

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 794 548 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:

10.09.1997 Bulletin 1997/37

(51) Int Cl. 6: H01J 1/14

(21) Numéro de dépôt: 97400472.3

(22) Date de dépôt: 28.02.1997

(84) Etats contractants désignés:
DE FR GB

(30) Priorité: 05.03.1996 FR 9602743

(71) Demandeur: THOMSON-CSF
75008 Paris (FR)

(72) Inventeurs:
• Clerc, Guy, THOMSON-CSF SCPI
94117 Arcueil Cedex (FR)

• de Cachard, Jean, THOMSON-CSF, scpi
94117 Arcueil Cedex (FR)

(74) Mandataire: Guérin, Michel et al
THOMSON-CSF-S.C.P.I.,
13, Avenue du Président
Salvador Allende
94117 Arcueil Cédex (FR)

(54) Cathode thermoionique et son procédé de fabrication

(57) L'invention concerne les cathodes thermoioniques pour tubes électroniques comprenant un matériau comportant un substrat (12), un composé (14) d'un élément faisant monocouche (18) émettrice, choisi parmi les zirconates de terres rares, les hafnates de terres ra-

res, les aluminates de terres rares, les bérylates de terres rares et un agent réducteur (16) qui à la température de fonctionnement de la cathode réagit avec le composé (14) libérant l'élément faisant monocouche (18).

Application notamment aux tubes électroniques à grille.

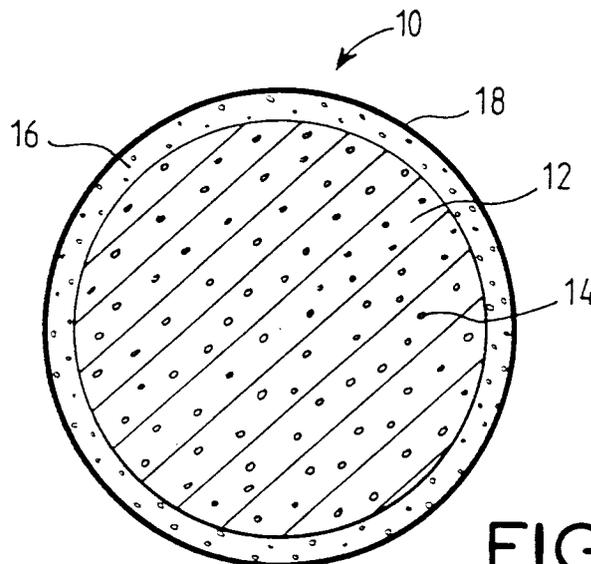


FIG. 1

EP 0 794 548 A1

Description

L'invention concerne une cathode thermoionique destinée en particulier aux tubes électroniques, ainsi que son procédé de fabrication.

Les composants actifs à vide (tubes électroniques) tels que les tubes à grille et les tubes hyperfréquences comportent une cathode dont la fonction est d'émettre des électrons dans le vide par effet thermoionique.

La surface d'un solide présente une barrière de potentiel empêchant la fuite des électrons n'ayant pas l'énergie suffisante pour s'en arracher.

Dans une cathode thermoionique, cette énergie est fournie aux électrons par échauffement de la cathode. Par exemple, si l'on applique dans un tube comportant par exemple une cathode chaude et une anode, une tension positive croissante entre ces deux électrodes, on obtient un courant d'électrons croissant de la cathode vers l'anode, jusqu'à une saturation qui est fonction de la température et de la nature du corps émissif de la cathode. Le courant de saturation I_0 par unité de surface est donné par la formule de RICHARDSON-DUSHMANN

$$I_0 = AT^2 e^{-W_s/KT}$$

- W_s est le travail d'extraction des électrons du corps émissif
- T est la température absolue de la cathode
- K est la constante de BOLTZMANN
- A est la constante de RICHARDSON

Le travail d'extraction W_s est une caractéristique du matériau émissif.

Pour les cathodes de faible surface (inférieure à 100 cm²) l'élément émissif est un mélange d'oxydes alcalino-terreux (baryum, calcium, strontium).

Dans ce type de cathode de forme massive, les oxydes sont ajoutés soit par dépôt sur la surface du substrat, soit par imprégnation dans la masse du substrat.

Pour les cathodes de surface importante (de 10 à plus de 1 500 cm²) il est connu de les réaliser à partir de fils, à base d'un métal à point de fusion élevé (métal réfractaire) comme par exemple le tungstène. Ces types de cathodes de grande surface se présentent sous la forme d'une cage cylindrique dont les brins sont chauffés directement par le passage du courant.

Cette structure cylindrique est constituée par une sorte de grillage qui peut être obtenu par exemple en soudant en leurs points d'intersection deux ensembles de fils disposés obliquement sur un cylindre.

Dans le but d'obtenir un haut pouvoir émissif, le travail d'extraction des électrons est réduit par une couche déposée sur la surface de métal de la cathode. Ce phénomène est connu sous la dénomination d'activation. Les cathodes thermoioniques à réaction utilisent ce principe. Ces cathodes sont réalisées dans un matériau

comportant un substrat contenant au moins un métal réfractaire, un composé d'un élément faisant monocouche émettrice (couche monoatomique) et un réducteur qui réagit avec le composé pour libérer en surface l'élément formant monocouche et ayant pour effet de diminuer le travail d'extraction des électrons de la surface de la cathode.

Dans ce type de cathode, l'élément formant monocouche émettrice est conservé durant la durée de vie de la cathode, dans le volume du matériau de la cathode en tant que réserve.

L'élément faisant monocouche est libéré en surface par réduction et diffusion et ceci constamment pendant la durée de vie de la cathode avec une vitesse de réaction adaptée au taux d'évaporation de la monocouche émettrice.

Par exemple, il est connu de réaliser des cathodes à haut pouvoir émissif, de surface importante à partir de fils de tungstène (substrat) dont l'émission d'électrons est assurée par la présence d'environ 1 % d'oxyde de thorium dans la composition du fil. Cet oxyde est dispersé sous forme de grains dans le volume du fil et son introduction se fait au niveau du frittage et de la réduction de la poudre d'oxyde de tungstène, matière première pour l'élaboration du fil. Par un procédé de carburation, on crée en surface du fil de la cathode une gaine de carbure de tungstène qui permettra, au cours du fonctionnement du tube, la réduction de l'oxyde de thorium et la diffusion du thorium vers la surface, la couvrant d'une couche monoatomique émettrice. Ces cathodes classiques se caractérisent par une longue vie utile supérieure à 20 000 heures et une température de fonctionnement élevée de l'ordre de 1 700°C. L'inconvénient de ces cathodes réside dans la présence de thorium dans leur composition. Le thorium est un élément radioactif à émission de période 1,4 10¹⁰ ans ce qui nécessite des précautions de manutention lorsqu'il se présente sous forme de poudre et impose le recyclage des déchets en fin de vie des tubes.

Pour pallier cet inconvénient, on cherche à remplacer le thorium par d'autres éléments possédant un travail d'extraction des électrons faible (pour le thorium en monocouche le travail d'extraction est de 2,7 eV) et une tension de vapeur à l'état métallique faible à la température de fonctionnement de la cathode.

Des éléments aptes à remplir ces critères font partie de la famille des terres rares.

Les études menées ont porté et portent actuellement sur les cathodes à base d'oxydes de terres rares soit seuls, soit mélangés entre eux. Des brevets ont été pris par BROWN BOVERI publiés sous les numéros FR-A-2 237 303, FR-A-2 425 144, FR-A-2 290 025 et des tests ont été réalisés.

Le mode d'action de ces cathodes repose sur la libération du métal des terres rares par réduction du composé à base de terres rares et formation d'une couche monoatomique émettrice à la surface de la cathode.

L'émission électronique de ces types de cathodes

est satisfaisante à des températures de l'ordre de 1 500°C soit environ 200°C plus bas que pour les cathodes en tungstène thorié. L'inconvénient de ces cathodes, réalisées dans un matériau à base d'oxydes de terres rares, réside dans leur faible durée de vie de l'ordre de quelques dizaines d'heures, insuffisante par rapport aux 10 000 heures minimum nécessaires. La faible durée de vie de ces cathodes est liée au manque de stabilité de ce type de matériau soumis à une haute température.

Par exemple, dans le cas de réalisation d'une cathode à base de terres rares dont le substrat est en tungstène et comportant un agent réducteur en carbure de tungstène, le tungstène, son carbure et les gaz résiduels agissent comme des réducteurs des oxydes des terres rares et les éléments métalliques formés ont alors une grande vitesse de diffusion et atteignent rapidement la surface de la cathode d'où ils sont évaporés.

Dans le cas de cathodes fonctionnant à une température plus basse, on améliore notablement leur durée de vie en renforçant la stabilité des oxydes agents de l'émission électronique.

Dans les cathodes à oxydes et les cathodes imprégnées, la stabilité de l'oxyde de baryum, est obtenue de deux façons différentes pour tenir compte des températures de fonctionnement respectives de 830°C et 1050°C.

Les cathodes à oxydes fonctionnent à 830°C et la stabilité de l'oxyde de baryum est obtenue en le mélangeant aux oxydes de calcium et de strontium plus stables thermiquement sous vide.

Les cathodes imprégnées fonctionnent à 1 050°C. La stabilité à cette température est obtenue par l'ajout d'oxyde d'aluminium aux oxydes de calcium, de strontium et de baryum.

Les proportions de ces mélanges peuvent varier en fonction des caractéristiques souhaitées de la cathode : durée de vie, densité d'émission, évaporation du baryum.

Dans le cas des cathodes à base d'oxydes de terres rares, des essais de mélanges de ces oxydes ont été réalisés sans résultat satisfaisant sur la durée de vie. Des tests des mélanges oxydes de lanthane oxydes de cérium ont été effectués avec des durées de vie de quelques dizaines d'heures. Ces résultats s'expliquent par des caractéristiques de stabilité thermique sous vide, très proches entre ces oxydes, leur mélange n'apportant ainsi que peu d'amélioration dans leur comportement sous vide.

Les densités d'émission électronique requises dans les tubes électroniques nécessitent avec les cathodes à base d'oxydes de terres rares, de fonctionner à des températures élevées de l'ordre 1 500°C tout en ayant une durée de vie minimum de l'ordre de 10 000 h. Sous vide, peu d'oxydes ont une stabilité suffisante pour être utilisés en mélange avec les terres rares.

Pour résoudre le problème d'une durée de vie trop courte, rencontré dans l'art antérieur des cathodes à ba-

se de terres rares, fonctionnant à des températures élevées de l'ordre de 1 500°C, la présente invention propose la réalisation d'une cathode thermoionique pour tube électronique comprenant un matériau comportant :

- 5 - un substrat réalisé dans un métal réfractaire ;
- un composé d'un élément faisant monocouche émettrice ;
- 10 - un agent réducteur qui à la température de fonctionnement de la cathode réagit avec le composé libérant l'élément faisant monocouche émettrice.

La cathode étant caractérisée en ce que le composé est choisi parmi les zirconates de terres rares, les hafnates de terres rares, les aluminates des terres rares, les bérylates des terres rares.

Par exemple, dans le cas de réalisation d'une cathode comportant un substrat à base d'un métal réfractaire et d'un composé en zirconate de néodyme ($Zr_2Nd_2O_7$), le composé est obtenu à partir d'un mélange d'oxyde de zirconium (ZrO_2) et d'oxyde de néodyme (Nd_2O_3).

L'enthalpie libre de formation est caractéristique de la stabilité du composé.

L'enthalpie libre de formation est de :

- 25 · 1043 kJ/mole pour l'oxyde de zirconium
- 1720 kJ/mole pour l'oxyde de néodyme
- 30 · 3845 kJ/mole pour le composé en zirconate de néodyme.

Les proportions des mélanges doivent être adaptées aux caractéristiques demandées aux cathodes telles qu'une très grande durée de vie ou une densité d'émission élevée.

L'invention sera mieux comprise à la lecture des descriptions détaillées des réalisations suivantes des cathodes ainsi que leurs procédés de fabrication et qui sont faites en référence aux dessins annexés dans lesquels :

- 40 - la figure 1 représente une coupe transversale d'un fil utilisé pour fabriquer une cathode selon l'invention et dont le composé est dispersé dans le volume du fil ;
- 45 - la figure 2 représente une coupe transversale d'un fil utilisé pour fabriquer une cathode selon l'invention et dont le composé est sous forme de dépôt sur la surface du substrat ;
- 50 - la figure 3 représente une vue partielle d'une cathode massive selon l'invention et dont le composé est sous forme de dépôt sur la surface du substrat.

Plusieurs procédés peuvent être employés pour réaliser le matériau de la cathode notamment :

- 55 • le composé est obtenu : soit par mélange des oxydes des métaux et des oxydes de terres rares en

poudre puis fusion de ceux-ci pour obtenir par exemple un zirconate ou un aluminat de terres rares, puis après refroidissement et solidification, réduction en poudre avec la taille de grain désirée, soit obtention directement de la poudre du composé avec la taille de grain nécessaire par un procédé de réalisation sol-gel ;

- le composé sous forme de poudre est introduit avec le pourcentage requis dans les phases initiales de réalisation du métal réfractaire (substrat) servant à la fabrication de la cathode.

Un exemple de fabrication d'une cathode selon l'invention, dont le composé est du zirconate de lanthane et le substrat est du tungstène, comporte au moins les étapes suivantes :

- mélange d'environ 30 % d'oxyde de lanthane en poudre et d'environ 70 % d'oxyde de zirconium en poudre ;
- mise à la température de fusion sous vide ou sous hydrogène du mélange des poudres ;
- après refroidissement, concassage puis broyage du solide obtenu, pour obtenir une poudre ayant une taille de grain d'environ 1 à 5 micromètres ;
- introduction du zirconate de lanthane en poudre au niveau du frittage et de la réduction de la poudre d'oxyde de tungstène (substrat) ;
- fabrication de la cathode par des procédés connus.

Dans un autre exemple de réalisation d'une cathode, le composé est de l'aluminat de cérium réalisé à partir d'environ 60 % d'oxyde d'aluminium et d'environ 40 % d'oxyde de cérium.

Une poudre d'aluminat de cérium est obtenue à partir d'un procédé connu sol-gel qui par précipitation conduit à la formation d'une poudre de granulométrie voulue. La suite du procédé connu de fabrication de la cathode est le même.

Ces exemples ne sont limitatifs ni pour les proportions du mélange, ni pour les éléments des terres rares qui peuvent être utilisés, en particulier des mélanges de terres rares peuvent rentrer dans la composition du zirconate, de l'hafnate, de l'aluminat ou du béryllate de terres rares. Dans tous les cas, la proportion de terres rares par rapport au zirconium, au hafnium, à l'aluminium ou au béryllium, ne doit pas descendre au-dessous d'environ 30 % pour assurer une quantité suffisante de matériau émissif dans le fil de tungstène.

En résumé, l'utilisation des zirconates, des hafnates, d'aluminates ou des béryllates de terres rares pour la réalisation du composé n'est pas limitée aux exemples cités, la stabilité thermique sous vide obtenue autorisant de nombreuses configurations.

L'utilisation des fils à base de tungstène facilite la réalisation de cathodes de grande surface. La figure 1 représente une coupe transversale d'un fil 10, par exemple rond, utilisé pour la fabrication d'une cathode

thermoionique selon l'invention.

Le fil comporte :

- un substrat 12 en tungstène et un composé 14 d'un élément à base de terres rares, selon l'invention, dispersé dans le volume du fil 10 ;
- un agent réducteur 16 en carbure de tungstène qui par réduction du composé 14 couvre la surface du fil 10 d'une monocouche 18 émettrice du métal du composé 14.

Le composé 14 est introduit dans les phases initiales de réalisation des lingots de tungstène servant à tréfiler le fil 10 utilisé pour la réalisation de la cathode. Il est préférable que le composé 14 reste en proportions faibles, inférieures à environ 2 % dans le fil à base de tungstène pour permettre le tréfilage et garder au fil des propriétés mécaniques autorisant sa mise en forme lors de la fabrication de la cathode.

Dans certains cas, pour des cathodes de taille plus petite, il peut être préférable d'utiliser le composé zirconate, hafnate, aluminat ou béryllate sous forme de dépôt en couches minces sur un support assurant le chauffage direct de la cathode émissive.

La figure 2 représente une coupe transversale d'un fil 20, par exemple rond, utilisé pour la fabrication d'une cathode thermoionique selon l'invention.

Le fil 20 comporte :

- un substrat 22 par exemple en tungstène ;
- un agent réducteur 26 en carbure de tungstène sur la surface du substrat 22 ;
- un composé 24 d'un élément à base de terres rares, déposée en couches minces directement sur l'agent réducteur 26 par cathodoforèse et migrant dans la couche de l'agent réducteur 26.

Le composé 24 est réduit par le carbure de tungstène au cours du fonctionnement de la cathode, couvrant la surface du fil 20 d'une monocouche 28 émettrice du métal du composé 24.

Dans un autre exemple, la figure 3 représente une portion d'une cathode 30 massive qui se présente par exemple sous la forme d'un cylindre, chauffée par un filament.

Un substrat 32 en métal réfractaire, comporte en surface un agent réducteur 36 en carbure du métal réfractaire. Un composé 34 d'un élément à base de terres rares, est déposé en couches minces par cathodoforèse sur la surface de l'agent réducteur 36 et migre dans la couche de l'agent réducteur 36. Le composé 34 est réduit par le carbure du métal réfractaire couvrant la surface de la cathode 30 d'une monocouche 38 émettrice du métal du composé 34.

S'il est préférable d'utiliser un substrat en tungstène pour ses propriétés mécaniques sous forme de fils, sous forme de dépôt recouvrant un élément chauffant ou sous forme massive, d'autres métaux réfractaires peu-

vent être utilisés tels que le molybdène, le tantale, le hafnium, le graphite.

Revendications

1. Cathode thermoionique pour tube électronique comprenant un matériau comportant :

- un substrat (12, 22, 32) réalisé dans un métal réfractaire ;
- un composé (14, 24, 34) d'un élément faisant monocouche (18, 28, 38) émettrice ;
- un agent réducteur (16, 26, 36) qui à la température de fonctionnement de la cathode réagit avec le composé (14, 24, 34) libérant l'élément faisant monocouche (18, 28, 38) émettrice ;

ladite cathode étant caractérisée en ce que le composé (14, 24, 34) est choisi parmi les zirconates de terres rares, les hafnates de terres rares, les aluminates de terres rares, les béryllates de terres rares.

2. Cathode thermoionique selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composé (14, 24, 34) est le zirconate de néodyme.

3. Cathode thermoionique selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composé (14, 24, 34) est le zirconate de lanthane.

4. Cathode thermoionique selon la revendication 3, caractérisée en ce que le zirconate de lanthane est réalisé à partir d'environ 30 % d'oxyde de lanthane et d'environ 70 % d'oxyde de zirconium.

5. Cathode thermoionique selon l'une des revendications 3 et 4, caractérisée en ce que le zirconate de lanthane est une poudre ayant une taille de grain d'environ 1 à 5 micromètres.

6. Cathode thermoionique selon la revendication 1, caractérisée en ce que le composé (14, 24, 34) est l'aluminate de cérium.

7. Cathode thermoionique selon la revendication 6, caractérisée en ce que l'aluminate de cérium est réalisé à partir d'environ 60 % d'oxyde d'aluminium et d'environ 40 % d'oxyde de cérium.

8. Cathode thermoionique selon la revendication 1, caractérisée en ce que des mélanges de terres rares entrent dans la composition du composé (14, 24, 34).

9. Cathode thermoionique selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que la proportion de terres rares par rapport au zirconium, au hafnium,

à l'aluminium ou au béryllium est supérieure à environ 30 %.

10. Cathode thermoionique selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que le matériau est sous forme de fil (10, 20).

11. Cathode thermoionique selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que le matériau est sous forme massive (30).

12. Cathode thermoionique selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que le composé (14) est dispersé sous forme de grains dans le volume du substrat (12) et de l'agent réducteur (16).

13. Cathode thermoionique selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que le composé (24, 34) est sous forme de dépôt (20, 30).

14. Cathode thermoionique selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisée en ce que le métal réfractaire constituant le substrat (12, 22, 32) est choisi parmi le tungstène, le molybdène, le tantale, le hafnium, le graphite.

15. Cathode thermoionique selon la revendication 10, caractérisée en ce que lorsque le substrat (12) est du tungstène et que le composé (14) est dispersé sous forme de grains dans le volume du substrat (12) et de l'agent réducteur (16), la proportion du composé (14) est inférieure à environ 2 % dans le fil.

16. Cathode thermoionique selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisée en ce que l'agent réducteur (16, 26, 36) comporte au moins un carbure d'un métal réfractaire (12, 22, 32).

17. Procédé de fabrication caractérisé en ce qu'il consiste à réaliser une cathode selon l'une des revendications 1 à 16 et comporte au moins les étapes suivantes :

- obtention du composé (14, 24, 34) par mélange et fusion sous vide ou sous hydrogène d'un oxyde de métal en poudre et d'au moins un oxyde de terres rares en poudre ;
- refroidissement du composé pour l'amener à l'état solide ;
- concassage et broyage du composé à l'état solide pour obtenir une poudre avec la taille de grain déterminée.

18. Procédé de fabrication caractérisé en ce qu'il consiste à réaliser une cathode selon l'une des revendications 1 à 16 et au cours duquel le composé (14, 24, 34) sous forme de poudre avec la taille de grain déterminée est obtenu par un procédé de réalisa-

tion sol-gel.

5

10

15

20

25

30

35

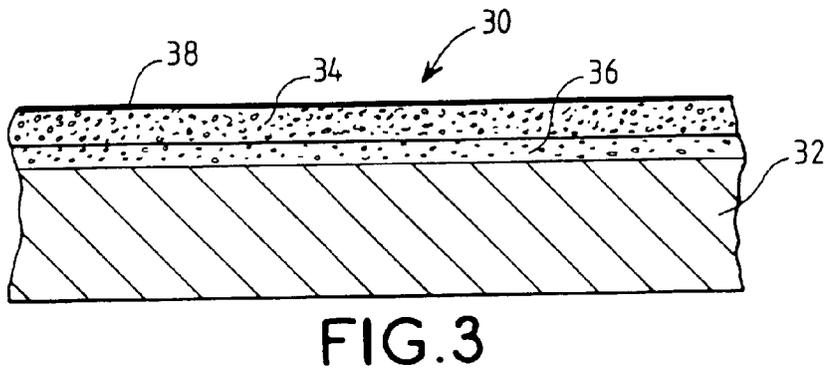
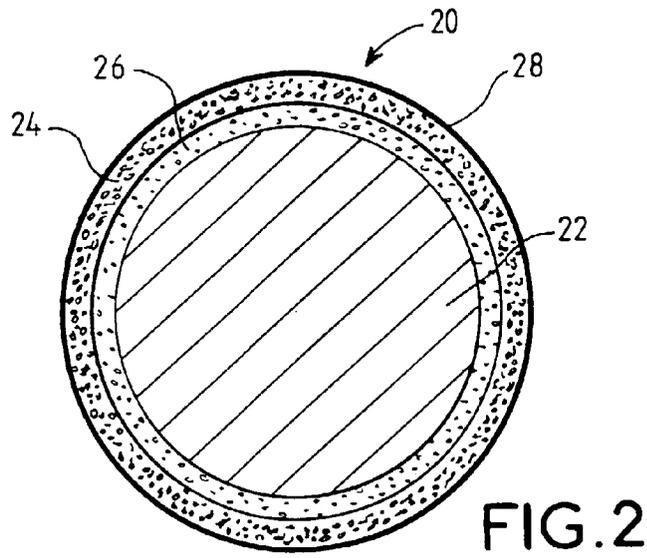
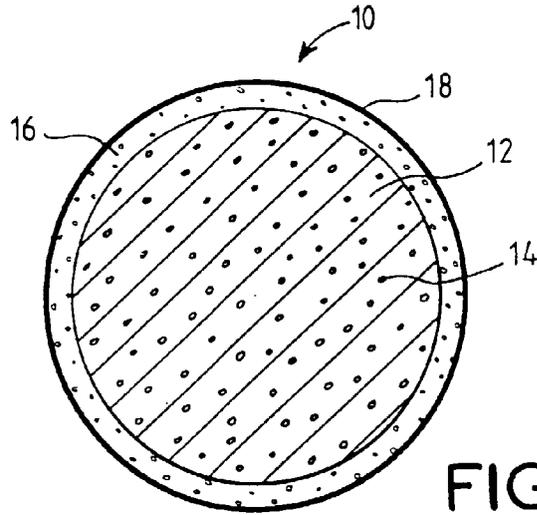
40

45

50

55

6





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 97 40 0472

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.6)
A	US 1 794 298 A (A.JUST) 24 Février 1931 * revendications 1,2 * ---	1	H01J1/14
A	GB 182 817 A (GESELLSCHAFT FUR DRAHTLOSE TELEGRAPHIE) 9 Août 1923 * revendications 1-3 * ---	1	
A	DE 581 423 C (ALLGEMEINE ELEKTRICITÄTS-GESELLSCHAFT) 13 Juillet 1933 * page 1, ligne 48 - ligne 52 * ---	1	
A	EP 0 210 805 A (MITSUBISHI ELECTRIC CORP) 4 Février 1987 ---		
A	US 2 218 381 A (H. GOOSKENS) 15 Octobre 1940 -----		
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			H01J
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
LA HAYE		22 Avril 1997	Van den Bulcke, E
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1503 01.82 (P04C02)