

BR8715739

ISSN 0101-3084

CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

CONSTRUÇÃO DE LÂMPADAS DE CATODO OCO

Irene Akemy Tomiyoshi, Armando Mirage, Maria Silvia Gorski e Wanderley de Lima

PUBLICAÇÃO IPEN 110

JULHO/1987

SÃO PAULO

CONSTRUÇÃO DE LÂMPADAS DE CATODO OCO

Irene Akemy Tomiyoshi, Armando Mirage, Maria Silvia Gorski e Wanderley de Lima

DEPARTAMENTO DE PROCESSOS ESPECIAIS

**CNEN/DP
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SÃO PAULO - BRASIL**

Série PUBLICAÇÃO IPEN

INIS Categories and Descriptors

E 42

**CLEANING
FLUORESCENCE SPECTROSCOPY
HOLLOW CATHODES
PRODUCTION**

CONSTRUÇÃO DE LÂMPADAS DE CATODO OCO

Irene Akemy Tomiyoshi, Armando Mirage, Maria Silvia Gorski e Wanderley de Lima

RESUMO

A lâmpada ou descarga de catodo é uma fonte de luz usada para espectrofotometria de absorção e fluorescência atômica. Neste trabalho descreve-se aspectos como construção, limpeza e funcionamento. Verificou-se que o tempo de vida das mesmas é de aproximadamente 500 hs. Além disso, determinou-se o intervalo de corrente para o qual a auto-absorção da linha recomendada para análise, é desprezível.

HOLLOW CATHODE LAMP-CONSTRUCTION ASPECTS

ABSTRACT

The hollow cathode discharge is a source used for absorption and fluorescence atomic spectrophotometry. In this paper various aspect like construction, cleanliness and operation have been described. The life time of the hollow cathode discharge for specific current is about 500 hs. The range of current for the non significant self-absorption of the recommended wavelength has been determined.

INTRODUÇÃO

A lâmpada de catodo oco (Figura 1) é um tipo especial de descarga usada como fonte de luz em espectrometria de absorção atômica⁽¹⁰⁾, emissão atômica⁽⁷⁾ e fluorescência atômica⁽¹³⁾. Além disso, é usada como fonte de átomos metaestáveis⁽⁵⁾ e íons metálicos⁽²⁾ para estudos de efeito optogalvânico^(1,15) e medidas espectroscópicas⁽⁹⁾. Este tipo de descarga é baseada nos efeitos de catodo oco e "sputtering" catódico.

O efeito de catodo oco em catodo cilíndrico não é muito bem conhecido, mas Warner e Person⁽¹¹⁾, demonstram que o efeito de catodo oco em placas paralelas e anodo perpendicular ao catodo, pode ser estendido para o caso cilíndrico.

Em descarga em placas paralelas, quando um gás nobre é introduzido e uma corrente contínua é aplicada entre as superfícies opostas do catodo, uma descarga preenche o catodo dando origem a duas regiões de plasma: uma nuvem negativa quase neutra e uma região de bainha do catodo muito estreita. A nuvem negativa é essencialmente um campo livre, enquanto que a queda de voltagem ao redor da bainha é praticamente igual a voltagem do catodo oco⁽¹¹⁾. Os elétrons que deixam o catodo são acelerados pelo campo elétrico da bainha e entram na nuvem negativa com energia correspondente à voltagem do catodo em direção ao anodo. O movimento destes elétrons antes de entrar na nuvem negativa tem a forma de um feixe, entretanto todas as propriedades de feixe são perdidas e o movimento se torna aleatório devido a colisões inelásticas, que produzem excitações e ionizações do gás nobre.

O resultado líquido desta interpenetração do feixe de elétrons na nuvem negativa, é denominado efeito de catodo oco e ocasiona o aumento de ionizações na bainha do catodo devido a elétrons emitidos do lado oposto da cavidade ou uma redução do espaço de carga positiva em frente do catodo, aumentos das densidades de íons e radiação de estados quânticos alto na região da nuvem negativa; maior eficiência na emissão de elétrons secundários do catodo por fótons, íons e/ou átomos excitados metaestáveis; aprisionamento de elétrons rápidos na cavidade do catodo; aumento do gradiente do campo na bainha do catodo oco, de modo que aumenta a velocidade do íon no catodo e combinações destes processos.

O efeito de "sputtering" catódico consiste na liberação de átomos neutros do catodo, normalmente no estado fundamental, quando íons positivos criados na descarga são acelerados pelo potencial da bainha e bombardeiam a superfície do catodo⁽⁷⁾. Estes átomos difundem-se das paredes do catodo para a região da nuvem negativa da descarga, onde podem ser excitados ou ionizados por impacto de elétrons ou colisões com átomos excitados. O "sputtering" é o resultado da transferência de momento da partícula incidente para o átomo do catodo⁽¹²⁾.

Para medir a quantidade de material liberado por este processo define-se o rendimento de "sputtering" como sendo⁽¹²⁾:

$$S = \frac{\text{átomos liberados}}{\text{íons incidentes}}$$

O rendimento de "sputtering" depende:

- a) energia do íon incidente;
- b) material alvo;
- c) espécie de íon incidente;
- d) temperatura do alvo;
- e) ângulo de incidência do íon.

CONSIDERAÇÕES SOBRE EXCITAÇÃO E IONIZAÇÃO EM DESCARGA DE CATODO OCO

Na descarga de catodo oco ocorrem excitações e ionizações tanto do gás quanto dos átomos metálicos arrancados do catodo. Os átomos do gás são excitados e ionizados por impacto de elétrons e constituem a nuvem negativa da descarga. Os átomos metálicos são excitados por colisões com átomos metaestáveis do gás e são ionizados principalmente por reações de troca de carga com os íons do gás⁽¹¹⁾ e também por reações do tipo Penning⁽⁷⁾.



onde:

A são os átomos do gás nobre

X são os átomos do metal

Alguns parâmetros são críticos para a descarga de catodo oco. Estes são: geometria e temperatura do catodo - tipo e pressão do gás.

1. Efeito de Geometria

O efeito de geometria do catodo cilíndrico não é muito bem conhecido, mas os critérios de catodos de placas paralelas são conhecidos como sendo válidos em primeira aproximação. Sturges e Oskan⁽⁸⁾, verificaram que em catodos de placas paralelas, para uma determinada corrente e pressão, existem dois valores ótimos para distância entre os catodos na qual a voltagem é mínima e a eficiência da descarga é máxima. Estes valores oscilam entre 3 à 8 mm para profundidades menores que 20 mm.

2. Efeito da Temperatura do Catodo

A temperatura do catodo influencia os mecanismos de entrada dos átomos na descarga de catodo oco e modifica a largura das linhas espectrais. Desta forma, a temperatura do catodo afeta a temperatura do gás, ocasionando a largura Doppler das linhas espectrais. Refrigerando-se o catodo com ar, água ou nitrogênio líquido é possível diminuir a temperatura do catodo e com isso limitar a largura Doppler^(9,16). Quando o catodo é refrigerado, a atomização é devida principalmente ao efeito de sputtering. Em catodos não refrigerados, a temperatura pode ocasionar volatilização do metal, influenciando a atomização. A lâmpada de catodo oco comercial não é refrigerada, mas a corrente utilizada é menor que 20 mA. Nestas condições a atomização é devida principalmente ao efeito de sputtering, mas também pode ocorrer volatilização. Em catodos quentes ($T \sim 1800^\circ \text{C}$), a atomização é devida principalmente a volatilização.

3. Efeito do Gás

O gás nobre usado para sustentar a descarga de catodo oco deve ser tal que não tenha linhas espectrais próximas das linhas de emissão do metal, tenha rendimento de "sputtering" alto e estados metaestáveis com energia suficiente para excitar o metal⁽⁷⁾.

Dentre os gases nobre o He possui potencial de excitação alto, mas pequeno rendimento de "sputtering". O Ar possui rendimento de "sputtering" bom, mas potencial de excitação baixo. O Ne possui características intermediárias^(4,6).

4. Efeito de Pressão do Gás

A pressão do gás está relacionada com o livre caminho médio dos elétrons e dos íons do gás; este por sua vez influencia as excitações e ionizações dos átomos metálicos arrancados do catodo e consequentemente a intensidade de emissão das linhas espectrais. A pressão para a produção eficiente do espectro atômico em descarga de catodo oco varia de 0,1 a 10 Torr⁽⁷⁾. Dessa forma, para um determinado gás existe um compromisso entre a geometria e a densidade de corrente para estabilizar a descarga⁽¹⁴⁾.

PARTE EXPERIMENTAL

Aspectos de Construção da Lâmpada

Um desenho esquemático das lâmpadas construídas é mostrado na Figura 1.

A confecção da lâmpada inicia-se pela base de pyrex que possui 4 passadores de tungstênio, soldados a hastes de aço-inox, envoltos em miçangas isolantes, que são os elementos de sustentação do anodo e do catodo. A base obtida através de uma forma, possui uma saída para conexão com o sistema de vácuo. O corpo da lâmpada, denominada bulbo, apresenta-se em dois formatos, dependendo do tipo de janela óptica utilizada. O catodo cilíndrico foi confeccionado em dois tamanhos diferentes, dependendo do material. O anodo é um anel cilíndrico. As micas são elementos isolantes usados para delimitar a

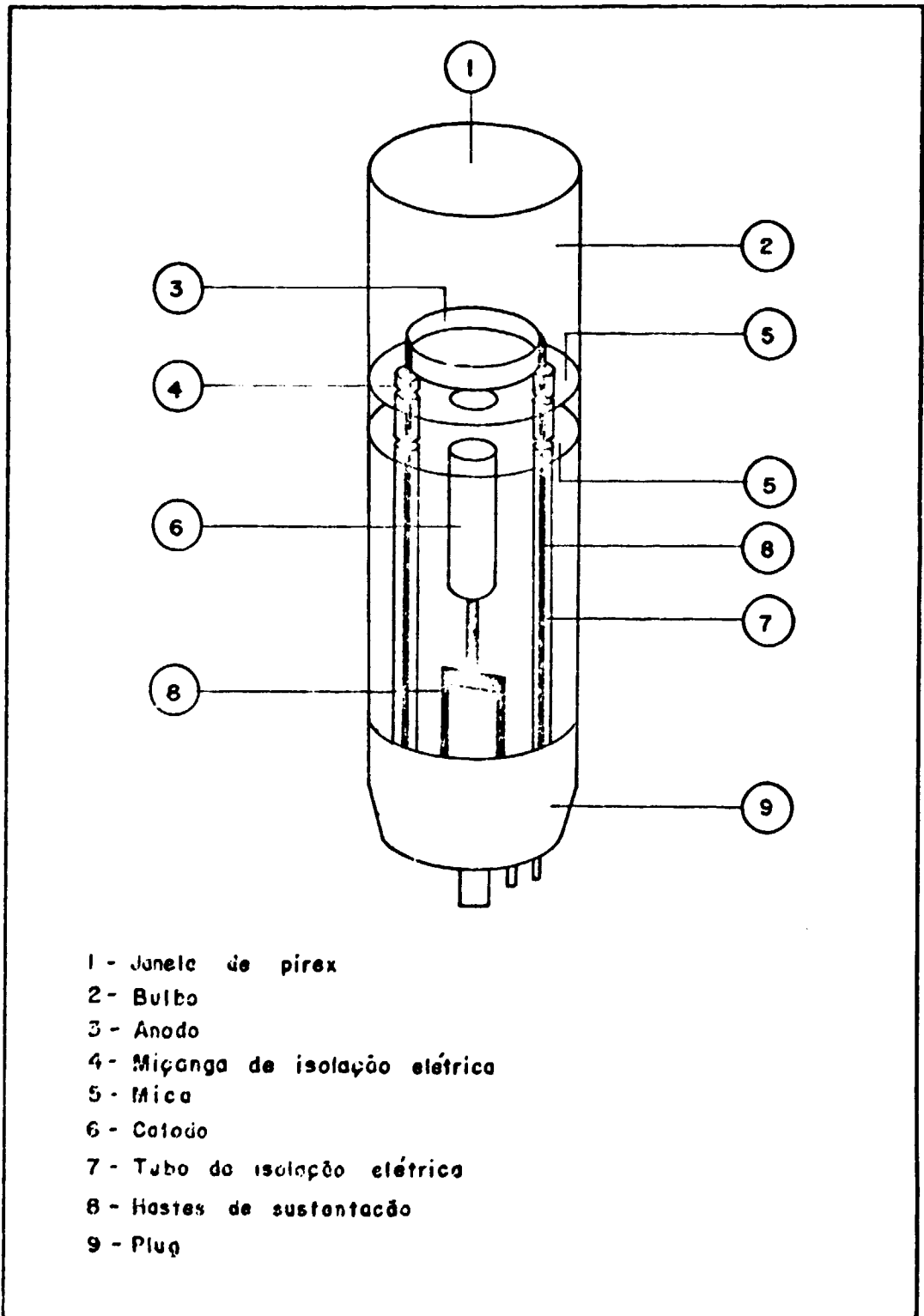


Figura 1 - Desenho Esquemático da Lâmpada de Catodo Oco

descarga na superfície do catodo.

Etapas de Montagem

- a) Confeção da base e do bulbo;
- b) Solda do "Te" para sustentação do catodo;
- c) Fixação do Catodo;
- d) Introdução de isoladores elétricos;
- e) Introdução das micas, sobrepondo-se as miçanges de vidro;
- f) Solda do anodo à hastes de sustentação;
- g) Solda do bulbo à base;
- h) Testes de vazamento com "leak detector".

Após estas etapas a lâmpada é conectada ao sistema de vácuo. A pressão de 10^{-7} Torr, esta é degaseificada a 150° C por aproximadamente uma hora. Em seguida faz-se limpeza por "sputtering", que consiste na introdução do gás a baixas pressões (~ 1 Torr). A conexão com o sistema de vácuo é selada e acopla-se o soquete de adaptação do equipamento onde será usado.

Medidas de Tempo de Vida

Para estas medidas as lâmpadas foram ligadas 8 h/dia e sua estabilidade verificada por meio de osciloscópio, modelo 7633 de Tektronix.

Medidas de Intensidade Relativa

Estas medidas foram feitas utilizando-se um espectrômetro óptico, modelo 1802 da Spex. O sinal da fotomultiplicadora do espectrômetro é amplificado pelo eletrômetro modelo 610 CR da Keithley Instruments e os espectros obtidos pelo registrador modelo 7100 BN da H. P. O desenho esquemático do arranjo experimental é mostrado na Figura 2.

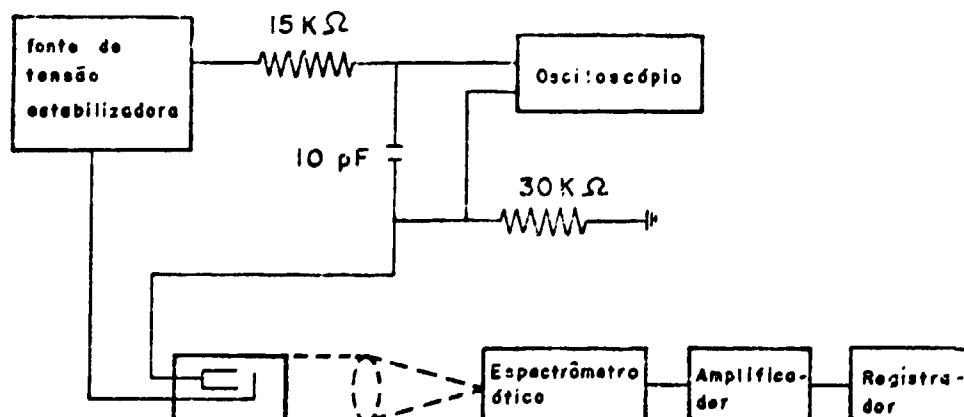


Figura 2 - Esquema do Arranjo Experimental

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Foram construídas lâmpadas de Cu, U, Al, Fe, Mg, Ni, W e Ta.

As condições de operação e as janelas usadas são mostradas na Tabela I.

Tabela I

Condições de Operação e Janelas Usadas nas Lâmpadas

Elemento	Comprimento de Onda Recomendado (nm)	Tensão de Partida (volts)	Tensão de Operação (volts)	Corrente de Operação (mA)	Pressão do Gás	Gás	Janela
Cu	324,8	290	211	5,0	6,0	Ne	Borosilicato
U	591,5	280	231	8,0	6,0	Ne	Borosilicato
U	591,5	290	240	8,0	3,0	Ar	Borosilicato
Al	396,2	290	202	7,0	6,0	Ne	Borosilicato
Fe	372,0	280	220	6,0	6,0	Ne	Borosilicato
Mg	285,2	270	150	7,0	6,0	Ne	Quartzo
Ni	341,5	240	195	8,0	6,0	Ne	Quartzo
Ta	331,1	280	200	7,0	6,0	Ne	Quartzo

O tempo de vida destas lâmpadas é de ~ 500hs quando usadas nas correntes especificadas. O estudo por espectrometria óptica mostrou que as regiões de emissão do gás residual não interferem nas linhas espectrais recomendadas para análises por espectrofotometria de absorção atômica (Figuras 3 e 4).

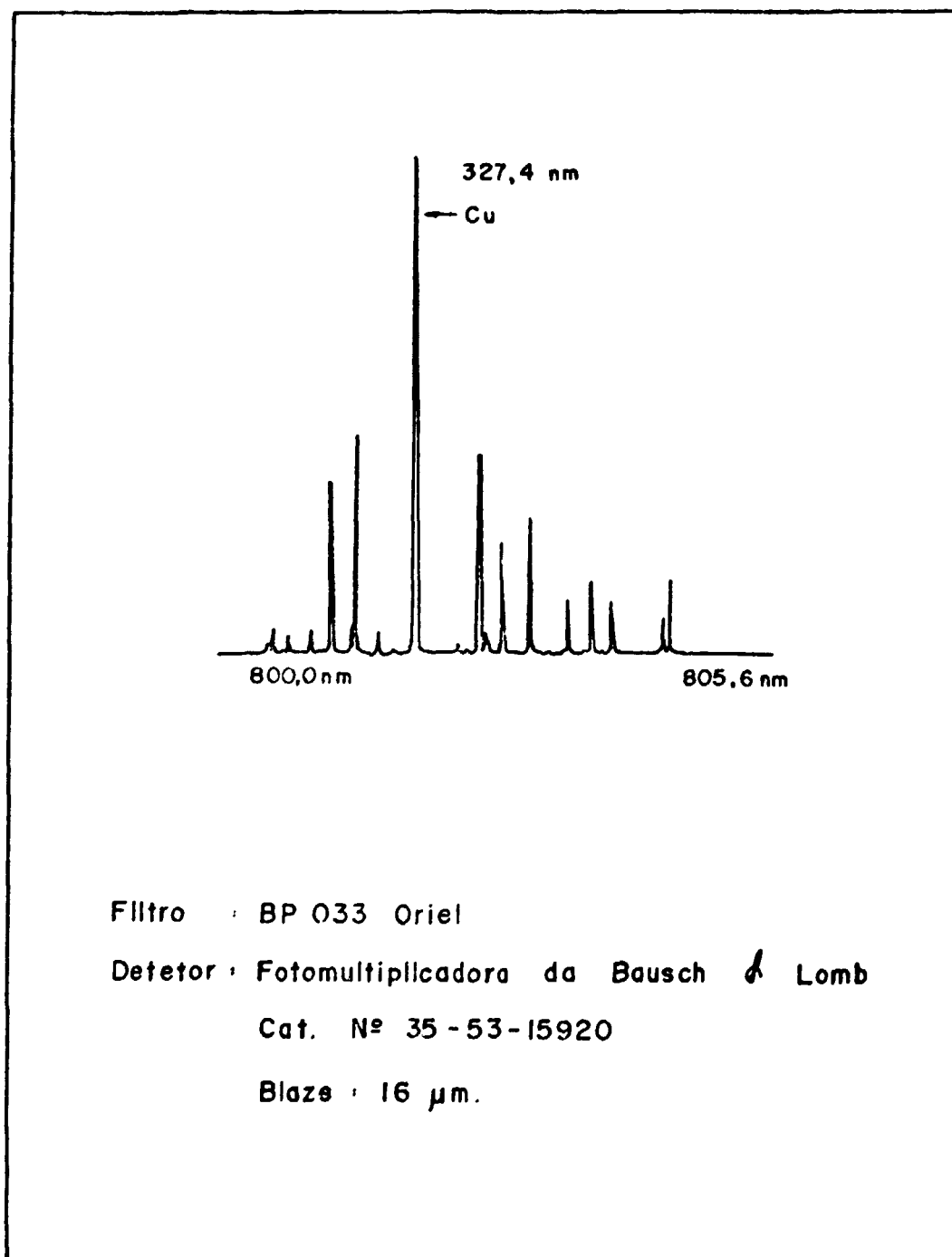


Figura 3 - Espectro da Lâmpada de Cátodo Oco de Cobre λ : 327,4nm

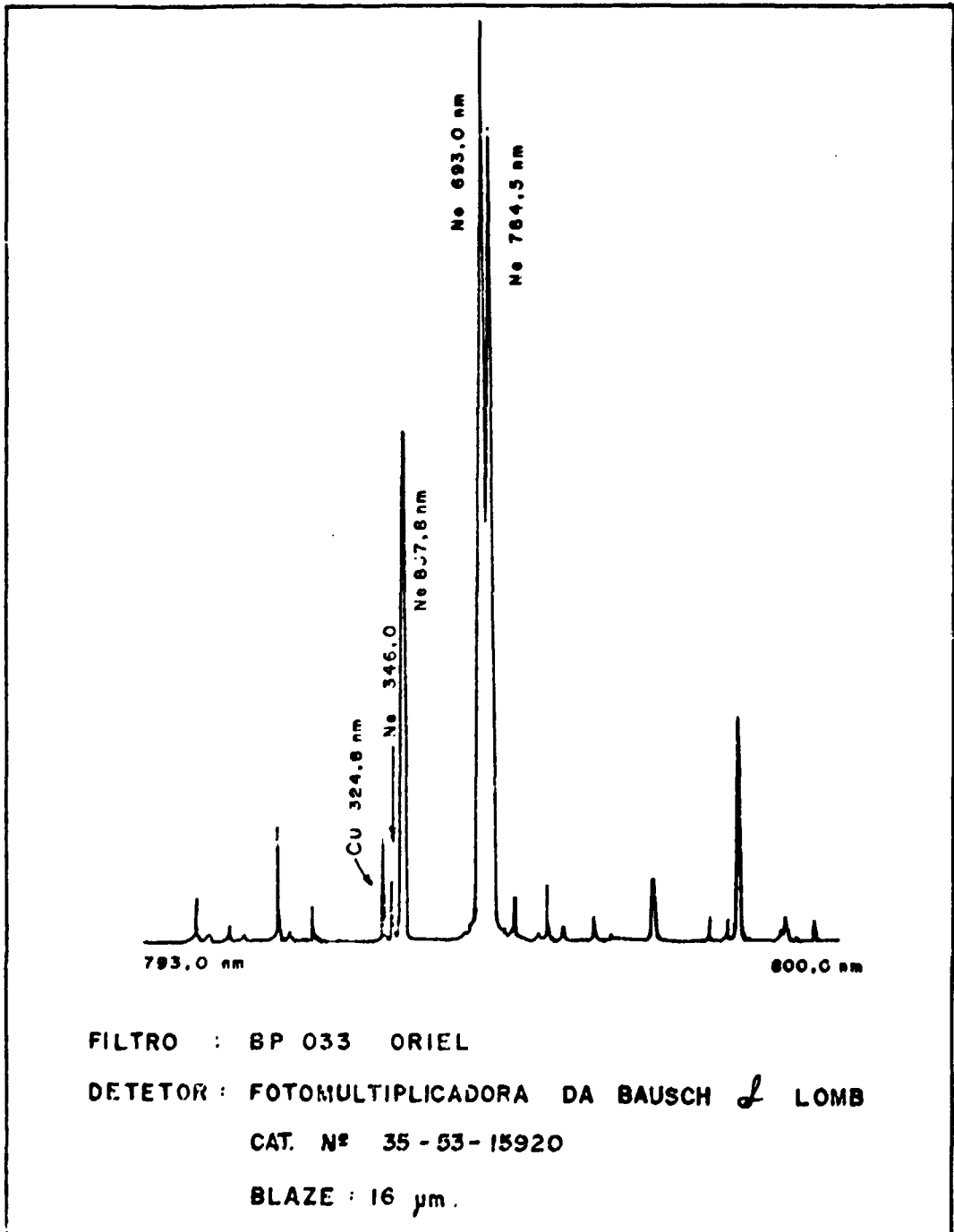


Figura 4 - Espectro da Lâmpada de Catodo Oco de Cobre λ : 324,8nm

Foram feitos gráficos de intensidade relativa das linhas de identificação em função da corrente da lâmpada e verificou-se o intervalo de corrente para o qual a função é linear. Estes dados estão na Tabela II (Figura 5).

Tabela II

Intervalo de Corrente para o qual Existe Linearidade entre a Intensidade Relativa e a Corrente

Elemento	Comprimento de Onda (nm)	Intervalo de Corrente (mA)
Cu	324,8	3 < i < 8
U	591,5	5 < i < 15
Al	396,2	7 < i < 15
Fe	372,0	5 < i < 15
Mg	285,2	5 < i < 10
Ni	341,5	7 < i < 10
Ta	331,1	5 < i < 10

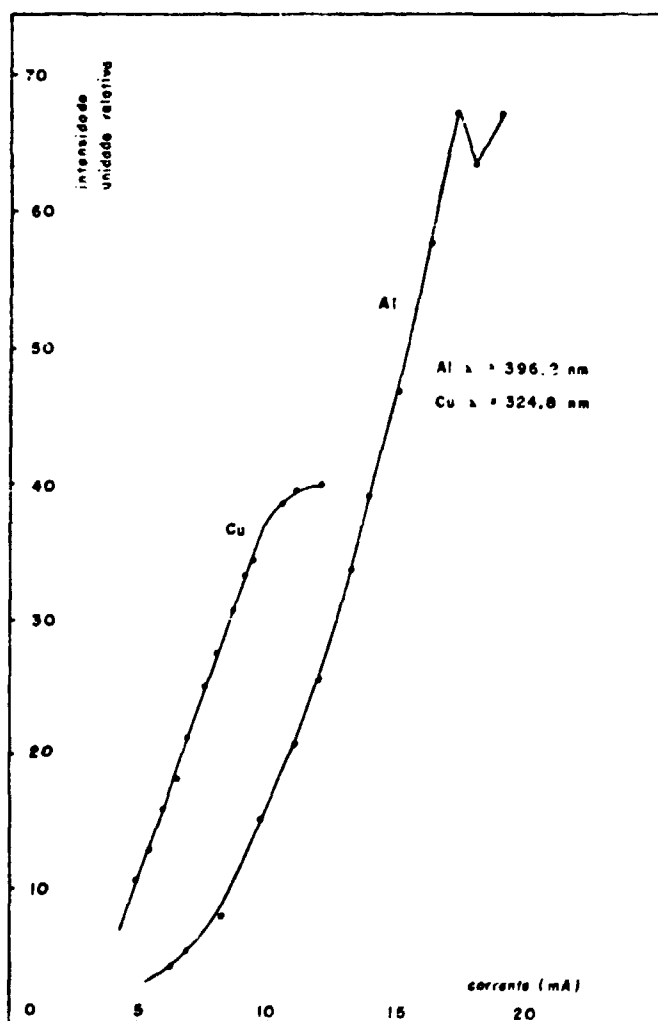


Figura 5 – Gráfico da Intensidade Relativa em Função da Corrente da Lâmpeda

CONCLUSÃO

Atualmente as lâmpadas construídas estão sendo utilizadas no espectrofotômetro de absorção atômica do Departamento de Engenharia Química do IPEN (MQ).

AGRADECIMENTOS

Agradecemos o apoio técnico de Emílio, Hélio e Wilson e dos vidreiros Anísio e José, recebido durante o desenvolvimento do Projeto de Construção de Lâmpadas de Catodo Oco.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ĐUKAROV, V. S.; GVOZDEV, A. A.; MISAKOV, P. Y.; NAUMENOV, P. A.; RAIKOV, S. N. Some laws of the optagalvanic effects in a hollow-cathode plasma. *Z. Prikl. Spektrosk.* 39 (8): 911, Dec., 1983.
2. GERSTENBER, D. C.; REID, R.D.; COLINS, G. J. Hollow-cathode aluminium ion laser. *Appl. Phys. Lett.*, 30(9): 466-8, 1977.
3. KOCK, H. & EICHLER, H. J. Particle densities in high currents hollow-cathode discharge. *J. Appl. Phys.*, 54(9): 4939-46, 1983.
4. LAEGREID, N. & WEHNER, G.K. Sputtering yields of metals for Ar⁺ and Ne⁺ ions with energies from 50 to 600 eV. *J. Appl. Phys.*, 32(3): 365-8, 1961.
5. LOMBARDI, G.G.; SMITH, P. L.; PARKINSON, W. H. High current hollow cathode tubes as a source of meta stable atoms. *J. Opt. Soc. Am.*, 69(9): 1289-91, 1979.
6. ROSEMBERG, D. & WEHNER, G. K. Sputtering yields for low energy He⁺ - Kr⁺ and Xe⁺ - ion bombardment. *J. Appl. Phys.*, 33(5): 1842-5, 1962.
7. SLEVIN, P. J. & HARRISON, W. W. The hollow cathode discharge as a spectrochemical emission source. *Appl. Spectrosc. Rev.*, 10(2): 201-55, 1975.
8. STURGES, D. J. & OSKAN, H. J. Hollow cathode glow discharge in hydrogen and the noble gases. *J. Appl. Phys.*, 37(6): 2405-12, 1966.
9. VAESSEN, P. H. M. & HOOG, F. J. de Temperature of neutral copper and neon atoms in a hollow cathode laser discharge. *Phys. Lett.*, 68A(2): 204-6, 1978.
10. VELDHUIZEN, E. M. & HOOG, F. J. Analysis a Cu-He hollow cathode glow discharge at intermediate currents. *J. Phys. D.*, 17(5): 953-68, 1984.
11. WARNER, B. E. & PARSON, K. B. Metal-vapor production by sputtering in a hollow-cathode discharge. Charge and experiment. *J. Appl. Phys.*, 50(9): 5694-703, 1979.
12. WEHNER, G. K. Controlled sputtering metals by low-energy Hg ions. *Phys. Rev.*, 102(3): 690-704, 1956.
13. WINEFORDNER, J. D. & ELSEY, R. C. Anal. Chem. 43:24A 1971 apud SLEVIN, P. J. & HARRISON, W. W. The hollow cathode discharge as a spectrochemical emission source. *Appl. Spectrosc. Rev.*, 10(2): 201-55, 1975.

14. WRITHE, A. D. New hollow cathode glow discharge. *J. Appl. Phys.*, 30 (5): 711-9, 1959.
15. ZALEWSKI, E. F.; KELLER, R. A.; ENGLEMAN JR., R. Laser induced impedance changes in a hollow cathode discharge. A mechanism study. *J. Chem. Phys.*, 70(2): 1015-26, 1979.
16. ZYRNICKI, W. & POSLEDNIK J. Excitation temperatures of atoms and ions in a hollow cathode discharge. *Spectrochim. Acta*, 40B(7): 995-8, 1985.