

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 673 051 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **95103216.8**

(51) Int. Cl.⁶: **H01J 1/28**

(22) Anmeldetag: **07.03.95**

(30) Priorität: **16.03.94 DE 4408941**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
20.09.95 Patentblatt 95/38

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT NL

(71) Anmelder: **Licentia Patent-Verwaltungs-GmbH**
Theodor-Stern-Kai 1
D-60596 Frankfurt (DE)

(72) Erfinder: **Bossert, Frank, Dr. phil.**
Mettlachweg 7
D-89077 Ulm (DE)
Erfinder: **Hacker, Manfred**
Adenauerstrasse 38
D-89171 Illerkirchberg (DE)
Erfinder: **Lotthammer, Rolf, Dr.**
Helfensteinweg 7
D-89160 Dornstadt (DE)

(74) Vertreter: **Amersbach, Werner, Dipl.-Ing. et al**
AEG Akfiengesellschaft
Postfach 70 02 20
D-60591 Frankfurt (DE)

(54) **Vorratskathode.**

(57) Zur Verbesserung des Langzeitverhaltens bei erhöhter Elektronenemission einer Mischmetall-Vorratskathode wird vorgeschlagen, dem Vorratskörper Chrom oder Chromoxid zuzusetzen.

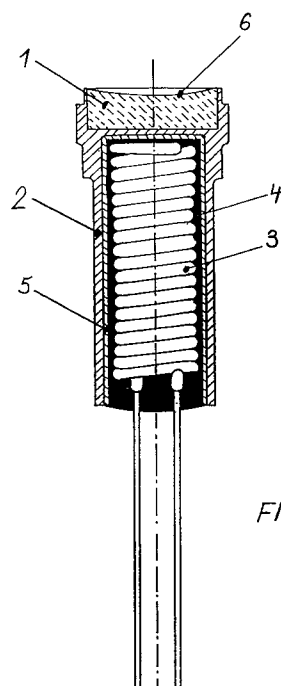


FIG. 1

EP 0 673 051 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Vorratskathode nach dem Oberbegriff des Patentanspruches 1.

Vorratskathoden werden auch als Matrix-Kathoden oder Dispenser-Kathoden bezeichnet. Sie bestehen im allgemeinen aus einem Vorratskörper, der aus einem Metallpulver gepreßt oder gesintert ist und der mit dem eigentlichen Emissionsmaterial imprägniert ist. Als Metallpulver für den Vorratskörper kommen insbesondere Metalle wie Wolfram und Molybdän in Frage. Es ist auch bekannt, Mischungen solcher Metallpulver zu verwenden. Aus der DE-OS 20 48 224 ist es bekannt, den Vorratskörper in eine Höhlung einer Kathodenhülse einzupressen. Aus der DE-OS 41 14 856 ist es z.B. bekannt, den Vorratskörper schichtförmig aufzubauen. Die Imprägnierung des porösen Matrix-Körpers mit einem Emissionsmaterial, das z.B. aus BaO-CaO-Al₂O₃ besteht, kann durch Tränken, Einschmelzen oder dergleichen erfolgen.

Allgemein hat sich gezeigt, daß sogenannte Mischmetall-Kathoden (MM-Kathoden), d.h. also Kathoden, deren Vorratskörper aus einem Metallpulvergemisch gepreßt und gesintert sind, verbesserte Emissionseigenschaften und eine bessere Stromstabilität aufweisen. Die Vorratskörper von Mischmetall-Kathoden bestehen im allgemeinen aus Metallen einer ersten Gruppe wie Wolfram, Chrom oder Molybdän und Metallen einer zweiten Gruppe, wie Eisen (Fe), Kobalt (Co), Nickel (Ni), Ruthenium (Ru), Rhodium (Rh), Paladium (Pd), Rhenium (Re), Osmium (Os), Iridium (Ir), Platin (Pt).

Aus der DE-PS 30 17 429 ist weiterhin bekannt, Wolfram oder Wolframoxid dem Emissionsmaterial zuzusetzen.

Weiter ist bekannt, daß durch Zusatz von Scandium-Verbindungen im Kathodenkörper oder im Emissionsmaterial die Emissionsfähigkeit der Kathoden verbessert werden kann. Allerdings sind die Langzeit-Eigenschaften dieser sogenannten "Scandat-Kathoden" bisher noch nicht befriedigend.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, eine Vorratskathode der eingangs genannten Art insbesondere hinsichtlich der Elektronenemission (hoher Stromdichte) bei langer Lebensdauer zu verbessern.

Diese Aufgabe wird durch die im Kennzeichen des Patentanspruches 1 angegebenen Merkmale gelöst.

Bei Versuchen mit verschiedenen Zusätzen hat sich gezeigt, daß mit einer Beimischung von Cr₂O₃-Pulver insbesondere zum Mischmetall-Pulver Kathoden mit merklich verbesserten Emissionseigenschaften erhalten werden können. Insbesondere bei Vorratskathoden mit einem Vorratskörper in Schichtaufbau wie z.B. in der DE 41 14 856 A1 beschrieben, konnten bei gleicher Kathodentempe-

ratur eine gegenüber einer Kathode ohne chromhaltigen Zusatz etwa doppelt so große Stromdichten erreicht werden, die sich auch nach längerer Betriebszeit kaum änderten. Entsprechend ist die Austrittsarbeit (für 1000°C) bei Kathoden mit z.B. 10% Cr₂O₃-Zusatz zu einem W/Os-Pulver um etwa 0,1 eV niedriger als bei den Kathoden ohne Zusatz.

Anhand der Figuren wird die Erfindung nachfolgend näher erklärt.

FIG. 1 zeigt schematisch einen Querschnitt durch eine Vorratskathode dessen Kathodenkörper auch aus zwei oder drei übereinanderliegenden Schichten bestehen kann.

FIG. 2 zeigt eine Kurve der Austrittsarbeit in Abhängigkeit von der Kathodentemperatur für eine Mischmetallkathode (W/Os) mit und ohne chromhaltigen Zusatz (vor Lebensdauer-Betrieb).

FIG. 3 zeigt eine Kurve der Austrittsarbeit bei 1000°C in Abhängigkeit von der Betriebszeit bei erhöhter Kathodentemperatur (1100°C) für Mischmetallkathoden (W/Os) mit und ohne chromhaltigen Zusatz.

FIG. 4 zeigt eine Kurve des Sättigungsstroms für 35 kV/cm in Abhängigkeit von der Betriebszeit für Mischmetallkathoden (W/Os) mit und ohne chromhaltigen Zusatz.

FIG. 5 zeigt schematisch einen Querschnitt durch einen Kathodenkörper mit zwei Schichten und dessen Herstellung aus einem dreischichtigen Sinterkörper.

FIG. 1 zeigt schematisch den Aufbau einer Vorratskathode mit einer Emissionsfläche 6. Der Kathodenkörper 1 der auch aus zwei oder drei Schichten bestehen kann, wird z.B. durch Pressen einer Pulvermischung (z.B. W + Os + Cr₂O₃) in den Kathodenhalter 2 (z.B. aus Molybdän) hergestellt. Nach dem Sintern erfolgt das Füllen mit dem Emissionsmaterial (z.B. BaO + CaO + Al₂O₃) z.B. durch Tränken.

Der Heizer 3 wird z.B. mit Al₂O₃ 4 in einen Topf 5 aus Molybdän eingebettet, der an dem Kathodenhalter 2 befestigt ist.

FIG. 2 zeigt die Elektronen-Austrittsarbeit (eΦ/eV), deren Wert aus (bei 1000°C gemessenen) Strom-Spannungs-Kennlinien nach bekannten Verfahren ermittelt wurde, in Abhängigkeit von der Kathoden-Temperatur (T in °C).

Bei neu hergestellten Kathoden (sehr kurze Betriebszeit) ist die Austrittsarbeit für Kathoden mit Cr₂O₃-Zusatz bei tiefen Temperaturen etwa 0,1 eV niedriger als für Kathoden ohne Zusatz, bei hohen Temperaturen noch etwa 0,05 eV.

FIG. 3 zeigt die Änderung der Austrittsarbeit ($e\Phi/eV$) (für 1000°C) während des Betriebs mit (zur Beschleunigung der Alterung) erhöhter Temperatur (1100°C) über der Betriebszeit in Stunden (h). Die Austrittsarbeit für Kathoden mit Cr_2O_3 -Zusatz fällt am Anfang des Betriebs noch etwas ab und bleibt während der Beobachtungszeit (fast 10 000 Stunden) praktisch konstant. Die Austrittsarbeit für Kathoden ohne Zusatz steigt an, sodaß nach 1000 Stunden ihr Wert etwa 0,1 eV höher liegt als bei Kathoden mit Cr_2O_3 .

FIG. 4 zeigt als Beispiel für die Größe des erreichbaren Stroms die zeitliche Änderung des Sättigungsstroms (Stromdichte j in A/cm^2) bei einer Feldstärke von 35 kV/cm über der Betriebszeit $t(h)$. Entsprechend zur Austrittsarbeit (FIG. 3) verhält sich der Sättigungsstrom; er ändert sich für Kathoden mit Cr_2O_3 -Zusatz weniger als für solche ohne Zusatz. Nach längerer Betriebszeit (im Beispiel fast 10000 Stunden bei 1100°C) ist der Sättigungsstrom für Kathoden mit Cr_2O_3 -Zusatz noch etwa doppelt so groß wie der Strom bei Kathoden ohne Zusatz. (Bei tiefer Temperatur zeigen beide Typen praktisch keinen Abfall).

Bei einem vorteilhaften Ausführungsbeispiel wird der Chrom- bzw. der Chromoxidzusatz dem Sinterkörper des Kathodenkörpers zugesetzt. Dies geschieht zweckmäßig in der Weise, daß dem oder den Pulvern der Metalle der ersten Gruppe und der zweiten Gruppe pulverförmiges Chromoxid (Cr_2O_3) zugemischt wird, diese Mischung dann gepreßt und dann zu einem porösen Sinterkörper gesintert wird. Der Chromoxidanteil der Pulvermischung beträgt 1-20 Gew.%, vorzugsweise 7-14 Gew.%, insbesondere etwa 10 Gew.%. Bevorzugt bestehen die anderen Pulveranteile aus Wolfram und Osmium, wobei der Wolframanteil zweckmäßig nicht kleiner sein soll, als der Osmiumanteil. Gegebenenfalls kann auf das Metall der zweiten Gruppe, also z.B. Osmium, ganz verzichtet werden.

Bei einem weiteren Ausführungsbeispiel wird das Chrom bzw. das Chromoxyd nicht dem Pulvergemisch für den Sinterkörper zugemischt, sondern dem ebenfalls als Pulvermischung aufbereiteten Emissionsmaterial, mit dem dann der poröse Sinterkörper getränkt wird, beigemischt. Der Sinterkörper muß in diesem Falle kein Chrom- oder Chromoxyd enthalten. Dem Emissionsmaterial kann metallisches Chrom oder Chromoxyd zugesetzt werden. Chrom wird zweckmäßig in Anteilen von 1-12 Gew.% vorzugsweise 4-10 Gew.% insbesondere 6-8 Gew.% zugesetzt. Chromoxid wird zweckmäßig in Anteilen von 2-18 Gew.%, vorzugsweise 5-15 Gew.%, insbesondere 8-12 Gew.% zugesetzt.

Sollte der Sinterkörper bereits schon einen gewissen Chromoxidanteil aufweisen, so ist die Chromhaltigkeit des Emissionsmaterials geringer zu wählen. Die Grundmatrix, das ist der Sinterkörper,

besteht zweckmäßig aus einem Wolfram-Osmiumgemisch mit ggf. sehr niedrigem Osmiumgehalt.

Der erfindungsgemäße Chromzusatz ist besonders vorteilhaft bei einer Vorratskathode anzuwenden, deren Vorratskörper aus mehreren übereinanderliegenden und zusammengesinterten Sinterschichten besteht, wie sie z.B. in der DE-OS 41 14 856 A1 beschrieben ist. Der dort beschriebene Schichtsinterling besteht mindestens aus zwei Schichten, die aus im wesentlichen gleichen Materialien bestehen. Der gewichtsprozentuale Anteil der Materialien ist jedoch in wenigstens zwei aneinandergrenzenden Schichten unterschiedlich und zwar in der Weise, daß in der einen Schicht der Anteil des Metalles der ersten Gruppe größer ist als der Anteil des Metalles der zweiten Gruppe und in der anderen Schicht der Anteil des Metalles der zweiten Gruppe größer ist als der Anteil des Metalles der ersten Gruppe. Auch bei einem solchen Kathodenkörper mit geschichtetem Sinterling soll zumindest in der die Emissionsoberfläche 6 aufweisenden Schicht Chrom- bzw. Chromoxid vorhanden sein, wobei das Chromoxid bzw. Chrom entweder im Sinterling enthalten sein kann oder ggf. auch erst mit dem Emissionsmaterial die Schichten eingebracht werden kann.

Vorzugsweise wird eine solche Vorratskathode mit einem mehrschichtigen Kathodenkörper unter Anwendung eines aus der DE-OS 4 114 856 bekannten Verfahrens hergestellt, bei welchem der Sinterkörper mit einer zusätzlichen Schicht hergestellt wird und diese zusätzliche Schicht nach dem Sintern wieder entfernt wird.

FIG. 5 zeigt in der rechten Hälfte einen Querschnitt durch einen Sinterkörper mit einer ersten Schicht 11, einer zweiten Schicht 12 und einer dritten Schicht 13 in einem Kathodenhalter 2. Die erste Schicht ist im wesentlichen aus einem Metallpulvergemisch von mehr als 50 Gew.%, vorzugsweise mehr als 70 Gew.% Wolfram und Rest Osmium hergestellt. Die dritte Schicht 13 ist vorzugsweise genauso zusammengesetzt wie die erste Schicht. Die zweite Schicht 12 ist hergestellt aus einem Gemisch von Wolfram-Metallpulver, Osmium-Metallpulver und ca. 10 Gew.% Chromoxid-Pulver, wobei der Gehalt von Osmium höher ist als in den Schichten 11 und 13 und vorzugsweise mehr als 50 Gew.% beträgt. Die verschiedenen Pulvermischungen werden nacheinander in den Kathodenhalter eingefüllt, unter hohem Druck gepreßt und gemeinsam gesintert.

Die dritte Schicht 13 und ein Teil der zweiten Schicht 12 bis zu der unterbrochenen Linie werden nach dem Sintern entfernt, z.B. durch Schleifen, so daß ein in der linken Hälfte der Fig. 5 skizzierter zweischichtiger Kathodenkörper mit der die freiliegende Oberfläche der zweiten Schicht bildenden

Emissionsoberfläche 6 entsteht. Die Füllung (Imprägnierung) der Metall-Matrix mit dem Emissionsmaterial erfolgt vorzugsweise vor dem Entfernen der dritten und des Teils der zweiten Schicht.

Patentansprüche

1. Vorratskathode mit einem Vorratskörper, der einen porösen Sinterkörper aufweist, der mindestens ein Metall einer ersten Gruppe wie W, Mo, Cr und/oder einer zweiten Gruppe wie Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir, Pt enthält und der mit einem Emissionsmaterial imprägniert ist, dadurch gekennzeichnet, daß das Chrom im Vorratskörper als Chromoxid zugesetzt ist. 10
2. Vorratskathode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Chromoxid dem Vorratskörper als Bestandteil des porösen Sinterkörpers zugesetzt ist. 20
3. Vorratskathode nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Sinterkörper im wesentlichen aus einer gesinterten Pulvermischung aus Wolfram, Osmium und Chromoxid besteht. 25
4. Vorratskathode nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Wolframanteil gleich oder größer ist als der Osmiumanteil. 30
5. Vorratskathode nach einem der Ansprüche 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß 1-20 Gew.%, vorzugsweise 7-14 Gew.%, insbesondere etwa 10 Gew.% Chromoxid zugesetzt sind. 35
6. Vorratskathode nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Sinterkörper aus wenigstens zwei übereinanderliegenden zusammengesinterten Schichten besteht, die aus gleichen Materialien bestehen jedoch bezüglich der gewichtsprozentualen Zusammensetzung unterschiedlich sind, und von denen die oberliegende Schicht die Emissionsoberfläche enthält. 40
7. Vorratskathode nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des Metalls der ersten Gruppe, insbesondere des Wolframs, in der die Emissionsoberfläche enthaltenden Schicht kleiner ist als der Anteil des Metalls der zweiten Gruppe, insbesondere des Osmiums. 50
8. Vorratskathode nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Chromoxid dem Emissionsmaterial zugesetzt ist. 55

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

4

9. Vorratskathode nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß dem Emissionsmaterial 2-18 Gew.%, vorzugsweise 5-15 Gew.%, insbesondere 8-12 Gew.% Chromoxid (Cr_2O_3) zugesetzt ist.

10. Vorratskathode nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Sinterkörper aus einem gesinterten Metallpulvergemisch im wesentlichen der Metalle Wolfram und Osmium besteht.

11. Vorratskathode nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß gewichtsprozentual der Wolframanteil gleich oder größer ist als der Osmiumanteil.

12. Vorratskathode nach einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Sinterkörper aus wenigstens zwei übereinanderliegenden, miteinander versinterten Schichten gleicher Materialien besteht, wobei jedoch die gewichtsprozentuale Zusammensetzung der Materialien zumindest zweier Schichten unterschiedlich ist, und von denen die oberliegende Schicht die Emissionsoberfläche enthält.

13. Vorratskathode nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß in der die Emissionsoberfläche enthaltenden Schicht gewichtsprozentual der Anteil des Metalls der ersten Gruppe, insbesondere des Wolframs gleich oder kleiner ist als der Anteil des Metalls der zweiten Gruppe, insbesondere des Osmiums.

14. Vorratskathode nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Emissionsmaterial mindestens zwei Erdalkalimetalloxide wie CaO , BaO und mindestens ein Oxid eines Metalls der Gruppe IIIa oder IIIb des periodischen Systems wie z.B. Al_2O_3 enthält.

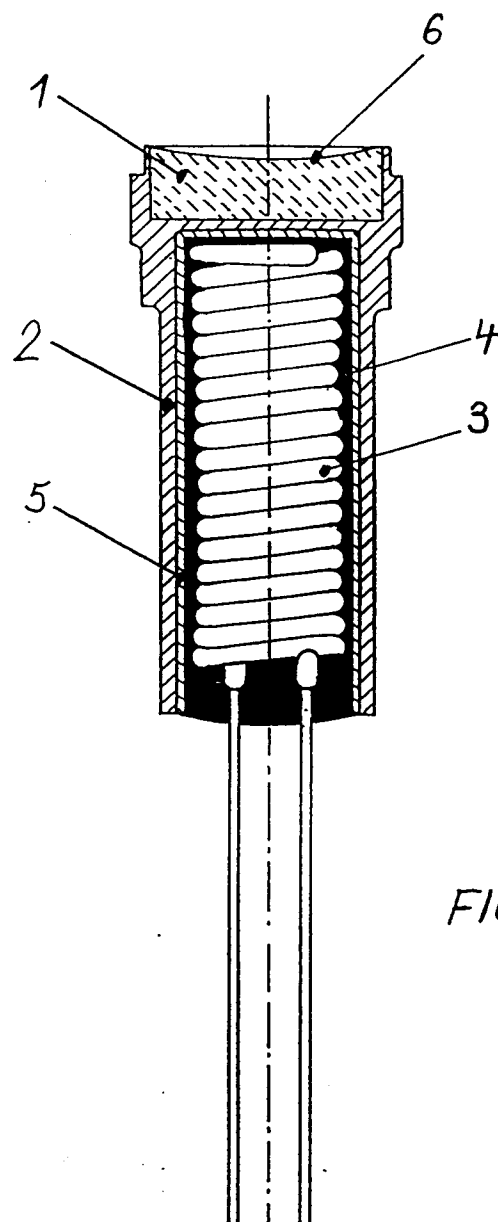


FIG.1

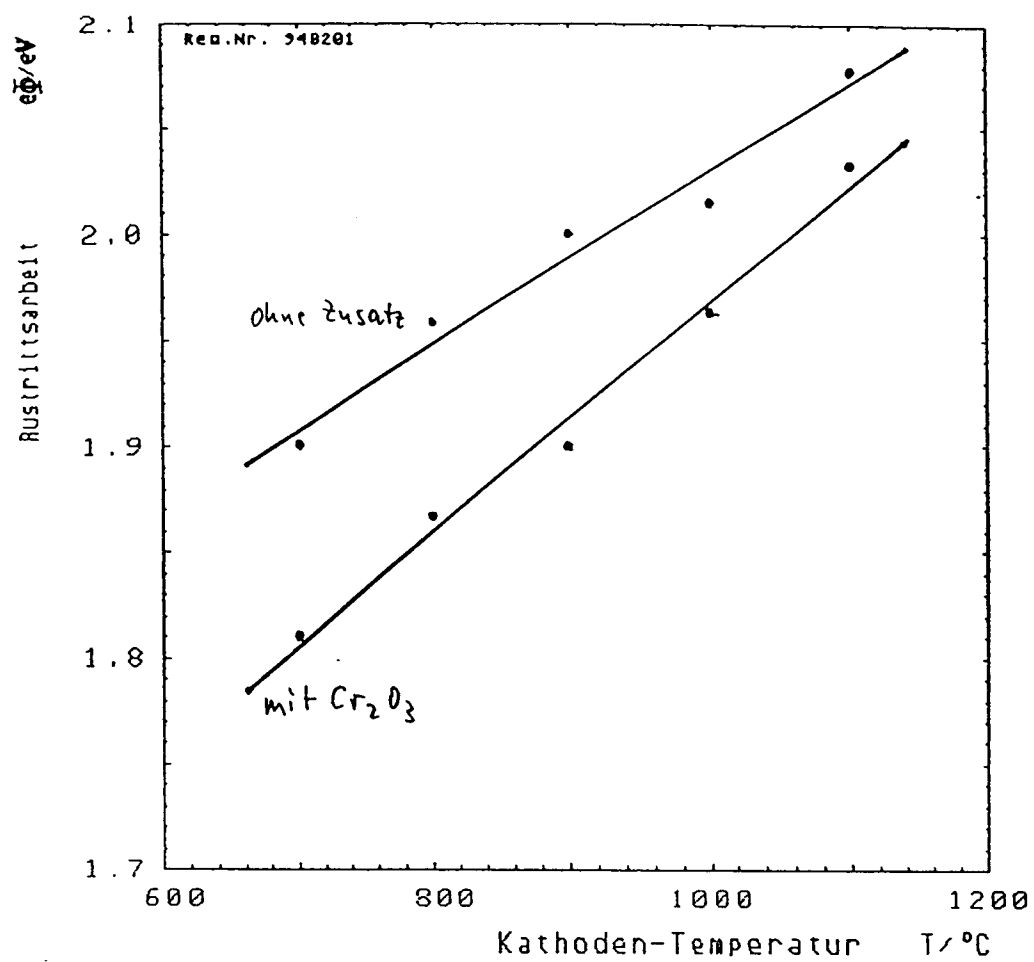


Fig. 2

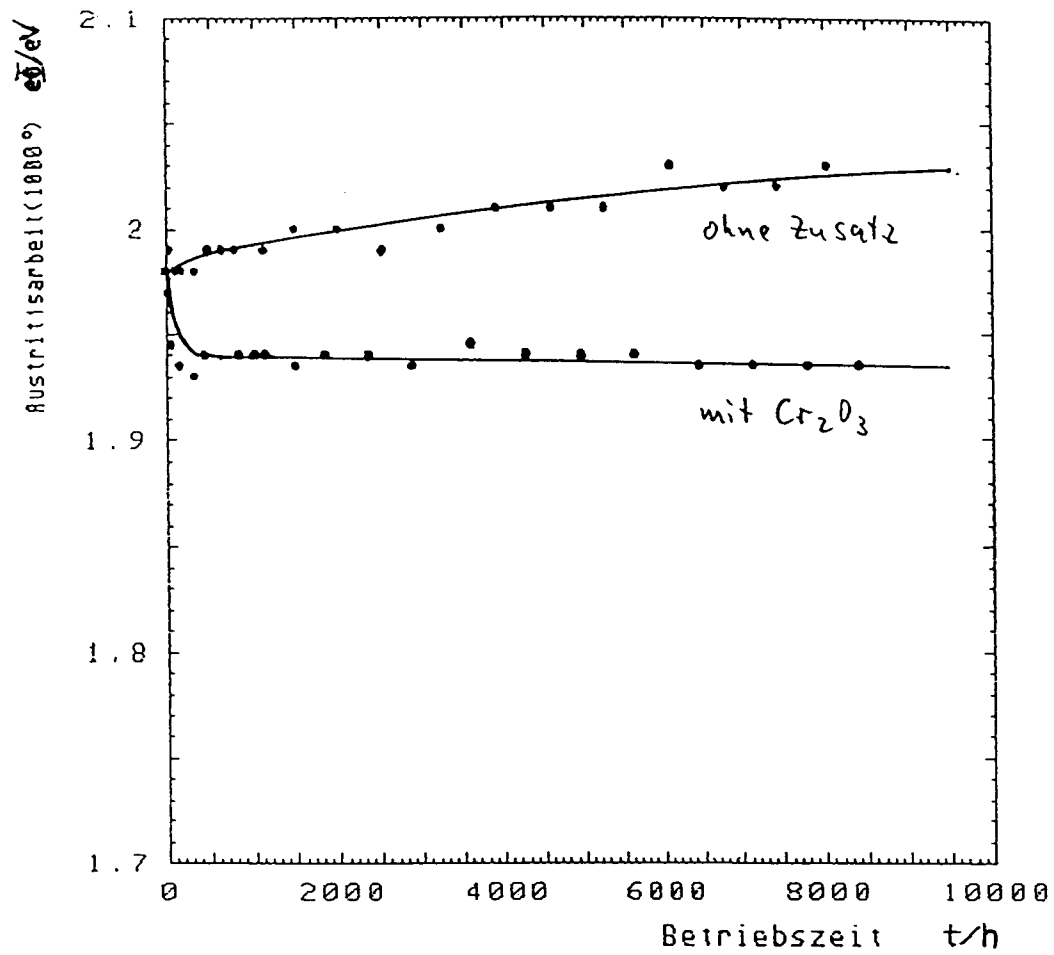


Fig. 3

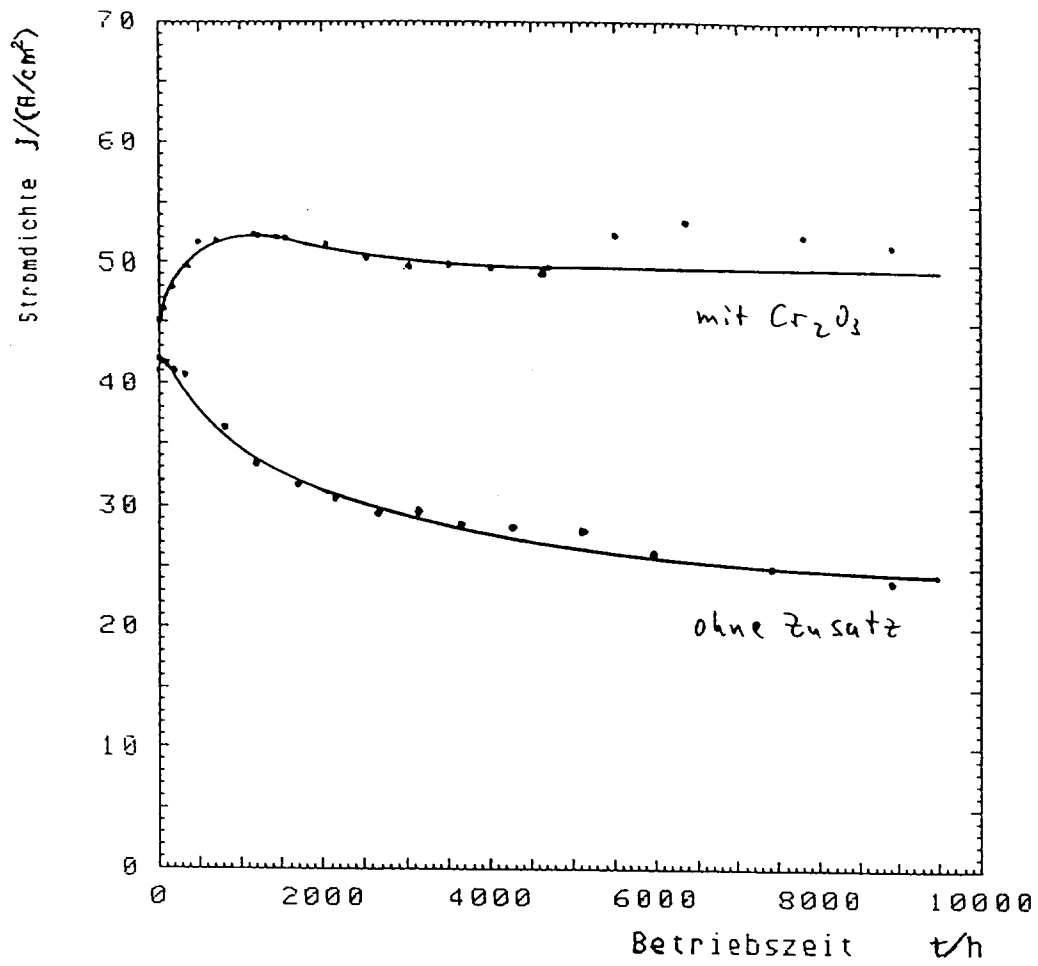


FIG. 4

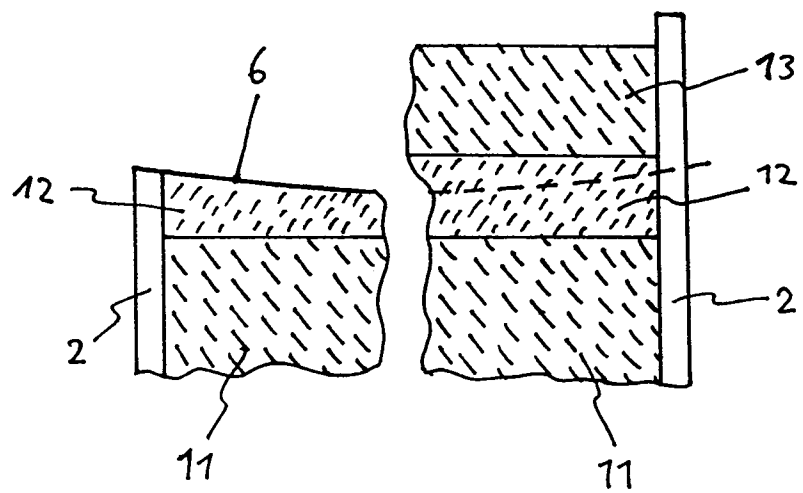


FIG. 5



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 95 10 3216

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
D,Y	DE-A-41 14 856 (LICENTIA GMBH) 12.November 1992 * Ansprüche 1-8 * ---	1,5,8	H01J1/28
Y	US-A-2 995 674 (J.H.APELBAUM ET AL.) 8.August 1961 * Spalte 1, Zeile 48 - Zeile 59; Ansprüche 1-12 * ---	1,5,8	
X	EP-A-0 299 126 (UNIV SYRACUSE) 18.Januar 1989 * Ansprüche 1-14 * ---	1	
A	EP-A-0 282 040 (SIEMENS AG) 14.September 1988 * Ansprüche 1-4 * ---	1,10,14	
A	EP-A-0 322 304 (THOMSON CSF) 28.Juni 1989 ---		
A	FR-A-1 114 163 (SIEMENS & HALSKE A.G.) 9.April 1956 ---		
A	US-A-3 155 864 (P.P.COPPOLA) 3.November 1964 -----		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 27.Juni 1995	Prüfer Van den Bulcke, E
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	