



HAL
open science

Sur l'activation des cathodes thermioniques à la thorine et à la zircone

Guy Mesnard

► **To cite this version:**

Guy Mesnard. Sur l'activation des cathodes thermioniques à la thorine et à la zircone. *Journal de Physique et le Radium*, 1954, 15 (3), pp.151-155. 10.1051/jphysrad:01954001503015101 . jpa-00234874

HAL Id: jpa-00234874

<https://hal.science/jpa-00234874>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

SUR L'ACTIVATION DES CATHODES THERMIONIQUES A LA THORINE ET A LA ZIRCONNE.

Par GUY MESNARD,

Institut de Physique générale de l'Université de Lyon.

Sommaire. — On cite quelques expériences permettant de préciser l'origine de l'activation thermique des cathodes. Des mesures faites en déposant l'oxyde sur divers supports semblent traduire une influence réductrice de celui-ci. Mais des essais effectués avec interposition d'une autre substance mettent en évidence le rôle important de la dissociation.

Introduction. — Dans une précédente publication [1], nous avons indiqué les propriétés thermioniques de couches de thorine sur un fil de tungstène. Nous avons mis en évidence d'importants effets d'activation (amélioration de l'émission) lorsque la cathode est traitée à haute température. Nous avons admis que cela résultait de l'apparition d'atomes de thorium au sein de la thorine (l'expression « atomes de thorium » traduit l'existence d'un excès de thorium; cela peut provenir par exemple de la présence d'électrons occupant dans le réseau cristallin des positions normalement occupées par des ions oxygène). Mais l'origine exacte de l'activation n'a pas été précisée; le problème essentiel est de savoir si le support a ou non un rôle dans l'activation.

Il serait facile de conclure si l'on pouvait utiliser des cathodes sans support métallique. Mais leur réalisation est délicate si l'on veut pouvoir les porter à très haute température; Wright a cependant réussi à étudier de telles cathodes [2] et il a trouvé des émissions thermioniques du même ordre que pour les cathodes habituelles. L'influence de l'épaisseur du revêtement est également instructive pour

un fil support bien déterminé, mais elle ne permet pas de conclure nettement car, lorsque l'épaisseur n'est plus très faible, il existe une incertitude sur la température de la surface émissive [1]. Nous allons donner des résultats susceptibles de nous renseigner plus sûrement; nous envisagerons successivement des cathodes réalisées avec divers supports et des cathodes à revêtements complexes. Nous étudierons non seulement les cathodes à la thorine, mais aussi les cathodes à la zircone; celles-ci ont des propriétés analogues à celles des cathodes à la thorine, l'émission ne pouvant toutefois atteindre des valeurs aussi élevées [3]. Auparavant nous allons développer quelques considérations générales résultant d'observations déjà faites sur les cathodes à oxydes ordinaires.

Considérations générales. — L'activation purement thermique peut être due à une réduction de l'oxyde par le support ou à une dissociation de l'oxyde avec départ d'oxygène (on peut, d'autre part, activer par le passage du courant thermionique, par un bombardement électronique ou ionique de la cathode, par l'action d'une vapeur réductrice).

De nombreux essais ont été effectués avec divers supports pour les cathodes à oxydes ordinaires afin de guider précisément le choix du support; si le nickel est presque toujours utilisé pratiquement, on admet que les impuretés qu'il contient, et qui souvent sont ajoutées systématiquement, ont un grand rôle par leur action réductrice; d'une façon générale on admet que c'est l'action réductrice du support qui permet l'activation thermique de ces cathodes. On a calculé en effet que la pression de dissociation des oxydes alcalinoterreux aux températures de fonctionnement des cathodes est considérablement plus faible que celle qui peut exister dans le tube électronique. Pour la thorine et la zirconie, les températures de fonctionnement et surtout de traitement sont nettement plus élevées de sorte que nous considérons comme possible la dissociation (par exemple sous la forme d'une évaporation d'oxygène, chaque atome laissant à sa place deux électrons à la place qu'il occupait dans le réseau à l'état d'ion); le peu de précision des mesures de dissociation faites sur la thorine et la zirconie ne nous permet pas malheureusement d'être guidé à cet égard; le degré de vide doit alors avoir une influence.

L'émission des cathodes à oxydes ordinaires n'est toutefois pas toujours améliorée lorsque les propriétés réductrices du support s'accroissent [4]. S'il en est bien ainsi en gros pour l'or, le platine, le palladium, le nickel, le cuivre, ce n'est plus le cas pour le tungstène, le molybdène, le tantale, le zirconium. Cela s'explique par la considération des composés résultant de la réduction (oxydes métalliques notamment) à l'interface entre le support et le revêtement; si la pression de dissociation ou la pression de vapeur des produits interfaciaux à la température de fonctionnement est supérieure à la pression existant dans le tube (de l'ordre de 10^{-6} mm de mercure), ceux-ci se décomposent dès leur formation ou s'évaporent sans laisser, par suite, de composé interfacial (c'est le premier cas); si les pressions de dissociation et de vapeur de ces corps sont inférieures à la pression existant dans le tube, ils subsistent à l'interface, empêchant la réduction de se poursuivre efficacement (c'est le deuxième cas); par exemple avec le tungstène il se formerait WO_2 . Pour la thorine et la zirconie une telle couche interfaciale (de WO_2 par exemple) est aussi à considérer dans la mesure où le support agit; nous ne pensons pas toutefois qu'une telle couche puisse subsister lors des traitements assez poussés subis par les cathodes, et les phénomènes seraient ainsi plus simples que pour les cathodes à oxydes ordinaires.

Expériences avec divers supports. — Le choix du support est limité, car il doit être suffisamment réfractaire pour permettre l'activation, qui ne commence à devenir nette que vers $1900-2000^\circ K$. Outre le tungstène, nous avons utilisé les autres

métaux réfractaires usuels : molybdène, tantale. Nous avons, d'autre part, employé le platine, qui est beaucoup moins réfractaire. Le fil métallique était recouvert de thorine ou de zirconie par électrophorèse; la cathode ainsi obtenue était montée dans un tube expérimental qui comportait en outre une anode. Après pompage et scellement du tube, l'émission thermionique a été mesurée à une température repère relativement basse, en fonction des traitements thermiques successifs subis, par températures croissantes, par la cathode; nous donnerons l'émission de saturation obtenue, rapportée à une même surface émissive pour les diverses cathodes. Nous avons toujours évité l'activation par le passage du courant en ne faisant passer celui-ci que le temps strictement nécessaire aux mesures et, pour éviter

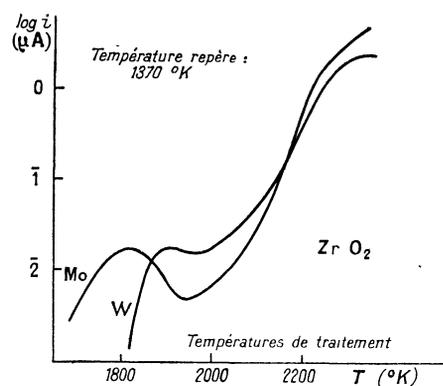


Fig. 1.

toute erreur, nous n'avons pas laissé à la cathode le temps d'évoluer en dehors des traitements.

Nous résumerons d'abord les résultats comparés obtenus avec le tungstène, le molybdène et le tantale, en disant qu'ils sont très voisins, tant dans le cas de la thorine que dans celui de la zirconie. C'est ainsi que la figure 1 précise le comportement de la zirconie sur supports de tungstène et de molybdène (on a porté en abscisses les températures de traitements et en ordonnées les émissions repères, par l'intermédiaire de leur logarithme décimal, à la suite des divers traitements). Les deux courbes sont très voisines, compte tenu de la précision que l'on peut espérer dans ce genre de mesure; on remarquera la région à pente négative séparant deux zones d'activation dont la première pourrait faire intervenir des traces de thorium que contenaient les cathodes (une explication faisant intervenir un composé interfacial qui nuirait à l'activation avant de disparaître semble à rejeter car on aurait dû observer quelque chose d'analogue dans les mêmes conditions pour la thorine, ce qui n'est pas le cas). Ces résultats ne signifient pas nécessairement que le support n'intervient pas dans l'activation, car ces métaux réfractaires ont des propriétés réductrices

analogues, mais ils apportent cependant une pré-somption en faveur de la théorie de la dissociation.

On peut espérer observer de nettes différences en faisant intervenir un métal moins réducteur, le platine. Des comparaisons faites par Nelson sur la thorine [5] l'ont ainsi amené à affirmer que le support intervenait beaucoup dans l'activation : il obtenait en effet avec le tantale des émissions nettement supérieures à celles que donnait le platine. Ce résultat est très important; nous ignorons toutefois si toutes les précautions ont été prises en ce qui concerne l'influence du passage du courant; d'autre part, en examinant les courbes de Nelson, on voit que c'est surtout pour les plus basses températures que le rapport des émissions est élevé car ensuite la cathode à support de platine semble s'activer davantage, ce qui va à l'encontre de la théorie de la réduction par le support. Par ailleurs Nelson indique des résultats très voisins pour les supports de tungstène, de molybdène et de tantale, en signalant toutefois quelques légères différences (par exemple le molybdène conduirait à la meilleure émission pour les premiers traitements, les différences s'atténuant ensuite; le premier résultat nous paraît en accord avec la théorie de la réduction pour les traitements correspondants, car nous savons par exemple que le molybdène réduit plus facilement la thorine dans le molybdène thorié que ne la réduit le tungstène dans le tungstène thorié). De toutes façons, les résultats des essais effectués avec le platine n'ont pas une très grande portée car le platine n'est pas très réfractaire. Les mesures ne peuvent être faites qu'au-dessous de 2 000° K; or à cette température l'activation thermique de la thorine en est encore à ses débuts. Il est, par suite, difficile de se rendre compte de l'ampleur de l'activation que l'on pourrait obtenir avec le platine.

Nos propres résultats sur l'émission avec support de platine sont représentés sur la figure 2 avec les

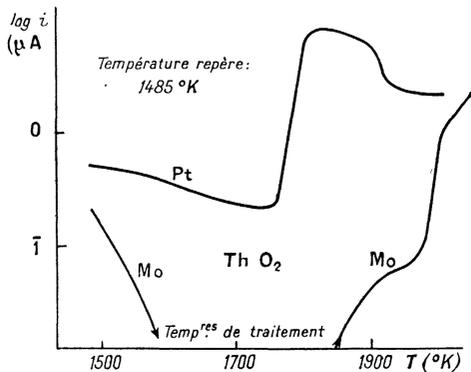


Fig. 2.

environ) pour une cathode avec support de molybdène; les deux cathodes sont à la thorine. Il est curieux de voir que l'émission obtenue avec support

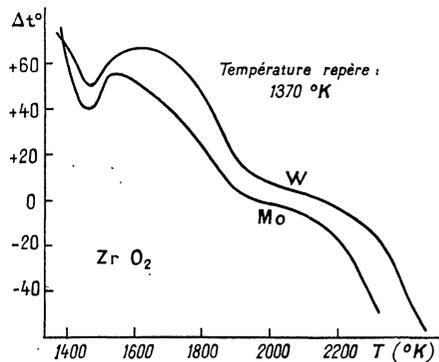


Fig. 3.

de platine est constamment la plus grande. Et s'il est clair que cela n'est pas dû aux qualités réductrices du platine, il faut cependant conclure à l'influence du support (car les deux revêtements de thorine sont parfaitement identiques puisqu'ils ont été obtenus par électrophorèse en même temps et à partir du même bain); l'effet réducteur du platine proviendrait alors peut-être de ce qu'il a été « hydrogéné » pendant l'électrophorèse, l'hydrogène agissant puis disparaissant à des températures modérées. Les premières mesures sont d'ailleurs souvent difficiles à interpréter car les effets fondamentaux n'ont pas encore effacé les influences impondérables. Les revêtements de Nelson ayant été obtenus au pistolet, on s'explique que ses résultats soient différents. Pour les traitements au delà de 1 900° K, l'émission de la cathode à support de platine n'augmente plus et même tend à diminuer, tandis qu'avec le support de molybdène l'activation commence. Cela correspondrait bien à l'influence réductrice normale des supports, et l'on peut penser que si le platine avait pu être porté à une température supérieure l'émission correspondante eût été plus faible, mais il s'agit là d'une extrapolation hardie.

Nous avons montré que l'activation des cathodes peut être étudiée autrement que par des mesures d'émission thermionique [1]; il en résulte, par exemple, des modifications des propriétés rayonnantes et optiques. C'est ainsi que le courant de chauffage du filament, la puissance qui lui est appliquée, sa résistance et l'écart entre les températures de brillance du support et de la surface externe du revêtement varient, pour une même température repère au milieu du support, en fonction de l'activation lors des traitements thermiques. On peut donc avoir recours à de telles mesures pour étudier l'influence du support sur l'activation; mais l'interprétation des mesures est délicate, car ces grandeurs ne dépendent pas seulement de l'état

mêmes coordonnées que pour la figure 1; on a représenté sur cette même figure l'émission obtenue dans la même zone de traitements (jusqu'à 2 000° K

d'activation (par exemple l'état de cristallisation intervient aussi beaucoup). Ce sont les mesures de l'écart Δt entre les températures de brillance du support et de la surface externe du revêtement qui semblent le mieux traduire l'activation. Nous avons représenté sur la figure 3 les variations observées pour cet écart (dans le rouge) en fonction des traitements thermiques dans le cas de deux cathodes à la zircone sur supports de tungstène et de molybdène. Δt , d'abord positif, diminue puis change de signe, le revêtement étant de plus en plus brillant par rapport au support à mesure que la température de traitement augmente. On remarque l'extrême analogie des deux courbes, qui sont seulement décalées parce que les émissivités optiques du tungstène et du molybdène dans le rouge sont un peu différentes. C'est là un argument en faveur de la théorie de la dissociation. Toutefois quelques écarts sont parfois observés, notamment dans la zone des basses températures; en particulier dans le cas du platine la brillance de la surface du revêtement ne semble pas augmenter par rapport à celle du support même dans la zone 1 900-2 000° K où s'amorce souvent avec les autres supports une augmentation (il s'agit ici de revêtements de thorine, car pour la zircone aux basses températures le comportement assez particulier est plus difficile à interpréter).

En résumé, les essais avec divers supports traduisent la complexité du phénomène d'activation. Si la théorie de la dissociation paraît la plus séduisante, l'influence du support semble se manifester tout au moins dans la zone des températures modérées. Ces résultats sont-ils en accord avec les données physicochimiques? Les pressions de dissociation de la thorine et de la zircone, mal connues, semblent toutefois très faibles; la dissociation ne pourrait donc intervenir aux basses températures, pour lesquelles il n'y a justement pas d'activation appréciable. Lorsque vers 1 900-2 000° K l'activation commence à être nette, l'évaporation d'oxygène peut très bien commencer surtout si l'on tient compte de ce que l'on observe une activation même avec un excès infime de thorium libre. D'autre part, en ce qui concerne la réduction par le support, les principales mesures sont relatives à l'action du tungstène sur la thorine; d'après Smithells [6] la réduction de la thorine par le tungstène ne serait possible qu'au-dessus de 2 600° K; cela est en accord avec la théorie des cathodes de tungstène thorié et ce résultat a été précisément obtenu en opérant sur des éléments analogues. Nous pensons que dans le cas de la thorine déposée sur du tungstène la réduction est plus facile. Les chaleurs de formation de la thorine et de la zircone par atome d'oxygène sont du même ordre de grandeur que la chaleur de formation de l'oxyde de baryum, de sorte qu'une réduction serait possible dans les mêmes conditions.

Étude de couches complexes. — Nous allons

apporter des indications nouvelles par la considération de cathodes où interviennent à la fois la thorine et la zircone. C'est ainsi que si l'on dépose de la thorine non pas directement sur le fil métallique mais avec une couche intermédiaire de zircone, on évite le contact entre la thorine et le support; l'activation qui subsiste doit en principe être due à la dissociation. La figure 4 représente avec nos coordonnées habituelles l'émission thermionique ainsi obtenue pour une cathode complexe à support de tungstène et pour une cathode à la thorine ordinaire avec support de molybdène. Les courbes obtenues sont très analogues, tant pour les premières activations que pour les activations plus poussées (le léger décalage des deux courbes provient certainement de causes secondaires, telles que la durée

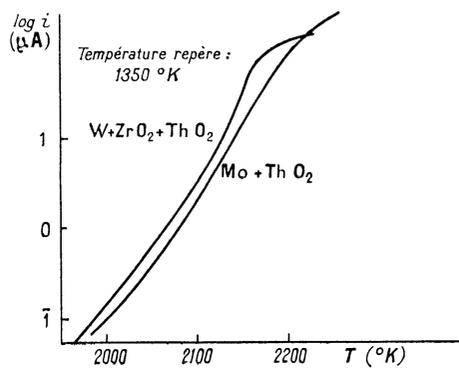


Fig. 4.

des traitements). C'est là un fait en faveur de la théorie de la dissociation.

Il convient toutefois de remarquer que des processus nouveaux peuvent intervenir dans ces cathodes complexes. C'est ainsi que la zircone de notre cathode doit s'activer avec apparition de zirconium (il est probable en effet que la présence de la couche de thorine n'empêche pas l'activation de la zircone). Dans ces conditions, une diffusion de zirconium à travers la thorine peut provoquer une activation de celle-ci; une telle activation par des atomes étrangers est un phénomène bien connu. Ce zirconium pourrait aussi réduire la thorine et fournir ainsi du thorium libre. Mais il serait curieux que des processus de ce genre conduisent à des résultats aussi voisins de ceux que l'on obtient en déposant directement la thorine sur le support. Ajoutons que, sans nuire à l'activation de la thorine, la couche de zircone aurait pu par sa résistance limiter le courant thermionique; il n'en est rien.

Dans des essais complémentaires nous avons interverti les rôles de la thorine et de la zircone, car l'expérimentation peut alors être poussée plus loin comme nous allons le voir. Si l'on considère d'abord une cathode formée d'un support de tungstène sur lequel on a déposé successivement de la

thorine et de la zircone, on trouve des résultats très analogues à ceux que l'on obtient avec seulement la zircone sur le support, comme on s'en rend compte en comparant la courbe correspondante de la figure 5 avec les courbes de la figure 1. On en tire la même conclusion que précédemment; toutefois la production éventuelle de thorium laisse subsister une incertitude (elle semble pouvoir expliquer l'émission un peu plus élevée, et quelques effets favorables de diffusion obtenus à basse température; en outre, un peu de thorine peut se trouver en surface). Mais ici il est possible de faire d'autres mesures en utilisant des filaments thoriés de tungstène ou de molybdène: on injectera du thorium dans la zircone, celle-ci restant au contact du support. C'est le molybdène thorié qu'il vaut mieux utiliser, car il libère plus facilement du thorium par réduction de la thorine interne; on a noté également sur la figure 5 l'émission obtenue avec une telle cathode. Les résultats sont sensiblement identiques à ceux que l'on obtient avec le molybdène non thorié. Il en résulte que le thorium, dans les conditions où il est obtenu à partir du molybdène thorié (à 1500° K au moins) et pour les quantités correspondantes, ne modifie pas beaucoup l'émission de la zircone. Le thorium s'évapore rapidement à la température où a lieu la réduction de la thorine interne; on peut penser qu'il se manifesterait davantage si la cathode est ensuite maintenue à une température plus basse permettant la diffusion du thorium interne sans évaporation importante; nous avons trouvé que l'émission de la cathode ne s'en trouvait pas nettement modifiée, ce qui confirme le peu d'influence du thorium sur l'émission (qui d'ailleurs se trouve alors à un niveau assez élevé du fait de l'activation thermique de la zircone; le résultat eût pu être différent dans le cas d'une injection de thorium dès les basses températures).

• Dans ces conditions, il faut admettre que la zircone s'active encore quand elle n'est pas au contact du support et la comparaison des deux courbes de la figure 5 appuie encore la théorie de la dissociation. On ne peut toutefois conclure de façon absolue pour les basses températures, étant donné le caractère assez particulier de l'activation (quelques différences s'y manifestent d'ailleurs). Pour la thorine, la théorie de la dissociation introduit une nette différence avec les cathodes thoriées, où pourtant coexistent les mêmes éléments. On conçoit que pour ces dernières la dissociation ne puisse intervenir, la thorine étant au sein du métal, mais le fait que la réduction ne se manifeste qu'à des températures

élevées eut donné à penser que pour nos cathodes à la thorine la dissociation intervient seule tant que la température n'est pas très élevée. A l'opposé on pourrait admettre que le support est susceptible de réduire le dépôt de thorine dès les basses températures, mais que cette réduction perd très vite son efficacité par suite de la formation d'un interface qui ne disparaîtrait qu'après un traitement poussé par sa volatilisation, ou par sa dissociation avec départ d'oxygène (dans ce dernier cas le bilan serait une perte d'oxygène par la thorine, le tungstène restant inaltéré; cet oxygène, traversant la couche de thorine, est d'ailleurs susceptible de se recombier

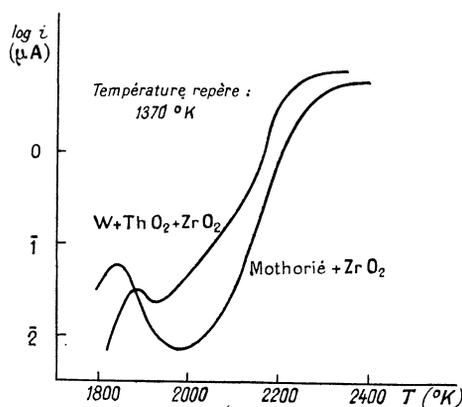


Fig. 5.

au thorium, ce qui limiterait encore le rôle du support comparé à celui d'un départ d'oxygène directement de la surface externe. Signalons enfin les effets de la diffusion du métal support à travers le revêtement.

Conclusion. — L'analyse que nous avons faite montre qu'il est difficile de tirer une conclusion générale sur l'origine de l'activation. Nous pensons cependant avoir mis en évidence une cause importante de l'activation qui n'a pas encore été invoquée pour les cathodes: la dissociation de l'oxyde. On peut s'attendre à quelque chose d'analogue lors de l'utilisation comme cathodes thermioniques d'un grand nombre de substances très réfractaires, les traitements sous vide à température élevée provoquant une certaine dissociation, qui, même très faible, suffit à donner à ces substances des propriétés semi-conductrices intéressantes.

Manuscrit reçu le 8 octobre 1953.

BIBLIOGRAPHIE.

- [1] MESNARD G. — *J. Physique Rad.*, 1953, **14**, 179-191.
 [2] WRIGHT D. A. — *Nature*, 1947, **160**, 129-130.
 [3] MESNARD G. — *Le Vide*, 1953, **8**, 1392, 1399.

- [4] POEHLER H. A. — *Proc. Inst. Radio Eng.*, 1952, **40**, 190-196.
 [5] NELSON H. — *J. Appl. Phys.*, 1950, **21**, 1194-1195.
 [6] SMITHELLS C. J. — *J. Trans. Chem. Soc.*, 1922, **121**, 2236.