

①⑫ **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

②① Numéro de dépôt: **80200903.5**

⑤① Int. Cl.<sup>3</sup>: **H 01 J 1/32, H 01 J 43/10**

②② Date de dépôt: **26.09.80**

③⑩ Priorité: **03.10.79 FR 7924639**

④③ Date de publication de la demande: **15.04.81**  
**Bulletin 81/15**

⑧④ Etats contractants désignés: **DE FR GB**

⑦① Demandeur: **Laboratoires d'Electronique et de Physique Appliquee L.E.P., 3, Avenue Descartes, F-94450 Limeil-Brevannes (FR)**

⑧④ Etats contractants désignés: **FR**

⑦① Demandeur: **N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Pieter Zeemanstraat 6, NL-5621 CT Eindhoven (NL)**

⑧④ Etats contractants désignés: **DE GB**

⑦② Inventeur: **Tranchart, Jean-Claude, SOCIETE CIVILE S.P.I.D. 209, rue de l'Université, F-75007 Paris (FR)**  
Inventeur: **Audier, Marcel, SOCIETE CIVILE S.P.I.D. 209, rue de l'Université, F-75007 Paris (FR)**

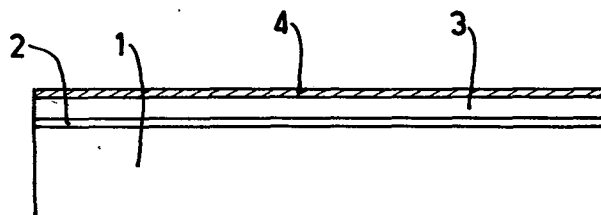
⑦④ Mandataire: **Gendraud, Pierre, 209 rue de l'Université, F-75007 Paris (FR)**

⑤④ **Electrode à émission secondaire, notamment pour photomultiplicateur.**

⑤⑦ L'invention concerne une électrode à émission secondaire, comprenant un support métallique (1) et une couche à fort coefficient d'émission secondaire (3), en un composé alcalin d'antimoine, remarquable en ce qu'elle comprend également une couche intermédiaire (2), faisant office de couche barrière, en un matériau choisi dans le groupe formé par le rhodium, le ruthénium, le molybdène, l'iridium, le rhénium, le tungstène et le palladium.

Ces diverses couches sont déposées préférentiellement par voie électrolytique. Ces électrodes à émission secondaire trouvent leur place notamment dans les tubes photomultiplicateurs.

Application: mesure de scintillation, spectrophotométrie.



ELECTRODE A EMISSION SECONDAIRE, NOTAMMENT POUR PHOTOMULTIPLICATEUR.

L'invention concerne une électrode à émission secondaire, comprenant très généralement au moins un support métallique et une couche à fort coefficient d'émission secondaire en un composé alcalin d'antimoine. Une telle électrode est connue de l'art antérieur, et  
5 l'on citera pour exemple le brevet français 1.128.707 au nom de la Demanderesse. L'invention trouve son application dans la fabrication des tubes photomultiplicateurs, pour des utilisations diverses, en particulier pour des mesures de scintillation (recherche ou médecine nucléaire...), ou pour la spectrophotométrie (analyse d'image...).

10 Un photomultiplicateur est un tube qui groupe dans une même ampoule, une cellule photoélectrique et un amplificateur de courant, utilisant l'émission secondaire d'électrodes (dynodes) portées à des potentiels électriques croissants. Le gain de l'amplificateur est lié directement au nombre de dynodes et à leur coefficient d'émission se-  
15 condaire.

Initialement, les dynodes étaient réalisées entre autres en alliage cuivre et béryllium (2 %) et présentaient un coefficient d'émission secondaire de l'ordre de 4, pour des électrons accélérés sous 100 volts.

20 Afin de réaliser des électrodes présentant un meilleur coefficient d'émission secondaire, il est connu de l'art antérieur de déposer sur un substrat métallique quelconque, une couche d'antimoine, par divers procédés de dépôt, tels que l'évaporation, la pulvérisation cathodique, ou l'électrolyse, puis d'activer ce matériau par évapora-  
25 tion sous vide d'éléments alcalins, par exemple du césium, du potassium ou du rubidium, à partir d'un générateur au bichromate à effet

Joule et formation, au moins dans la région superficielle de la couche d'antimoine, de divers composés alcalins (par exemple  $\text{Sb Cs}_3$ ,  $\text{SbK}_3$ ...) ou même bi-alcalins ( $\text{Sb Cs}_2 \text{ K}$ ,  $\text{SbK}_2 \text{ Cs}$ ...) , ces couches présentant alors un coefficient d'émission secondaire de l'ordre de 5,5 (dans le cas de  $\text{Sb Cs}_3$ ), dans les mêmes conditions.

Cependant, alors que le substrat métallique utilisé habituellement est, pour des raisons historiques, en cuivre-béryllium, et que la couche à fort coefficient d'émission secondaire est en un composé alcalin d'antimoine, il se produit une réaction entre le cuivre et l'antimoine qui dégrade fortement les propriétés émissives de ladite couche, par suite de la formation d'un alliage entre le cuivre et l'antimoine.

L'invention a pour but de pallier cet inconvénient.

Il est connu aussi de l'art antérieur, notamment du brevet des Etats-Unis d'Amérique 2.639.963, délivré le 26 Mai 1953, des électrodes à émission secondaire, comprenant très généralement un support métallique, une couche intermédiaire et une couche à fort coefficient d'émission secondaire. Mais, d'une part la couche émissive est en un carbonate d'un métal alcalin, et d'autre part la couche intermédiaire joue un rôle important en accroissant l'émission secondaire de la couche supérieure.

Selon la présente invention, l'électrode est caractérisée en ce qu'elle comprend également une couche intermédiaire d'un métal choisi dans le groupe constitué par le rhodium, le ruthénium, le molybdène, l'iridium, le rhénium, le tungstène et le palladium. Le métal de cette couche étant déposé directement sur le support métallique, préférentiellement par électrolyse.

L'introduction d'une couche intermédiaire selon l'invention forme une barrière entre le cuivre et l'antimoine suffisamment conductrice pour permettre le dépôt de la couche supérieure par voie électrolytique.

Selon une réalisation préférentielle de l'invention, cette couche intermédiaire est une couche de rhodium comprise entre un support métallique en cuivre-béryllium, et une couche en un composé alcalin d'antimoine.

La description qui va suivre, en regard des dessins annexés donnés à titre non limitatif, permettra de mieux comprendre comment l'invention peut être réalisée.

La figure 1 représente la succession de couches composant l'électrode à émission secondaire.

La figure 2 représente une géométrie particulière d'électrode (dynode) et

5 la figure 3 représente un schéma d'un tube photomultiplicateur, comprenant de telles dynodes.

Un support métallique par exemple en cuivre-béryllium, référencé 1 à la figure 1, est recouvert d'une première couche intermédiaire 2, d'un métal choisi dans le groupe, formé par le rhodium, le ruthénium, le molybdène, l'iridium, le rhénium, le tungstène et le palladium, d'une épaisseur comprise sensiblement entre 0,1  $\mu\text{m}$  et 1  $\mu\text{m}$ , et d'une  
10 seconde couche 3 d'antimoine, activé au moins en sa région superficielle 4 par la formation de composés alcalins d'antimoine, présentant un fort coefficient d'émission secondaire, par exemple un composé d'antimoine et de césium ( $\text{Sb Cs}_3$ ), de sodium ( $\text{Sb Na}_3$ ), de potassium ( $\text{Sb K}_3$ )  
15 ou de rubidium ( $\text{Sb Rb}_3$ ) ; cette région 4 présentant une épaisseur de l'ordre de quelques centaines d'Angströms.

Le support 1 est nécessairement métallique, car il doit être porté à une certaine tension, de manière à accélérer les électrons provenant d'une dynode inférieure. En outre, il ne doit pas posséder de  
20 propriétés magnétiques, il doit pouvoir être mis sous vide (ce qui exclut l'aluminium) et enfin il doit être formable à partir d'une feuille de métal et ne pas être coûteux. Ces critères permettent de retenir plusieurs métaux ou alliages, préférentiellement le cuivre-béryllium, mais  
25 également le nickel...

La première couche intermédiaire 2, joue le rôle d'une couche barrière entre d'une part le support métallique et d'autre part la couche émissive. Les métaux, susceptibles de remplir cette fonction, sont typiquement les métaux nobles qui ne sont pas oxydables et qui ne réagissent pratiquement pas avec les autres éléments. Parmi ceux-ci, la  
30 Demanderesse a sélectionné (à l'exception du platine qui réagit avec le cuivre), ceux qui sont électrolysables : le groupe retenu est alors constitué par le rhodium, le ruthénium, le molybdène, l'iridium, le rhénium, le tungstène et le palladium. Mais en vue de réaliser le meilleur mode  
35 de réalisation, il est préférable d'utiliser le rhodium, car le palladium réagit faiblement avec le cuivre et le ruthénium est plus difficile à mettre en oeuvre, sous la forme d'un bain électrolysable, avec une température optimale vers 70 ou 80°C, ce qui entraîne une évaporation importante d'eau.

Le dépôt de ces couches (rhodium, antimoine, etc...) peut se faire par tous moyens (évaporation sous vide, pulvérisation cathodique...) mais préférentiellement, il est effectué par voie électrolytique, au moyen d'une solution d'électrolyte adéquate. En effet, cette  
5 voie est aisément industrialisable et donc moins onéreuse pour le dépôt d'une couche d'un matériau. Mais, l'électrolyse n'est possible que si l'objet présente une résistance de surface relativement faible (ce qui n'est pas le cas, en présence d'une couche d'oxyde en surface). Ce dépôt par voie électrolytique est donc effectué directement sur le  
10 support métallique de cuivre-beryllium non oxydé, par la voie usuelle, à savoir immersion dans une solution d'électrolyte adéquate, portée à une température convenable généralement spécifiée par la firme productrice, et relié à la borne négative d'un générateur de courant, dont l'autre borne est reliée par exemple à une électrode de platine.

15 Ainsi, pour le dépôt d'une couche de rhodium sur un support de cuivre-beryllium, il convient d'utiliser une solution aqueuse de sulfate de rhodium, en milieu sulfurique ( $\text{pH} \sim 1$ ), avec une quantité d'ions rhodium voisine de 5 g/litre. Une telle solution se trouve commercialisée par la Société ENGELHARD Industries, sous la référence  
20 "Rhodium Electrolytique brillant S 100", et par la Société Continentale PARKER, sous la référence "Bain rhodium brillant T30". Le dépôt d'une couche de 0,25  $\mu\text{m}$ , nécessite l'établissement d'un courant d'une densité voisine de 1  $\text{A}/\text{dm}^2$  pendant environ deux minutes à une température comprise entre 30 et 40°C. Des bains d'électrolytes, pour le dépôt du  
25 métal choisi dans le groupe sont également disponibles chez les mêmes fournisseurs.

De même, pour le dépôt de la couche supérieure d'antimoine il est avantageux d'utiliser une solution aqueuse de chlorure d'antimoine ( $\text{Sb Cl}_3$ ), en milieu chlorhydrique, avec une quantité d'ions antimoine  
30 voisine de 20 g/litre. On dépose alors une couche d'une épaisseur de l'ordre de quelques centaines d'Angströms, par l'établissement d'un courant d'une densité voisine de 2  $\text{A}/\text{dm}^2$ , pendant un temps de 4 à 8 secondes (en moyenne) à la température ambiante.

La couche d'antimoine est ensuite exposée, à des vapeurs  
35 d'éléments alcalins- généralement du césium et/ou du potassium, - produite dans une enceinte soumise à un vide assez poussé, au moyen d'un générateur au bichromate par effet Joule. Il se produit une réaction

chimique entre l'élément alcalin et l'antimoine, qui augmente avec la température. La couche d'antimoine et l'enceinte sont chauffées à une température sensiblement comprise entre 130 et 150°C, de manière à accélérer cette réaction chimique et à éviter la condensation de  
5 l'élément alcalin sur des régions froides de l'enceinte. Il se produit alors, au moins dans une région superficielle 4, d'une épaisseur de quelques centaines d'Angströms, la formation de composés alcalins d'antimoine, présentant un fort coefficient d'émission secondaire.

La figure 2 est une vue en perspective d'une dynode particulière, dont la géométrie est adaptée à la position et à l'ajustage  
10 des potentiels, de telle manière que les électrons émis par une dynode inférieure soient le mieux captés. Cette géométrie n'est pas limitative en elle-même de l'invention et n'est donnée ici qu'à titre d'exemple, alors qu'il existe de multiples formes de dynodes commercialisées.

La figure 3 représente un schéma d'un type de photomultiplicateur, à photocathode semi-transparente en bout. La lumière  
15 incidente vient frapper une photocathode 10, qui émet des électrons qui sont focalisés dans l'orifice central d'une électrode 11, et qui tombent alors sur une première dynode 12, ayant un coefficient d'émission secondaire élevé  $\delta$ . Pour un électron incident, y a alors  $\delta$  élec-  
20 trons émis, qui sont reçus, grâce à une géométrie appropriée et un potentiel croissant, sur une deuxième dynode, le phénomène se poursuivant de part en part.

Ainsi, si  $n$  est le nombre total de dynodes, le gain de  
25 l'amplificateur ainsi constitué vaut :

$$G = \delta^n$$

Il est alors évident que pour améliorer le gain  $G$ , on  
peut augmenter le nombre de dynodes mais également améliorer le coefficient d'émission secondaire, conformément à l'esprit de la présente  
30 invention, telle que revendiquée ci-après.

REVENDEICATIONS :

1. Electrode à émission secondaire comprenant au moins un support métallique (1) et une couche à fort coefficient d'émission secondaire (3), en un composé alcalin d'antimoine, caractérisée  
5 en ce qu'elle comprend également une couche intermédiaire (2) d'un métal choisi dans le groupe constitué par le rhodium, le ruthénium, le molybdène, l'iridium, le rhénium, le tungstène et le palladium.
2. Electrode selon la revendication 1, caractérisée en ce que le métal de la couche intermédiaire (2) est le rhodium.
- 10 3. Electrode selon la revendication 1, caractérisée en ce que le support métallique (1) est en un alliage cuivre-béryllium (2 %)
4. Electrode selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la couche à fort coefficient d'émission secondaire (3) comprend au moins un élément choisi dans le groupe formé par le cé-  
15 sium, le sodium, le potassium et le rubidium.
5. Photomultiplicateur comportant au moins une électrode à émission secondaire, selon l'une des revendications 1 à 4.

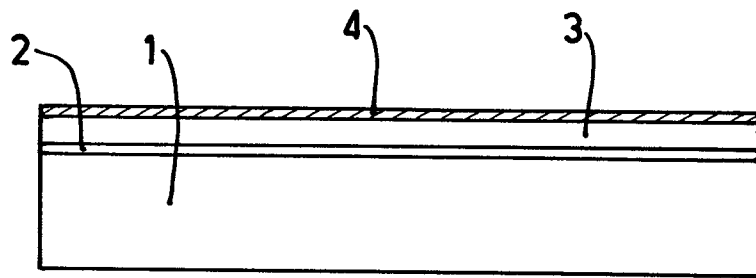


FIG. 1

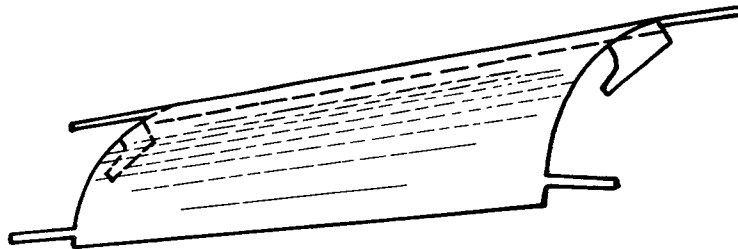


FIG. 2

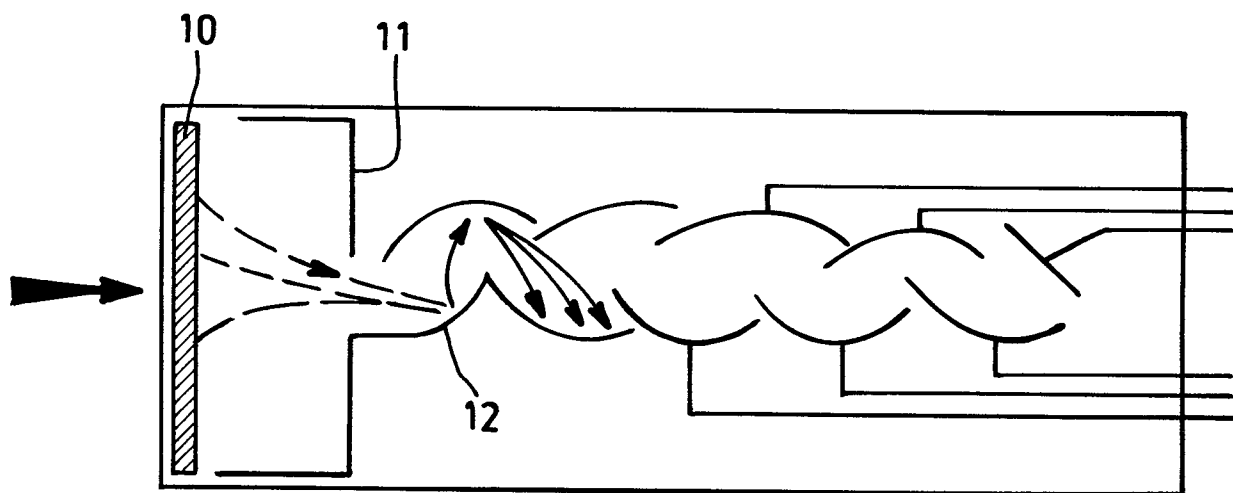


FIG. 3



Office européen  
des brevets

# RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0026949

Número de la demanda

EP 80 20 0903

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS                                                                           |                                                                                                                                                                                                                                                        |                         | CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 3)                                                                                                                                                                                                                                                       |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Catégorie                                                                                                       | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes                                                                                                                                                                        | Revendication concernée |                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| X                                                                                                               | GB - A - 689 966 (SYLVANIA ELECTRIC PRODUCTS)<br><br>* Page 2, lignes 22-110; revendication 1 *                                                                                                                                                        | 1,2                     | H 01 J 1/32<br>43/10                                                                                                                                                                                                                                                                        |
|                                                                                                                 | --                                                                                                                                                                                                                                                     |                         |                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| A                                                                                                               | FR - A - 1 128 707 (L.E.P.)<br><br>* Abrégé *                                                                                                                                                                                                          | 3                       |                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
|                                                                                                                 | --                                                                                                                                                                                                                                                     |                         |                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| A                                                                                                               | GB - A - 559 591 (STANDARD TELEPHONES AND CABLES)<br><br>* Page 2, lignes 23-68 *                                                                                                                                                                      | 3                       |                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
|                                                                                                                 | --                                                                                                                                                                                                                                                     |                         |                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| A                                                                                                               | FR - A - 2 091 148 (R.C.A.)<br><br>* Page 5, lignes 4-29 *                                                                                                                                                                                             | 4,5                     | H 01 J 1/32<br>1/35<br>9/12                                                                                                                                                                                                                                                                 |
|                                                                                                                 | --                                                                                                                                                                                                                                                     |                         |                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| A                                                                                                               | RADIO ENGINEERING AND ELECTRONIC PHYSICS, vol. 15, no. 2, février 1970, pages 360-361<br>Washington, U.S.A.<br>G.B. STUCHINSKIY: "Inelastic Electron Reflection from Emitters of Cs <sub>3</sub> Sb and (Cs) Na <sub>2</sub> KSb"<br><br>* En entier * | 4                       |                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
|                                                                                                                 | ----                                                                                                                                                                                                                                                   |                         |                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| <input checked="" type="checkbox"/> Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications |                                                                                                                                                                                                                                                        |                         | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 3)                                                                                                                                                                                                                                                 |
|                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                        |                         | CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES                                                                                                                                                                                                                                                               |
|                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                        |                         | X: particulièrement pertinent<br>A: arrière-plan technologique<br>O: divulgation non-écrite<br>P: document intercalaire<br>T: théorie ou principe à la base de l'invention<br>E: demande faisant interférence<br>D: document cité dans la demande<br>L: document cité pour d'autres raisons |
|                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                        |                         | &: membre de la même famille, document correspondant                                                                                                                                                                                                                                        |
| Lieu de la recherche                                                                                            | Date d'achèvement de la recherche                                                                                                                                                                                                                      | Examineur               |                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| La Haye                                                                                                         | 22-12-1980                                                                                                                                                                                                                                             | SCHAUB                  |                                                                                                                                                                                                                                                                                             |