

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

**11 N° de publication :**

**2 532 470**

(21) N° d'enregistrement national :

82 14774

51 Int Cl<sup>3</sup> : H 01 J 49/10.

12

# DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 30 août 1982.

### 30 Priorité

④ Date de la mise à disposition du public de la demande : BOP1 « Brevets » n° 9 du 2 mars 1984.

⑥ Références à d'autres documents nationaux appartenants :

(71) **Demandeur(s) :** COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE, établissement de caractère scientifique technique et industriel. — FR.

72 Inventeur(s) : Yves Boulin, Jean Cesario et Bernard Landreau.

⑦3 Titulaire(s) :

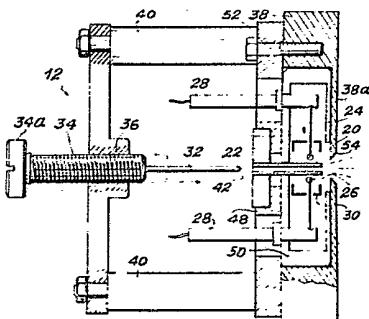
74) **Mandataire(s) : Brevatome.**

## 54) Dispositif d'ionisation d'un matériau par chauffage à haute température.

57 L'invention concerne un dispositif d'ionisation d'un matériau solide ou gazeux par chauffage à haute température.

Une extrémité d'un tube 20 ouvert à ses deux extrémités est chauffée à une température élevée par exemple par un dispositif de bombardement électronique 24, de façon à créer un gradient thermique le long du tube. On introduit le matériau à ioniser par l'autre extrémité du tube, soit en introduisant de façon contrôlée une tige 32 portant ce matériau à son extrémité, lorsque celui-ci est solide, soit en injectant le matériau en contrôlant son débit, lorsque ce matériau est gazeux.

Application aux spectromètres de masse utilisés notamment dans le domaine nucléaire et en géochronologie.



ER 2 532 470 - A1

La présente invention se rapporte à un dispositif d'ionisation d'un matériau par chauffage de ce matériau à une température élevée.

Un tel dispositif d'ionisation est utilisé  
5 notamment dans les spectromètres de masse servant à mesurer les rapports d'abondance isotopique dans un élément chimique donné. On trouve des applications de ces spectromètres dans le domaine nucléaire, ainsi qu'en géochronologie, lorsqu'on désire procéder à la  
10 datation d'échantillons.

Le principe de l'ionisation par chauffage, ou thermoionisation, consiste à déposer sur une surface métallique très chaude des atomes d'un élément chimique, de telle sorte que ceux-ci soient réévaporés sous forme d'ions en perdant un électron. Ce phénomène est généralement exprimé par la formule :

$$\frac{n^+}{n^0} = K \exp. \frac{e(W-\phi)}{kT}, \text{ avec :}$$

20  $n^0$  : nombre d'atomes neutres évaporés de la surface métallique chaude,

$n^+$  : nombre d'atomes qui, dans les mêmes conditions, sont réévaporés sous forme d'ions monochargés, abandonnant un électron au métal,

25 K : constante de proportionnalité,

e : charge de l'électron,

W : potentiel d'extraction ou fonction de travail du métal chauffé (représente l'aptitude du métal à capter des électrons),

30  $\phi$  : potentiel de première ionisation de l'élément ionisé, (aptitude de cet élément à perdre un premier électron),

k : constante de Boltzmann, et

T : température de la surface métallique.

Cette formule fait apparaître que le rendement d'ionisation  $n^+/n^0$  est une fonction exponentielle de  $\frac{W-\varnothing}{T}$ . Le potentiel d'ionisation  $\varnothing$  et la fonction de travail W étant représentatifs respectivement du 5 matériau à ioniser et du métal chauffé, on voit que l'influence de la température T est déterminante. En particulier, lorsque la différence  $W-\varnothing$  est négative, on peut accroître le rendement en augmentant le chauffage de la surface métallique chaude.

10 Afin d'accroître le rendement, la surface métallique chaude doit donc être réalisée en un matériau présentant à la fois une fonction de travail W élevée et un point de fusion très élevé. En pratique, on choisit donc un métal réfractaire parmi le groupe 15 comprenant le rhénium, le tungstène et le tantale.

La fonction de travail W de ces métaux étant comprise entre 4,2 V et 5,1 V, il est donc nécessaire de chauffer au maximum la surface métallique lorsque le matériau à ioniser présente un potentiel 20 d'ionisation supérieur à ces valeurs.

Dans l'état actuel de la technique, les dispositifs d'ionisation de matériaux solides utilisant le principe de la thermoionisation comprennent généralement trois rubans (ou filaments) de tungstène 25 ou de rhénium portés par des tiges conductrices traversant une plaquette support isolante. Le matériau à ioniser est déposé sur l'un des rubans qui, avec un ruban en vis-à-vis, sert à vaporiser le matériau. Le troisième ruban, qui forme un U avec les deux premiers, assure l'ionisation proprement dite. A cet effet, les trois rubans sont chauffés par effet Joule 30 jusqu'à une température maximum de 2500°C.

Dans un tel dispositif, le dépôt du matériau est très difficile à réaliser, compte tenu du 35 dimensionnement très réduit, notamment pour éviter

qu'une partie du matériau ne se dépose sur les autres rubans.

De plus, les rubans doivent être soudés manuellement sur les tiges qui les supportent, ce qui 5 entraîne une reproductibilité médiocre et un prix de revient élevé.

En outre, la disposition géométrique des filaments est telle qu'une faible partie des atomes formés vient heurter le filament intermédiaire assurant 10 l'ionisation. Le rendement d'ionisation de ce dispositif est donc plutôt médiocre.

Enfin, l'utilisation du chauffage par effet Joule impose la présence de tiges support constituant des fuites thermiques qui refroidissent les filaments et conduit en outre à limiter la section de 15 ces derniers. Compte tenu de cette limitation, les filaments se rompent au-delà de 2500°C. Cette limitation de la température conduit elle aussi à limiter le rendement d'ionisation des dispositifs connus.

On remarquera également que les dispositifs 20 d'ionisation connus sont d'un type différent lorsqu'ils sont destinés à ioniser un matériau solide (dispositif décrit ci-dessus) et lorsqu'ils sont destinés à ioniser un matériau gazeux. En d'autres termes, aucun dispositif connu ne permet à la fois d'ioniser un matériau solide et un matériau gazeux.

La présente invention a précisément pour objet 30 un dispositif d'ionisation d'un matériau par chauffage à haute température ne présentant pas les inconvénients des dispositifs connus et se caractérisant à la fois par un rendement ionique élevé, la production d'un courant d'ions intense pendant une période raisonnable, une grande simplicité de mise en place du matériau à ioniser lorsque celui-ci est 35 solide, et la possibilité d'ioniser des matériaux so-

lides et certains composés gazeux avec le même dispositif de base.

A cet effet, et conformément à l'invention, il est proposé un dispositif d'ionisation d'un matériau, caractérisé en ce qu'il comprend un tube ouvert à ses deux extrémités, des moyens de chauffage d'une première extrémité du tube à une température permettant l'ionisation dudit matériau, la deuxième extrémité du tube étant maintenue à une température relativement basse, de façon à créer un gradient de température entre lesdites extrémités du tube et des moyens pour introduire le matériau dans le tube par la deuxième extrémité de celui-ci, ces derniers moyens comportant des moyens pour contrôler l'ionisation dudit matériau.

Lorsqu'un tel dispositif est appliqué à l'ionisation d'un matériau solide, les moyens pour introduire le matériau à ioniser dans le tube comprennent une tige à une extrémité de laquelle est déposé ledit matériau, les moyens pour contrôler l'ionisation de ce dernier comprenant des moyens pour déplacer de façon contrôlée ladite tige à l'intérieur du tube.

Dans ce cas, les moyens pour déplacer la tige à l'intérieur du tube peuvent notamment comprendre un ensemble vis-écrou dont l'un des éléments est fixe et dont l'autre est solidaire de la tige.

Grâce au dispositif selon l'invention, le matériau solide peut être déposé facilement à l'extrémité de la tige, soit par électrodéposition sur une pointe formée à cette extrémité, soit en fixant le matériau sur une bille de résine échangeuse d'ions logée dans un évidement formé à l'extrémité de la tige, soit par tout autre moyen.

Lorsque le dispositif selon l'invention est appliqué à l'ionisation d'un matériau gazeux, les

moyens pour introduire le matériau dans le tube comprennent un ajutage par lequel le matériau gazeux est introduit dans la deuxième extrémité du tube, les moyens pour contrôler l'ionisation dudit matériau comprenant des moyens de réglage du débit d'introduction du matériau dans le tube par ledit ajutage.

Quel que soit l'état sous lequel se présente le matériau à ioniser, les moyens de chauffage de la première extrémité du tube comprennent de préférence un dispositif de bombardement électronique comportant une spire entourant la première extrémité du tube, des moyens d'alimentation électrique de la spire et des moyens pour appliquer une différence de potentiel entre la spire et le tube.

Afin d'accroître le gradient thermique le long du tube, celui-ci est monté de préférence par son extrémité non chauffée sur une plaquette fixe interchangeable en matériau conducteur.

On décrira maintenant, à titre d'exemples non limitatifs, deux modes de réalisation de l'invention en se référant aux dessins annexés dans lesquels :

- la figure 1 représente de façon schématique un spectromètre de masse incorporant un dispositif d'ionisation réalisé conformément à l'invention,

- la figure 2 est une vue en coupe longitudinale à plus grande échelle illustrant un premier mode de réalisation de l'invention appliqué à l'ionisation d'un matériau solide,

- la figure 3 illustre à titre d'exemple le dépôt d'un matériau solide sur une extrémité pointue d'une tige du dispositif de la figure 2, et

- la figure 4 est une vue en coupe longitudinale partielle, montrant comment le dispositif de la figure 2 peut être modifié pour réaliser l'ionisation d'un matériau gazeux.

Sur la figure 1, on a représenté de façon très schématique une application possible de l'invention à un spectromètre de masse 10 destiné à mesurer les rapports d'abondance isotopique dans un élément chimique donné. Bien entendu, cette application n'est pas limitative, l'invention pouvant être utilisée dans tous les cas où l'on souhaite disposer d'un dispositif d'ionisation par chauffage à haute température présentant un rendement élevé, quelle que soit l'utilisation ultérieure des ions (bombardement d'un autre matériau, par exemple).

Dans le spectromètre de masse 10 de la figure 1, le dispositif d'ionisation 12 selon l'invention constitue une source d'ions 14 accélérés et focalisés par des électrodes successives 16, de la façon habituelle, avant de venir traverser le dispositif de tri et de mesure des ions 18, également bien connu.

Si l'on se réfère maintenant à la figure 2, on voit que le dispositif d'ionisation 12 comprend tout d'abord un tube d'ionisation rectiligne 20, ouvert à ses deux extrémités, et pouvant être réalisé, pour les raisons évoquées précédemment, en tout matériau suffisamment conducteur de l'électricité et présentant dans la zone d'ionisation une fonction de travail élevée et, par exemple, en un métal réfractaire tel que le rhénium, le tungstène ou le tantale. Ce tube 20 est encastré par son extrémité gauche en considérant la figure 2 dans une plaquette ou pastille 22 réalisée en un matériau bon conducteur de l'électricité et de la chaleur, tel que l'acier inoxydable. Cette plaquette permet de faciliter la manutention du tube et sert de volant thermique, de manière à maintenir l'extrémité correspondante du tube à une température de quelques centaines de degrés Celsius.

A proximité de son extrémité opposée (extrémité droite en considérant la figure 2), le tube 20 est chauffé à une température très élevée, légèrement inférieure à la température de fusion du tube 5 (c'est-à-dire de l'ordre de 3000°C), par des moyens de chauffage appropriés 24. A partir de ce chauffage local, on crée un gradient thermique le long du tube 20, la chaleur s'échappant à la fois par rayonnement autour du tube et par conduction le long du tube et 10 de la plaquette. Si cela s'avère nécessaire, ce gradient thermique peut être accentué en refroidissant l'extrémité gauche du tube en considérant la figure 2.

De préférence, les moyens de chauffage 24 15 sont constitués par un dispositif de bombardement électronique comprenant une spire 26 entourant le tube 20 au voisinage de son extrémité droite, des bornes 28 reliées électriquement à la spire 26 et permettant de chauffer la spire au moyen d'une alimentation électrique (non représentée) et des moyens (non représentés) pour établir une différence de potentiel élevée entre la spire 26 et le tube 20. A titre d'exemple, le courant électronique émis par la spire peut être de 60 mA et la différence de potentiel entre la spire et le tube de 1000 V. On obtient alors 25 une puissance de 60 Watts permettant de chauffer à 3000°C l'extrémité du tube.

Un blindage représenté schématiquement en 30 est de préférence prévu autour du tube 20 et de la spire 26. Ce blindage peut prendre par exemple la forme de deux demi-coquilles.

La sortie des ions devant se faire par l'extrémité droite du tube comme on le verra ultérieurement, on comprendra que la zone dans laquelle

s'effectue le chauffage par la spire 26 doit être située aussi près que possible de cette extrémité afin d'accroître la probabilité pour que les ions formés sortent du tube, c'est-à-dire le rendement ionique du dispositif. A titre d'exemple, pour un tube de 2 mm de diamètre extérieur et de 1,2 mm de diamètre intérieur, on chauffera le tube à moins de 1,5 à 2 mm de son extrémité.

Dans l'application de l'invention à l'ionisation d'un matériau solide représentée sur la figure 2, le dispositif comprend de plus une tige rectiligne cylindrique 32, disposée coaxialement au tube 20 et dont le diamètre externe est légèrement inférieur au diamètre interne du tube. A titre d'exemple, le diamètre de la tige 32 peut être de 1 mm si le diamètre interne du tube 20 est de 1,2 mm. Le matériau constitutif de la tige doit être très pur, réfractaire, inerte chimiquement et de préférence électriquement conducteur afin de permettre l'électrodéposition du matériau à ioniser. Par exemple, il peut s'agir de graphite, de tantale ou de céramiques rendues, le cas échéant, superficiellement conductrices.

La tige 32 peut être translatée selon son axe de façon à être introduite par l'extrémité froide (extrémité gauche sur la figure 2) à l'intérieur du tube. A cet effet, la tige 32 est portée par une vis micrométrique 34 vissée dans un écrou 36 relié de façon fixe à une pièce 38 portant le tube 20 par des colonnes 40.

Dans la variante représentée, la vis 34 comporte une tête fendue 34a permettant de réaliser l'introduction contrôlée de la tige 32 dans le tube 20 au moyen d'un outil isolant traversant de façon étanche l'enceinte sous vide contenant la source.

Dans une autre variante de réalisation non représentée, cette introduction peut se faire de façon automatique, par exemple à l'aide d'un moteur pas à pas contrôlé par un processeur.

5 L'échantillon de matériau solide à ioniser 42 est déposé à l'extrémité par laquelle la tige pénètre dans le tube (extrémité droite sur la figure 2).

A cet effet, l'extrémité de la tige présente une forme pointue dans la variante de réalisation représentée. Cette forme permet de procéder de façon simple, rapide et parfaitement contrôlée à une électrodéposition du matériau 42, comme on l'a représenté sur la figure 3. Pour cela, il suffit d'introduire 15 dans une cuve à électrolyse conductrice 44 une solution 46 du matériau que l'on souhaite déposer sur l'extrémité de la tige 32 et de faire passer un courant au moyen d'une source 45 entre la cuve et la tige. Il peut s'agir notamment d'une solution nitrique du matériau à ioniser. On trempe sur une profondeur parfaitement contrôlée l'extrémité pointue 32a de la tige dans la solution 46 et on réalise l'électrolyse. Un dépôt 42 du matériau à ioniser est ainsi obtenu. De façon connue, ce dépôt se transformera en 20 oxyde dès qu'il sera porté à une température de quelques centaines de degrés Celsius à l'intérieur du tube 20.

Dans une variante de réalisation non représentée, le matériau à ioniser peut être fixé sur une 30 bille de résine échangeuse d'ions. L'extrémité de la tige 32 présente alors une forme différente qui se caractérise par un évidement, par exemple de forme cône, dans lequel on dépose la bille de résine sur laquelle est fixé le matériau à ioniser.

35 Bien entendu, tout autre procédé de dépôt de ce matériau sur l'extrémité de la tige peut être

envisagé sans sortir du cadre de l'invention. Dans tous les cas, on remarquera que le dispositif selon l'invention permet d'effectuer sans difficulté le dépôt du matériau à ioniser, ce qui constitue un progrès important par rapport aux dispositifs connus.

Pour compléter la description du dispositif d'ionisation représenté sur la figure 2, on notera, d'une part, que la plaquette 22 est fixée de façon démontable sur un support 48, afin de permettre le remplacement de l'ensemble tube 20-plaquette 22 après une manipulation, si cela s'avère nécessaire. Cette caractéristique permet notamment d'éviter tout risque de perturbation d'une manipulation par la précédente.

Le support 48, également réalisé en un matériau conducteur de l'électricité, est fixé sur la pièce 38 par des vis 52. La spire 26, le blindage 30 et les bornes 28 sont montés dans une partie isolante 50 maintenue par la pièce 48.

Enfin, la pièce fixe 38, en acier inoxydable, comporte une partie 38a qui vient coiffer la partie isolante 50. Cette partie 38a est pourvue d'un trou 54 dans le prolongement de l'extrémité droite du tube par laquelle sortent les ions. La partie 38a constitue ainsi la première électrode du dispositif d'accélération 16 de la figure 1.

Le fonctionnement du dispositif d'ionisation 12 qui vient d'être décrit en se référant à la figure 2 est le suivant.

Un échantillon du matériau est d'abord déposé sur l'extrémité de la tige 32 par l'un des procédés décrits précédemment et la tige est montée sur la vis 34. Après avoir introduit cet ensemble ainsi que, le cas échéant, un tube 20 monté sur sa plaquette 22, on fait le vide dans l'enceinte.

Avant de commencer à introduire l'extrémité de la tige 32 portant cet échantillon 42, on chauffe l'extrémité opposée du tube 20 au moyen du dispositif de bombardement électronique 24. Ce chauffage est réalisé d'abord faiblement pour que le dégazage des parois du tube puisse se faire, puis à pleine puissance, l'extrémité droite du tube 20 en considérant la figure 2 étant alors portée comme on l'a vu à une température d'environ 3000°C (la limite de température étant uniquement fixée par la température de fusion du tube).

Lorsque cette température est atteinte, on commence à introduire l'extrémité de la tige 32 portant l'échantillon 42 dans le tube, par l'extrémité froide de celui-ci qui ne dépasse pas une température de quelques centaines de degrés. Le tube 20 constitue en effet un four tubulaire le long duquel s'établit alors un gradient de température allant d'environ 300°C à environ 3000°C.

Le reste de l'appareil étant également en fonctionnement, on continue à déplacer l'extrémité de la tige portant l'échantillon vers l'extrémité chaude du tube, jusqu'à ce qu'on détecte la formation d'ions au moyen du dispositif 18 (figure 1). Le déplacement de la tige pouvant être parfaitement contrôlé par la vis micrométrique 34, ou par tout autre moyen équivalent, on peut poursuivre le déplacement progressif de l'échantillon jusqu'à ce que le courant d'ions observé permette de faire une mesure convenable. La tige 32 est alors maintenue dans cette position et les mesures sont effectuées de la façon habituelle.

Grâce au dispositif selon l'invention, on voit que la création d'un gradient de température le long du tube 20, combinée avec le déplacement contrôlé de l'échantillon solide à l'intérieur du tube,

permet de réaliser une ionisation parfaitement contrôlée de cet échantillon.

En outre, l'utilisation d'un moyen de chauffage différent du chauffage par effet Joule,

5 ainsi que le remplacement des filaments des dispositifs connus par des pièces plus résistantes (tube 20 et tige 32) permettent d'accroître très sensiblement la température de chauffage, et, en conséquence, le rendement ionique du dispositif.

10 On notera également que la tige 32 forme un piston qui obture pratiquement en fonctionnement l'extrémité du tube opposée à l'extrémité normale de sortie des ions, et que la localisation des moyens de chauffage 24 à proximité immédiate de cette extrémité 15 de sortie accroît la probabilité pour qu'un ion réévaporé par la surface du tube sorte par cette extrémité. L'intensité du courant d'ions et le rendement ionique s'en trouvent également améliorés.

Ces avantages sont confirmés par l'expérience, qui montre notamment que le rendement ionique 20 du dispositif selon l'invention est de l'ordre de dix fois supérieur à celui des dispositifs connus à filaments chauffés par effet Joule.

En outre, le dispositif selon l'invention 25 présente l'avantage essentiel de pouvoir s'adapter sans difficulté à l'ionisation de certains échantillons gazeux (par exemple l'hexafluorure d'uranium), ce qui n'est pas le cas des dispositifs d'ionisation de matériaux solides connus à ce jour.

30 A cet effet, il suffit de remplacer la tige 32 portant l'échantillon solide par un ajutage ou conduit 56 que l'on branche directement à l'extrémité froide du tube 20, comme on l'a représenté de façon schématique sur la figure 4. On voit par exemple sur 35 cette figure que la plaquette 22 peut présenter du

côté de sa face externe, et dans le prolongement du tube 20, un trou taraudé 58 dans lequel on vient visser un raccord de conduit 60 lorsqu'on désire effectuer une mesure sur un échantillon gazeux.

5 Le conduit 56 communique alors avec des moyens pour injecter l'échantillon gazeux, par l'intermédiaire d'un étranglement de section réglable ou de tout autre dispositif équivalent permettant de contrôler le débit du gaz injecté dans le tube. Cet 10 étranglement (non représenté) joue un rôle comparable à la vis micrométrique 34 dans le mode de réalisation de la figure 2. Ainsi, pour obtenir un courant d'ions atteignant l'intensité souhaitée, on ouvre peu à peu l'étranglement de façon à augmenter le débit du gaz à 15 ioniser.

Dans cette application, les avantages du dispositif selon l'invention concernant le rendement ionique et l'intensité du courant d'ions sont préservés.

REVENDICATIONS

1. Dispositif d'ionisation d'un matériau, caractérisé en ce qu'il comprend un tube (20) ouvert à ses deux extrémités, des moyens de chauffage (24) d'une première extrémité du tube à une température permettant l'ionisation dudit matériau, la deuxième extrémité du tube étant maintenue à une température relativement basse, de façon à créer un gradient de température entre lesdites extrémités du tube, et des moyens (32, 56) pour introduire le matériau dans le tube par la deuxième extrémité de celui-ci, ces derniers moyens comportant des moyens (34) pour contrôler l'ionisation dudit matériau.
2. Dispositif selon la revendication 1, appliqué à l'ionisation d'un matériau solide, caractérisé en ce que les moyens pour introduire le matériau à ioniser dans le tube comprennent une tige (32) à une extrémité de laquelle est déposé ledit matériau (42), les moyens pour contrôler l'ionisation de ce dernier comprenant des moyens (34) pour déplacer de façon contrôlée ladite tige à l'intérieur du tube.
3. Dispositif selon la revendication 2, caractérisé en ce que les moyens pour déplacer la tige à l'intérieur du tube comprennent un ensemble vis-écrou (34, 36) dont l'un (36) des éléments est fixe et dont l'autre (34) est solidaire de la tige.
4. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 2 et 3, caractérisé en ce que ladite extrémité de la tige comporte une pointe (32a) sur laquelle le matériau (42) est déposé par électrodéposition.
5. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 2 et 3, caractérisé en ce que ladite extrémité de la tige comporte un évidement dans le-

quel est logé une bille de résine échangeuse d'ions fixant ledit matériau.

6. Dispositif selon la revendication 1, appliqué à l'ionisation d'un matériau gazeux, caractérisé en ce que les moyens pour introduire le matériau dans le tube comprennent un ajutage (56) par lequel le matériau gazeux est introduit dans la deuxième extrémité du tube (20), les moyens pour contrôler l'ionisation dudit matériau comprenant des moyens de réglage du débit d'introduction du matériau dans le tube par ledit ajutage.

7. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que les moyens de chauffage de la première extrémité du tube comprennent un dispositif de bombardement électronique (26, 28).

8. Dispositif selon la revendication 7, caractérisé en ce que le dispositif de bombardement électronique comprend une spire (26) entourant la première extrémité du tube, des moyens d'alimentation électrique (28) de la spire et des moyens pour appliquer une différence de potentiel entre la spire et le tube.

9. Dispositif selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le tube (20) est monté par sa deuxième extrémité sur une plaquette fixe interchangeable (22) en matériau conducteur.

1,2

FIG.1

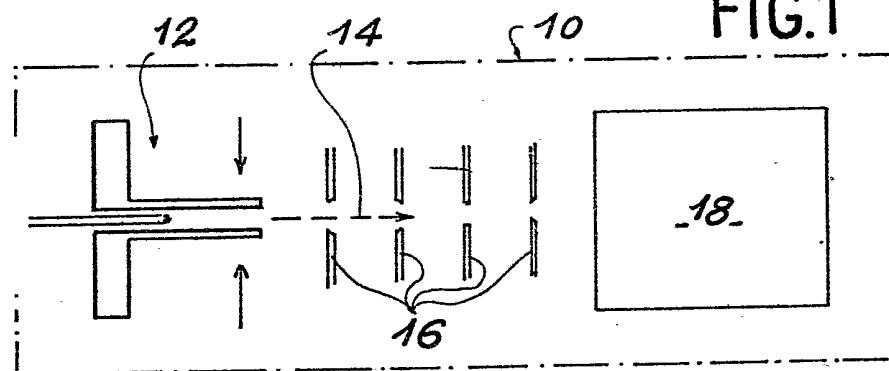
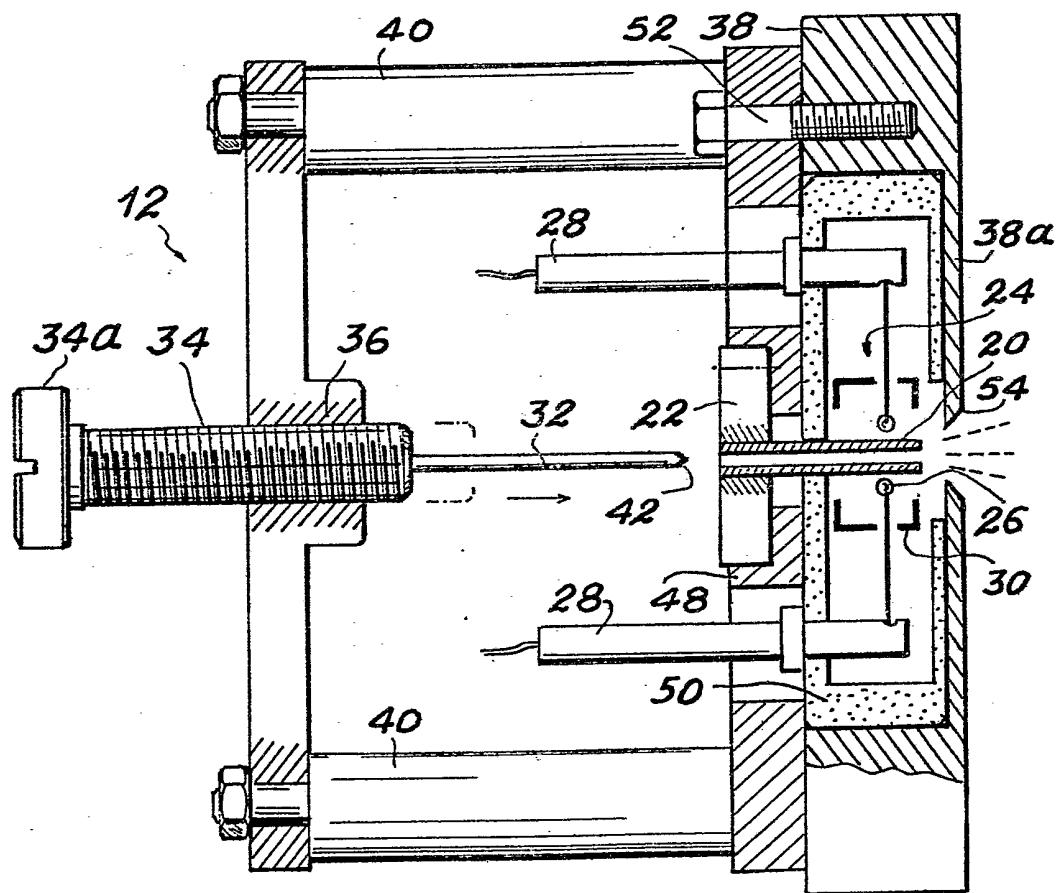


FIG.2



2.2

FIG.3

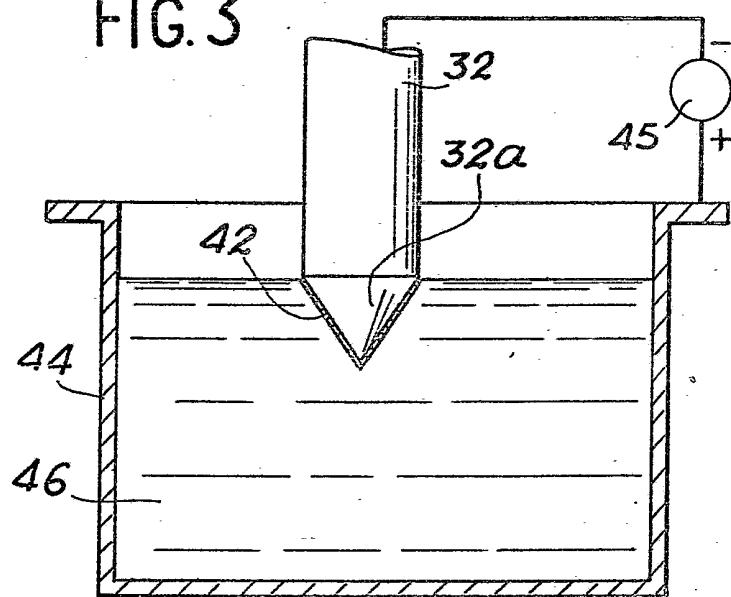


FIG.4

