



(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt : **94400338.3**

(51) Int. Cl.⁵ : **H01J 17/06, H01J 61/067**

(22) Date de dépôt : **16.02.94**

(30) Priorité : **16.02.93 FR 9301710**

(43) Date de publication de la demande :
24.08.94 Bulletin 94/34

(84) Etats contractants désignés :
BE CH DE ES GB IT LI

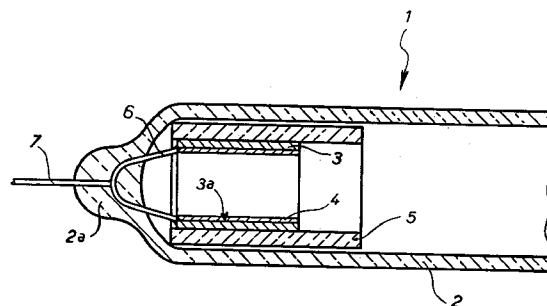
(71) Demandeur : **Villain, Jacques**
39 rue des Talus
F-92500 Rueil Malmaison (FR)

(72) Inventeur : **Villain, Jacques**
39 rue des Talus
F-92500 Rueil Malmaison (FR)

(74) Mandataire : **CABINET BONNET-THIRION**
95 Boulevard Beaumarchais
F-75003 Paris (FR)

(54) **Cathode froide pour tube à décharge dans un gaz avec une couche de composé de métaux alcalino-terreux sur un support métallique.**

(57) L'électrode (1) dans son ensemble, formant cathode froide pour tube (2) à décharge dans un gaz, comporte un support (3) en tôle de métal ferreux, recouvert d'une couche active (4) sur sa face interne (3a). Le support (3) est inséré dans une gaine tubulaire (5) en céramique, qui dépasse ce support du côté de la décharge. La couche active (4) est constituée de titanate de métal alcalino-terreux cuit (baryum et/ou calcium) contenant un élément réducteur tel que silicium, zirconium et aluminium à la dose de 10^{-6} à 10^{-8} mole d'élément réducteur par mole de titanate. Lors de la cuisson de la couche (4) à une température entre 750° et 1 000°C, on suppose que les produits de réduction du titanate forment dopants pour abaisser et régulariser le potentiel de sortie.



L'invention a trait à une électrode pour tube à décharge dans un gaz, formant cathode émissive à froid et comportant, sur un support métallique, une couche active constituée en majeure partie de composés de métaux alcalino-terreux sur un support métallique.

Les tubes à décharge dans un gaz mettent en oeuvre l'ionisation d'une colonne de gaz par passage de courant entre deux électrodes, cette colonne ionisée émettant un rayonnement photonique utilisé directement ou indirectement par excitation d'une couche fluorescente tapissant le tube. Bien que, très généralement, les tubes à décharge soient alimentés à partir de sources de tensions alternatives, créant des courants de décharge alternativement dans chaque sens, le courant de décharge élémentaire est unidirectionnel, une des électrodes constituant anode et l'autre cathode. Bien entendu, l'expression "un gaz" ne signifie pas pour autant qu'il s'agisse nécessairement d'un gaz pur, mais que la composition du gaz dans le tube, gaz pur ou mélange de gaz, est définie.

Plus précisément, le courant de décharge résulte d'une ionisation en avalanche amorcée par des électrons émis par la cathode, et entrant en collision avec les molécules du gaz au voisinage de la cathode, pour former des paires électrons-ions, les électrons et les ions étant ensuite accélérés par le champ électrique pour provoquer de nouvelles collisions. Le courant de décharge résulte d'un mouvement d'ensemble d'électrons de la cathode vers l'anode, et d'ions de l'anode vers la cathode.

La tension de décharge entre les électrodes est déterminée par l'énergie d'ionisation du gaz et par le nombre d'ionisations par collisions en cascade nécessaires pour qu'une charge élémentaire passe de la cathode à l'anode (il s'agit d'une charge virtuelle, bien entendu, et non d'un électron déterminé).

Les électrodes pour tubes à décharge dans un gaz, qui fonctionnent en cathodes émissives (généralement pendant une demi-alternance sur deux d'une source alternative, auquel cas, pendant l'autre demi-alternance, elles fonctionnent passivement en anode), peuvent être classées en deux catégories dites respectivement cathodes chaudes et cathodes froides, selon que, dans l'émission des électrons par la cathode, l'émission thermionique joue un rôle essentiel ou marginal, tandis que l'émission secondaire sous les impacts ioniques joue un rôle secondaire ou primordial.

Bien entendu, pour l'une et l'autre catégorie, le potentiel de sortie de la cathode (barrière de potentiel que les électrons doivent franchir pour sortir de la matière de cathode) joue un rôle important, et déterminant pour le choix de la couche active de cathode.

Les cathodes chaudes, telles que celles qui équipent les tubes fluorescents usuels et fonctionnent vers 1 000 K, procurent une chute de tension interne faible, du même ordre de grandeur que le potentiel

d'ionisation du gaz qui constitue l'atmosphère du tube, l'émission thermionique fournissant une part importante du courant de décharge. On rappelle que couramment le chauffage de la cathode est obtenu en constituant le support d'un fil fin qui est porté vers 1 000 K par le passage du courant de décharge.

Par contraste, le courant électronique d'amorçage émis par les cathodes froides dont la température est inférieure à 700 K est très faible devant le courant total de décharge, celui-ci résultant de l'effet multiplicateur de l'ionisation en avalanche ; l'intérêt des cathodes froides réside dans le fait qu'elles ne comportent pas de dispositions pour le chauffage, tant dans le tube que dans les dispositifs d'alimentation ; en contrepartie la chute de tension interne est augmentée fortement par l'ionisation en cascade.

Pour les tubes à cathodes chaudes, la surface active de cathode est constituée usuellement d'oxydes alcalino-terreux (baryum, strontium et calcium), résultant de la décomposition thermique de carbonates, ces oxydes présentant, à la suite d'un traitement d'activation, un potentiel de sortie faible.

Bien que les cathodes froides soient moins exigeantes sur la valeur du potentiel de sortie, les conséquences d'une augmentation du potentiel de sortie pouvant être compensées par une augmentation du coefficient de multiplication de la décharge en avalanche, on a cherché à réduire le potentiel de sortie de la cathode en constituant sa matière active d'oxydes de métaux alcalino-terreux, pour réduire la chute de tension interne, notamment dans le cas de tubes courts.

Toutefois de telles cathodes présentent des inconvénients :

- en raison de la sensibilité des oxydes alcalino-terreux à la vapeur d'eau et au CO_2 , la décomposition des carbonates de métaux alcalino-terreux en oxydes doit intervenir après le montage des cathodes dans le tube. Mais ces cathodes ne peuvent être chauffées directement par passage de courant. Il est nécessaire, pour décomposer les carbonates, d'introduire un gaz à basse pression dans le tube et d'y créer une décharge, l'intensité de la décharge et la pression dans le tube étant réglées pour porter les cathodes à une température suffisante. Les gaz dégagés par la cathode viennent se mélanger avec le gaz où l'on crée la décharge, de sorte que la décomposition ne s'effectue pas dans d'excellentes conditions ;
- l'activation des cathodes, qui suppose normalement (cas des cathodes chaudes) un chauffage avec émission simultanée de courant, est difficilement réalisable efficacement dans le tube à décharge monté, tandis qu'une cathode activée est sensible à l'oxygène, à la vapeur d'eau et au gaz carbonique ;
- les oxydes alcalino-terreux activés ont tendan-

ce à se désactiver sous l'influence d'impacts d'ions à grande énergie.

Les documents JP-A-54-144076 et JP-A-54-144077 décrivent des lampes à décharge dans un gaz à cathodes chaudes, celles-ci étant constituées d'un filament bobiné classique enduit respectivement de titanate de baryum BaTiO_3 et de titanates double de baryum et calcium de formules $\text{Ba}_3\text{CaTiO}_9$ et $\text{Ba}_2\text{CaTiO}_5$.

Selon ces documents, les titanates sont obtenus par le procédé suivant :

- on mélange, en proportions stoechiométriques appropriées à la composition finale recherchée du carbonate de baryum, du carbonate de calcium le cas échéant, et de l'oxyde de titane TiO_2 , avec un liant organique ;
- on forme des comprimés de masse comprise entre 50 et 70 g de ce mélange ;
- on fritte les comprimés vers 1 200°C ;
- on les broie jusqu'à une granulométrie de quelques micromètres, et on enduit les filaments avec la poudre diluée dans un solvant organique.

Les cathodes ainsi réalisées ne requerraient aucune activation particulière; leur potentiel de sortie serait de 1,3-1,4 V, soit du même ordre de grandeur que celui des oxydes de métaux alcalino-terreux (1,1-1,3).

On notera toutefois que le potentiel de sortie moyen du titanate de baryum 1,35 V est supérieur à celui des oxydes alcalino-terreux (1,2 V), ce qui implique que, pour obtenir la même émission électronique que les oxydes alcalino-terreux à 1 000 K, la cathode au titanate doit être à 1 125 K, et que, à température égale, l'émission du titanate soit de l'ordre du tiers de celle des oxydes.

Par ailleurs, JP-A-54-144076 enseigne que, pour le titanate de baryum, un excès stoechiométrique d'oxyde de baryum conduit à une baisse de stabilité de la lampe à décharge en service, une émission accrue de gaz et un noircissement des parois, tandis qu'un défaut stoechiométrique d'oxyde de baryum entraîne une baisse d'émissivité. On était tenté de conclure que tout écart à la stoechiométrie des titanates avait des effets nuisibles.

De ce qui a été exposé précédemment, on aura retenu que les résultats obtenus sur des cathodes chaudes ne sont pas transposables a priori aux cathodes froides, tant en raison des contraintes de fabrication que des différences de conditions de fonctionnement.

Et, de fait, l'utilisation de titanates de métaux alcalino-terreux tels quels, pour des revêtements de cathode froide de tubes à décharge dans les gaz, ne s'est pas révélée intéressante.

Dans ses recherches pour l'amélioration des cathodes froides pour tubes à décharge dans un gaz, le Demandeur s'est donné comme objectif des

compositions de couche active pour cathode froide qui procurent des résultats, en durée de vie, stabilité de la décharge, et réduction de la chute de tension cathodique, supérieurs à ce qui était obtenu auparavant.

Pour atteindre cet objectif, l'invention propose une électrode pour tube à décharge dans un gaz, formant cathode émissive à froid et comportant, sur un support métallique, une couche active constituée en majeure partie de composés de métaux alcalino-terreux, caractérisée en ce que ces composés de métaux alcalino-terreux sont des titanates contenant une dose efficace d'un élément réducteur.

On constate pratiquement que les électrodes ainsi réalisées présentent une meilleure tenue dans le temps en fonctionnement et que leurs qualités ne sont pas altérées en cours de stockage entre la fabrication et le montage dans le tube. En outre on constate que les cathodes supportent des densités de courant de décharge bien supérieures à ce que supportent les cathodes usuelles, ce qui permet de réduire leurs dimensions et en conséquence uniformiser leur température de fonctionnement. Par densité de courant de décharge, on entend bien entendu le quotient du courant de décharge par la surface émissive de cathode.

En outre l'activation de la cathode est obtenue, en fabrication, en portant la cathode munie de sa couche émissive à une température de 700° à 1 000°C en atmosphère neutre, de façon à d'une part cuire la couche active et d'autre part faire agir l'élément réducteur sur le titanate de métal alcalino-terreux.

On peut supposer que l'action de l'élément réducteur sur le titanate a pour résultat de former des traces de métal qui viennent doper le titanate restant et en abaisser le potentiel de sortie.

De préférence, l'élément réducteur est pris parmi le silicium, le zirconium et l'aluminium, ou leurs mélanges. On notera que le silicium demande, pour réagir, des températures de 800° à 1 000°C, alors que le zirconium est réducteur déjà à plus basse température. L'aluminium est un réducteur très actif à température relativement basse, mais est délicat à utiliser lorsque le gaz où doit se produire la décharge contient de la vapeur de mercure.

La dose efficace convenable d'élément réducteur est comprise entre 10^{-5} et 10^{-9} mole d'élément réducteur par mole de titanate de métal alcalino-terreux, et de préférence entre 10^{-6} et 10^{-8} .

Les métaux alcalino-terreux préférés sont le baryum et le calcium.

En disposition préférée, le support métallique est un cylindre en tôle de métal ferreux ouvert aux deux extrémités, avec son axe étendu suivant la direction générale de décharge, la couche active étant fixée sur la surface interne du cylindre. On comprend que, de ce fait, la décharge possède une symétrie de révolution autour de l'axe du cylindre de cathode, ce qui

favorise une répartition régulière de la densité de courant au voisinage de la cathode.

Cette disposition est encore améliorée si une gaine tubulaire en céramique est disposée autour du cylindre de support, dépassant celui-ci au moins à son extrémité du côté de la décharge. D'une part cette gaine réduit les risques que la décharge parte de l'extérieur du cylindre métallique, ou contourne ce cylindre, et d'autre part elle réduit les pertes d'énergie par rayonnement de la cathode, dont la température est augmentée et régularisée, ce qui réduit de plus la susceptibilité à laisser se former des points froids où se condenseraient des vapeurs métalliques contenues dans le gaz (mercure notamment), ce qui limiterait de ce fait la pression partielle de la vapeur métallique à la pression saturante à la température de ces points froids.

Des caractéristiques secondaires et les avantages de l'invention pourront ressortir d'ailleurs de la description qui va suivre à titre d'exemple, en référence à la figure unique annexée qui représente en coupe longitudinale une extrémité de tube à décharge dans un gaz, munie d'une électrode typique selon l'invention.

Selon la forme de réalisation choisie et représentée, une électrode 1 dans son ensemble est montée à une extrémité d'un tube 2, destiné à contenir un gaz ionisable sous pression réduite pour y provoquer une décharge lumineuse. Le tube 2 possède bien entendu une électrode à chacune de ses extrémités, l'une fonctionnant en cathode froide et l'autre en anode. Etant donné que la décharge se développe à partir d'une émission d'électrons par la cathode tandis que l'anode reste passive, il suffit que cette dernière supporte les échauffements dus au fonctionnement sans se détériorer ni modifier l'atmosphère du tube.

Mais, en général les tubes à décharge dans les gaz sont alimentés par des sources de tension alternative, et les électrodes fonctionnent alternativement l'une en cathode et l'autre en anode, et sont semblables, leurs dispositions étant déterminées essentiellement pour le fonctionnement en cathode. On utilise alors indifféremment pour les désigner le terme électrode ou le terme cathode.

L'électrode 1 dans son ensemble comporte un support métallique 3, constitué d'une tôle conformée en cylindre ouvert à ses deux extrémités. Le support peut être constitué d'une tôle de fer, mais plus généralement en alliage fer, nickel, chrome. A l'extrémité arrière du cylindre 3, un fil en alliage fer, nickel, en forme de U 6 est soudé par ses deux extrémités. Au centre du U 6 part un conducteur d'entrée de courant 7, dans l'axe du tube. La partie centrale du U 6 et l'extrémité de l'entrée de courant 7 soudée à l'U 6 sont emprisonnées dans un bossage de verre 2a constituant fermeture du tube. L'entrée de courant 7 constitue bien entendu scellement étanche avec le verre 2a et possède en conséquence un coefficient de di-

latation compatible avec celui du bossage 2a.

Le cylindre de support 3 est inséré dans un tube de céramique 5, qui dépasse le support 3 du côté du tube où se produira la décharge d'environ la moitié de la longueur du support. A sa partie arrière du côté opposé à la décharge, le tube de céramique 5 porte sur le fond du tube 2. La céramique 5 sera choisie pour supporter la température de cathode, être inerte chimiquement vis-à-vis du support 3 et du gaz de remplissage, et n'être pas poreuse, pour éviter des dégazages en cours de pompage et de fonctionnement.

La céramique peut être de la silice, de l'alumine, ou un mélange de ces oxydes entre eux ou avec d'autres oxydes réfractaires.

La face interne 3a du support cylindrique 3 est revêtue d'une couche active 4, obtenue par revêtement de la face interne 3a par une poudre à base de titanate de métal alcalino-terreux additionnée d'un liant, et cuisson ultérieure de cette poudre en atmosphère neutre.

Le titanate de métal alcalino-terreux est ici, soit du titanate de baryum, soit un mélange de titanate de baryum et de calcium, les règles de choix du métal alcalino-terreux et des proportions de mélange éventuelles étant analogues à celles que l'on retient usuellement pour les oxydes d'alcalino-terreux. La poudre de titanate utilisée est additionnée, avant mise en suspension dans un solvant contenant un liant, d'un élément réducteur pris parmi le silicium, le zirconium et l'aluminium, en quantité correspondant à 10^{-6} à 10^{-8} mole d'élément réducteur par mole de titanate. Bien entendu, on opère par dilutions successives de l'élément réducteur, pour éviter des irrégularités de dosage.

L'aluminium, de prix relativement bas, est un réducteur énergétique ; toutefois il forme des alliages avec le mercure, de sorte que son utilisation pour des tubes dont l'atmosphère contient du mercure est à déconseiller.

Le silicium ne réagit avec une vitesse suffisante pour réduire le titanate que vers 800° à $1\ 000^{\circ}\text{C}$. Mais ses propriétés en font l'élément réducteur le plus favorable.

Le zirconium a pour inconvénients son prix, et son inflammabilité à l'état pulvérulent. Mais en revanche, il réduit le titanate à des températures inférieures à celles que nécessite le silicium, et il présente une tension de vapeur très inférieure à celle de l'aluminium et du silicium, ce qui le rend indiqué pour des tubes à performances élevées.

Après que la poudre du titanate ait été déposée sur la face interne du cylindre de support 3, ce dernier est mis dans un four à atmosphère neutre pour l'opération de cuisson et de réduction, à des températures comprises entre 750° et $1\ 000^{\circ}\text{C}$ selon la composition du titanate et la nature de l'élément réducteur.

Après cuisson, la cathode 1 est montée dans un tronçon de tube 2 qui sera raccordé à l'extrémité

d'une longueur de tube qui pourra recevoir une conformation spéciale, de façon classique.

On remarquera que la disposition du support 3 en cylindre entouré du tube de céramique 5, et la disposition de la couche active 4 sur la face interne du support confèrent à la cathode une configuration de révolution dans l'axe du tube 2 (au moins au voisinage de la cathode 1), l'axe du tube 2 définissant la direction générale de décharge.

De plus, la cathode 1 confine la décharge à son origine, tout en présentant une surface active 4 relativement importante. Ces dispositions favorisent la régularité de la densité de courant à l'interface couche active, gaz ionisé, et l'efficacité de l'impact des ions sur la surface active, d'autant que le dopage du titanate alcalino-terreux par le produit de réduction de titanate par l'élément réducteur réduit le travail de sortie de façon sensiblement homogène.

Tout cela a été confirmé par des essais effectués en laboratoires.

Il a été constaté ainsi que la dose d'élément réducteur pouvait être portée à 10^{-5} mole par mole de titanate sans inconvénients sérieux, et qu'à des doses aussi faibles que 10^{-9} mole, l'effet de l'élément réducteur était sensible.

Bien entendu, l'invention n'est pas limitée à l'exemple décrit, mais embrasse toutes les variantes d'exécution dans le cadre des revendications.

Revendications

1. Electrode (1) pour tube à décharge (2) dans un gaz, formant cathode émissive à froid et comportant, sur un support métallique (3), une couche active (4) constituée en majeure partie de composés de métaux alcalino-terreux, caractérisée en ce que ces composés de métaux alcalino-terreux sont des titanates contenant une dose efficace d'un élément réducteur.

2. Electrode selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'élément réducteur est pris parmi le silicium, le zirconium et l'aluminium, et leurs mélanges.

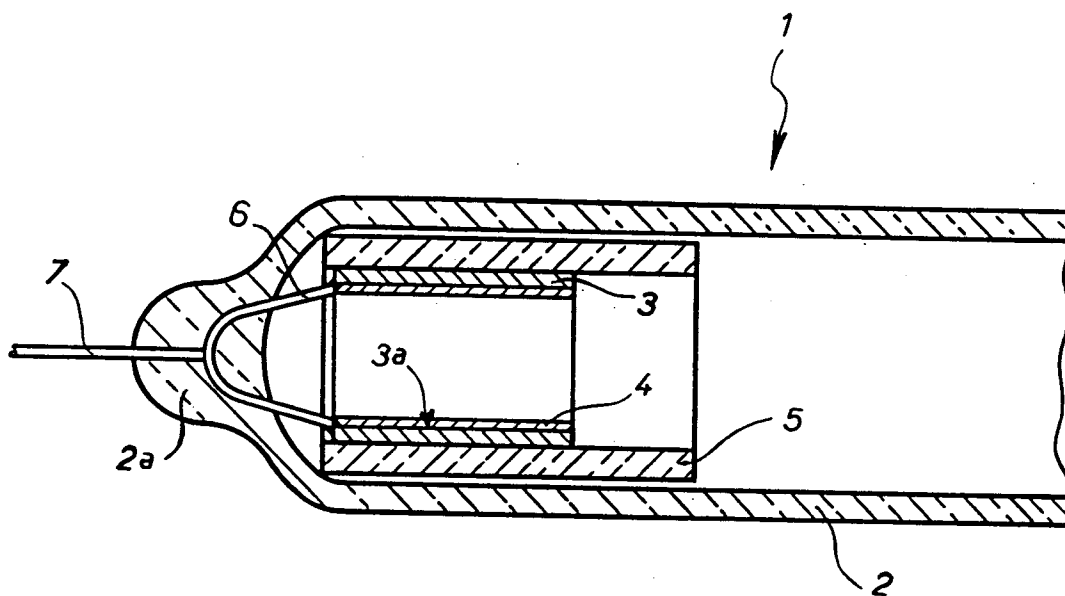
3. Electrode selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisée en ce que la dose efficace d'élément réducteur est comprise entre 10^{-5} et 10^{-9} mole d'élément réducteur par mole de titanate, de préférence entre 10^{-6} et 10^{-8} .

4. Electrode selon une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que les métaux alcalino-terreux combinés dans les titanates sont le baryum et le calcium, seuls ou en association.

5. Electrode selon une quelconque des revendica-

tions 1 à 4, caractérisée en ce que le support métallique est un cylindre (3) de tôle en métal ferreux ouvert aux deux extrémités avec son axe étendu suivant la direction générale de décharge, la couche active (4) étant fixée sur la face interne (3a) du cylindre (3).

6. Electrode selon la revendication 5, caractérisée en ce qu'elle comporte, autour du cylindre de support (3), une gaine tubulaire (5) en céramique, dépassant le support (3) au moins à son extrémité du côté de la décharge.





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 94 40 0338

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.5)
2 A	US-A-4 360 757 (HAHNDORFF. AXEL) 23 Novembre 1982 * colonne 1, ligne 1 - ligne 9 * * colonne 2, ligne 31 - ligne 49 * * colonne 3, ligne 26 - ligne 45 * * colonne 3, ligne 55 - colonne 4, ligne 3; figure *	1,2,4	H01J17/06 H01J61/067
7 D,A	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 004, no. 006 (M-008) 18 Janvier 1980 & JP-A-54 144 077 (TOSHIBA) 9 Novembre 1979 * abrégé * -----	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.5)
			H01J
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lien de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 26 Mai 1994	Examineur Rowles, K
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)