

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift :  
**03.12.86**

⑤① Int. Cl.<sup>4</sup> : **H 01 J 1/13, H 01 J 9/04**

②① Anmeldenummer : **82201538.4**

②② Anmeldetag : **03.12.82**

⑤④ **Verfahren zur Herstellung einer thermionischen Kathode und nach diesem Verfahren hergestellte thermionische Kathode.**

③⑩ Priorität : **08.12.81 DE 3148441**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :  
**15.06.83 Patentblatt 83/24**

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung : **03.12.86 Patentblatt 86/49**

⑧④ Benannte Vertragsstaaten :  
**CH DE FR GB IT LI SE**

⑤⑥ Entgegenhaltungen :  
**DE-A- 1 439 890**  
**FR-A- 2 040 505**  
**FR-A- 2 301 914**  
**GB-A- 962 926**  
**GB-A- 1 579 249**  
**US-A- 4 019 081**

⑦③ Patentinhaber : **Philips Patentverwaltung GmbH**  
**Billstrasse 80**  
**D-2000 Hamburg 28 (DE)**  
**DE**  
**N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken**  
**Groenewoudseweg 1**  
**NL-5621 BA Eindhoven (NL)**  
**CH FR GB IT LI SE**

⑦② Erfinder : **Frank, Berthold, Dr.**  
**Franziskusweg 7**  
**D-5100 Aachen (DE)**  
Erfinder : **Gärtner, Georg, Dr.**  
**Goethestrasse 11**  
**D-5100 Aachen (DE)**  
Erfinder : **Lydlin, Hans, Dr.**  
**Am Göpelschacht 9**  
**D-5190 Stolberg (DE)**

⑦④ Vertreter : **Piegler, Harald, Dipl.-Chem. et al**  
**Philips Patentverwaltung GmbH Billstrasse 80 Postfach 10 51 49**  
**D-2000 Hamburg 28 (DE)**

**EP 0 081 270 B1**

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer thermionischen Kathode mit einer gegebenenfalls vorzugsorientierten polykristallinen Deckschicht aus einem hochschmelzenden Metall, die auf darunterliegenden Schichten niedergeschlagen wird, wobei die Vorzugsorientierung derart festgelegt ist, daß die Austrittsarbeit aus der Emitter-Monoschicht, die sich bei Betrieb der Kathode auf der Deckschicht ausbreitet, minimal ist.

Die Erfindung betrifft ferner eine thermionische Kathode, die nach diesem Verfahren hergestellt worden ist.

Ein hochschmelzendes Metall ist ein Metall, das bei einer hohen Temperatur schmilzt, z. B. W, Mo, Ta, Nb, Re, Hf, Ir, Os, Pt, Rh, Ru, Th, Ti, V, Yb, Zr.

Ein Verfahren der zuvor genannten Art ist aus der DE-A-1 439 890 bekannt.

Ein Überblick über die wichtigsten Typen von thermionischen Monoschichtkathoden und deren Wirkungsweise wird in Vacuum 19 (1969) 353-359 gegeben. Die Probleme bei Hochleistungskathoden für UHF-Röhren werden in der DE-B-2 415 384 erörtert, besonders im Hinblick auf die bisher verwendeten Maschenkathoden. Aus der letztgenannten Auslegeschrift läßt sich die (dort nicht angegebene) Schlußfolgerung ziehen, daß zylinderförmige Unipotentialkathoden die idealen Kathoden für UHF-Röhren sind, sofern das gewählte emittierende System bereits den übrigen Randbedingungen beim Einsatz in Hochfrequenzröhren genügt.

Um die Probleme bezüglich Emission und Streuimpedanz bei den bisher verwendeten thorierten Maschenkathoden zu vermeiden, sind in der DE-A-2 732 960 und später in der DE-B-2 838 020 direkt geheizte Unipotential-Kathoden für Elektronenröhren mit koaxialem Aufbau der Elektroden angegeben worden, die aus einem Hohlzylinder aus pyrolytischem Graphit und einer dünnen Metallschicht als Emissionsschicht bestehen. Die dünne Metallschicht soll dabei aus Wolframkarbid und Thorium bzw. Thoriumoxid bestehen. In einem der zur Herstellung vorgesehenen Verfahren wird Wolfram-Thorium aus der Gasphase auf dem Hohlzylinder aus pyrolytischem Graphit abgeschieden. Derartige durch Chemical Vapor Deposition (CVD-Verfahren) hergestellte Schichten werden nachfolgend auch als « CVD-Schichten » bezeichnet.

Es wurde jedoch gefunden, daß thermionische Kathoden mit einem Träger aus pyrolytischem Graphit und einem darauf angeordneten elektronenemittierenden Körper in dreifacher Hinsicht problematisch und für einen kommerziellen Einsatz nur wenig geeignet sind.

Das Hauptproblem besteht in den unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Trägers und des emittierenden Kathodenteils. Z. B. hat pyrolytischer Graphit in einer als a-Richtung bezeichneten Richtung bezüglich sei-

nes Schichtengefüges einen linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von  $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . In der c-Richtung senkrecht dazu beträgt er dagegen 20 bis  $30 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , während er für Wolfram bei  $4,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  und für Thorium bei  $12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  liegt. Bei den starken Temperaturunterschieden, denen die Kathoden im Betrieb ausgesetzt sind, führt das zu einer teilweisen Ablösung des emittierenden Kathodenteils vom Träger. Auch eine Haftschrift zwischen Träger und emittierendem Kathodenteil, bei der beispielweise der thermische Ausdehnungskoeffizient ein Mittelwert der Koeffizienten des Substrats und des emittierenden Kathodenteils ist, schafft bei den üblichen Betriebstemperaturen von 2 000 K keine dauerhafte Verbindung.

Der zweite Nachteil ist die Diffusion von Kohlenstoff in das Kristallgefüge des emittierenden Kathodenteils, gegen die es bei einer Betriebstemperatur von 2 000 K keine geeigneten Diffusionsbarrieren gibt. Im Falle einer Kathode mit einem Träger aus pyrolytischem Graphit und einem emittierenden Kathodenteil aus thoriertem Wolfram bildet sich Wolframkarbid ( $\text{W}_2\text{C}$  und WC), das über unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten wiederum eine Ablösung bewirkt. Zum dritten entsteht Thoriumkarbid ( $\text{ThC}$ ), das sich bevorzugt entlang der Korngrenzen der Wolframkristalle einlagert und die Diffusionswege des Thoriums zur emittierenden Oberfläche verstopft. Dadurch wird die für die laufende Ergänzung der monoatomaren Thoriumschicht auf der emittierenden Oberfläche notwendige Diffusion des Thoriums zur Oberfläche unterbrochen, wodurch sich die Emissionsstromdichte stark verringert. Die Lebensdauer der Kathoden ist daher nur kurz.

Die geringe mechanische Stabilität und kolumnare Struktur der abgeschiedenen CVD-Schichten macht jedoch auch die Herstellung von freitragenden Kathoden ohne Träger aus pyrolytischem Graphit normalerweise unmöglich.

Beliebig gekrümmte Kathodenoberflächen, wie sie z. B. in Form einer zylinderförmigen Unipotentialkathode angestrebt werden, sind in der Regel nur mit polykristallinem Material zu realisieren. Es ist nun bekannt, daß bei Einphasen- wie auch bei Monoschichtkathoden die Elektronen-Austrittsarbeit vor der Art der jeweiligen Kristallebene an der Oberfläche abhängt. Verschiedene Oberflächenorientierungen ergeben stark unterschiedliche Elektronenemissionen.

In der Regel entstehen bei den bisher üblichen Herstellungsverfahren, wie z. B. Pulvermetallurgie, Kathoden aus polykristallinen Oberflächen mit statistisch orientierten Kristalliten. Demnach emittieren einige wenige Kristallite bzw. monoschichtbedeckte Kristallite mit entsprechend günstiger Orientierung sehr stark, wobei der weitaus größere Teil der Kristallite jedoch kaum zur Emission beiträgt.

Die Züchtung von Kristalliten mit derjenigen

Orientierung, die z. B. bei einer Monoschichtdeckung die niedrigste Austrittsarbeit aufweist, führt folglich zu einer immensen Steigerung der Emissionsstromdichte.

Aus der bereits erwähnten DE-A-1 439 890 sind nun solche Kathoden mit vorzugsorientierten polykristalliner Oberfläche und ein Verfahren zu deren Herstellung bekannt. « Vorzugsorientiert » soll dabei bedeuten, daß fast alle Kristallitoberflächen zur Emission beitragen und eine solche Kristallebene an der Oberfläche haben, daß die Normale zu dieser Ebene und die Normale zur makroskopischen Kathodenoberfläche an dieser Stelle innerhalb eines spezifizierten Winkels liegen. Einige der wenigen Möglichkeiten, eine solche vorzugsorientierte polykristalline Oberfläche herzustellen, ist nun nach obigem Dokument die chemische Abscheidung aus der Gasphase, wobei bestimmte Kombinationen der Abscheideparameter, vor allem von Substrat-Temperatur und Durchflußraten des Gasgemischs, einzuhalten sind. Als Substrat wird dabei im allgemeinen eine konventionelle Kathode verwendet, auf die dann zusätzlich per CVD-Verfahren eine polykristalline Schicht aufgebracht wird. Diese Schicht kann entweder aus einem reinen, hochschmelzenden Metall wie W, Mo, Ta, Nb, Re, Hf, Ir, Os, Pt, Rh, Ru, Th, Ti, V, Yb, Zr oder aus C bestehen und soll eine geeignete Vorzugsorientierung aufweisen oder sie kann ein Stoff hoher Emission mit Vorzugsorientierung sein, vorzugsweise ein Oxid der Seltenen Erden, ZrC, ThC, UC<sub>2</sub>, UN, LaB<sub>6</sub> oder NdB<sub>6</sub>.

Insbesondere bevorzugt bei sämtlichen Ausführungsbeispielen ist eine polykristalline Wolframdeckschicht auf der Kathode mit der kristallographischen  $\{111\}$ -Ebene an der Oberfläche. Die darauf sich durch Diffusion aus dem Kathodeninnern oder durch Adsorption aus dem Dampf bildende monoatomare Emitterschicht besteht bevorzugt aus Th, Ba oder Cs und bewirkt zusammen mit der Vorzugsorientierung eine niedrigere Austrittsarbeit als die der jeweiligen reinen Materialien bzw. Monoschichten auf unorientiertem Wolfram.

Jedoch auch die so hergestellten Kathoden weisen eine Reihe von Nachteilen auf. Ein wichtiger Nachteil ist z. B., daß zunächst konventionelle Kathoden nach den üblichen pulvermetallurgischen Methoden hergestellt werden müssen, die dann zusätzlich mit der vorzugsorientierten CVD-Schicht überzogen werden, wobei zur Erzielung der Vorzugsorientierung noch zusätzlich eine Reihe von Oberflächenbearbeitungsschritten eingeschoben werden müssen. Die Herstellung solcher Kathoden ist also sehr aufwendig. Weiterhin ist die Kathodenformgebung durch die pulvermetallurgische Herstellung der Substrate sehr eingegengt. So werden nach der DE-A-1 439 890 zwar thoriierte Drähte mit  $\{111\}$ -orientiertem Wolfram überzogen, woraus sich wiederum eine Maschenkathode herstellen läßt, jedoch erlaubt das Verfahren nicht die Herstellung einer zylinderförmigen Unipotentialkathode aus thoriiertem Wolfram, da die entsprechend geformte Substratkathode nicht pulvermetallurgisch her-

stellbar ist, falls sie gleichzeitig auch noch direkt und effektiv geheizt werden soll. Eine weitere Schwierigkeit besteht darin, daß die Rekristallisation bzw. das Kristallwachstum bei längeren Betriebszeiten und normalen Betriebstemperaturen (2 000 K bei Th-[W]-Kathoden) zu einer zunehmenden Zerstörung der Vorzugsorientierung führt, wodurch die Emission natürlich abfällt. Leider passiert das schon wesentlich früher als erst nach der für UHF-Röhren notwendigen Kathodenmindestlebensdauer von 10 000 Stunden (vgl. dazu i. Weissman, « Research on Thermionic Electron Emitting Systems » Varian Ass. Final Report (1966) Navy Department Bureau of Ships (USA)). Bei einem Großteil der Fälle wird die Vorzugsorientierung sogar bereits in der Aktivierungsphase der Kathode zerstört. Im Falle der CVD-Abscheidung einer Oberflächenschicht aus einem Seltenerdmetalloxid oder aus ZrC, ThC, UC oder UN ist es ein weiterer Nachteil, daß dabei nicht die spezifischen Vorteile von Monoschichtkathoden, insbesondere die höhere Emission, ausgenutzt werden. Statt dessen erhält man z. B. die wesentlich geringere Emission von Oxidkathoden, deren halbleitende Oxidschicht die üblichen Probleme wie Ladungsträgerverarmung und geringere Belastbarkeit aufweist. Bei Aufbringung von Boriden tritt das Problem auf, daß die Kontaktschichten (Grenzgebiete) zur Metallunterlage in der Regel pulverisieren. Realisierungen der aus dieser Offenlegungsschrift bekannten Verfahren stellen also keine für UHF-Röhren besser geeigneten Kathoden zur Verfügung.

Aus den DE-B-1 029 943 und 1 037 599 sind Dispenser-Kathoden mit porösen Sinterkörpern bekannt, die schichtenweise aufgebaut sind, d. h., daß sich Schichten mit hochschmelzendem Metall wie Wolfram oder Molybdän und Schichten mit emissionsförderndem Stoff wie Thorium oder Thorium-Verbindungen oder Barium-Aluminat miteinander abwechseln, wobei die Deckschicht von Wolfram oder Molybdän unter der emittierenden Oberfläche etwas dicker ausgeprägt ist und die Unterlage für die Schichtstruktur aus Wolfram, Molybdän oder Kohlenstoff besteht. Wichtig für die Funktion dieser Kathoden ist, daß sie porös sind und der emittierende Stoff leicht an die Oberfläche gelangen kann. Die schichtenweise Herstellung hat dabei lediglich die Aufgabe, eine Gleichverteilung des emittierenden Stoffes im Vorratsbereich zu erzielen; die Schichten sollen sogar vermittels einer grobkörnigen Struktur ineinander übergreifen bzw. verzahnt sein. Hergestellt werden solche Kathoden durch Aufsintern von Pulverschichten auf den Träger oder auch durch (physikalisches) Bedampfen des Trägers.

Solche Kathoden weisen jedoch verschiedene eklatante Nachteile auf. Zunächst führt die (deutliche) Porosität zu einem zu starken Verdampfen des emittierenden Stoffes und damit zu sehr schlechten Vakuumeigenschaften, was ihren Einsatz in UHF-Elektronenröhren fraglich macht. Zum zweiten erfordert die zur Herstellung notwendige Gesamt-Materialdicke eine zu hohe

Heizleistung. Zum dritten erfolgt die Herstellung im wesentlichen über pulvermetallurgische Methoden, mit allen Nachteilen, die eine pulvermetallurgische Kathoden-Herstellung mit sich bringt, während eine physikalische Bedampfung als Alternative nur ganz dünne Schichten erzeugt. Die besagten Nachteile sind insbesondere Einschränkungen bei der Formgebung (Auswahl der Geometrie), verursacht durch Herstellung und (Druck-)Sinterung, daneben aber auch mangelnde mechanische Stabilität der porösen Struktur, da bei beliebig gewählten geometrischen Formen eine Pressung der Schichten nicht in Frage kommt und außerdem die Sintertemperatur so niedrig gehalten werden muß, daß der emittierende Stoff nicht schon bei der Herstellung verdampft. Es sind sehr viele Bearbeitungsschritte notwendig. Schließlich hat die Schichtenanordnung nur die Aufgabe, für eine Gleichverteilung des emittierenden Stoffes im Nachlieferungsbe- reich zu sorgen, was durch andere, weniger aufwendige Verfahren wie Imprägnieren oder Pulvermischen ebenfalls erreicht werden kann. Außerdem ist es nicht beabsichtigt, daß die Schichtstruktur über die Kathodenlebensdauer aufrechterhalten wird. Vor allem aber handelt es sich bei diesen Kathoden um Metallkapillarkathoden (MK-Kathoden), also nicht um kompakte Nachlieferungskathoden, die Gegenstand der Erfindung sind.

Demgegenüber hat die vorliegende Erfindung die Aufgabe, eine thermionische Kathode zu schaffen, die als Unipotential-Kathode zum Einsatz in UHF- und Mikrowellenröhren geeignet ist, und die die Vorteile einer großflächigen Kathode mit weitgehend frei wählbarer geometrischer Gestalt, hohem Emissionsstrom und stabilem Hochfrequenzverhalten über eine große Betriebsdauer hinweg erhält.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man bei einem Verfahren der eingangs genannten Art

a) auf eine entsprechend der gewünschten Kathodengeometrie geformte Unterlage durch Transport über die Gasphase, gegebenenfalls verbunden mit Reduktionsreaktionen während oder nach Aufbringung der Schichten, folgende Schichtstruktur aufbringt :

α) eine Trägerschicht aus hochschmelzendem Metall als Basismaterial und mindestens einem Dotierstoff zur mechanischen Strukturstabilisierung,

β) eine bei Betrieb der Kathode als Nachlieferungsbereich wirkende Schicht oder Schichtenfolge, bestehend aus einem hochschmelzenden Metall als Basismaterial und einem Vorrat an elektronenemittierendem Stoff, und

γ) die gegebenenfalls vorzugsorientierte polykristalline Deckschicht aus einem hochschmelzenden Metall als Basismaterial und mindestens einem Dotierstoff zur Textur- und Strukturstabilisierung, wobei die Vorzugsorientierung durch Wahl der Abscheide-Parameter festgelegt wird.

b) die Unterlage entfernt und

c) die Trägerschicht mit Anschlüssen zur Heizung versieht.

5 Die Aufbringung der Schichten erfolgt vorzugsweise durch reaktive Abscheidung wie z. B. CVD-Verfahren, Pyrolyse, Kathodenerstäuben, Vakuumkondensation oder Plasmazerstäubung.

10 Als Basismaterial werden vorzugsweise W, Mo, Ta, Nb, Re und/oder C verwendet, wobei die Zusammensetzung des Basismaterials in den einzelnen Schichten gleich oder verschieden ist.

15 Bei einer besonders vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die an der Abscheidungsreaktion beteiligten Gase durch Erzeugung eines Plasmas zur chemischen Umsetzung und damit verbundenen Abscheidung von Kathodenmaterial angeregt (sogenanntes plasmaaktiviertes CVD-Verfahren = PCVD).

20 Beim erfindungsgemäßen Verfahren, das insbesondere zur Herstellung von thermionischen Monoschicht-Kathoden mit hoher Elektronenemissionsdichte anwendbar ist, wird demnach eine Schichtstruktur, mindestens bestehend aus einem hochschmelzenden Metall und einem Stoff hoher Elektronenemission als Monoschichtbildner, sukzessive in einem kontinuierlichen Verfahren z. B. durch reaktive Abscheidung aus der Gasphase (CVD-Verfahren) von mindestens zwei Komponenten auf einer Unterlage abgeschieden, wobei die Unterlage nach der Abscheidung entfernt wird, so daß man eine freitragende Ganz-CVD-Kathode erhält. Eine solche Kathode — ausgeführt als zylinderröhrförmige Unipotentialkathode — ist insbesondere geeignet für Sende- und Verstärker- röhren bei hohen Frequenzen und/oder hohen Leistungen.

30 Die erfindungsgemäß hergestellte thermionische Kathode — deren Material im wesentlichen hochschmelzendes Metall, wie W, Mo, Ta, Nb und/oder Re und/oder Kohlenstoff ist — besteht aus einer feinstkristallinen, mechanisch stabilen Träger- oder Basisschicht, einer mit emittierendem Stoff stark angereicherten Schichtenfolge und einer gegebenenfalls vorzugsorientierten Deckschicht, wobei sämtliche Schichten über die Gasphase, vorzugsweise durch CVD-Verfahren, aufgebracht worden sind und die Unterlage nach der Beendigung der Abscheidung entfernt worden ist.

40 Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird auf eine geeignete (und geeignet geformte) Unterlage zunächst eine feinstkristalline Trägerschicht aus hochschmelzendem Metall mit guten mechanischen Eigenschaften und durch Dotierungen unterdrücktem Kornwachstum z. B. durch reaktive Abscheidung aus der Gasphase (CVD-Verfahren) aufgebracht. Danach folgt eine Schicht oder eine Schichtenfolge von abwechselnd elektronenemittierendem Stoff und Basismaterial, wobei die Schichtenzusammensetzung durch Variation der Gasströmungen, z. B. bei der CVD-Abscheidung, gesteuert wird. Als Deckschicht folgt schließlich eine vorzugsweise vorzugsorientierte kolumnare Schicht aus einem hochschmelzenden Metall, die

durch Zusätze gegen Kornwachstum und Zerstörung der Vorzugsorientierung geschützt ist. Nach Beendigung der Abscheidung wird die Unterlage bzw. Substrat-Vorform von dem Positiv (d. h. der Schichtstruktur) abgelöst und man erhält eine freitragende Kathode mit den gewünschten Eigenschaften, z. B. in Form einer zylinderförmigen, selbsttragenden, direkt geheizten Unipotentialkathode mit hoher Emission und langer Lebensdauer.

Die Unterlage besteht vorzugsweise aus einem leicht und genau formbaren Werkstoff, welcher eine geringe Haftung an dem darauf abgeschiedenen Kathodenmaterial aufweist. Die Entfernung der Unterlage erfolgt nach der Erfindung entweder durch selektives Ätzen, mechanisch oder durch Verdampfen bei Erhitzen im Vakuum, z. B. in einem Vakuumofen, oder in einer geeigneten Gasatmosphäre, wie z. B. Wasserstoff, durch Abbrennen oder durch eine Kombination der genannten Verfahren je nach verwendetem Werkstoff der Unterlage.

Nach der Erfindung ist die Unterlage z. B. ein Körper aus Graphit, insbesondere pyrolytischem Graphit, oder glasartigem Kohlenstoff, der durch mechanische Bearbeitung, Abbrennen und/oder mechanisch-chemisches Mikropolieren entfernt wird, oder die Unterlage besteht aus Kupfer, Nickel, Eisen, Molybdän oder einer Legierung mit einem überwiegenden Anteil an diesen Metallen und wird durch selektives Ätzen oder zunächst in ihrer überwiegenden Masse mechanisch und in den dabei verbleibenden Resten durch Verdampfen mit Erhitzen im Vakuum, z. B. in einem Vakuumofen, oder unter einer geeigneten Gasatmosphäre, z. B. unter Wasserstoff, entfernt. Die für das erfindungsgemäße Verfahren benutzte Unterlage muß mit dem Schichtmaterial, d. h. dem Werkstoff, aus dem die tragenden Teile der Kathode hergestellt sind, möglichst wenig kompatibel, d. h. von ihm gut lösbar, sein. Diese Forderung wird von Graphit in vorteilhafter Weise erfüllt. Graphit, beispielsweise polykristalliner Elektrographit, ist mechanisch leicht bearbeitbar, so daß sich auch komplizierte Formkörper einfach herstellen lassen. Da Elektrographit jedoch porös ist, scheidet man auf den daraus gefertigten Vorformen eine dünne Schicht von pyrolytischem Graphit ab, der praktisch porenfrei ist und einen guten Untergrund für die Abscheidung des Kathodenwerkstoffes darstellt.

Für die Ablösung der fertigen Kathode von der Unterlage bieten sich bei Graphit je nach der Gestalt des Unterlagenkörpers verschiedene Verfahren an. Vielfach kann die Kathode durch Zug oder Druck in Richtung der Schichtungsachse (a-Achse) des pyrolytischen Graphits sehr einfach und mit nur geringer Kraft von dem Graphit-Formkörper abgezogen werden. Eine sichere Ablösung erzielt man durch Ausnutzen der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Graphit-Unterlage und der beispielsweise aus Wolfram gebildeten Kathode. Da sich Wolfram in der Hitze stärker ausdehnt als Graphit, spaltet man insbesondere bei der Beschichtung

der Außenflächen zylindrischer Unterlagenkörper die fertige Kathode durch Erhitzen auf z. B. 300 °C über die Abscheidetemperatur ab. Bei der Beschichtung der inneren Mantelfläche eines zylindrischen Hohlkörpers aus Graphit, vorzugsweise bei 500 °C, erhält man die gewünschte Abspaltung in noch einfacherer Weise durch Abkühlung auf Raumtemperatur. Eine andere einfache Methode zur Entfernung von Graphit, beispielsweise an unzugänglichen Stellen, ist das Abbrennen. Durch Mikropolieren erhält man besonders saubere und gleichförmige Oberflächen.

Unterlagen-Formkörper aus Kupfer oder Nickel sind ebenfalls gut bearbeitbar und ablösbar. Kupfer wird zunächst größtenteils mechanisch entfernt, z. B. durch Zerspanung. Reste von Kupfer lassen sich im Vakuumofen durch Verdampfen bei 1 800 bis 1 900 °C ablösen oder, wie Nickel, durch selektives Ätzen oder Mikropolieren. Als Ätzmittel, insbesondere für Nickel, wird ein Gemisch von HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> im Mischungsverhältnis von 6 : 3 : 1 Raumteilen oder eine wässrige Lösung von 220 g Ce(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> und 110 ml HNO<sub>3</sub> auf 1 l H<sub>2</sub>O verwendet. Unterlagen aus Kupfer lassen sich in einer Lösung von 200 g FeCl<sub>3</sub> je 1 l H<sub>2</sub>O bei einer Arbeitstemperatur von 50 °C ablösen. Unterlagen aus Molybdän werden vorzugsweise durch Eintauchen in eine kochende Lösung aus je einem Raumteil HNO<sub>3</sub>, HCl und H<sub>2</sub>O weggeätzt.

Eine nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte thermionische Kathode ist freitragend und flächenhaft ausgebildet und hat eine Dicke von 50 µm bis 500 µm, vorzugsweise 100 bis 150 µm, wobei sich auch größere Dicken problemlos realisieren lassen.

Um aus hochschmelzenden spröden Metallen dünne und stabile freitragende Formen durch reaktive Abscheidung aus der Gasphase herstellen zu können, ist eine Modifikation des CVD-Verfahrens zweckmäßig. Bei der üblichen Abscheidung erhält man nämlich häufig kolumnare Strukturen mit geringer mechanischer und thermischer Stabilität und Hang zu starkem Kristallitwachstum unter Betriebsbedingungen.

Daher werden zur Herstellung der Trägerschicht, d. h. der tragenden Kathodenbasis, vorzugsweise Abwandlungen des CVD-Verfahrens angewendet, die feinstkristalline Strukturen mit erhöhter mechanisch-thermischer Belastbarkeit produzieren. Das kann auf dreierlei Art und Weise erreicht werden :

Eine einfache, aber etwas zeitraubende Möglichkeit besteht darin, daß man das CVD-Schichtwachstum durch wiederholte Substratabkühlung auf Zimmertemperatur immer wieder unterbricht und die Keimbildung durch Heizen neu startet oder eine periodische Variation der Substrattemperatur im Bereich zwischen 300 und 700 °C durchführt. Man erhält eine Abfolge verschiedener Schichten — z. B. aus Wolfram —, deren Eigenschaften gegenüber dem kontinuierlich abgeschiedenen Material bereits deutlich verbessert sind. In einigen Fällen, z. B. bei direkter Widerstandsheizung des Substrats bzw. der Un-

terlage bei einer « Kaltwand »-Beschichtung, ist es auch möglich, die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches periodisch zu variieren, insbesondere den Anteil desjenigen Reaktionspartners, der die stärkste Kühlung des Substrats bewirkt. Im Fall der Wolfram-CVD aus  $WF_6 + H_2$  ist es z. B. der Wasserstoffanteil des eingeleiteten Gasgemischs, der variiert wird.

Die zweite Möglichkeit der Strukturstabilisierung besteht in der Abscheidung von hauchdünnen kristallitwachstumshemmenden Zwischenschichten. Als Beispiel soll hier wiederum Wolfram dienen, dessen Abscheidung aus der Gasphase immer wieder durch Drosselung des  $WF_6 + H_2$ -Gasstroms unterbrochen wird. Statt dessen wird alternierend Trägergas mit z. B. einer metallorganischen Thoriumverbindung aus einem Sättiger eingeleitet, so daß z. B. eine  $ThO_2$ -Zwischenschicht abgeschieden wird.

Einen ähnlichen Effekt erreicht man durch Kohlenstoff-Abscheidung in der Zwischenschicht bei sehr hoher Sättigertemperatur. Die Dicke der Wolfram-Schichten liegt dabei in der Größenordnung  $1 \mu m$ , die der thorium- bzw. kohlenstoffhaltigen Zwischenschichten deutlich darunter (etwa  $0,2 \mu m$ ).

Die dritte Methode beruht darauf, daß man das Basismaterial gemeinsam mit einem Dotiermaterial abscheidet, das eine vernachlässigbar geringe Fest-Löslichkeit im Kristallgitter des Basismaterials aufweist. Beispielsweise wird zur Herstellung der Schichten Wolfram mit 2 %  $ThO_2$  abgeschieden. Bei einer solchen Abscheidung aus der Gasphase (Mehrkomponenten-CVD-Verfahren) entsteht eine äußerst feine und gleichmäßige Verteilung der Beimengung im Schichtmaterial. Dadurch wird einerseits die Biegebruchfestigkeit des Schichtmaterials wesentlich erhöht, im Beispiel des mit 2 %  $ThO_2$  dotierten Wolframs etwa verdoppelt, zum anderen hemmt die genannte Beimengung das Kristallwachstum im Schichtmaterial bei Betriebstemperaturen und bewirkt dadurch eine Stabilisierung der Kristallstruktur, insbesondere der Korngröße, die vorzugsweise auf Werte von ungefähr  $1 \mu m$  und darunter eingestellt wird, und der Vorzugsorientierung der Kristalle über längere Betriebszeiten. Die erfindungsgemäßen Kathoden erreichen durch die genannte Beimengung eine Lebensdauer von  $10^4$  Stunden, und zwar bei üblichen Betriebsbedingungen und erhöhten Emissionsraten.

Dadurch, daß die Trägerschicht, d. h. die tragende Basisschicht, aus hochschmelzendem Metall durch Fremddotierungen feinstkristallin und kornstabilisiert abgeschieden wird, wird die mechanische Belastbarkeit etwa dreimal größer als die des reinen CVD-Materials. Dadurch, daß die im Basismetall praktisch unlöslichen Dotierungen entweder simultan feindispers oder alternierend in einer hochfrequenten Schichtenfolge per CVD abgeschieden werden, wird ein exzessives Keimwachstum immer wieder unterbrochen. Insbesondere wird durch diese Fremddotierung das Kornwachstum unter normalen Betriebstemperaturen stark gehemmt, so daß die

mechanische Stabilität auch über eine längere Lebensdauer garantiert ist.

Die Stabilisierung des Basismaterials wird außer durch die beispielhaft genannte Beimengung von  $ThO_2$  in Wolfram auch durch andere Substanzen erreicht, sofern sie eine kleine oder vernachlässigbare Fest-Löslichkeit in Wolfram haben (z. B. Scandium, Yttrium) und ihr Schmelzpunkt über  $2000 K$  liegt. Zu diesen Substanzen gehören insbesondere Zr,  $ZrO_2$ , Ru,  $UO_2$ ,  $Sc_2O_3$  und  $Y_2O_3$ , die sich darüber hinaus vorteilhaft aus der Gasphase simultan mit dem Schichtmaterial abscheiden lassen.

Das gleiche gilt prinzipiell auch für andere hochschmelzende Basismaterialien, bei denen entsprechend eine in diesen unlösliche Materialkomponente alternierend oder simultan in feiner Beimengung mit abgeschieden werden muß.

Eine Strukturstabilisierung der Trägerschicht, also der Basis, kann nur durch entsprechend geringe Beimengungen bewirkt werden, die in der Regel nicht mit dem emittierenden Stoff identisch zu sein brauchen. Zur Verlängerung der Lebensdauer und Erhöhung der Emission sind zusätzliche Schichten mit wesentlich höherer Dotierungskonzentration an emittierender Substanz erforderlich.

Daher wird auf die strukturstabilisierte Basis eine Vorrats- und Nachlieferungsschicht mit hoher Dotierungskonzentration an emittierendem Stoff aufgebracht. Dieser Nachlieferungsbereich besteht zweckmäßigerweise aus einer hochfrequenten Schichtenfolge, wobei sich Schichten mit emittierendem Stoff mit Schichten aus Basismaterial derart abwechseln, daß diese Schichten noch mechanisch genügend stabil sind und gut auf der CVD-Trägerschicht haften und zugleich eine hohe mittlere Emittierkonzentration im Nachlieferungsbereich von vorzugsweise 10 bis 20 Gew.% aufweisen.

Hergestellt wird diese Schichtenfolge erfindungsgemäß durch reaktive Abscheidung aus der Gasphase mit zeitlicher Variation der Parameter, insbesondere der Durchflußraten der an der Reaktion beteiligten Gase und/oder der Substrattemperatur.

Die zeitliche Variation der CVD-Parameter erfolgt bevorzugt periodisch, insbesondere alternierend zwischen den optimalen Parametern für Abscheidung des emittierenden Stoffes und jenen für CVD des Basismaterials. Üblicherweise genügt eine entsprechende Änderung der jeweiligen Gas-Durchflußmengen; in einigen Fällen muß jedoch auch die Substrat-Temperatur geeignet abgesenkt und angehoben werden.

Der elektronenemittierende Stoff wird vorzugsweise aus der Scandiumgruppe (Sc, Y, La, Ac, Lanthaniden, Actiniden) gewählt und in Metall-, Oxid-, Borid- und/oder Carbidform mit dem Basismaterial, vorzugsweise W, Mo, Nb, Ta, Re, aus der Gasphase abgeschieden. Nach der Erfindung dienen dabei besonders folgende Stoffkombinationen als emittierender Stoff + Basismaterial:  $Th/ThO_2 + W$ ,  $Th/ThO_2 + Nb$ ,  $ThB_4 + Re$ ,  $Y/Y_2O_3 + Ta$ ,  $Y_2O_3 + Nb$ , oder es werden als

emittierende Stoffe  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  oder  $\text{La}_2\text{O}_3$  in Kombination mit Molybdän oder Wolfram als Basismaterial abgeschieden. Günstige Kombinationen sind auch Ge-, Sm- und Eu-Oxid mit Wolfram oder Molybdän.  $\text{ThB}_4$  wird vorzugsweise durch Pyrolyse von  $\text{Th}(\text{BH}_4)_4$ , angereichert in z. B. Argon als Trägergas, auf einer Schicht aus Rhenium mit einem darunterliegenden struktur-stabilisierten Wolfram-Träger bei Substrattemperaturren größer/gleich  $300^\circ\text{C}$  aufgebracht.

Bei einer Abscheidung des emittierenden Stoffes in Oxidform kann eine weitere Verbesserung der Kathodeneigenschaften dadurch erreicht werden, daß zusätzlich eine Aktivator-komponente, vorzugsweise Bor oder Kohlenstoff, zur Freisetzung des Emitters in atomarer Form, und außerdem eine diffusionsverstärkende Komponente per CVD-Verfahren mit abgeschieden werden. Als für den emittierenden Stoff diffusionsfördernde oder -verstärkende Bestandteile kommen bevorzugt Pt, Os, Ru, Rh, Re, Ir oder Pd in Konzentrationen von 0,1 bis 1 Gew.% zur Anwendung.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Kathoden kommen vorzugsweise Unterlagentemperaturen von  $200^\circ\text{C}$  bis  $600^\circ\text{C}$  (sogenanntes Niedrig-Temperatur-CVD-Verfahren) zur Anwendung. Dafür benutzt man insbesondere die folgenden flüchtigen Ausgangsverbindungen zur Abscheidung von Mo, W, Re, Pt-Metallen, Seltenen Erden, Thorium und Aktiniden :

1. Metallhalogenide ; vorzugsweise Fluoride, mit  $\text{H}_2$  als Reduktionsmittel. Abscheidung der Metalle Mo, W, Re bei Temperaturen von  $400$  bis  $1400^\circ\text{C}$ , vorzugsweise  $500$  bis  $800^\circ\text{C}$ , insbesondere  $500$  bis  $600^\circ\text{C}$ .

2. Metallcarbonyle  $\text{M}(\text{CO})_n$  ; ein Teil der CO-Gruppen kann durch H, Halogene, NO,  $\text{PF}_3$  ersetzt sein. Abscheidung von Mo, W, Re und Pt-Metallen bei Temperaturen von  $300$  bis  $600^\circ\text{C}$ .

3. Metalltrifluorophosphane  $\text{M}(\text{PF}_3)_n$  ; Fluor kann ganz oder teilweise durch H, Cl, Br, J, Alkyle und Aryle ersetzt sein, die  $\text{PF}_3$ -Gruppen durch CO, H, Cl, Br, J, CO, NO. Im physikalischen und chemischen Verhalten ähnelt diese Gruppe den Metallcarbonylen. Die Abscheidung von Mo, W, Re und Pt-Metallen ist bei Temperaturen von  $200$  bis  $600^\circ\text{C}$  möglich.

4. Metallocene  $\text{M}(\text{C}_5\text{H}_5)_n$  ; sie gehören zur Gruppe der metallorganischen Sandwich-Verbindungen. Die  $(\text{C}_5\text{H}_5)$ -Gruppen können teilweise durch H, Halogene, CO, NO,  $\text{PF}_3$  und  $\text{PR}_3$  ersetzt sein. Mo, W, Pt-Metalle können durch Pyrolyse abgeschieden werden. Mit  $\text{H}_2$  als Reaktionskomponenten wird die Reaktionstemperatur wesentlich herabgesetzt.

5. Metall- $\beta$ -Diketonate ; Acetylacetonate  $\text{M}(\text{aa})_n$  und die 1,1,1-Trifluoracetylacetonate  $\text{M}(\text{tfa})_n$  und 1,1,1,5,5,5-Hexafluoracetylacetonate  $\text{M}(\text{hfa})_n$  ; aus diesen Verbindungen können Metalle der Platin-Gruppe und Oxide der Lanthaniden einschließlich  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  und  $\text{Y}_2\text{O}_3$  und Oxide der Aktiniden einschließlich  $\text{ThO}_2$  abgeschieden werden. Die Abscheidungstemperaturen liegen bei  $400$  bis

$600^\circ\text{C}$  bei den Acetylacetonaten und bei  $250^\circ\text{C}$  bei den fluorierten Acetylacetonaten.

6. Metallalkoholate  $\text{M}(\text{OR})_n$  ; die Abscheidung der Oxide der Lanthaniden und Aktiniden einschließlich  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  ;  $\text{Y}_2\text{O}_3$  und  $\text{ThO}_2$  ist bei Temperaturen von  $400$  bis  $600^\circ\text{C}$  möglich. Es können in manchen Fällen auch Doppeloxide, z. B.  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , abgeschieden werden.

Vorzugsweise läßt man Wolfram und Thorium bzw.  $\text{ThO}_2$  alternierend oder simultan aus  $\text{WF}_6 + \text{H}_2$  und Th-Diketonat, insbesondere Th-Acetylacetonat, vorzugsweise Th-Trifluoracetylacetonat oder Th-Hexafluoracetylacetonat, aber auch Th-Heptafluordimethyloctandion oder Th-Dipivaloylmethan, bei Temperaturen zwischen  $400^\circ\text{C}$  und  $650^\circ\text{C}$  durch reaktive Abscheidung aus der Gasphase aufwachsen, wobei die metallorganische Th-Ausgangsverbindung sich in Pulverform in einem Sättiger befindet, der auf eine Temperatur nahe unterhalb des jeweiligen Schmelzpunktes geheizt wird und von einem Inertgas, insbesondere Argon, als Trägergas durchströmt wird.

Die Schichtstruktur des Nachlieferungsbereichs ist in der Regel so ausgebildet, daß die Schichtdicken der Basismaterialschichten etwa  $1$  bis  $10\ \mu\text{m}$  und die des emittierenden Stoffes etwa  $0,1$  bis  $1\ \mu\text{m}$  betragen. Bei einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird auf eine strukturstabilisierte dotierte CVD-Trägerschicht von  $30$  bis  $300\ \mu\text{m}$  Dicke, insbesondere  $100\ \mu\text{m}$  Dicke, der Nachlieferungsbereich mit emittierendem Stoff in Form einer Schichtenfolge per CVD-Verfahren aufgebracht, bei der sich jeweils eine Schicht aus hochschmelzendem Metall mit geringen Beimengungen an elektrone-mittierendem Stoff und gegebenenfalls stabilisierender Dotierung mit einer solchen mit hohen Konzentrationen an elektronenemittierendem Stoff, die etwas dünner ist, abwechselt, wobei die Schichtabstände in der Größenordnung der Korngrößen liegen. Insbesondere beträgt die Einzelschichtdicke  $0,5$  bis  $10\ \mu\text{m}$  bei einer Konzentration des emittierenden Stoffes bis  $5$  Gew.% und  $0,1$  bis  $2\ \mu\text{m}$  bei einer Konzentration des emittierenden Stoffes von  $5$  bis  $50$  Gew.%. Die mittlere Konzentration an emittierendem Stoff liegt vorzugsweise bei  $15$  bis  $20$  Gew.%.

Auf den Nachlieferungsbereich wird anschließend eine vorzugsorientierte Deckschicht aufgebracht, die eine erhöhte Emission garantiert. Diese Deckschicht kann aus demselben Material wie die Basis bestehen, oder aus einem weiteren Material, das so gewählt wird, daß die Austrittsarbeit für die Kombination Emittermonoschicht-Deckschicht noch niedriger wird als die aus der Emitter-Basis-Kombination. In der Regel besteht die Deckschicht aus einem Metall hoher Austrittsarbeit, das über ein hohes Dipolmoment zwischen Emitterfilm und Deckschicht die Austrittsarbeit entsprechend erniedrigt. Dieses Dipolmoment zum elektropositivem Emitterfilm ist nicht nur abhängig vom Material, sondern auch von seiner Kristallit-Oberflächenorientierung. Ein Mit-

tel, dieses substraktive Dipolfeld weiter zu verstärken und die Emission dadurch zu erhöhen, ist nun, statt einer untexturierten Oberfläche eine geeignet orientierte polykristalline Oberflächenschicht aufzubringen. Diese Vorzugsorientierung läßt sich praktisch nur durch Abscheidung aus der Gasphase auf eventuell geeignet vorbehandelten Oberflächen erzielen. Im Falle einer Thorium-Monoschicht auf Wolfram ist  $\langle 111 \rangle$  die geeignete Vorzugsorientierung für Wolfram. Die aufgebraute Oberflächenschicht muß aber noch weiteren Bedingungen genügen. Eine wichtige zusätzliche Bedingung ist, daß sie sehr feinkristallin sein muß. Das hat folgende Ursache.

Da die meisten gebräuchlichen emittierenden Stoffe nur geringe Löslichkeiten in den hochschmelzenden Materialien, aus denen das tragende Grundgerüst der Kathode (Basis) mit der Deckschicht besteht, haben, findet die Diffusion der vom Inneren an die Kathodenoberfläche nachgelieferten emittierenden Stoffe entlang der Korngrenzen statt. Um also eine hinreichende Nachlieferung an die Oberfläche zum Ausgleich der durch Abdampfen entstehenden Verluste an emittierenden Stoffen und eine hinreichende Oberflächenbedeckung durch dieselben zu gewährleisten, dürfen die Zahl der Korngrenzen nicht zu gering und die Diffusionswege entlang der Oberfläche nicht zu lang sein.

Diese Bedingung wird von konventionellen Kathoden bei nicht zu hohen Betriebstemperaturen in der Regel erfüllt. Bei erhöhten Temperaturen, die normalerweise auch höhere Emission bedeuten, nimmt jedoch die Desorption des emittierenden Stoffes im Vergleich zur Oberflächendiffusion so stark zu, daß eine ausreichende Monoschichtbedeckung nicht mehr gewährleistet ist. Der dadurch bedingte Abfall der Emission hängt kritisch von den mittleren Korndurchmessern ab und tritt erst bei umso höheren Temperaturen auf, je kleiner die mittlere Korngröße ist. Bei Th-[W]-Kathoden bedeutet ein mittlerer Wolfram-Korndurchmesser von  $\leq 1 \mu\text{m}$  eine Ausdehnung des nutzbaren Temperaturbereichs bis auf  $\geq 2400 \text{ K}$ . Solche kleinen stabilen Korngrößen lassen sich praktisch nur per CVD-Verfahren, und da nur durch geeignete Wahl der Parameter, herstellen. Diese Oberflächenstruktur muß natürlich auch der weiteren Forderung genügen, daß sie gegenüber längeren thermischen Belastungen stabil bleibt. Steigt z. B. bei Betrieb der Kathode die Korngröße durch Rekristallisation zu stark an, so bewirkt das schließlich durch Rückgang der monoatomaren Bedeckung einen Abfall des Emissionsstroms und damit eine niedrigere Lebensdauer. Dieselbe Stabilitätsforderung gilt auch für die Textur, d. h. die eingestellte Vorzugsorientierung an der Oberfläche muß erhalten bleiben.

Diese Rekristallisation verhindert man analog der mechanischen Stabilisierung der Trägerschicht durch Zusatz einer im Kristallgitter des Deckschichtmaterials unlöslichen Substanz, die simultan aus der Gasphase mit abgeschieden wird. Im Falle von Wolfram als Deckschicht- oder

Basismaterial sind wegen ihrer geringen Festlöslichkeit in Wolfram Dotierungen mit Th,  $\text{ThO}_2$ , Zr,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{UO}_2$ , Y, Sc,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  und Ru geeignet. Geht man von einer Arbeitstemperatur von  $2000 \text{ K}$  aus (d. h. der Schmelzpunkt der Dotierung muß höher liegen) und fordert eine einfache Handhabung, so bleiben  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  und Ru als bevorzugte CVD-Dotierungen. Die Dotierung kann insbesondere auch mit dem emittierenden Stoff identisch sein, falls Th, Y oder Sc die Emittermonoschicht bilden.

Die Verhinderung des Kristallitwachstums bedeutet zugleich eine Stabilisierung der Textur, die ohne Dotierung in der überwiegenden Zahl der Fälle bereits in der Aktivierungsphase der Kathode zerstört wird. Die Zerstörung der Textur bei höheren Betriebstemperaturen kommt bei reinen Materialien wahrscheinlich dadurch zustande, daß Minoritätskristallite auf Kosten der vorzugsorientierten Majorität stark wachsen, oder daß Kristallitwachstum von der unorientierten Basis ausgeht.

Damit können Kathoden mit vorzugsorientierter Deckschicht — was zugleich eine höhere Emission als bei konventionellen Kathoden bedeutet — hergestellt werden, die auch eine entsprechend große Lebensdauer aufweisen.

Die unterschiedlichen Teile bzw. Schichten einer solchen erfindungsgemäß vollständig mit CVD-Verfahren hergestellten Kathode haben also deutlich unterschiedliche Aufgaben zu erfüllen und müssen daher entsprechend diesen Aufgaben maßgeschneidert sein. In vielen Fällen empfiehlt es sich, zusätzlich erst eine leicht entfernbare lockere Zwischenschicht auf die Unterlage aufzubringen. Die darauf folgende feinkristalline und dotierte Basisschicht dient der mechanischen Stabilisierung der Kathodenstruktur auch unter thermischer Belastung und ermöglicht es, freitragende substratlose CVD-Strukturen herzustellen. Im Nachlieferungsbereich schließlich kommt es vor allen Dingen auf einen großen Vorrat an emittierendem Stoff an. Die mechanischen Eigenschaften und die Kornstruktur sind in diesem Bereich weniger kritisch, solange nur eine hohe Dotierungskonzentration an emittierendem Stoff — zweckmäßigerweise etwa 10 bis 30 Gew.% — realisiert ist.

Die vorzugsorientierte Deckschicht sorgt hingegen für eine sehr niedrige Elektronenaustrittsarbeit aus der Oberflächendipolschicht und außerdem vermittelt ihrer feinkristallinen Struktur für eine gute Bedeckung mit dem monoatomaren Emitterfilm. Sie ist außerdem durch geringe unlösliche Dotierungen texturstabilisiert.

Anstelle der Beschichtung der Außenfläche eines Substratkörpers ist auch eine Innenbeschichtung eines geeigneten Hohlkörpers durchführbar. Dabei werden jedoch die Schichten in invertierter Reihenfolge aufgebracht, d. h. man scheidet zunächst die vorzugsorientierte Deckschicht ab, dann die Nachlieferungszone und schließlich die mechanisch stabile tragende Basis, also die Trägerschicht. Der fertige Kathodenkörper wird schließlich noch mit Stromzuführungen zur direk-

ten Heizung versehen.

Die Vorteile der Erfindung liegen darin, daß großflächige thermionische Kathoden mit hohen Emissionsströmen, stabilem Hochfrequenzverhalten und frei wählbarer geometrischer Form und hoher Lebensdauer verfügbar werden, die für eine automatisierte Großserienproduktion mit niedrigen Herstellungskosten ohne die vielen zeitraubenden Verfahrensschritte wie bei Maschinenkathoden geeignet sind. Durch Anwendung des CVD-Verfahrens wird die bei den bekannten hochschmelzenden und sehr harten Kathodenwerkstoffen, beispielsweise Wolfram, aufwendige und schwierige mechanische Bearbeitung vermieden und gleichzeitig eine nahezu beliebige Schichtstruktur herstellbar.

Besonders vorteilhaft ist die Herstellung der gesamten Kathode mit allen Materialschichten durch reaktive Abscheidung aus der Gasphase in einem kontinuierlichen Verfahren.

Bei einer weiteren Ausführungsform der Erfindung bringt man die Schichtstruktur derart auf, daß die zuvor genannten drei Schichten  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  identisch sind. Damit wird erreicht, daß eine einzige Schicht die Funktionen der Schichten  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  übernimmt. Diese einzige Schicht weist eine geeignete Textur und eine hohe Emitter- und Dotierkonzentration auf; sie ist wegen der feinverteilten Dotierungen zugleich texturstabilisiert, mikrostrukturstabilisiert und mechanisch stabil bei thermischer Belastung.

Die erfindungsgemäß hergestellten Kathoden zeichnen sich durch die Kombination von hoher Lebensdauer, hoher Emitterkonzentration und großer mechanischer Stabilität aus.

Zur Erläuterung der Erfindung sind einige Ausführungsbeispiele in der Zeichnung dargestellt und werden im folgenden beschrieben. Es zeigen

Figur 1 einen Schnitt entlang der Längsachse durch eine Abscheidenvorrichtung für eine Kathode,

Figur 2 einen Schnitt durch die Anordnung nach Fig. 1 mit einer nach Ausführungsbeispiel 1 hergestellten Kathode senkrecht zur Längsachse,

Figur 3a einen Querschnitt durch eine Th + W-CVD-Kathode nach Ausführungsbeispiel 2,

Figur 3b das dazugehörige  $(W_2C)ThO_2$ -Konzentrationsprofil,

Figur 4 die zeitliche Variation von  $WF_6$ - und Ar-Gasdurchflußraten zur Erzielung der Kathodenstruktur von Abb. 3a,

Figur 5 einen Schnitt durch die Vorrichtung nach Fig. 1 mit einer nach Ausführungsbeispiel 3 hergestellten Kathode senkrecht zur Längsachse,

Figur 6 eine fertige, mit einem inneren Leiter und einem Ringkontakt zum direkten Beheizen versehene Kathode nach Ausführungsbeispiel 3,

Figur 7 einen Schnitt parallel zur Längsachse durch ein außen beschichtetes Kathodensubstrat nach Beispiel 4 und

Figur 8 einen vergrößert wiedergegebenen Bereich aus Fig. 7.

Ausführungsbeispiel 1

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Im Inneren einer dem Prinzip nach bekannten Vorrichtung zur reaktiven Abscheidung von Substanzen aus der Gasphase (CVD-Reaktor), die aus einem Gasversorgungssystem mit Mengenflußreglern, einer Reaktionskammer und einem Gasentsorgungssystem besteht, befindet sich die in Fig. 1 wiedergegebene Anordnung. Ein als Unterlage dienender Hohlzylinder 1 aus pyrolytischem Graphit mit einem Innendurchmesser von 12 mm, einer Länge von 95 mm und einer Wandstärke von ungefähr 200  $\mu\text{m}$  ist auf seiner ganzen Länge von einer Heizwendel 3 aus Wolframdraht umgeben und an seinen Enden in ebenfalls aus wärmebeständigem Material gefertigten Abdeckplatten 2 gehalten. Der pyrolytische Graphit der Unterlage 1 ist dabei parallel zur inneren Mantelfläche geschichtet, d. h. die kristallographische c-Achse liegt in Richtung der Flächennormalen der Mantelfläche. Die Heizung des Graphitzylinders kann aber auch durch direkten Stromdurchgang durch den Zylinder erfolgen.

Die Kathode 4 entsteht im CVD-Verfahren durch Aufwachsen auf der inneren Mantelfläche der Unterlage 1 in invertierter Reihenfolge der Schichten der Kathode, d. h., es wird zuerst die spätere Oberflächenschicht der Kathode abgeschieden und zuletzt die spätere innere Trägerschicht der Kathode.

Im vorliegenden Ausführungsbeispiel wird die Unterlage 1 auf eine Temperatur von 550 bis 600 °C erhitzt, die Reaktionsgase werden mit einem Druck von etwa 50 mbar eingeleitet.

Fig. 2 zeigt die aufgewachsenen Schichten der Kathode in einem Schnitt quer zur Längsachse des Unterlagen-Hohlzylinders 1. Auf dem Substrat wird zuerst eine bezogen auf die Unterlagenoberfläche in  $\langle 1,1,1 \rangle$ -Richtung vorzugsorientierte, feinkristalline (Korngrößen 1  $\mu\text{m}$  und kleiner) und mit 1 %  $ThO_2$  zur Stabilisierung des Kristallgefüges dotierte W-Schicht 7 in einer Dicke von 5  $\mu\text{m}$  abgeschieden. Dazu werden als Reaktionsgase  $WF_6$  mit einer Durchflußrate von 30 bis 50  $\text{cm}^3/\text{Min}$ ,  $H_2$  mit einer Durchflußrate von 400 bis 500  $\text{cm}^3/\text{Min}$  und mit Thorium-Acetylacetonat gesättigtes Ar mit einer Durchflußrate von 100  $\text{cm}^3/\text{Min}$  als Gemisch etwa 3 bis 5 Min lang über die Unterlage geleitet. Der Wasserstoff dient als Reduziergas für die Metallverbindungen. Das Thorium-Acetylacetonat befindet sich in Pulverform in einem Sättigergefäß, das auf einer Temperatur von 160 °C gehalten und von dem als Trägergas dienenden Ar durchspült wird. Die Reaktionsgase werden in einer Mischkammer, die auf eine Temperatur von ungefähr 180 °C aufgeheizt ist, gemischt und durch eine Düse auf die Oberfläche der Unterlagen geleitet.

Die Sättigertemperatur von 160 °C ist genau einzuhalten, da unterhalb + 150 °C der  $Th(AcAc)_4$ -Dampfdruck für eine Beschichtung zu gering ist und bei + 170 °C eine vorzeitige Zersetzung dieser Verbindung bereits im Sättigergefäß auftritt. Nach Aufwachsen der vorzugsorientierten Außenschicht der Kathode wird die mit elektronenemittierendem Stoff angereicherte

Nachlieferungsschicht 6 abgeschieden. Dazu stellt man bei Durchflußraten von etwa 15 cm<sup>3</sup>/Min für WF<sub>6</sub> bzw. 150 cm<sup>3</sup>/Min für H<sub>2</sub> eine Argon-Durchflußrate von etwa 85 cm<sup>3</sup>/Min ein. Es bildet sich eine W-Schicht mit einer Beimengung von etwa 20 % ThO<sub>2</sub> — eventuell unter Zuhilfenahme eines zusätzlichen oxidierenden Gases wie CO<sub>2</sub>. Nach einer Abscheidedauer von etwa 100 Min erreicht die Schicht eine Dicke von etwa 40 µm. Eine Karburierung wie bei konventionellen thorierten Wolframkathoden ist nicht notwendig, da bereits genügend Kohlenstoff aus Th C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>8</sub> mit abgeschieden wird. Eine ebenfalls für den Nachlieferungsbereich praktizierte Lösung besteht darin, alternierend Th(ThO<sub>2</sub>)- und W-Schichten aufwachsen zu lassen, wobei insbesondere die WF<sub>6</sub>-Durchflußrate zwischen 10 und 60 cm<sup>3</sup>/Min und die Ar-Rate zwischen 85 und 30 cm<sup>3</sup>/min wechselt. Die H<sub>2</sub>-Rate beträgt in der Regel das Zehnfache der WF<sub>6</sub>-Rate und die Intervalle betragen 1 Min für W- und etwa 5 Min für Th-Schichten, die dann etwa 4 bzw. 1 µm dick sind. Anschließend wird der tragende Kathodenteil 5 mit einer Schichtdicke von etwa 50 bis 100 µm hergestellt. Dazu werden entweder wieder die Anfangsdurchflußraten eingestellt, diesmal bei einer Temperatur von 500 °C, oder es werden die Parameter der Schichtenfolge des Nachlieferungsbereichs in rascher Folge umgeschaltet, wobei die Dauer der W-Intervalle jeweils 20 s und die der Th-Intervalle etwa 1 Min beträgt. Als oberste Schicht kann dann zusätzlich noch eine reine W-Schicht von etwa 10 µm abgeschieden werden.

Bei den schnellen Schaltvorgängen zwischen verschiedenen Parametersätzen wird in der Regel eine Computersteuerung der Gasmengendurchflußregler eingesetzt.

Insbesondere zur Erzielung gleichmäßig dicker Schichten innerhalb des Graphitröhrchens ist eine hochfrequente Modulation sämtlicher Durchflußraten empfehlenswert.

Nach Beendigung der Beschichtungsvorgänge werden Unterlage und Kathode langsam auf Zimmertemperatur abgekühlt. Bedingt durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten beider Werkstoffe und durch die schlechte Haftung des Wolframs auf pyrolytischem Graphit schrumpft die thorierte Wolframkathode 4 bei der Abkühlung um über 500 °C im Durchmesser um etwa 10 µm stärker als der Unterlagen-Hohlzylinder 1 und löst sich von ihm. Wegen des entstandenen Spalts 10 wird die Wolfram-Thorium-Kathode ohne Mühe aus dem Unterlagenzylinder gezogen. Da die innere Zylinderoberfläche der Unterlage aus pyrolytischem Graphit mit einer sehr glatten, gleichmäßigen Oberfläche besteht, weist die äußere Oberfläche der fertigen Kathode ohne Nachpolieren eine hohe Oberflächengüte auf, die auch nicht durch Unregelmäßigkeiten in den abgeschiedenen Schichten beeinflusst wird.

Der fertige, rohrförmige Kathodenkörper wird senkrecht zu seiner Längsachse in mehrere kurze Rohrabchnitte geschnitten, z. B. mit einem Laserstrahl. Jeder der Abschnitte bildet dann die

Kathode einer Röhre.

#### Ausführungsbeispiel 2

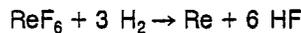
5 Fig. 3a zeigt einen Querschnitt durch die Schichtstruktur einer planaren (ebenen) Kathode, der aber auch mit einem Ausschnitt aus dem Mantel einer zylinderförmigen Kathode identisch sein kann. Die oberste Schicht 7 ist dabei eine (111)-vorzugsorientierte, polykristalline W-Schicht mit mittleren Korngrößen von etwa 1 bis 2 µm. Sie hat eine Dicke von etwa 10 µm und ist mit etwa 1 % feindispersen ThO<sub>2</sub> dotiert. Darunter liegt der etwa 50 µm dicke Nachlieferungsbereich 6, der aus einzelnen Schichten 9 von 2 µm 1 %ig thoriertem W besteht, mit Zwischenschichten 8 von 0,2 µm mit etwa 20 bis 40 Mol % ThO<sub>2</sub> und einer Kohlenstoffanreicherung in derselben Größenordnung. Die hochfrequente Schichtenabfolge dient der Stabilisierung der Kornstruktur und der Konservierung von Korngrößen von 1 bis 2 µm.

Der Nachlieferungsbereich 6 bildet zusammen mit dem tragenden Teil 5 die Basis B. Mit Ausnahme der erwähnten Zwischenschichten besteht sie durchweg aus W mit 1 % ThO<sub>2</sub>. Statt 1 % ThO<sub>2</sub> wird aber auch 1 % ZrO<sub>2</sub> oder 1 % Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zur mechanischen und strukturellen Stabilisierung gegen thermische Belastung benutzt. Sämtliche Schichten 5 bis 9 werden durch Abscheidung aus der Gasphase auf einer Unterlage aus Mo oder Graphit hergestellt. Die Unterlage wird nach der Beschichtung wieder entfernt. Fig. 3b zeigt in Ergänzung zu Fig. 3a noch einmal das ThO<sub>2</sub>- und C-Konzentrationsprofil über den Kathodenquerschnitt. Fig. 4 zeigt die zeitliche Variation der WF<sub>6</sub>- und Ar-Durchflußraten  $\dot{Q}$ , 11 bzw. 12, die zur Erzielung der obigen Kathodenstruktur notwendig ist, als Funktion der Zeit nach Beginn der CVD-Abscheidung. Ar ist dabei das Trägergas für Thoriumacetylacetonat Th(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, mit dem es sich nach Durchströmung eines Sättigers, der auf eine Temperatur von 160 °C aufgeheizt ist, angereichert hat. Die anderen Gase, die den Reaktor durchströmen, sind H<sub>2</sub>, dessen Durchflußrate etwa 10 mal höher ist als die von WF<sub>6</sub> und N<sub>2</sub>, das als Spülgas für ein Beobachtungsfenster dient. Die Substrattemperatur wird mit einem Strahlungspyrometer durch das Beobachtungsfenster gemessen und auf einem Wert von etwa 500 °C konstant gehalten. Der mittlere Druck im Reaktor liegt im Bereich von 10 bis 100 mbar, vorzugsweise bei 40 mbar. Der Reaktor selbst befindet sich auf einer Temperatur von etwa 180 °C. Noch besser geeignet für die Th-CVD als Th(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>4</sub> ist fluoriertes Thoriumacetylacetonat. Andere spezielle metallorganische Verbindungen mit höherem Dampfdruck, wie z. B. Th-Dipivaloylmethan oder Th-Heptafluordimethyloctandion, sind ebenfalls geeignet. ThO<sub>2</sub> als Emittermaterial kann ohne wesentliche Änderungen durch Seltenmetalle ersetzt werden, vorzugsweise durch CeO<sub>2</sub>, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, während als Dotierung von W zur mechanisch-thermischen Stabili-

sierung weiterhin ThO<sub>2</sub> oder ZrO<sub>2</sub> oder Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> benutzt werden.

### Ausführungsbeispiel 3

In der im Beispiel 1 beschriebenen Apparatur wird, wie in Fig. 5 im Ergebnis dargestellt, bei 500 °C und kaltem Reaktor (Durchflußrate  $\dot{Q}(\text{Ar}) = 0$ ), eine etwa 2 µm starke Schicht 15 aus reinem Wolfram als erste Schicht innerhalb von 1 Min auf der Unterlage 1 abgeschieden, alle anderen Verfahrensparameter entsprechen denen für die Schicht 5 vom Beispiel 1, Fig. 2. Dann wird der WF<sub>6</sub>-Zufluß beendet und die Unterlagentemperatur auf 800 °C eingestellt. Ein Gasgemisch aus ReF<sub>6</sub> mit einer Durchflußrate von ungefähr 60 cm<sup>3</sup>/Min und H<sub>2</sub> mit einer Durchflußrate von 600 cm<sup>3</sup>/Min wird über die Unterlage geleitet und darauf mittels der Reaktion



innerhalb von 3 Min eine 5 µm dicke Re-Schicht 7 abgeschieden, die im Falle ihres späteren Verbleibs in der Regel vorzugsorientiert ist. Die Re-Abscheidung wird durch langsame Verminderung des Gasstromes aus ReF<sub>6</sub> und H<sub>2</sub> beendet, bis nach 2 Min der Zustrom dieser Gase völlig unterbunden ist. Gleichzeitig mit dieser Verminderung des Gaszustromes wird die Unterlagentemperatur auf 400 °C eingestellt und Th(BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub> wird mit Ar als Trägergas zum Substrat geleitet, wobei die Ar-Durchflußrate etwa 90 cm<sup>3</sup>/Min beträgt. Th(BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub> befindet sich in Pulverform in einem auf etwa 190 °C geheizten Sättiger. Die Reaktortemperatur soll bei der Abscheidung 200 bis 210 °C betragen. Durch pyrolytische Zersetzung scheidet sich auf der Re-Schicht 7 innerhalb von etwa 40 Min eine 30 µm starke Schicht 6 aus ThB<sub>4</sub> ab. Auf diese läßt man bei einer kontinuierlichen Änderung der Unterlagentemperatur von 400 °C auf 800 °C und Durchflußraten 60 cm<sup>3</sup>/Min für ReF<sub>6</sub>, 90 cm<sup>3</sup>/Min für das Th(BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>-Trägergas Ar und 90 bis 600 cm<sup>3</sup>/Min für H<sub>2</sub> in 5 bis 10 Min eine Übergangsschicht 14 aus Re und ThB<sub>4</sub> zu einer Stärke von 5 µm aufwachsen. Dann wird der Zufluß von Th(BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>-Trägergas beendet und mit den für die Schicht 7 genannten Verfahrensparametern in 6 Min eine 10 µm dicke Schicht 13 aus Re abgeschieden. Den Abschluß bildet eine 100 µm starke Schicht 5 aus mit 1 % ThO<sub>2</sub> dotiertem Wolfram, die unter Verwendung der im Beispiel 1 für die Schichten 5 aufgeführten Verfahrensparameter in einer Zeit von 25 Min bei einer Substrattemperatur von 600 °C abgeschieden wird; diese Schicht 5 bildet die tragende Schicht der Kathode.

Nach Beendigung der Beschichtungsvorgänge werden Unterlage und Kathode langsam auf Zimmertemperatur abgekühlt, wobei die gesamte Kathode von der Unterlage 1 wegschrumpft und sich ein Spalt 16 bildet, wie im Beispiel 1 beschrieben.

Fig. 6 zeigt eine fertige Kathode nach diesem Ausführungsbeispiel. Der in der CVD-Anlage hergestellte, zylindrische Kathodenkörper 4 wird

senkrecht zu seiner Längsachse mit einem Laserstrahl in mehrere Abschnitte zerteilt. Am Rand 17 eines dieser Abschnitte 4 wird eine Kreisscheibe 18 gleichen Durchmessers aus Wolfram oder Molybdän durch Punktschweißung befestigt. Diese Kreisscheibe trägt in ihrer Mitte einen ebenfalls aus Wolfram oder Molybdän gebildeten Stift 19, der der Heizstromzuführung dient und der so ausgerichtet wird, daß seine Längsachse mit der Zylinderachse zusammenfällt. Über den der Scheibe 18 abgewandten Rand 20 des Zylindermantels 4 wird der Heizstrom wieder abgeführt. Abschließend wird die Kathode etwa 30 s in einer Lösung von 0,1 l H<sub>2</sub>O + 10 g Kaliumferricyanid + 10 g Kaliumhydroxid geätzt und dadurch die äußere Schicht 15 aus Wolfram entfernt. Die (vorzugsorientierte) Re-Schicht 7 wird gegebenenfalls ebenfalls entfernt. Im Betrieb der Kathode bildet sich auf der Oberfläche der freiliegenden ThB<sub>4</sub>-Schicht (bzw. auf der Re-Schicht) durch Diffusion des Th eine im wesentlichen monoatomare, Elektronen emittierende Schicht aus Th.

### Ausführungsbeispiel 4

Ein weiteres Beispiel für das erfindungsgemäße Verfahren wird an Fig. 7 und 8 erläutert. Die Unterlage wird durch einen zur Strömungsrichtung hin abgeschlossenen Hohlzylinder aus Nickel 21 gebildet, der über einen zentralen Stromzuführungsstift und eine Stromabführung über den Zylindermantel geheizt direkt oder indirekt über eine W-Wendel 22 elektrisch beheizt ist und auf dessen Außenfläche der zylinderförmige Kathodenkörper 4 abgeschieden wird. Auf der Unterlage wird als erste Schicht 5 Wolfram abgeschieden, das mit 1 % ThO<sub>2</sub> dotiert ist und nach dem gleichen Verfahren wie die innerste Schicht 5 des Beispiels 1 hergestellt wird, wobei sich in 20 Min Aufwachsdauer bei 600 °C eine 80 µm dicke Schicht bildet. Dann beginnt man, gleichzeitig ReF<sub>6</sub> einzuleiten, dessen Durchflußrate im gleichen Maße erhöht wird, wie die des WF<sub>6</sub> gesenkt wird, bis nach 2 Min nur noch ReF<sub>6</sub> in der gleichen Menge wie vorher das WF<sub>6</sub> eingeleitet wird, wobei zugleich die Substrattemperatur von 600 °C auf 800 °C erhöht wird und die Zufuhr von mit Th(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>4</sub> gesättigtem Ar-Trägergas unterbunden wird.

In einer Zeitspanne von 6 Min wächst mit dieser Parameter-Einstellung eine 10 µm dicke Schicht 13 aus reinem Re auf. Dann vermindert man die Unterlagentemperatur innerhalb von 2 Min auf 400 °C, drosselt gleichzeitig den Zustrom von ReF<sub>6</sub> und H<sub>2</sub> langsam bis auf Null und erhöht im selben Zeitraum den Zustrom von mit Th(BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub> gesättigtem Ar-Trägergas vom Wert Null auf eine Durchflußrate von 90 cm<sup>3</sup>/Min, wodurch die Abscheidung von ThB<sub>4</sub> begonnen wird. Der Zustrom von mit Th(BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub> gesättigtem Ar wird 40 Min lang fortgesetzt und damit eine 30 µm dicke Schicht 6 aus ThB<sub>4</sub> aufgewachsen. Zum Abschluß der Schichtenfolge wechselt man in einem in zeitlicher Reihenfolge genau umgekehrten Ablauf wie dem für die Herstellung des Übergangs zwi-

schen der Re-Schicht 13 und der ThB<sub>4</sub>-Schicht 6 geschilderten Ablauf, noch einmal auf die Abscheidung von reinem Re über und schlägt auf der ThB<sub>4</sub>-Schicht 6 in 3 Min eine 5 µm dicke Schicht 7 aus Re nieder. Die Unterlage 21 wird dann in der beschriebenen Weise durch selektives Ätzen von der Kathode 4 abgelöst, wobei die zuletzt abgeschiedene Re-Schicht 7 die ThB<sub>4</sub>-Schicht 6 vor Angriff durch die Ätzlösung schützt. Als Ätzmittel für Nickel wird ein Gemisch von HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> im Mischungsverhältnis von 6 : 3 : 1 Raumteilen oder eine wässrige Lösung von 220 g Ce(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> und 110 ml HNO<sub>3</sub> auf 1 l H<sub>2</sub>O verwendet. Kontaktieren des Kathodenkörpers sowie fakultativ das abschließende Entfernen der Re-Schicht 7 erfolgt dann, wie im Ausführungsbeispiel 2 dargestellt. Bei direkter Heizung des Kathodensubstrats durch eine zentrale Stromzuführung 19 und eine Ableitung 20 wird nur Ni unter dem emittierenden Kathodenmantel weggeätzt, was sich z. B. durch einen Mo-Zuführungsstift und eine Mo-Deckplatte sicherstellen läßt, die bei der Ätzung nicht angegriffen werden. Bei geeigneter Vorzugsorientierung verbleibt die Re-Schicht in der Regel auf der Kathodenoberfläche.

#### Ausführungsbeispiel 5

Es wird die in Beispiel 1 beschriebene Vorrichtung verwendet. Abweichend von Beispiel 1 wird eine Kathode hergestellt, bei der die Schicht 7 sich über den gesamten Kathodenkörper erstreckt. Die Unterlage 1 wird auf 650 °C erhitzt; der Gesamtdruck in der Reaktionskammer beträgt 67 mbar. Eine feinkristalline Wolframschicht mit einer Vorzugsorientierung in der  $\langle 1,1,1 \rangle$ -Richtung in bezug auf die Oberfläche der Unterlage, zur Stabilisierung der Mikrostruktur mit 2 Gew.% ThO<sub>2</sub> dotiert, wird durch reaktive Abscheidung aus der Gasphase auf die Innenseite eines Zylinders aus pyrolytischem Graphit aufgebracht, bis die Schicht eine Dicke von 150 µm erreicht. Die entsprechenden Durchflußraten der zugeführten Gase betragen 20 cm<sup>3</sup>/Min für WF<sub>6</sub>, 150 cm<sup>3</sup>/Min für H<sub>2</sub> und 100 cm<sup>3</sup>/Min für mit Th-Diketonat gesättigtes Ar, wobei der Sättiger auf einer Temperatur gerade unterhalb des Schmelzpunkts der metallorganischen Th-Verbindung gehalten wird. In diesem Beispiel dient das Dotiermittel ThO<sub>2</sub> als emittierender Stoff und sichert zugleich die mikrostrukturelle und mechanische Stabilisierung der Kathode.

Die Erfindung stellt somit eine Kathode zur Verfügung, die bisher nur singuläre Vorteile bekannter Kathodentypen in sich vereinigt, deren Schichtenfolge ganz über die Gasphase in einem einzigen Arbeitsgang mit Variation der Parameter hergestellt wird, die freitragend ausgebildet ist, eine kontinuierliche und große Oberfläche hat (ohne absichtlich geschaffene Löcher, wie Maschenkathoden sie aufweisen) und damit als Unipotentialkathode geeignet ist und bei der durch die Substratablösung nach der Abscheidung die

zumeist schädliche Wechselwirkung mit der Unterlage vermieden wird. Insbesondere wird die freitragende Ausführung durch simultan mit abgeschiedene strukturstabilisierende (unlösliche) Zusätze ermöglicht, welche Zusätze in ähnlicher Form auch eine Texturstabilisierung der vorzugsorientierten Deckschicht bewirken und den Vorteil der hohen Elektronenemission bei geeignet eingestellter Vorzugsorientierung auch für lange Lebens- bzw. Betriebsdauern verfügbar machen.

Zur hohen Emission und langen Lebensdauer tragen insbesondere auch die hohe Dotierungskonzentration mit emittierendem Stoff im Nachlieferungsbereich bei, welche sich mit pulvermetallurgischen Methoden für beliebige Substratformen bisher nicht realisieren ließ, sowie die feinkristalline Struktur der Deckschicht mit mittleren Korndurchmessern  $\leq 1 \mu\text{m}$ , welche eine gute Nachlieferung des emittierendem Stoffes durch Korngrenzendiffusion zur Oberfläche, eine gute monoatomare Oberflächenbedeckung auch noch bei höheren Temperaturen und geringe Desorptionsraten garantiert.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer thermionischen Kathode mit einer polykristallinen Deckschicht aus einem hochschmelzenden Metall, die auf darunterliegenden Schichten niedergeschlagen wird, dadurch gekennzeichnet, daß man

a) auf eine entsprechend der gewünschten Kathodengeometrie geformte Unterlage durch Transport über die Gasphase, gegebenenfalls verbunden mit Reduktionsreaktionen während oder nach Aufbringung der Schichten, folgende Schichtstruktur aufbringt:

α) eine Trägerschicht aus hochschmelzendem Metall als Basismaterial und mindestens einem Dotierstoff zur mechanischen Strukturstabilisierung,

β) eine bei Betrieb der Kathode als Nachlieferungsbereich wirkende Schicht oder Schichtenfolge, bestehend aus einem hochschmelzenden Metall als Basismaterial und einem Vorrat an elektronenemittierendem Stoff, und

γ) die polykristalline Deckschicht aus einem hochschmelzenden Metall als Basismaterial und mindestens einem Dotierstoff zur Textur- und Strukturstabilisierung,

b) die Unterlage entfernt und

c) die Trägerschicht mit Anschlüssen zur Heizung versieht.

2. Verfahren zur Herstellung einer thermionischen Kathode mit einer vorzugsorientierten polykristallinen Deckschicht aus einem hochschmelzenden Metall, die auf darunterliegenden Schichten niedergeschlagen wird, wobei die Vorzugsorientierung derart festgelegt ist, daß die Austrittsarbeit aus der Emitter-Monoschicht, die sich bei Betrieb der Kathode auf der Deckschicht ausbreitet, minimal ist, dadurch gekennzeichnet, daß man

a) auf eine entsprechend der gewünschten

Kathodengeometrie geformte Unterlage durch Transport über die Gasphase, gegebenenfalls verbunden mit Reduktionsreaktionen während oder nach Aufbringung der Schichten, folgende Schichtstruktur aufbringt :

α) eine Trägerschicht aus hochschmelzendem Metall als Basismaterial und mindestens einem Dotierstoff zur mechanischen Strukturstabilisierung,

β) eine bei Betrieb der Kathode als Nachlieferungsbereich wirkende Schicht oder Schichtenfolge, bestehend aus einem hochschmelzenden Metall als Basismaterial und einem Vorrat an elektronenemittierendem Stoff, und

γ) die vorzugsorientierte polykristalline Deckschicht aus einem hochschmelzenden Metall als Basismaterial und mindestens einem Dotierstoff zur Textur- und Strukturstabilisierung, wobei die Vorzugsorientierung durch Wahl der Abscheide-Parameter festgelegt wird,

b) die Unterlage entfernt und

c) die Trägerschicht mit Anschlüssen zur Heizung versieht.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufbringung der Schichten durch reaktive Abscheidung wie z. B. CVD-Verfahren, Pyrolyse, Kathodenerstäuben, Vakuumkondensation oder Plasmazerstäubung erfolgt.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Basismaterial W, Mo, Ta, Nb, Re und/oder C verwendet wird, wobei die Zusammensetzung des Basismaterials in den einzelnen Schichten gleich oder verschieden ist.

5. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die an der Abscheidungsreaktion beteiligten Gase durch Erzeugung eines Plasmas zur chemischen Umsetzung und damit verbundenen Abscheidung von Kathodenmaterial angeregt werden.

6. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Unterlage ein Körper aus einem leicht und genau formbaren Werkstoff verwendet wird, welcher eine geringe Haftung an dem darauf abgeschiedenen Material aufweist bzw. der sich vom Positiv gut lösen läßt.

7. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Unterlage durch selektives Ätzen, mechanisch, durch Verdampfen bei Erhitzen im Vakuum oder in einer geeigneten Gasatmosphäre, durch Abbrennen oder eine Kombination der genannten Verfahren entfernt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Unterlage ein Körper aus Graphit, insbesondere pyrolytischem Graphit, oder glasartigem Kohlenstoff verwendet wird, der durch mechanische Bearbeitung, Abbrennen und/oder mechanisch-chemisches Mikropolieren entfernt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Unterlage ein Körper aus Kupfer, Nickel, Eisen, Molybdän oder einer Legierung mit einem überwiegenden Anteil an diesen Metallen verwendet wird, der durch selektives

Ätzen oder zunächst in seiner überwiegenden Masse mechanisch und in den dabei verbleibenden Resten durch Verdampfen bei Erhitzen im Vakuum oder unter einer geeigneten Gasatmosphäre entfernt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Unterlage ein Körper aus Elektrographit verwendet wird, der mit einer Schicht aus pyrolytischem Graphit überzogen ist.

11. Verfahren nach Anspruch 1, 2, 3, 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß man bei der Herstellung der Trägerschicht das CVD-Schichtwachstum durch wiederholte Substratabkühlung auf Zimmertemperatur immer wieder unterbricht und die Keimbildung durch Heizen neu startet oder eine periodische Variation der Substrattemperatur im Bereich zwischen 300 und 700 °C durchführt.

12. Verfahren nach Anspruch 1, 2, 3, 4 oder 5, gekennzeichnet durch die Abscheidung von hauchdünnen kristallitwachstumshemmenden Zwischenschichten bei der Herstellung der Trägerschicht.

13. Verfahren nach Anspruch 1, 2, 3, 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß man bei der Herstellung der Trägerschicht das Basismaterial gemeinsam mit einem Dotiermaterial abscheidet, das eine vernachlässigbar geringe Fest-Löslichkeit im Kristallgitter des Basismaterials aufweist.

14. Verfahren nach Anspruch 1, 2, 3, 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Basismaterial Wolfram und als strukturstabilisierende Dotierungen ThO<sub>2</sub>, Zr, ZrO<sub>2</sub>, UO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru, Y und/oder Sc in einer Konzentration von etwa 0,5 bis 2 Gew.%, insbesondere etwa 1 Gew.%, simultan oder alternativ mit Wolfram per CVD-Verfahren abgeschieden werden.

15. Verfahren nach Anspruch 1, 2, 3, 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Herstellung des Nachlieferungsbereichs eine hohe Konzentration an elektronenemittierendem Stoff aus der Scandiumgruppe (Sc, Y, La, Ac, Lanthaniden, Actiniden) gewählt wird und in metallischer Oxid-, Borid- und/oder Karbidform alternierend oder simultan mit dem hochschmelzenden Metall abgeschieden wird.

15. Verfahren nach Anspruch 1, 2, 3, 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß folgende Stoffkombinationen von elektronenemittierendem Stoff und hochschmelzendem Metall gewählt und per CVD-Verfahren abgeschieden werden : Th/ThO<sub>2</sub> + W, Th/ThO<sub>2</sub> + Nb, ThB<sub>4</sub> + Re, Y/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Ta, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Nb, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + W oder Mo, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + W oder Mo, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + W oder Mo.

17. Verfahren nach Anspruch 1, 2, 3, 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß als elektronenemittierende Stoffe Lanthanidenoxide, vorzugsweise CeO<sub>2</sub>, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, in Kombination mit W oder Mo als Basis- und Deckschichtmaterial abgeschieden werden.

18. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß ThB<sub>4</sub> durch Pyrolyse von Th(BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>, angereichert in Argon als Trägergas, auf einer Schicht aus Rhenium mit einem darunterliegenden strukturstabilisierten Wolfram-Trä-

ger bei Substrattemperaturen größer/gleich 300 °C aufgebracht wird.

19. Verfahren nach Anspruch 1, 2, 3, 4, 5 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß der elektronenemittierende Stoff in seiner oxidierten Form zusammen mit einer Aktivatorkomponente, vorzugsweise Bor oder Kohlenstoff, und einer diffusionsverstärkenden Komponente — vorzugsweise Pt, Ir, Os, Ru, Rh oder Pd, in einer Konzentration von 0,1 bis 1 Gew.% — abgeschieden wird.

20. Verfahren nach Anspruch 1, 2, 3, 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß die reaktive Abscheidung bzw. Pyrolyse bei Temperaturen der Unterlage von 200 °C bis 600 °C, vorzugsweise 400 bis 550 °C, vorgenommen wird, wobei als Ausgangsverbindungen für den elektronenemittierenden Stoff entsprechende, bereits bei diesen Temperaturen flüchtige metallorganische Verbindungen eingesetzt werden und die gewünschte Schichtstruktur durch wiederholte Änderung der Gaszusammensetzung und/oder der übrigen Abscheidungs-Parameter erzielt wird.

21. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß man Wolfram und Thorium bzw. ThO<sub>2</sub> alternierend oder simultan aus WF<sub>6</sub> + H<sub>2</sub> und Th-Diketonat, insbesondere Th-Acetylacetonat, vorzugsweise Th-Trifluoracetylacetonat oder Th-Hexafluoracetylacetonat, aber auch Th-Heptafluordimethyloctandion oder Th-Dipivaloylmethan, bei Temperaturen zwischen 400 °C und 650 °C durch reaktive Abscheidung aus der Gasphase aufwachsen läßt, wobei die metallorganische Th-Ausgangsverbindung sich in Pulverform in einem Sättiger befindet, der auf eine Temperatur nahe unterhalb des jeweiligen Schmelzpunktes geheizt wird und von einem Inertgas, insbesondere Argon, als Trägergas durchströmt wird.

22. Verfahren nach Anspruch 1, 2, 3, 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß auf eine strukturstabilisierte dotierte CVD-Trägerschicht von 30 bis 300 µm Dicke, insbesondere 100 µm Dicke, der Nachlieferungsbereich mit emittierendem Stoff in Form einer Schichtenfolge per CVD-Verfahren aufgebracht wird, bei der sich jeweils eine Schicht aus hochschmelzendem Metall mit geringen Beimengungen an elektronenemittierendem Stoff und eventuell stabilisierender Dotierung mit einer solchen mit hohen Konzentrationen an elektronenemittierendem Stoff, die etwas dünner ist, abwechselt, wobei die Schichtabstände in der Größenordnung der Korngrößen liegen, wobei die Einzelschichtdicke insbesondere 0,5 bis 10 µm bei einer Konzentration des emittierenden Stoffes bis 5 Gew.% und insbesondere 0,1 bis 2 µm bei einer Konzentration des emittierenden Stoffes von 5 bis 50 Gew.% beträgt und die mittlere Konzentration an emittierendem Stoff vorzugsweise bei 15 bis 20 Gew.% liegt.

23. Verfahren nach Anspruch 1, 2, 3, 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß eine polykristalline, vorzugsorientierte Deckschicht aufgebracht wird, bei der die kristalline Vorzugsorientierung durch die Parameter des CVD-Abschideverfahrens, insbesondere die Durchflußraten der an der Reaktion

beteiligten Gase und/oder die Substrattemperatur derart eingestellt wird, daß die Elektronen-Emissionsstromdichte aus dem im wesentlichen monoatomaren Film des elektronenemittierenden Stoffs auf der Deckschicht bei vorgegebener Temperatur maximal bzw. die Austrittsarbeit minimal wird und die Deckschicht durch darin unlösliche, simultan abgeschiedene Dotierungen gegenüber längeren Temperaturbelastungen texturstabilisiert wird.

24. Verfahren nach Anspruch 1, 2, 3, 4, 5 oder 23, dadurch gekennzeichnet, daß als Deckschicht im wesentlichen W, Re, Os oder Nb aufgebracht wird, wobei bei Wolfram mit Thorium als monoatomarem Film auf der Oberfläche die <111>-Orientierung von Wolfram als Vorzugsorientierung eingestellt wird und als texturstabilisierende Komponenten ThO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und/oder Ruthenium mit einer Konzentration von 1 bis 2 % simultan mit abgeschieden werden.

25. Verfahren nach Anspruch 1, 2, 3, 4, 5, 23 oder 24, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckschicht eine Dicke von 2 bis 20 µm aufweist und die Substrattemperatur derart eingestellt wird, daß der mittlere Korndurchmesser ≤ 1 µm beträgt.

26. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß emittierender Stoff und strukturstabilisierende Dotierung des Träger- bzw. Deckschichtmaterials miteinander identisch sind.

27. Abwandlung des Verfahrens nach Anspruch 1 oder 2 oder 3 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß die Unterlage als Hohlkörper, vorzugsweise als Rohr, insbesondere aus Graphit, ausgebildet wird und die reaktive Abscheidung aus der Gasphase auf der Innenseite des Hohlkörpers vorgenommen wird, wobei die zeitliche Beschichtungsabfolge in umgekehrter Richtung abläuft und zuerst die vorzugsorientierte Deckschicht und zuletzt die Trägerschicht abgeschieden wird.

28. Verfahren nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, daß der Hohlkörper aus pyrolytischem Graphit besteht und das Kathodenmaterial einen linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten hat, der deutlich größer als der von pyrolytischem Graphit ist (in Schichtungsrichtung), so daß bei Abkühlung auf Zimmertemperatur die Kathode stärker schrumpft als die Unterlage aus pyrolytischem Graphit, die oberste Schicht sich löst und die Kathode aus dem Hohlkörper herausgezogen werden kann.

29. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2 oder 3 bis 28, dadurch gekennzeichnet, daß die gesamte Kathode mit allen Materialschichten durch reaktive Abscheidung aus der Gasphase in einem kontinuierlichen Verfahren hergestellt wird.

30. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2 oder 3 bis 29, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schichtstruktur derart aufbringt, daß die drei Schichten α, β und γ identisch sind.

31. Thermionische Kathode mit einer polykristallinen Deckschicht aus einem hochschmelzenden Metall, die auf darunterliegenden Schichten niedergeschlagen ist, hergestellt

durch das Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 oder 3 bis 30, dadurch gekennzeichnet, daß die Kathode folgende Schichten aufweist :

a) eine Trägerschicht (5) aus hochschmelzendem Metall als Basismaterial und mindestens einem Dotierstoff zur mechanischen Strukturstabilisierung,

b) eine bei Betrieb der Kathode als Nachlieferungsbereich wirkende Schicht (6) oder Schichtenfolge (8, 9), bestehend aus einem hochschmelzenden Metall als Basismaterial und einem Vorrat an elektronenemittierendem Stoff, und

c) die polykristalline Deckschicht (7) aus einem hochschmelzenden Metall als Basismaterial und mindestens einem Dotierstoff zur Textur- und Strukturstabilisierung.

32. Thermionische Kathode mit einer vorzugsorientierten polykristallinen Deckschicht aus einem hochschmelzenden Metall, die auf darunterliegenden Schichten niedergeschlagen ist, wobei die Vorzugsorientierung derart festgelegt ist, daß die Austrittsarbeit aus der Emitter-Monoschicht, die sich bei Betrieb der Kathode auf dieser Deckschicht ausbreitet, minimal ist, hergestellt durch das Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 30, dadurch gekennzeichnet, daß die Kathode folgende Schichten aufweist :

a) eine Trägerschicht (5) aus hochschmelzendem Metall als Basismaterial und mindestens einem Dotierstoff zur mechanischen Strukturstabilisierung,

b) eine bei Betrieb der Kathode als Nachlieferungsbereich wirkende Schicht (6) oder Schichtenfolge (8, 9), bestehend aus einem hochschmelzenden Metall als Basismaterial und einem Vorrat an elektronenemittierendem Stoff, und

c) die vorzugsorientierte polykristalline Deckschicht (7) aus einem hochschmelzenden Metall als Basismaterial und mindestens einem Dotierstoff zur Textur- und Strukturstabilisierung.

#### Claims

1. A method of manufacturing a thermionic cathode having a polycrystalline coating layer of a high-melting metal which is deposited on underlying layers, characterized in that

a) the following layer structure is provided on a substrate, formed in accordance with the desired cathode geometry, by transport *via* the gaseous phase, possibly accompanied by reducing reactions during or after deposition of the layers :

$\alpha$ ) a supporting layer of high-melting metal as a base material and at least one dopant for the mechanical structural stabilization,

$\beta$ ) a layer or a series of layers which during operation of the cathode act as dispensing and supply region, consisting of a high-melting metal as a base material and a supply of electron-emissive material, and

$\gamma$ ) the polycrystalline coating layer of a high-

-melting metal as a base material and at least one dopant for the stabilization of the texture and structure,

b) the substrate is removed, and

c) the supporting layer is provided with connections for the heating.

2. A method of manufacturing a thermionic cathode having a preferentially oriented polycrystalline coating layer of a high-melting metal which is deposited on underlying layers, the preferred orientation being adjusted in such manner that the work function from the emitter-monolayer, which during operation of the cathode is maintained on the coating layer, is minimum, characterized in that

a) the following layer structure is provided on a substrate, formed in accordance with the desired cathode geometry, by transport *via* the gaseous phase, possibly accompanied by reducing reactions during or after deposition of the layers ;

$\alpha$ ) a supporting layer of high-melting metal as a base material and at least one dopant for the mechanical structural stabilization,

$\beta$ ) a layer or a series of layers which during operation of the cathode act as dispensing and supply region, consisting of a high-melting metal as a base material and a supply of electron-emissive material, and

$\gamma$ ) the preferentially oriented polycrystalline coating layer of a high-melting metal as a base material and at least one dopant for the stabilization of the texture and structure, the preferred orientation being adjusted by the choice of the deposition parameters,

b) the substrate is removed, and

c) the supporting layer is provided with connections for the heating.

3. A method as claimed in Claim 1 or 2, characterized in that the layers are provided by reactive deposition, for example, CVD methods, pyrolysis, cathode sputtering, vacuum condensation or plasma sputtering.

4. A method as claimed in Claim 1 or 2, characterized in that W, Mo, Ta, Nb, Re and/or C is used as a base material, the composition of the base material in the individual layers being identical or different.

5. A method as claimed in Claim 1 or 2, characterized in that the gases taking part in the deposition reaction are activated by generating a plasma for chemical conversion and associated deposition of cathode material.

6. A method as claimed in Claim 1 or 2, characterized in that a body of a light and accurately formable material is used as a substrate, which material has a poor bonding to the material deposited thereon or which can readily be detached from the positive.

7. A method as claimed in Claim 1 or 2, characterized in that the substrate is removed by selective etching, mechanically, by evaporation upon heating in a vacuum or in a suitable gas atmosphere, by burning off, or a combination of the said methods.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

15

8. A method as claimed in Claims 6 and 7, characterized in that a body of graphite, especially pyrolytic graphite, or glassy carbon, is used as a substrate which is removed by mechanical treatment, burning off and/or mechanical-chemical micropolishing.

9. A method as claimed in Claims 6 and 7, characterized in that a body of cooper, nickel, iron, molybdenum or an alloy with a major portion of said metals, is used as a substrate which is removed by selective etching or first for the greater part mechanically and in the remaining residues by evaporation upon heating in a vacuum or in a suitable gas atmosphere.

10. A method as claimed in Claim 6, characterized in that a body of electrographite which is coated with a layer of pyrolytic graphite is used as a substrate.

11. A method as claimed in Claim 1, 2, 3, 4 or 5, characterized in that the manufacture of the supporting layer the CVD layer growth is interrupted repeatedly by repeated substrate cooling to room temperature and restarting the nucleation by heating it up again, or a periodic variation of the substrate temperature is carried out in the range between 300 and 700 °C.

12. A method as claimed in Claim 1, 2, 3, 4 or 5 characterized by the deposition of extremely thin, crystallite growth-inhibiting intermediate layers in the manufacture of the supporting layer.

13. A method as claimed in Claim 1, 2, 3, 4 or 5 characterized in that in the manufacture of the supporting layer the base material is deposited together with a dopant which has a small or negligible solid solubility in the crystal lattice of the base material.

14. A method as claimed in Claim 1, 2, 3, 4 or 5 characterized in that tungsten is deposited as a base material and ThO<sub>2</sub>, Zr, ZrO<sub>2</sub>, UO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru, Y and/or Sc in a concentration of approximately 0.5 to 2% by weight, especially approximately 1% by weight, are deposited simultaneously or alternatively with tungsten as structure-stabilizing dopings by CVD method.

15. A method as claimed in Claim 1, 2, 3, 4 or 5, characterized in that in manufacturing the dispensing and supply region a high concentration of electron-emissive material from the scandium group (Sc, Y, La, Ac, lanthanides, actinides) is selected and is deposited in a metallic oxide, boride and/or carbide from alternately or simultaneously with the high-melting metal.

16. A method as claimed in Claim 1, 2, 3, 4 or 5, characterized in that the following material combinations of electron-emissive material and high-melting metal are selected and deposited by CVD method : Th/ThO<sub>2</sub> + W, Th/ThO<sub>2</sub> + Nb, ThB<sub>4</sub> + Re, Y/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Ta, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Nb, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + W or Mo, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + W or Mo, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + W or Mo.

17. A method as claimed in Claim 1, 2, 3, 4 or 5, characterized in that as electron-emissive materials lanthanide oxides, preferably CeO<sub>2</sub>, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are deposited in combination with W or Mo as a base material or as coating material.

18. A method as claimed in Claim 16, charac-

terized in that ThB<sub>4</sub> is deposited by pyrolysis of Th(BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub> which is enriched in argon used as a carrier gas, upon a layer of rhenium with an underlying structure-stabilized tungsten supporting layer at substrate temperatures higher than or equal to 300 °C.

19. A method as claimed in Claim 1, 2, 3, 4, 5 or 15, characterized in that the electron-emissive material is deposited in the oxide form together with an activator component, preferably boron or carbon, and with a diffusion intensifying component, preferably Pt, Ir, Os, Ru, Rh or Pd, in a concentration from 0.1 to 1% by weight.

20. A method as claimed in Claim 1, 2, 3, 4 or 5, characterized in that the reactive deposition and pyrolysis, respectively, is carried out at temperatures of the substrate from 200 °C to 600 °C, preferably 400 to 550 °C, in which as starting compounds for the electron-emissive material corresponding metallorganic compounds are used which are volatile already at these temperatures and the desired layer structure is obtained by repeated variation of the gas composition and/or the remaining deposition parameters.

21. A method as claimed in Claim 16, characterized in that tungsten and thorium or ThO<sub>2</sub>, respectively, is grown alternately or simultaneously from WF<sub>6</sub> + H<sub>2</sub> and Th-diketonate, especially Th-acetylacetonate, preferably Th-trifluoroacetylacetonate or Th-hexafluoroacetylacetonate, but also Th-heptafluorodimethyloctanedione or Th-dipivaloylmethane, at temperatures between 400 °C and 650 °C by reactive deposition from the gaseous phase, in which the metallorganic Th starting compound is present in powder form in a saturating device which is heated to a temperature closely below the relevant melting point and through which an inert gas, especially argon, flows as a carrier gas.

22. A method as claimed in Claim 1, 2, 3, 4 or 5, characterized in that the dispensing region with emissive material in the form of a series of layers is provided by CVD method on a structure-stabilized, doped CVD carrier layer of 30 to 300 μm thickness, especially 100 μm thickness, in which each time a layer of high melting metal with small admixtures of electron-emissive material and optionally stabilizing dopings alternate with such a layer having high concentrations of electron-emissive material which is slightly thinner, and the layer distances are in the order of the grain sizes, the individual layer thickness being especially 0.5 to 10 μm at a concentration of the emissive material up to 5% by weight and especially 0.1 to 2 μm at a concentration of the emissive material from 5 to 50% by weight, the average concentration of emissive material being preferably 15 to 20% by weight.

23. A method as claimed in Claim 1, 2, 3, 4 or 5, characterized in that a polycrystalline preferentially oriented coating layer is provided, the crystalline preferential orientation being adjusted by the parameters of the CVD deposition method, especially the flow rates of the gases taking part in the

reaction and/or the substrate temperature in such manner that the electron emission current density from the substantially monoatomic film of the electron-emissive material on the coating layer at a given temperature becomes maximum and the work function becomes minimum, respectively, and the coating layer is texture-stabilized with respect to longer temperature loads by simultaneously deposited dopings not soluble therein.

24. A method as claimed in Claim 1, 2, 3, 4, 5 or 23, characterized in that substantially W, Re, Os or Nb is provided as a coating layer, in which, in the case of tungsten with thorium as a monoatomic layer on the surface the  $\langle 111 \rangle$  orientation of tungsten is adjusted as preferential orientation, and as texture-stabilizing components  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  and/or ruthenium are also deposited simultaneously in a concentration from 1 to 2%.

25. A method as claimed in Claim 1, 2, 3, 4, 5, 23 or 24, characterized in that the coating layer has a thickness from 2 to 20  $\mu\text{m}$  and the substrate temperature is adjusted so that the average grain diameter is  $\leq 1 \mu\text{m}$ .

26. A method as claimed in Claim 16, characterized in that emissive material and structure-stabilizing doping of the carrier material and coating layer material, respectively, are identical.

27. Modified form of the method as claimed in Claim 1 or 2 or 3 to 26, characterized in that the substrate is formed as a hollow body, preferably as a tube, especially of graphite, and the reactive deposition from the gaseous phase is carried out on the inside of the hollow body, the coating process occurring in the reversed time-sequence and, the preferred oriented coating layer being deposited first and the carrier layer being deposited last.

28. A method as claimed in Claim 27, characterized in that the hollow body is of pyrolytic graphite and the cathode material has a linear coefficient of thermal expansion which is significantly larger than that of pyrolytic graphite (in the direction of coating) so that upon cooling to room temperature the cathode shrinks considerably more than the substrate of pyrolytic graphite, the upper layer is separated and the cathode can be drawn out of the hollow body.

29. A method as claimed in Claim 1 or 2 or 3 to 28, characterized in that the entire cathode with all material layers is manufactured in one continuous process by reactive deposition from the gaseous phase.

30. A method as claimed in Claim 1 or 2 or 3 to 29, characterized in that the layer structure is provided so that the three layers  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$  are identical.

31. A thermionic cathode having a polycrystalline coating layer of high-melting metal which is deposited on underlying layers, manufactured by the method as claimed in one or more of Claims 1 or 3 to 30, characterized in that the cathode comprises the following layers :

a) a supporting layer (5) of high-melting metal as a base material and at least one dopant for

the mechanical structural stabilization,

b) a layer (6) or series of layers (8, 9) acting during operation of the cathode as dispensing regions and consisting of a high-melting metal as a base material and a supply of electron-emissive material, and

c) the polycrystalline coating layer (7) of a high-melting metal as a base material and at least one dopant for the texture- and structure stabilization.

32. A thermionic cathode having a preferentially oriented polycrystalline coating layer of a high-melting metal which is deposited on underlying layers, the preferred orientation being adjusted in such manner that the work function of the emitter-monolayer, which during operation of the cathode is maintained on said coating layer, is minimum, manufactured by the method as claimed in one or more of Claims 2 to 30, characterized in that the cathode comprises the following layers .

a) a supporting layer (5) of high-melting metal as a base material and at least one dopant for the mechanical structural stabilization,

b) a layer (6) or series of layers (8, 9) acting during operation of the cathode as dispensing regions and consisting of a high-melting metal as a base material and a supply of electron-emissive material, and

c) the preferentially oriented polycrystalline coating layer (7) of a high-melting metal as a base material and at least one dopant for the texture- and structure stabilization.

## Revendications

1. Procédé de fabrication d'une cathode thermoionique comprenant une couche de couverture polycristalline en métal à haut point de fusion qui est précipitée sur des couches sous-jacentes, caractérisé en ce que :

a) on applique sur un substrat conformé d'après la géométrie souhaitée pour la cathode, par transport à l'intervention de la phase gazeuse, éventuellement en association avec des réactions de réduction pendant ou après l'application des couches, la structure en couches suivante :

$\alpha$ ) une couche de support faite d'un métal à haut point de fusion comme matière de base et d'au moins un agent de dopage pour la stabilisation mécanique de la structure,

$\beta$ ) une couche ou succession de couches agissant comme domaine d'approvisionnement lors du fonctionnement de la cathode et consistant en un métal à haut point de fusion comme matière de base et une réserve de matière émettant des électrons, et

$\gamma$ ) la couche de couverture polycristalline faite d'un métal à haut point de fusion comme matière de base et d'au moins un agent de dopage pour la stabilisation de la texture et de la structure,

b) on élimine le substrat, et

c) on munit la couche de support de

connexions pour le chauffage.

2. Procédé de fabrication d'une cathode thermoionique comprenant une couche de couverture polycristalline à orientation préférentielle faite d'un métal à haut point de fusion qui est précipité sur les couches sous-jacentes, l'orientation préférentielle étant déterminée de façon que le travail de sortie hors de la monocouche émissive qui s'étend sur la couche de couverture pendant le fonctionnement de la cathode soit minimal, caractérisé en ce que :

a) on applique sur un substrat conformé d'après la géométrie souhaitée pour la cathode, par transport à l'intervention de la phase gazeuse, éventuellement en association avec des réactions de réduction pendant ou après l'application des couches, la structure en couches suivante :

α) une couche de support faite d'un métal à haut point de fusion comme matière de base et d'au moins un agent de dopage pour la stabilisation mécanique de la structure,

β) une couche ou succession de couches agissant comme domaine d'approvisionnement lors du fonctionnement de la cathode et consistant en un métal à haut point de fusion comme matière de base et une réserve de matière émettant des électrons, et

γ) la couche de couverture polycristalline à orientation préférentielle faite d'un métal à haut point de fusion comme matière de base et d'au moins un agent de dopage pour la stabilisation de la texture et de la structure, l'orientation préférentielle étant déterminée par le choix des paramètres de dépôt,

b) on élimine le substrat, et

c) on munit la couche de support de connexions pour le chauffage.

3. Procédé suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on opère le dépôt des couches par dépôt réactif comme, par exemple, le procédé CVD, la pyrolyse, la pulvérisation cathodique, la condensation sous vide ou la pulvérisation sous plasma.

4. Procédé suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on utilise comme matière de base W, Mo, Ta, Nb, Re et/ou C, la composition de la matière de base étant identique ou différente dans les diverses couches.

5. Procédé suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on excite les gaz participant à la réaction de dépôt en créant un plasma pour la réaction chimique et le dépôt de la matière cathodique y associé.

6. Procédé suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on utilise comme substrat un corps fait d'un matériau léger et facile à façonner présentant une faible adhérence à la matière déposée par-dessus ou se laissant détacher aisément de la forme positive.

7. Procédé suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on élimine le substrat par décapage sélectif, par voie mécanique, par vaporisation lors d'un chauffage sous vide ou dans une atmosphère gazeuse appropriée, par combustion ou par une combinaison des procédés indiqués.

8. Procédé suivant les revendications 6 et 7, caractérisé en ce qu'on utilise comme substrat un corps en graphite, en particulier en graphite pyrolytique ou en carbone vitreux qu'on élimine par usinage mécanique, combustion et/ou micro-polissage mécanique-chimique.

9. Procédé suivant les revendications 6 et 7, caractérisé en ce qu'on utilise comme substrat un corps en cuivre, en nickel, en fer, en molybdène ou en un alliage contenant une quantité prépondérante de ces métaux, qu'on élimine par décapage sélectif ou d'abord, dans sa partie prépondérante, par voie mécanique et pour les restes qui subsistent dans ce cas, par évaporation lors d'un chauffage sous vide ou dans une atmosphère gazeuse appropriée.

10. Procédé suivant la revendication 6, caractérisé en ce qu'on utilise comme substrat un corps en électrographite revêtu d'une couche de graphite pyrolytique.

11. Procédé suivant la revendication 1, 2, 3, 4 ou 5, caractérisé en ce que lors de la fabrication de la couche portante, on interrompt itérativement la croissance de la couche CVD par refroidissement répété du substrat jusqu'à la température ambiante et on relance la formation des germes par chauffage, ou bien on réalise une variation périodique de la température du substrat dans un intervalle entre 300 et 700 °C.

12. Procédé suivant la revendication 1, 2, 3, 4 ou 5, caractérisé en ce que le dépôt de couches intermédiaires extrêmement fines freine la croissance des cristallites lors de la fabrication de la couche portante.

13. Procédé suivant la revendication 1, 2, 3, 4 ou 5, caractérisé en ce que lors de la formation de la couche portante, on dépose la matière de base en même temps qu'un agent de dopage qui présente une solubilité en phase solide négligablement faible dans le réseau cristallin de la matière de base.

14. Procédé suivant la revendication 1, 2, 3, 4 ou 5, caractérisé en ce qu'on dépose comme matière de base du tungstène et comme agent de dopage stabilisant la structure du ThO<sub>2</sub>, du Zr, du ZrO<sub>2</sub>, du UO<sub>2</sub>, du Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, du Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, du Ru, du Y et/ou du Sc en une concentration d'environ 0,5 à 2 % en poids et en particulier d'environ 1 % en poids, simultanément ou alternativement avec le tungstène par le procédé CVD.

15. Procédé suivant la revendication 1, 2, 3, 4 ou 5, caractérisé en ce que lors de la formation du domaine d'approvisionnement, on choisit une concentration élevée en substance émettant les électrons appartenant au groupe du scandium (Sc, Y, La, Ac, lanthanides, actinides) et on la dépose sous forme d'oxyde, de borure et/ou de carbure métallique en alternance ou simultanément avec le métal à haut point de fusion.

16. Procédé suivant la revendication 1, 2, 3, 4 ou 5, caractérisé en ce qu'on choisit les combinaisons ci-après de substance émettant les électrons et de métal à haut point de fusion et on les dépose par le procédé CVD : Th/ThO<sub>2</sub> + W, Th/ThO<sub>2</sub> + Nb, ThB<sub>4</sub> + Re, Y/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Ta,

$Y_2O_3 + Nb$ ,  $Y_2O_3 + W$  ou  $Mo$ ,  $Sc_2O_3 + W$  ou  $Mo$ ,  $La_2O_3 + W$  ou  $Mo$ .

17. Procédé suivant la revendication 1, 2, 3, 4 ou 5, caractérisé en ce qu'on dépose comme substances émettant les électrons des oxydes de lanthanides, de préférence  $CeO_2$ ,  $Sm_2O_3$  et  $Eu_2O_3$ , en combinaison avec  $W$  ou  $Mo$  comme matière de base et de couche de couverture.

18. Procédé suivant la revendication 16, caractérisé en ce qu'on dépose du  $ThB_4$  par pyrolyse de  $Th(BH_4)_4$  enrichi dans de l'argon comme gaz vecteur sur une couche de rhénium recouvrant un support en tungstène à structure stabilisée à des températures du substrat égales ou supérieures à 300 °C.

19. Procédé suivant la revendication 1, 2, 3, 4, 5 ou 15, caractérisé en ce qu'on dépose la substance émettant des électrons sous la forme de son oxyde conjointement avec un composant activateur, de préférence le bore ou le carbone, et un composant renforçant la diffusion, de préférence  $Pt$ ,  $Ir$ ,  $Os$ ,  $Ru$ ,  $Rh$  ou  $Pd$  en une concentration de 0,1 à 1 % en poids.

20. Procédé suivant la revendication 1, 2, 3, 4 ou 5, caractérisé en ce qu'on exécute le dépôt réactif ou la pyrolyse à des températures du substrat de 200 °C à 600 °C et de préférence de 400 °C à 550 °C, en utilisant comme composés de départ pour la substance émettant des électrons, des composés organométalliques appropriés déjà volatils à ces températures et en établissant la structure de couches souhaitée par modification répétée de la composition de gaz et/ou des autres paramètres de dépôt.

21. Procédé suivant la revendication 16, caractérisé en ce qu'on laisse s'accumuler par dépôt réactif à partir de la phase gazeuse, du tungstène et du thorium ou du  $ThO_2$  en alternance ou simultanément à partir de  $WF_6 + H_2$  et de dicétionate de  $Th$ , en particulier d'acétylacétone de  $Th$ , de préférence de trifluoroacétylacétone de  $Th$  ou d'hexafluoroacétylacétone de  $Th$ , mais aussi de  $Th$ -heptafluorodiméthyl-octanedione ou de  $Th$ -divaloylméthane, à des températures entre 400 °C et 650 °C, le composé organométallique de  $Th$  de départ se trouvant à l'état de poudre dans un saturateur qui est chauffé à une température peu inférieure au point de fusion en question et dans lequel passe un gaz inerte, en particulier l'argon, comme gaz vecteur.

22. Procédé suivant la revendication 1, 2, 3, 4 ou 5, caractérisé en ce qu'on applique sur une couche de support CVD dopée à structure stabilisée d'une épaisseur de 30 à 300  $\mu m$  et en particulier de 100  $\mu m$ , le domaine d'approvisionnement à substance émissive sous la forme d'une succession de couches par le procédé CVD, auquel cas une couche de métal à haut point de fusion avec de faibles additions de substance émettant des électrons et éventuellement d'un agent de dopage stabilisant alterne plusieurs fois avec une telle couche à concentration élevée en substance émettant des électrons qui est un peu plus mince, l'intervalle entre les couches étant de l'ordre de grandeur de la grosseur des grains,

l'épaisseur des diverses couches étant en particulier de 0,5 à 10  $\mu m$  pour une concentration en substance émissive de 5 % en poids et de 0,1 à 2  $\mu m$  pour une concentration en substance émissive de 5 à 50 % en poids et la concentration moyenne en substance émissive étant de préférence de 15 à 20 % en poids.

23. Procédé suivant la revendication 1, 2, 3, 4 ou 5, caractérisé en ce qu'on applique une couche de couverture polycristalline à orientation préférentielle dont on détermine l'orientation préférentielle des cristaux par les paramètres du procédé de dépôt CVD, en particulier les débits des gaz participant à la réaction et/ou la température du substrat, de façon que la densité de courant d'émission des électrons à partir du film sensiblement monoatomique de la substance émettant des électrons sur la couche de couverture soit maximale à une température donnée ou que le travail de sortie soit minimal, et que la texture de la couche de couverture soit stabilisée contre les sollicitations thermiques à long terme par des agents de dopage insolubles qui y sont déposés simultanément.

24. Procédé suivant la revendication 1, 2, 3, 4, 5 ou 23, caractérisé en ce qu'on applique comme couche de couverture essentiellement  $W$ ,  $Re$ ,  $Os$ , ou  $Nb$ , l'orientation  $\langle 111 \rangle$  étant prise pour le tungstène comme orientation préférentielle dans le cas du tungstène avec le thorium en couche monoatomique sur la surface et les composants  $ThO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $Y_2O_3$ ,  $Sc_2O_3$  et/ou le ruthénium comme stabilisants de la texture étant déposés simultanément en une concentration de 1 à 2 %.

25. Procédé suivant la revendication 1, 2, 3, 4, 5, 23 ou 24, caractérisé en ce que la couche de couverture a une épaisseur de 2 à 20  $\mu m$  et la température du substrat est ajustée de façon que le diamètre moyen du grain soit  $\leq 1 \mu m$ .

26. Procédé suivant la revendication 16, caractérisé en ce que la substance émissive et l'agent de dopage stabilisant la structure de la matière de support ou de la matière de la couche de couverture sont identiques.

27. Variante du procédé suivant la revendication 1 ou 2 ou 3 à 26, caractérisée en ce que le substrat présente la forme d'un corps creux, de préférence d'un tube, en particulier en graphite, et le dépôt réactif à partir de la phase gazeuse est exécuté sur la face intérieure du corps creux, la succession de dépôts dans le temps se faisant en ordre inverse et la couche de couverture à orientation préférentielle étant déposée en premier lieu et la couche de support déposée en dernier lieu.

28. Procédé suivant la revendication 27, caractérisé en ce que le corps creux consiste en graphite pyrolytique et la matière de cathode a un coefficient de dilatation thermique linéaire qui est nettement supérieur à celui du graphite pyrolytique (dans le sens des couches), de sorte que lors du refroidissement jusqu'à la température ambiante, la cathode perd davantage en dimension que le substrat en graphite pyrolytique, la couche supérieure se détache et la cathode peut être retirée du corps creux.

29. Procédé suivant les revendications 1 ou 2 ou 3 à 28, caractérisé en ce que la cathode complète avec toutes les couches de matière est fabriquée par dépôt réactif à partir de la phase gazeuse au cours d'un procédé continu.

30. Procédé suivant les revendications 1 ou 2 ou 3 à 29, caractérisé en ce qu'on applique la structure en couches de façon que les trois couches  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  soient identiques.

31. Cathode thermoionique comprenant une couche de couverture polycristalline faite d'un métal à haut point de fusion qui est précipité sur des couches sous-jacentes, fabriqué par le procédé suivant une ou plusieurs des revendications 1 ou 3 à 30, caractérisée en ce que la cathode comprend les couches suivantes :

a) une couche de support (5) faite d'un métal à haut point de fusion comme matière de base et d'au moins un agent de dopage pour la stabilisation mécanique de la structure,

b) une couche (6) ou succession de couches (8, 9) agissant lors du fonctionnement de la cathode comme domaine d'approvisionnement et constituée par un métal à haut point de fusion comme matière de base et une réserve de matière émissive d'électrons, et

c) la couche de couverture polycristalline (7) faite d'un métal à haut point de fusion comme matière de base et d'au moins un agent de

dopage pour la stabilisation de la texture et de la structure.

32. Cathode thermoionique comprenant une couche de couverture polycristalline à orientation préférentielle faite d'un métal à haut point de fusion précipité sur des couches sous-jacentes, l'orientation préférentielle étant déterminée de façon que le travail de sortie à partir de la monocouche émissive qui s'étend sur la couche de couverture lors du fonctionnement de la cathode soit minimal, fabriquée par le procédé suivant une ou plusieurs des revendications 2 à 30, caractérisée en ce que la cathode comprend les couches suivantes :

a) une couche de support (5) faite d'un métal à haut point de fusion comme matière de base et d'au moins un agent de dopage pour la stabilisation mécanique de la structure,

b) une couche (6) ou succession de couches (8, 9) agissant lors du fonctionnement de la cathode comme domaine d'approvisionnement et constituée par un métal à haut point de fusion comme matière de base et une réserve de matière émissive d'électrons, et

c) la couche de couverture polycristalline à orientation préférentielle (7) faite d'un métal à haut point de fusion comme matière de base et d'au moins un agent de dopage pour la stabilisation de la texture et de la structure.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

20

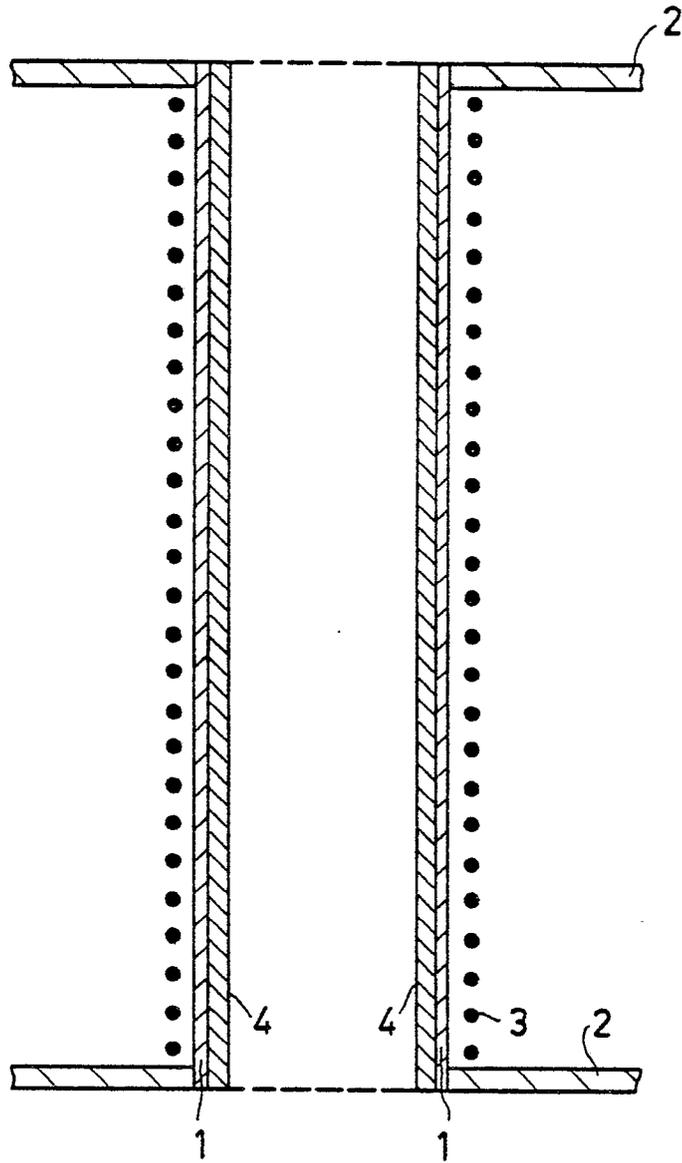


FIG. 1

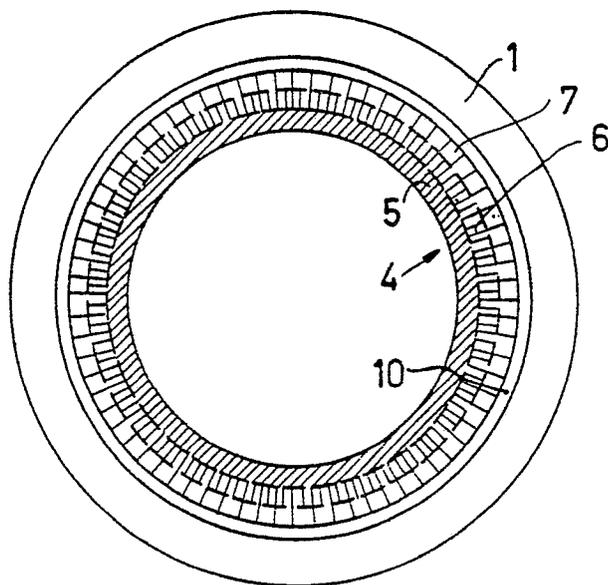


FIG. 2

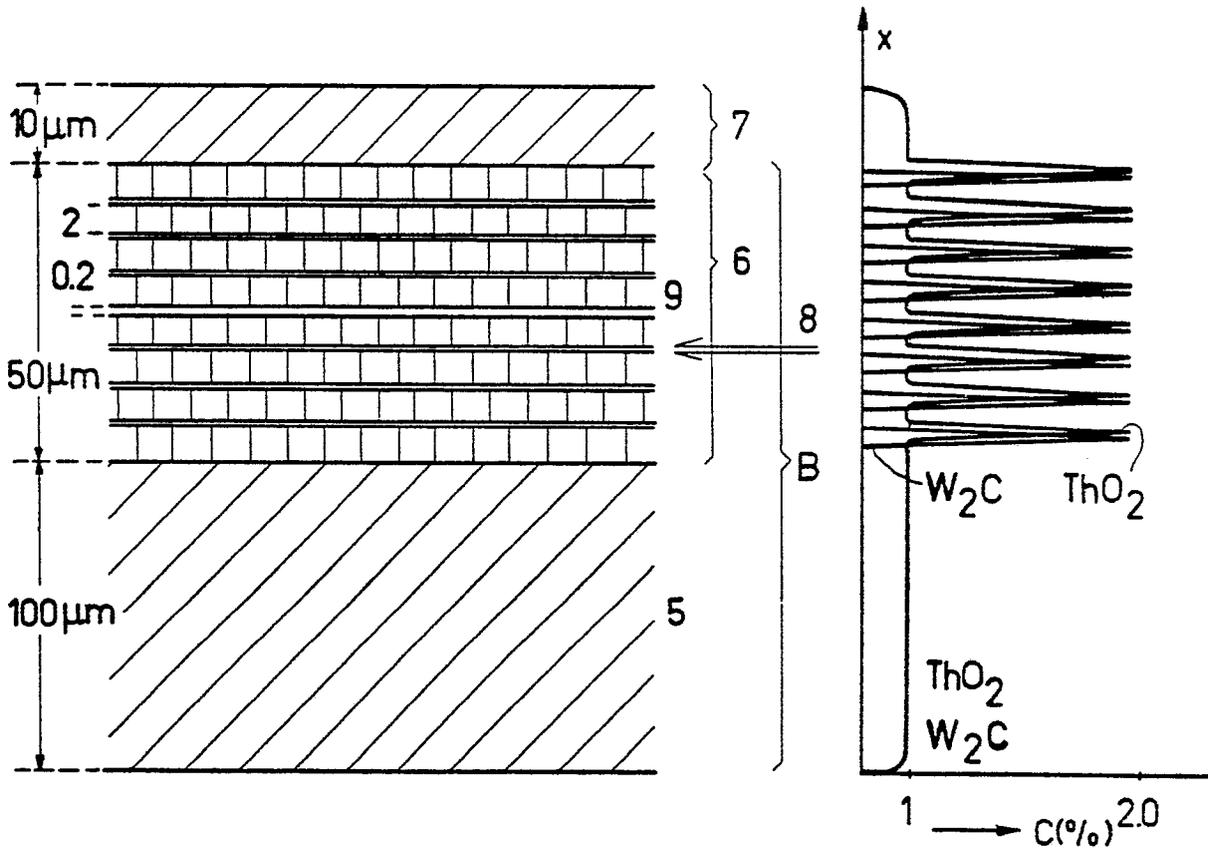


FIG.3a

FIG.3b

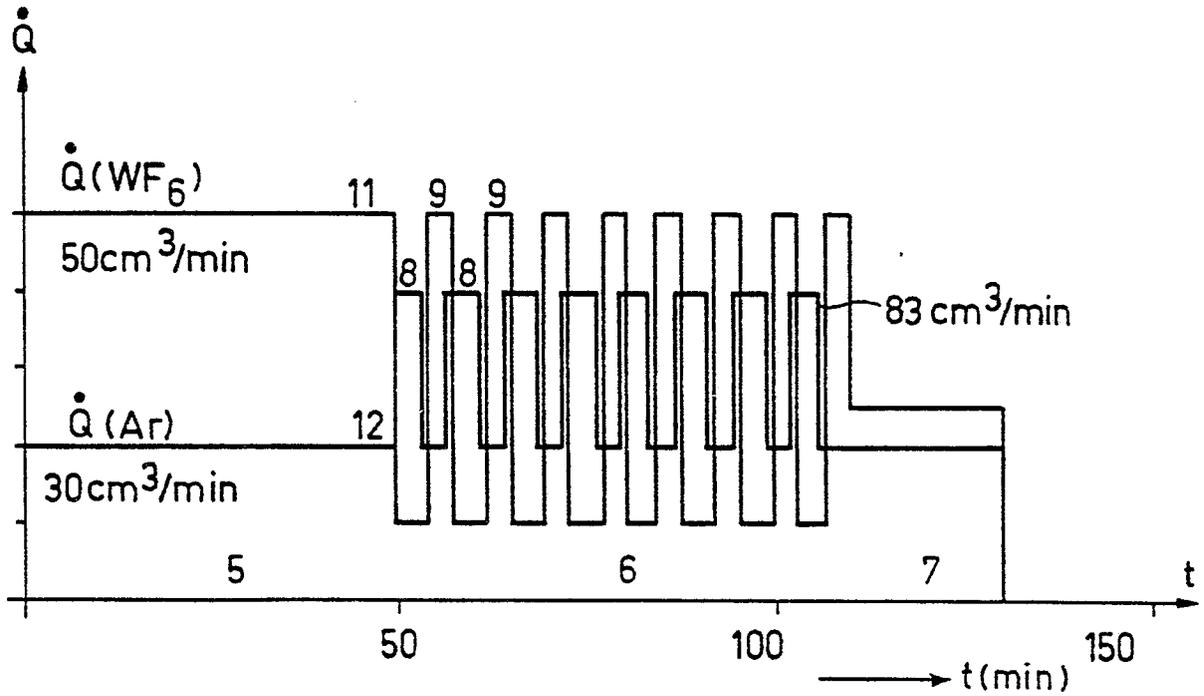


FIG.4

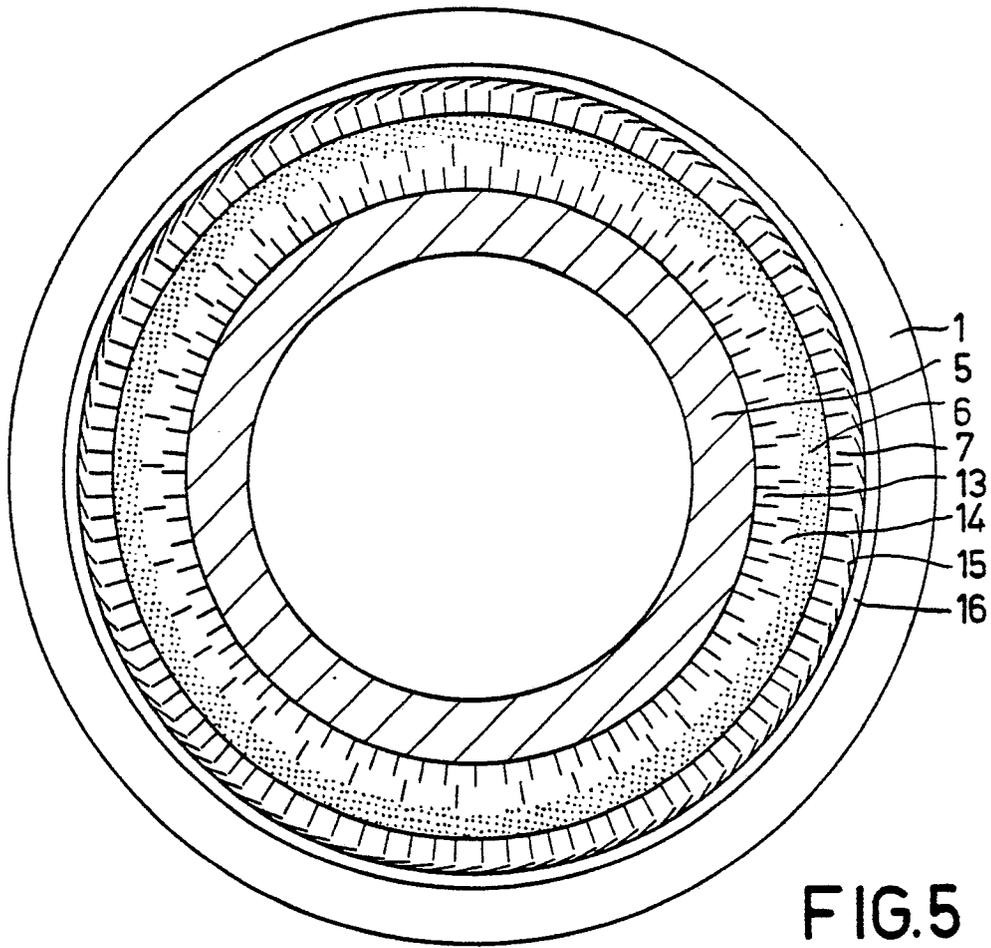


FIG. 5

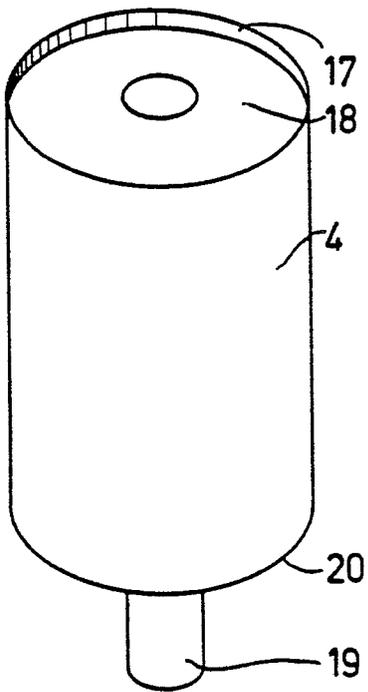


FIG. 6

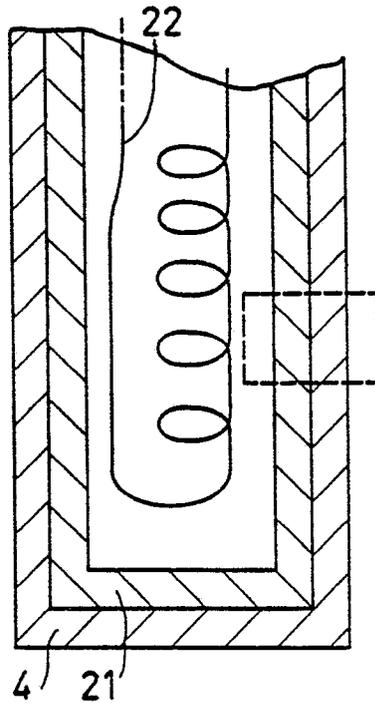


FIG. 7

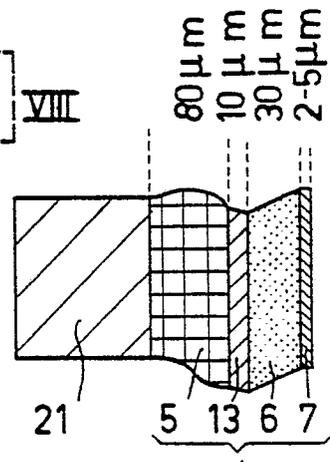


FIG. 8