo do espectro rotacional do ion molecular de nitrogênio numa descarga para nitretação do ferro*. Rev. Brasil. de Apl. Vac., v. 7 n.1/2. 1987.
- [16] - CERNOGORA, Guy. *Etudedes des etats metastables de l'azote atomique dans dens decharges luminescentes*. Orsay 1987. Thèse de docteur es Sciences Physiques. Universite de Paris-Sud.
- [17] - POLAK, L. S. et al. 1977. *High Temp.* 15.13.
- [18] - BRUNET H. et al. 1985. *J. Appl. Phys.* 57. 1574.
- [19] - CAPITELLI, M. et al., *J. Phys. Lett.*, 42: L-185, 1981.