



Effets d'une impulsion laser infra-rouge femtoseconde sur les micro-nanostructures des minéraux implications pour les analyses in-situ par LA-ICP-MS

François Xavier d' Abzac

► To cite this version:

François Xavier d' Abzac. Effets d'une impulsion laser infra-rouge femtoseconde sur les micro-nanostructures des minéraux implications pour les analyses in-situ par LA-ICP-MS. Planète et Univers [physics]. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2010. Français. NNT : . tel-00583820

HAL Id: tel-00583820

<https://theses.hal.science/tel-00583820>

Submitted on 6 Apr 2011

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.



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse III - Paul Sabatier
Discipline ou spécialité : *Minéralogie*

Présentée et soutenue par *François-Xavier D'ABZAC*
Le 26 Novembre 2010

Titre : *Effets d'une impulsion laser Infra-Rouge femtoseconde
sur les micro-nanostructures des minéraux.
Implications pour les analyses in-situ par LA-ICP-MS*

JURY
Stéphanie Duchêne (Présidente)

Jean Louis Paquette

Ingo Horn

Franck Poitrasson

Anne-Magali Seydoux-Guillaume

Hugues Leroux

Béatrice Châtel

Luc Vigroux

(Rapporteurs)

(Examineurs)

(Encadrants)

(Directrice de Thèse)

Ecole doctorale : *Sciences de l'Univers, de l'Environnement et de l'Espace (SDU2E)*
Unité de recherche : *Laboratoire des Mécanismes et Transferts en Géologie - CNRS UMR 5563*
Directeur(s) de Thèse : *Anne-Magali Seydoux-Guillaume, Franck Poitrasson,
Rémi Freydier, Luc Vigroux*
Rapporteurs :

Comment réaliser, après une telle aventure, qu'il ne s'agit que du commencement ?

Ainsi s'achèvent trois années, durant lesquelles les devoirs se sont entichés des distractions et le travail s'est fondu en loisir. Des peines sincères et beaucoup plus de joies, quelques pleurs mais tant de rires. Un cocktail... intéressant. Mais surtout le sentiment d'avoir trouvé quelque chose, de ne pas s'être perdu.

A combien d'entre eux le dois-je ? Le compte est vertigineux.

A mes encadrants bien entendu. Merci Anne Magali. Merci Franck. Merci Rémi. J'espère m'être montré à la hauteur de vos attentes. Vous avez en tout cas été bien au-delà des miennes.

A Amplitude Technologies. Je remercie Gilles Riboulet pour sa confiance, Luc Vigroux pour sa disponibilité même si les journées n'ont que vingt quatre heures, Pierre-Mary Paul pour la pédagogie dont il a su faire preuve. Je n'oublie pas le reste de la famille : Sandrine, Vincent, P'ti Fab, Grand Fab, Philippe, Muriel, Andrew et Pierrick.

A toutes les personnes qui ont de près ou de loin contribué à ma présence ici, et celles qui en ont fait un plaisir.

Par ordre d'apparition dans mes études, si je puis me permettre l'expression : Didier Béziat et Margot Munoz, pour leurs conseils lorsque les choix importants s'imposaient, Stefano Salvi pour m'avoir apporté l'autonomie, Marieke Van Lichtervelde pour ses cours improvisés de pétrologie et la patience qui va avec, Jannick Ingrin pour son soutien officiel en tant que chef d'équipe et responsable du Master 2, mais aussi pour son amitié, Jean Luc Bouchez pour sa motivation communicative et son encadrement minutieux, Roberto Siqueira pour ses explications et sa disponibilité.

La transition est bonne, car je veux remercier tous les personnels techniques indispensables: L'atelier Roche : Fabienne, Jeff et Ludo sans qui je n'aurais simplement pas d'échantillons à analyser, mais aussi pour leur philosophie de la pétanque ; La (New) Dream Team : Caco, Manu et Jo pour leur simple présence ; la microsonde/MEB : Philippe, Thierry et Sophie pour les heures de MEB, les images en 3D (je n'aurais jamais cru qu'un cratère pouvait avoir autant de charme) et une aide précieuse lorsque le café vient à manquer ; et le personnel du TEMSCAN, en particulier Lucien Datas pour sa participation active à ce projet et son enthousiasme.

Je garde bien entendu mes plus chaleureux sentiments pour le service ICP-MS, pour lequel je suis devenu un meuble. Frédéric Candaudap, toujours sur le pont et Aurélie Lanzaova, un peu de finesse pétillante dans ce service de brutes. Je remercie Jérôme Chmeleff, à qui je dois tant en si peu de temps. Je le remercie pour cette complicité qui aura fait de lui un 4^{ème} encadrant, un conseiller, un co-auteur, et un ami.

Je tiens à adresser des remerciements particuliers à Valérie Bosse, sans qui mes résultats seraient bien plus maigres, et à Jean Louis Paquette pour son accueil chaleureux.

Je n'oublie pas ceux que j'ai eu la chance de côtoyer jour après jour, le temps d'un café, d'un verre, d'une pétanque ou d'une partie de carte : Damien Guillaume, Micha Bystricky, Markus Aretz, Pierre Olivier Antoine, Stéphane Audry, Jeroen Sonke, David Labat, Michel de Saint Blanquat, Michel Grégoire, Christelle Lagane, Pierre Micoud et Cyril Zouiten.

De mes compagnons de galère je garde le souvenir d'un groupe uni, toujours prêt à soutenir un collègue en baisse de régime. Merci à eux pour tous les moments passés et à venir. Je les associe à ceux qui sont allés au-delà en devenant mes amis : Cyrielle, Camille, Thomas et Marianne, Clément et Gaëlle, Mon Gifi, Grégoire, Anaïs, Laurent, Emilie, Aurélie (MPGF), Marie, Allison, Sylvaine, Jean Paul, Sophie et Jérémy.

Merci au bureau F104, le plus extraordinaire de toute la Recherche, évoluant, changeant mais toujours léger et accueillant : Marie, Laure et Waldo ; Tristan, Julien, Morgan et Aude.

Sorti du giron de la Recherche, mes pensées vont vers ces amis, ceux que vous savez ne jamais être loin, même si le monde est vaste : Sébastien et Gaëlle, Florie 'tite sœur et Jérôme ma caille.

Ma famille bien sûr, un peu à l'écart de mon travail, mais bien évidemment toujours là. Pensaient-ils, alors qu'à 2 ans et demi je m'appliquais à lancer des cailloux dans la rivière ou depuis un tas bien rangé, que je testais déjà les propriétés aérodynamiques des galets polis par la Cèze ou le Gardon ?

Enfin, comment pourrait Elle ne pas être là, Elle dont le regard si bleu et malicieux apaise toutes mes angoisses, et allège le fardeau que nous portons tous, quel qu'il soit. Ma gratitude dépasse de loin toutes les belles formules qu'auront pu déclamer les plus grands. Je la remercie d'être là et de me sourire.

En Sciences de la Terre, le couplage Ablation Laser/Spectrométrie de Masse (LA-ICP-MS) permet un échantillonnage *in situ* et l'obtention rapide de données pour l'analyse d'éléments traces, la datation par isotopes radioactifs et l'étude des isotopes stables. La technologie des lasers femtosecondes a permis d'éliminer la majeure partie des phénomènes parasites d'échantillonnage de solides, récurrents en régime nanoseconde, se traduisant par une ablation inhomogène, dépendante de la matrice de la cible, induisant un fractionnement chimique important. Cependant, des limites existent toujours. Cette étude vise à mieux comprendre la physique des interactions laser/matière dans les conditions expérimentales variées et d'en tirer les conclusions quant aux analyses LA-ICP-MS, dans le cas d'un laser Infra Rouge femtoseconde. Notre système délivre dans le proche Infra Rouge ($\lambda=800\text{nm}$) des impulsions de $\tau=60\text{fs}$ avec un maximum de $E_0=12\text{mJ/pulse}$, à basse cadence ($\sim 10\text{Hz}$). Les échantillons ont des matrices variées, mais les analyses LA-ICP-MS sont concentrées sur la monazite Moacyr, mesurée avec un étalon de référence NIST SRM610 et une seconde monazite: Manangotry. Les premiers résultats montrent l'indépendance de E_0 et τ sur la précision et la répétabilité des mesures LA-ICP-MS. Les effets de matrices sont indétectables mais un léger fractionnement chimique, apparaissant au cours de l'ablation, doit être étudié par une approche plus fondamentale: celle des processus d'ablation et de génération de particules, en échantillonnant le cratère d'ablation et en collectant les aérosols produits. La caractérisation est réalisée par microscopie électronique en transmission (MET). Pour la monazite, les résultats indiquent une ablation dominée par des mécanismes photo-mécaniques de vaporisation et de fragmentation. Morphologies et compositions des particules témoignent de processus complexes de condensation et de ségrégation chimique à partir de la matière ionisée. Les paramètres d'ablation (E_0 , τ , durée d'ablation, longueur du transport) influencent les caractéristiques finales des particules, et donc des mesures ICP-MS. L'ablation en régime femtoseconde peut être considérée comme stœchiométrique vis à vis de la cible, et n'est donc probablement pas responsable du fractionnement chimique, à l'inverse des mécanismes de génération de particules à partir du plasma.

Le bilan de l'étude est multiple puisque d'une part, nous sommes en mesure de définir les caractéristiques d'un système laser optimisé pour les mesures LA-ICP-MS, et d'autre part nous avons défini une nouvelle base de réflexion permettant de poursuivre la constante amélioration des méthodes de mesures, toujours en recherche de plus de justesse et de précision.

Table des matières

Remerciements.....	(i)
Résumé.....	(ii)
Introduction.....	1
I- Etat de l'art.....	9
1) Le couplage Ablation Laser-Spectrométrie de masse.....	12
2) Interactions Laser-matière et mécanismes d'ablation.....	16
<i>Impulsions courtes : picosecondes à microsecondes.....</i>	<i>18</i>
<i>Impulsions ultra-courtes : femtosecondes à picosecondes</i>	<i>21</i>
3) Plasmas d'ablation laser.....	23
4) Génération de particules	27
5) Aujourd'hui dans cette étude.....	31
II- Expérimentation.....	35
1) Chaîne laser femtoseconde.....	39
<i>Principes du laser et sources femtosecondes.....</i>	<i>39</i>
<i>émission stimulée et pompage optique.....</i>	<i>39</i>
<i>cavité laser et impulsions ultra-courtes.....</i>	<i>41</i>
<i>Amplification à dérive de fréquence.....</i>	<i>45</i>
2) Système d'ablation.....	51
3) Spectrométrie de masse.....	56
4) Etude comparative : système laser Ultra-Violet nanoseconde.....	58
5) Collection de particules.....	59
6) Microscopie Electronique en Transmission (MET).....	61
7) Sonde ionique focalisée (Focused Ion Beam).....	64
8) Impacteur en cascade basse pression (ELPI).....	66
9) Echantillons.....	67
<i>Monazite (Moacyr).....</i>	<i>67</i>
<i>Monazite (Manangotry).....</i>	<i>68</i>
<i>SRM NIST 610.....</i>	<i>68</i>
<i>Zircon 91500.....</i>	<i>69</i>
<i>Spinelles.....</i>	<i>69</i>
<i>Quartz.....</i>	<i>69</i>
<i>Silicium.....</i>	<i>70</i>
<i>Alliage « Nordique ».....</i>	<i>70</i>

III- Influences de l'énergie et de la durée d'impulsion sur les analyses
LA-ICP-MS de Monazite naturelle..... 73

1) Système d'ablation Infra-Rouge femtoseconde.....	75
a) Résumé.....	75
b) Manuscrit: « Near Infra Red femtosecond Laser Ablation: the influence of energy and pulse width on the LA-ICP-MS analysis of monazite »	78
2) Etude comparative : cas de l'ablation laser en régime Ultra-Violet nanoseconde.....	97
a) Résultats.....	99
<i>Intensité du signal</i>	99
<i>Evolution du signal en cours d'ablation</i>	99
<i>Données corrigées</i>	100
<i>Étalonnage par NIST SRM610</i>	100
<i>Étalonnage par Monazite « Manangotry »</i>	100
<i>Comparaisons avec les mesures IR-femtoseconde</i>	103
b) Discussion préliminaire.....	103

IV- Etude des dommages et des produits d'ablation par Microscopie
Electronique en Transmission..... 107

1) Résumés.....	109
a) Partie A: Mécanismes d'ablation.....	109
b) Partie B: Produits d'ablation.....	111
2) Manuscrits.....	114
a) In-situ characterization of Infra Red femtosecond laser ablation in geological samples. Part a: the laser induced damage.....	114
b) In-situ characterization of Infra Red femtosecond laser ablation in geological samples. Part B: the laser induced particles	132

V- Analyses comparatives des particules produites dans
des conditions variables par Microscopie Electronique
en Transmission et Impaction basse pression :
implications pour les mesures LA-ICP-MS..... 159

1) Résumé	161
2) Manuscrit: « Study of Near Infra Red femtosecond laser induced particles using Transmission Electron Microscopy and Low Pressure Impaction: Implications for LA-ICP-MS analysis of natural monazite » (soumis).....	173

Conclusion.....	185
Annexe (Publications en co-auteur).....	195
« Dominance of mechanical over thermally induced damage during femtosecond laser ablation of monazite ».....	197
« Performances of Infra Red femtosecond laser ablation on natural and synthetic quartz » (soumis).....	207
Références bibliographiques.....	223
Abstract.....	241

Introduction

En 1917, reprenant les théories quantiques de Bohr, Einstein décrit l'émission stimulée, sous l'effet d'un rayonnement photonique, par laquelle un atome subit une désexcitation, en émettant un photon de même longueur d'onde. Une trentaine d'années plus tard, Alfred Kastler met au point le pompage optique, principe décrivant l'inversion de population des atomes d'un milieu, par apport d'énergie sous forme de rayonnement photonique. Autrement dit, un milieu d'atomes à l'état quantique stable devient en majorité peuplé d'atomes à l'état excité, potentiellement réémetteurs de photons.

Ces principes fondamentaux, associés aux travaux de Charles Fabry et d'Alfred Pérot sur la conception d'oscillateurs optiques, permettront en 1960 à Théodore Maiman de façonner le premier faisceau de « lumière amplifiée par émission stimulée de radiation », ou « L.A.S.E.R. ». Le milieu amplificateur de ce premier système était un cristal de rubis, émettant dans les longueurs d'onde rouges. La technique est très vite étendue à des sources diverses. Ali Javan construit le premier laser à gaz sur la base d'un mélange Hélium/Néon en 1961. Peter Solokin émettra cinq ans plus tard à l'aide de sources liquides, avec le premier laser à colorants.

L'ablation devient l'application première de tels systèmes. Les potentiels de précision, d'efficacité et de gain de temps sont très vite reconnus et exploités dans les domaines de l'usinage et de la gravure. Plus tard les faisceaux condensés trouveront des applications plus subtiles dans les domaines de la médecine, de l'électronique (lecture optique et gravure) et de la métrologie (mesures de distances).

Les applications purement dédiées à la Recherche ne cessent de se multiplier. « *Dites nous ce que vous voulez faire, nous vous dirons comment y parvenir avec un laser* » déclare Laurent Sarger, professeur à l'Université de Bordeaux. Cette expansion va de pair avec les progrès techniques de la discipline. Les physiciens du laser repoussent constamment les limites des énergies crêtes qui atteignent maintenant le mégajoule. Dans le même temps, les durées d'impulsion flirtent avec des échelles de temps de l'ordre de l'attoseconde (10^{-18} s)...

Quel lien existe-t-il avec les Sciences de la Terre ? Que peuvent apporter des performances si impalpables au géologue ? Au géochimiste ? Au physicien des matériaux ?

La réponse est comme à l'habitude contenue dans la question. Les défis que se lancent la communauté scientifique et les contraintes imposées par leurs problématiques entrent dans le cadre d'action du laser. Ainsi, le physicien veut avoir un contrôle total sur les matériaux qu'il crée. Le géochimiste est toujours plus exigeant envers la finesse et la qualité de ses données. Son expertise comprend bien sûr la mesure au sens large de l'influence de l'Homme sur son

environnement mais de ses résultats découlent aussi des théories n'impliquant rien de moins que la formation des planètes ou bien leur évolution future. De son côté, le géologue a besoin de replacer chacun de ses objets d'étude dans son contexte originel afin de retracer les événements géologiques qui ont modelé la Terre.

La rencontre entre ces sciences et l'une des plus grandes inventions du XXème se produit lorsqu'A.L. Gray décide d'utiliser le potentiel d'ablation des systèmes lasers au bénéfice de la spectrométrie de masse. Cette dernière discipline, initiée par Joseph John Thomson, a déjà plus de 70 ans. L'idée de pouvoir différencier et quantifier les atomes en fonction de leur masse a considérablement ouvert le champ d'investigation de la chimie moderne et est devenue un terrain de jeu pour les physiciens qui n'ont cessé de l'améliorer. Dans les années 1980, la spectrométrie de masse à filtrage quadripolaire utilise le couplage par plasma inductif (I.C.P.) comme source d'ionisation. Les ions ainsi introduits dans le système sont séparés selon leur rapport masse/charge par un analyseur quadrupolaire et comptés à l'aide d'un multiplicateur d'électrons. La préparation des échantillons nécessite une chimie complexe et exigeante, toujours en vigueur aujourd'hui pour une grande part des utilisateurs. L'idée de Gray consiste à éliminer cette contrainte pour les objets solides, en usant du laser comme échantillonneur afin de générer un aérosol pouvant être directement ionisé dans la torche à plasma. La technique, outre son gain de temps évident, ouvre la porte à l'analyse *in-situ* et à l'obtention de données instantanément exploitables. Elle repousse également les limites imposées par les techniques similaires comme l'ionisation secondaire (Secondary Ion Mass Spectrometry ou SIMS).

Le couplage Ablation Laser / Spectrométrie de Masse ou LA-ICP-MS deviendra en peu de temps un outil de référence et ne cessera d'être perfectionné. Nous développerons avec attention dans le premier chapitre les grandes étapes de l'amélioration de ce nouvel outil, jusqu'aux plus récentes découvertes. La présente étude prend part à ce développement technique en évaluant les capacités d'ablation d'un système laser infrarouge à impulsions ultra-courtes de haute énergie, à basse cadence de tir.

En 2004, l'Observatoire Midi Pyrénées se dote d'un prototype de laser de toute dernière génération, développé par Amplitude Technologies (Evry sur Seine, France), produisant dans le proche infrarouge des impulsions inférieures à la centaine de femtosecondes, d'une énergie d'une douzaine de milli joules, avec une cadence de tir de 10Hz. Le troisième chapitre sera dédié à la description de la chaîne femtoseconde au travers des principes régissant la mise en forme de ce type d'impulsions laser. Nous décrirons également le système de couplage composé de l'enceinte d'ablation et de l'ICP-MS quadrupolaire.

Une caractérisation complète et pertinente de l'efficacité de tels systèmes pour nos applications ne saurait être menée sans un protocole précis regroupant des techniques adaptées et performantes pour la caractérisation, ainsi que des échantillons représentatifs de nos applications usuelles. Ces échantillons aussi bien naturels que synthétiques seront décrits dans ce même chapitre, de même que les méthodes utilisées pour la caractérisation des structures post-ablation ainsi que pour l'étude des aérosols induits.

Par la suite, le développement de notre plan d'étude s'articulera autour de trois axes marquant la chronologie de notre réflexion.

En premier lieu, nous aborderons la problématique par la mesure LA-ICP-MS elle-même, décrite au travers de l'influence sur la mesure des deux paramètres essentiels du laser : l'énergie et la durée d'impulsion. Les résultats apportés seront développés au chapitre 3 sous la forme d'une publication de recherche publiée au début de l'année 2010, ainsi que des résultats comparatifs, obtenus au laboratoire magmas et volcans (LMV) à Clermont Ferrand, par le biais d'un système laser Ultra Violet nanoseconde, couplé au même modèle ICP-MS que le LMTG. Ces résultats visent à évaluer la flexibilité d'un système LA-ICP-MS comme le notre face aux contraintes des utilisateurs, souvent imposées par la nature des échantillons. Ils illustrent également, au travers des limites de précision des mesures, les principaux problèmes techniques encore non résolus. Ce premier contact permettra surtout d'orienter la suite de la réflexion vers une approche plus ciblée et plus fondamentale.

Ainsi, une solide compréhension des interactions laser/matière, des mécanismes d'ablation et des aérosols générés est indispensable à une meilleure compréhension des limites encore existantes, illustrées au chapitre précédent. Le chapitre 4 constituera donc la partie la plus fondamentale de l'étude, et abordera de manière empirique l'influence d'impulsions laser IR-femtoseconde sur les micro-nano-structures des minéraux, ainsi que les caractéristiques des particules induites. Nos observations seront comparées et corrélées avec les travaux théoriques existants, et seront consignés sous forme de publication, soumise au mois de juillet 2010. Cette étape nous est indispensable pour établir des conditions optimales d'analyses LA-ICP-MS et envisager des solutions permettant de repousser les limites récurrentes de la technique.

Les particules produites par l'ablation peuvent, à l'issue de cette seconde partie, être considérées comme étant le porteur de l'information, autrement dit l'échantillon. Une étude approfondie de l'influence de paramètres divers (énergie, durée d'impulsion, temps d'ablation, longueur du transport, nature du gaz porteur) sur leur morphologie et leur composition est donc menée au chapitre 5 sous la forme d'une publication de recherche

soumise en juillet 2010. Ce travail analytique, comme un aboutissement de la réflexion menée jusqu'à lors, vise à déterminer les meilleures conditions pour les mesures ICP-MS en utilisant les aérosols produits comme étant l'indicateur principal de la qualité de la mesure. Nos commentaires se veulent propres à notre système, mais constituent une base de réflexion solide pour l'amélioration de la méthode en général.

Enfin, notre conclusion effectuera, à la suite d'un bilan des résultats de cette étude, un tour d'horizon des perspectives industrielles et de recherches. En effet, nous sommes capables de discuter la mise au point d'un système laser femtoseconde entièrement dédié à l'ablation laser ICP-MS, et nous évoquerons les multiples problématiques qui voient le jour sur la base des présentes interprétations.

I

Etat de l'art

L'ablation laser regroupe des domaines de recherches beaucoup plus vastes que ceux directement liés à l'application pure LA-ICP-MS. Fort de ce constat, il est essentiel de s'intéresser aux différents aspects de l'ablation, si nous voulons comprendre nos limites et faire évoluer la Recherche dans cette voie. Ce chapitre consigne donc une petite partie de la foule de travaux réalisés sur le sujet, sous différents angles d'approche. La spectrométrie de masse couplée à l'ablation laser est une idée assez précoce au regard de l'invention du laser, et pourtant la mise en œuvre de l'application n'est pas si lointaine. Parallèlement à cela, en complément de ce domaine, la Physique est un outil indispensable à la compréhension des mécanismes qui régissent l'ablation et le devenir de la matière ablatée. Ainsi, nous tentons ici de fournir des informations précises et résumées en ce qui concerne les interactions laser/matière, les caractéristiques des plasmas et de leur évolution, ainsi que la génération de particules. La somme de ces connaissances est une base solide à l'établissement d'un plan de réflexion logique, qui nous permettra d'obtenir bon nombre de réponses, et autant de perspectives, aux problématiques que nous avons définies.

1) Le couplage Ablation Laser – Spectrométrie de Masse

La communauté scientifique n'eut pas longtemps à attendre avant que le laser ne fut utilisé pour son potentiel d'ablation. Les premiers essais d'échantillonnage par ablation laser datent des années 1970 (Moenke, *et al.*, 1974), à peine dix ans après le premier prototype. Quelques années plus tard, en 1981, Michael Thompson effectue les premiers tests de couplage à un spectromètre d'émission atomique équipé d'une torche à plasma induit (ICP-AES). D'autres tests suivront (Carr and Horlick, 1982, Ishizuka and Uwamino, 1983) avant qu'Alan L. Gray, en 1985, n'exporte la méthode vers la spectrométrie de masse (ICP-MS) (Gray, 1985). Le laser émet à 1Hz des impulsions allant jusqu'à 1.5J d'énergie à partir d'un cristal de rubis. Les spectromètres sont alors adaptés aux mesures en solutions, incompatibles avec un signal transitoire, spécialement lorsqu'il s'agit de balayer une large gamme de masses. Malgré cela, la limite de détection est annoncée à 10 ng.g^{-1} avec cependant une erreur moyenne de 30%. Le potentiel de la technique est dès lors établi et la course au développement est lancée. Deux ans plus tard, Peter Arrowsmith réitère l'opération pour l'analyse élémentaire d'échantillons solides synthétiques de référence. Le matériel évolue. Le laser est une source grenat à yttrium-aluminium dopé au néodyme (Nd:YAG) fournissant à 10Hz des impulsions de quelques nanosecondes et d'environ 160mJ. Cette cadence de tir permet d'obtenir un signal beaucoup plus long et stable, et les résultats montrent des limites de détection entre 0.2 et $2 \text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$ selon les éléments, avec une précision d'environ 5%. Les progrès réalisés sur les cavités laser aident véritablement les scientifiques. L'utilisation du mode Q-switched augmente la fiabilité des impulsions et améliore la qualité de l'ablation (Denoyer, *et al.*, 1991). Nous ne développerons que brièvement ce principe dans le passage consacré au laser (*cf.* chapitre II- principes laser et sources femtosecondes). D'un point de vue plus analytique, les utilisateurs se rendent très vite compte de la dépendance du signal aux paramètres laser. Une très faible cadence de tir ne fournit qu'un pic de signal transitoire, avec lequel on doit composer pour déterminer une concentration chimique. La saturation du détecteur par l'apport d'une trop grande quantité de matière fait de l'énergie d'impulsion un paramètre à contrôler de manière beaucoup plus subtile qu'il n'y paraît afin d'adapter au mieux l'ablation à la mesure. La hauteur de ce défi est d'autant plus relevée que la fonction première d'un spectromètre de masse est de quantifier des éléments très peu concentrés, ou « traces ». En 1992, Jackson *et al.* utilisent le LA-ICP-MS pour ce type d'éléments dans des minéraux naturels (zircon, apatite, uraninite, titanite et grenat). L'utilisation combinée d'un échantillon synthétique de référence, servant

d'étalon « externe », et d'éléments majeurs présents dans l'échantillon lui-même comme étalons « internes », permet après calibration d'obtenir des erreurs inférieures à 10%RSD (1σ) pour des concentrations supérieures à 60 ppm. L'idée est ensuite étendue aux inclusions fluides dans les minéraux par Shepherd et Chenery (1995). L'application à la géochronologie est elle aussi testée et ainsi, Fryer *et al.* (1993) publient les premiers tests de datation sur zircon par la méthode U-Pb et démontrent que l'alternative « laser » dans ce domaine peut devenir la principale technique de datation des roches. Le futur leur donnera raison, au vu des multiples études s'ajoutant à la leur et venant enrichir le potentiel de la méthode (Becker, *et al.*, 2000, Jackson, *et al.*, 2004, Kosler, 2007, Poitrasson, *et al.*, 2000, Scott and Gauthier, 1996, Tiepolo, 2003). Les premières études démontrent par ailleurs les limites de l'utilisation de la longueur d'onde fondamentale du Nd:YAG ($\lambda=1064\text{nm}$) lorsqu'il s'agit d'échantillonner des matériaux pour lesquels cette lumière est très peu absorbée (verre, quartz, calcite, etc...) . Plus généralement, pour tout échantillon, le problème se définit par une ablation hétérogène et par conséquent, l'aérosol produit ne reflète pas la stœchiométrie du matériau initial (Thompson, *et al.*, 1989). Ce mécanisme est désigné par le terme de « fractionnement chimique » (Cromwell and Arrowsmith, 1995). Comme toute technique analytique confrontée à ce biais analytique, l'utilisateur contourne la difficulté en utilisant des matériaux de référence, et en appliquant une correction mathématique à ses données brutes, selon le principe suivant (Eq.1):

$$\left(\frac{\left(\frac{A}{B} \right)_{\text{connu}}}{\left(\frac{A}{B} \right)_{\text{mesuré}}}_{\text{étalon}} \right) = \left(\frac{\left(\frac{A}{B} \right)_X}{\left(\frac{A}{B} \right)_{\text{mesuré}}}_{\text{échantillon}} \right) \quad (1)$$

dans lequel les rapports de concentrations des éléments A et B dans l'échantillon et dans l'étalon sont liés, ce qui permet de corriger le rapport mesuré pour obtenir celui recherché $(A/B)_X$. Néanmoins, cette équation n'est vraie que si le comportement de l'ablation est le même pour l'étalon et l'échantillon. Or ce n'est généralement pas le cas en régime nanoseconde. En LA-ICP-MS, ces effets de matrice comme on les nomme, contraignent l'utilisateur à utiliser des standards ayant vis-à-vis du faisceau laser un comportement similaire à celui de l'échantillon, autrement dit une matrice proche. Cet inconvénient peut être réduit en utilisant les différentes harmoniques correspondantes à la longueur d'onde fondamentale du laser. Ainsi il est possible de « doubler » ou « tripler » la lumière infrarouge émise par un cristal de Nd:YAG pour obtenir dans le premier cas une émission verte à 532nm

et dans le second une émission ultra-violette à 266nm, corrélées par ailleurs avec une perte d'énergie significative à chaque étape. Le résultat est que l'échantillon, jusqu'à lors transparent vis-à-vis du faisceau, devient beaucoup plus absorbant. Günther *et al.* en 1997, préfèrent à la solution de triplage optique l'utilisation d'un laser de type Excimère, dont le milieu amplificateur est un mélange gazeux argon-fluor formant des exciplexes ArF à l'état excité. Ce type de cavité émet des impulsions de quelques nanosecondes dans l'ultra violet ($\lambda=193\text{nm}$). L'étude démontre que les effets de matrices sont significativement réduits pour cette longueur d'onde. Les laser excimères sont robustes et fiables, et constituent aujourd'hui la source laser de la grande majorité des systèmes d'ablation, toutes disciplines confondues. La problématique de la longueur fait néanmoins débat. Le Lawrence Berkeley National Laboratory publie au début des années 2000 les résultats de travaux sur la dépendance du fractionnement chimique à la longueur d'onde dans le domaine de l'ultra violet, entre 157 et 266nm (Gonzalez, *et al.*, 2002, Russo, *et al.*, 2000). Aucune différence significative n'est relevée ni dans le comportement de l'ablation, ni dans le fractionnement chimique final. Le choix de la longueur d'onde vis-à-vis du matériau affecte essentiellement le volume ablaté, et par extension le taux d'ablation (Horn, *et al.*, 2001). D'autres pistes sont évoquées dans la recherche de l'origine du fractionnement chimique. Celle d'un effet lié au développement du cratère est souvent mise en avant (Borisov, *et al.*, 2000, Mank and Mason, 1999). L'« aspect ratio » du cratère, rapport de sa profondeur par son diamètre, devient dans le cadre de cette théorie un indicateur de la qualité du signal ICP-MS.

Parallèlement, une technologie laser différente est au point depuis la fin des années 1980 (Weiner, *et al.*, 1988) et semble apporter bon nombre de réponses. Ces systèmes produisent des impulsions dites « ultra-courtes », de l'ordre de la femtoseconde. La difficulté de mise en œuvre et le coût de ces chaînes laser rend le couplage ICP-MS désavantageux comparé aux lasers nanosecondes, plus simples d'utilisation et plus robustes. Ce n'est que vers le milieu des années 1990 que la communauté s'intéresse aux mécanismes associés. Ces derniers comprennent l'élimination presque totale des effets thermiques rédhibitoires (voir ci-dessous), et par conséquent du fractionnement chimique que l'on attribue généralement à la fusion partielle du matériau. Les avantages par rapports à l'ablation nanoseconde (Margetic, *et al.*, 2000, Poitrasson, *et al.*, 2003) sont très vite mis en avant : seuils d'ablation plus bas, taux d'ablation élevés, sensibilité et précision des mesures accrue. La réduction du fractionnement chimique permet de parler de processus « indépendants de la matrice », rendant possible l'étalonnage d'échantillons inconnus à l'aide d'étalons externes synthétiques (Bian, *et al.*, 2005).

Aujourd'hui, la technique franchit un nouveau seuil dans la mesure de l'infiniment petit, avec le couplage Laser/ICP-MS Multi-Collecteur, dédié à la mesure isotopique (Chmeleff, *et al.*, 2008, Hirata and Ohno, 2001, Stirling, *et al.*, 2000). Il est alors crucial de cerner les dernières traces de fractionnement chimique lié à l'échantillonnage. Horn et Von Blankenburg y distinguent trois origines différentes: la vaporisation préférentielle de certains éléments/isotopes à la surface de l'échantillon, la taille des particules générées par l'ablation et enfin le fractionnement isotopique. Mis à part le premier cas pour lequel le biais est introduit directement lors de l'ablation, le modèle développé dans la même étude décrit l'ionisation incomplète des particules les plus volumineuses dans la torche à plasma, et par conséquent un phénomène d'enrichissement du flux d'échantillon en ions plus légers/volatiles. Après ce constat, le défi est double : d'un côté, il faut chercher à améliorer les performances des systèmes d'ablation afin de pouvoir restreindre les aérosols produits à une certaine taille. Les essais concluant publiés dans ce domaine font appel à un filtrage du flux de particules, dans le but d'éliminer les plus grosses (Liu, *et al.*, 2005). D'un autre côté, il est nécessaire d'optimiser l'introduction de l'échantillon dans le spectromètre, autrement dit accroître l'efficacité d'ionisation de la torche à plasma induit.

Les défis sont finalement multiples, et la technique ne cesse de se perfectionner, visant à toujours plus de précision, avec une résolution toujours plus grande, tout en réduisant au maximum la quantité de matière ablatée. L'opérateur doit aujourd'hui être capable, en connaissant au mieux son système, d'adapter tous les paramètres d'analyses aux contraintes des échantillons. La convivialité du système joue également un rôle prépondérant, et les constructeurs doivent de leur côté amener leurs produits au niveau d'utilisateurs non spécialisés.

La présente étude utilise la somme des progrès réalisés jusqu'à aujourd'hui afin de tester l'efficacité et la fiabilité d'un système laser femtoseconde émettant dans l'Infra Rouge pour des analyses ICP-MS appliquées aux sciences de la Terre. L'influence des deux paramètres laser primordiaux que sont l'énergie et la durée d'impulsion seront testés dans une large gamme de valeurs, couvrant ainsi la quasi-totalité des conditions d'ablation rencontrées dans notre domaine d'étude. L'accent sera placé sur l'appréciation de la répétabilité et la stabilité du signal.

2) Interactions laser-matière et mécanismes d'ablation

Qu'il s'agisse de recherche fondamentale ou appliquée, l'exploitation de l'ablation laser nécessite une connaissance approfondie des interactions qui se produisent entre les photons du faisceau et les atomes de la cible. Les discussions en termes physiques et chimiques sont à même d'expliquer les mécanismes qui régissent, par la suite, l'ablation proprement dite.

Dans les années 1970, les lasers furent généralement utilisés en régime nanoseconde ou picoseconde. Les travaux réalisés sur les matériaux ablatés rapportent la formation de couches fondues et/ou resolidifiées, et l'on discute des changements de phase du matériau vis-à-vis de la durée d'impulsion (Liu, *et al.*, 1979). A l'époque, le potentiel du laser à produire des zones amorphes dans des solides cristallisés trouve surtout des applications industrielles dans le domaine de l'optique. On réalise que l'ablation est un processus complexe qui met en jeu plusieurs types d'interactions et par conséquent de réactions variables de la cible face aux flux d'énergie photonique reçu. Des phénomènes thermodynamiques comme l'explosion de phase et l'évaporation, décrits plus avant, sont mis en évidence (Martynyuk, 1977).

Au début des années 1980, Liu *et al.* décrivent, pour des échantillons de silicium, une méthode de détermination de la taille de spot d'un faisceau gaussien focalisé (dont l'énergie est répartie de la même manière) à partir de la taille des cratères formés. Cette étude est également appliquée au calcul du seuil d'ablation, autrement dit l'énergie ou fluence minimale nécessaire à l'ablation. Il sera montré par ailleurs que ce seuil dépend du nombre de tirs appliqués à la surface (Bonse, *et al.*, 2001, Lee, *et al.*, 1982). Ceci permet de discuter le phénomène d'« incubation », définis par l'augmentation progressive des contraintes au sein du réseau cristallin irradié (Jee, *et al.*, 1988), fragilisant la structure de la cible tir après tir. Ces effets sont aussi visibles lors des changements d'indice de réfraction locaux du milieu, ou filamentation, dus à la transmission d'une partie de l'énergie du laser dans les matériaux transparents (Mao, *et al.*, 2002).

L'observation des structures de surfaces à l'intérieur des cratères fut souvent effectuée par microscopie électronique à balayage (MEB). Elle montre que plusieurs mécanismes entrent en jeu dans le processus d'ablation. Ainsi, un cratère formé par un faisceau laser gaussien présente-t-il plusieurs zones, réparties de manière radiale, mettant en jeu en plus de l'ablation des phénomènes de recuit et d'amorphisation (Bonse, *et al.*, 2002). Des structures périodiques, ou « ripples », sont également observées, et dépendent vraisemblablement de la polarisation (Varlamova, *et al.*, 2007) et de la longueur d'onde du faisceau incident (Bonse, *et*

al., 2001). Des morphologies spécifiques à l'éjection de matière fondue sont répertoriées, principalement pour des ablations nanosecondes (Hergenröder, *et al.*, 2006) mais aussi en régime femtoseconde (Ben-Yakar and Byer, 2004) dans une bien moindre mesure. C'est par microscopie électronique en transmission (MET) que Le Harzic *et al.* (2002) observe et compare les effets thermiques induits par des impulsions nano- et femtosecondes, et montre que dans le cas de ces dernières ils sont effectivement très réduits. En effet, la largeur de la zone affectée thermiquement autour du cratère passe respectivement de 40 μ m à moins de 2 μ m. Le MET autorise un point de vue différent à des échelles bien plus petites, avec en prime la possibilité de caractériser le réseau cristallin (Borowiec, *et al.*, 2004, Couillard, *et al.*, 2007, Coyne, *et al.*, 2005, Seydoux-Guillaume, *et al.*, 2010, Stach, *et al.*, 2003). Après l'ablation, celui-ci se révèle perturbé mécaniquement par des effets d'onde de choc. Plus précisément, les mesures de diffraction effectuées montrent un réseau distordu et sous contraintes, qui forme ce que l'on nomme un cristal « mosaïque ». Plus en surface, des zones amorphes témoignent d'effets thermiques, limités mais présents. Des cavitations présentes dans les couches supérieures, les plus exposées, témoignent de plus des changements de phases extrêmes opérés dans le volume irradié.

La somme des travaux expérimentaux accumulés depuis des décennies en utilisant une large gamme d'outils d'observation et de mesure a permis de proposer des scénarii plausibles des mécanismes d'ablation laser. La chronologie de ces mécanismes qui, à partir du dépôt d'énergie, conduisent à l'ablation de l'échantillon doit être abordée d'un point de vue théorique, en faisant appel à la physique et de la thermodynamique à l'échelle de l'atome.

Schématiquement, le problème se résume à l'impact de photons sur une surface constituée d'atomes neutres dont les couches électroniques se trouvent à l'état stable (von der Linde, *et al.*, 1997). L'absorption d'un photon par un électron le porte vers un état excité, entraînant par la suite un simple phénomène d'émission spontanée. Si, dans un deuxième cas, l'atome absorbe deux photons (ou plus), l'excitation est plus importante et peut éventuellement conduire à l'éjection d'un électron, autrement dit : l'ionisation de l'atome par absorption multi-photonique (Fig. I-1a). L'électron libre diffuse à l'intérieur de la matière et interagit avec les électrons des couches externes des atomes. S'il entre en collision avec un électron d'une couche externe, en même temps qu'avec un photon, l'énergie résultante est assez élevée pour éjecter les deux électrons. Le bilan est alors positif : un atome ionisé et deux électrons libres. Cet effet est connu sous le nom de Bremsstrahlung inverse (Fig.I-1b), par opposition

au Bremsstrahlung, qui définit la perte d'énergie d'un électron lors du passage au voisinage d'un atome.

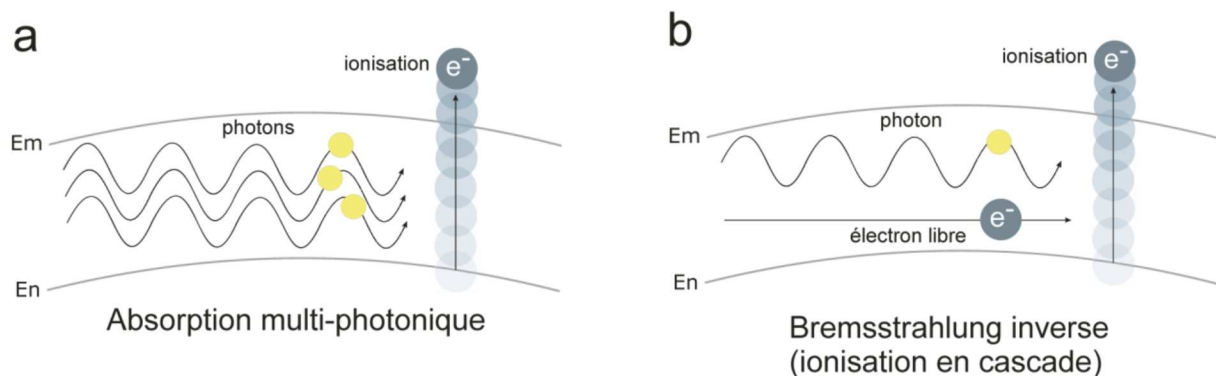


Figure I-1 : Schéma à l'échelle des couches électroniques des processus d'absorption multi-photonique (a) par les atomes de surface et de l'ionisation en cascade (b) conséquente pour les couches sous-jacentes.

Appliquons maintenant ce principe à une impulsion laser. La population de photons peut être considérée comme infinie dans le faisceau. La population de départ d'électrons libre va dépendre de l'absorption multi-photonique à la surface de l'échantillon. Une fois créés, ils vont initier une réaction en chaîne, ionisant les atomes des couches plus profondes de la matière. Cette réaction est appelée ionisation en cascade. Elle résulte en un effondrement de la matière dans les limites de la profondeur maximale atteinte par les photons, définie par la pénétration optique du matériau.

Ces principes s'appliquent à tous types d'impulsions laser, dans des mesures très variables cependant, dépendant à la fois de l'énergie et de la durée d'impulsion.

Impulsions courtes : picoseconde à microseconde

L'ablation est dite « probabilistique ». Le terme fait référence à la probabilité d'absorption multi-photonique par les atomes des couches directement irradiées, qui va dépendre en grande partie des défauts de surface de la cible. Ceux-ci présentent une surface efficace plus grande face au rayonnement laser, et donc une probabilité d'ionisation accrue. Au-delà de cette première propriété, l'impulsion est beaucoup plus longue que le temps de relaxation moyen d'un solide, soit environ 0.1 à 1 ps (von der Linde, *et al.*, 1997). Autrement dit, une grande partie de l'énergie est perdue par diffusion thermique au sein de la matière. La conséquence principale est la fusion du solide dans des proportions relatives à la durée d'impulsion et à l'énergie fournie. D'un point de vue thermodynamique, les transitions de phase subies par la

cible sont décrites dans la Figure I-2. Ce diagramme indique la température (T) en fonction de la densité (ρ) d'un milieu. Les différentes zones déterminent les différentes phases : solide « S », liquide « L », liquide métastable « (L) », vapeur « V » et vapeur métastable « (V) » ainsi que les zones de coexistence « L+V, S+V et L+S ». Le point critique est désigné par « PC ». De nombreux travaux rapportent le comportement de la matière vis-à-vis d'impulsions lasers de durées variables (Lorazo, *et al.*, 2003, Nedialkov, *et al.*, 2007, Perez and Lewis, 2002, Perez and Lewis, 2003, Povarnitsyn, *et al.*, 2009). En l'occurrence, une impulsion longue délivre son énergie suffisamment lentement pour que le système puisse en temps réel se rééquilibrer. La matière subit donc une transformation isentrope et se dilate donc avec la montée en température au-delà du point critique (branche 1). C'est durant cette étape que la densité diminue fortement, et conduit à l'ébullition de la matière, alors ablatée. La relaxation débute lorsque la densité est devenue très faible. La baisse de température la conduit ensuite vers une zone de coexistence stable entre phases liquide et vapeur. La cible subit également, dans des zones moins atteintes par l'énergie de l'impulsion, une simple fusion sans ablation qui évolue ensuite suivant un chemin ρ - T restreint aux limites des zones L+V et S+V, avant de retrouver l'état initial (branche 2). Dans ce cas la pression induite par la dilatation de la matière ablatée provoque des phénomènes d'éjections hydrodynamiques issues d'instabilités de Kelvin-Helmholtz à l'interface plasma/échantillon (Hergenröder, 2006b).

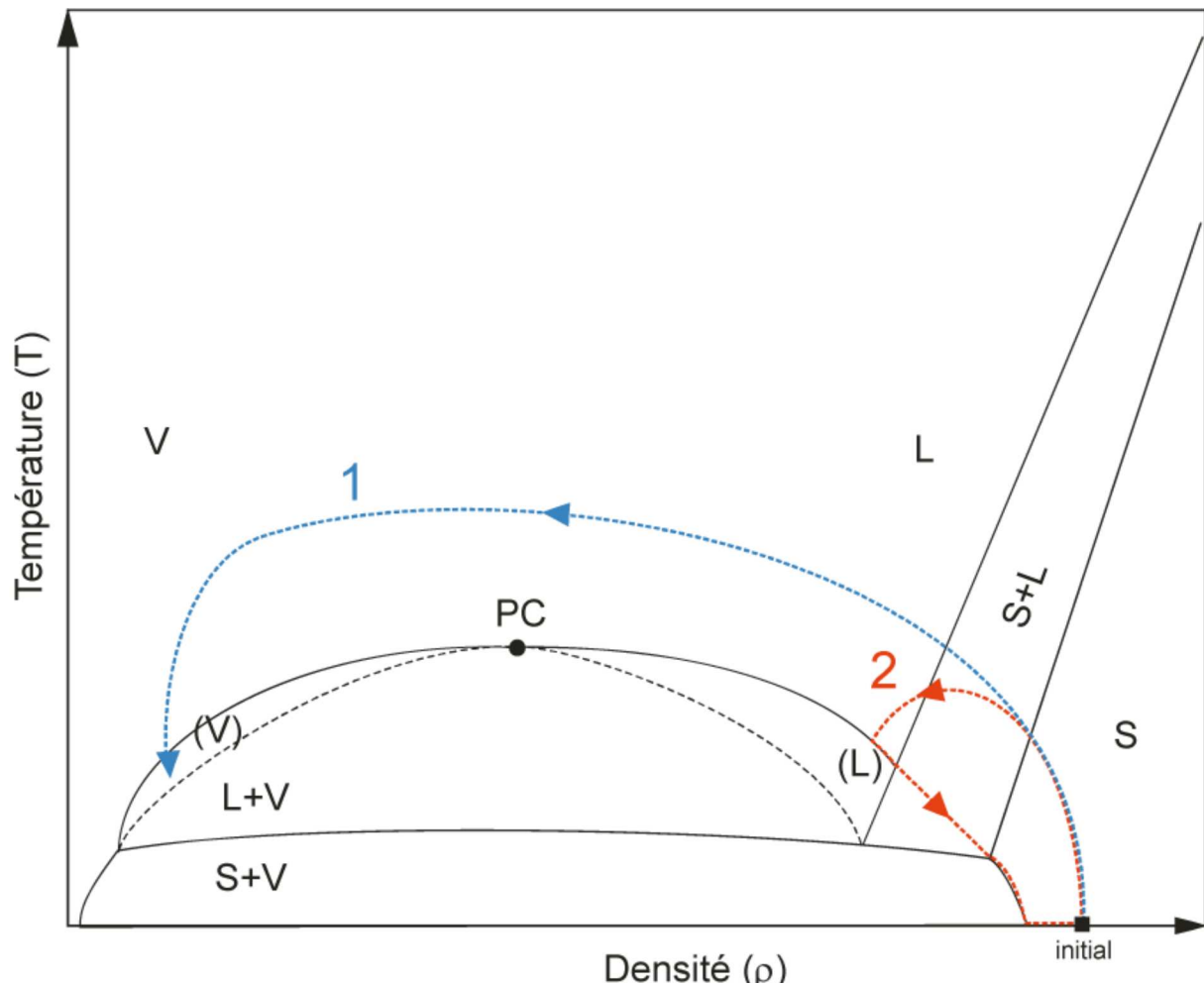


Figure I-2 : Diagramme de phase schématisé illustrant les différents chemins r-T suivis par le volume de matière irradié par une impulsion courte : (1) fraction ablatée, (2) fraction non-ablatée, fondue et recrystallisée. S : solide, L : liquide, V : vapeur, (L) et (V) : zones de métastabilité, L+V, S+V, S+L : coexistence de phases. PC : point critique. Modifié d'après Perez et Lewis (2004).

Le processus d'ablation pour des impulsions longues à courtes est donc dominé par la diffusion thermique qui entraîne la fusion puis l'ébullition de la cible, ainsi que par l'éjection de matériel fondu. Il est cependant admis que pour des fluences plus élevées, ces mécanismes soient accompagnés de phénomènes d'explosion de phase (Bulgakova and Bulgakov, 2001), par lequel la nucléation intense de bulles de vapeur au voisinage du point critique (von der Linde and Sokolowski-Tinten, 2000), au sein d'un matériau fondu, entraîne son éclatement physique. Finalement, l'ablation en régime d'impulsions longues est très dépendante de l'énergie appliquée (Du, *et al.*, 1994).

Impulsions ultra-courtes : femtoseconde à picoseconde

Théorie

L'ablation en régime femtoseconde (impulsions « ultra-courtes ») suit un tout autre processus. Pour reprendre la même réflexion qu'au paragraphe précédent, elle est dite « déterministique » (Du, *et al.*, 1994). En effet, l'énergie est délivrée dans un temps plus court de quatre à cinq ordres de grandeur que la nanoseconde. Le flux de photons est suffisamment grand pour que les atomes cibles soient ionisés par bombardement multi-photonique, processus devenant le principal producteur d'électrons libres pour $\tau \leq 100$ fs (Lenzner, *et al.*, 1998, Stuart, *et al.*, 1996). Le phénomène d'avalanche est donc toujours initié. Le matériau subit même un phénomène d'explosion Coulombienne (Roeterdink, *et al.*, 2003, Stoian, *et al.*, 2002), qui traduit l'arrachement d'atomes de la surface directement par absorption multi-photonique. D'un point de vue thermodynamique, l'impulsion est plus courte que la diffusion thermique moyenne des solides. Les conséquences sont aisément appréciables dans un diagramme ρ - T (Fig. I-3). D'une manière générale, on constate que la cible subit une augmentation de température isochorique (ρ constant), avant de suivre une expansion adiabatique vers la région métastable de coexistence liquide/vapeur, qu'elle intègre pour des densités beaucoup plus faibles que pour les impulsions plus longues. Là encore, en fonction de l'irradiation, les mécanismes varient (Perez and Lewis, 2003, Povarnitsyn, *et al.*, 2009): Le volume le plus irradié est simplement vaporisé, et suit par la suite une expansion adiabatique (branche 1). Dans une moindre mesure, la couche inférieure subit un phénomène de fragmentation. Dans ce cas, la matière irradiée est un fluide supercritique qui se décompose mécaniquement dès le début de l'expansion adiabatique. L'apparition de phase liquide et solide (condensées) est corrélée avec une faible densité et correspond à l'expansion d'un plasma (branche 2). La zone inférieure, moins irradiée encore, subit un phénomène de nucléation homogène (branche 3). La matière, malgré le réchauffement isochorique, reste à l'état solide. Ce n'est que lors de la relaxation qu'elle passe en phase liquide puis entre dans la zone métastable de coexistence des phases liquide et vapeur. Des bulles de vapeur se forment alors et, si la nucléation est suffisamment intense, peuvent induire un phénomène d'explosion de phase comme décrit plus haut. Le dernier processus mis en jeu, dans des zones encore moins touchées, est appelé spallation. Il est basé sur la fracturation de l'échantillon liée à la création de défauts par le choc et l'énergie de l'impulsion. La température monte au-delà du

point critique, mais retombe très vite lors de la relaxation, avec la pression. Des vides se créent, pouvant entraîner l'ablation, purement mécanique dans ce cas, de la cible (branche 4).

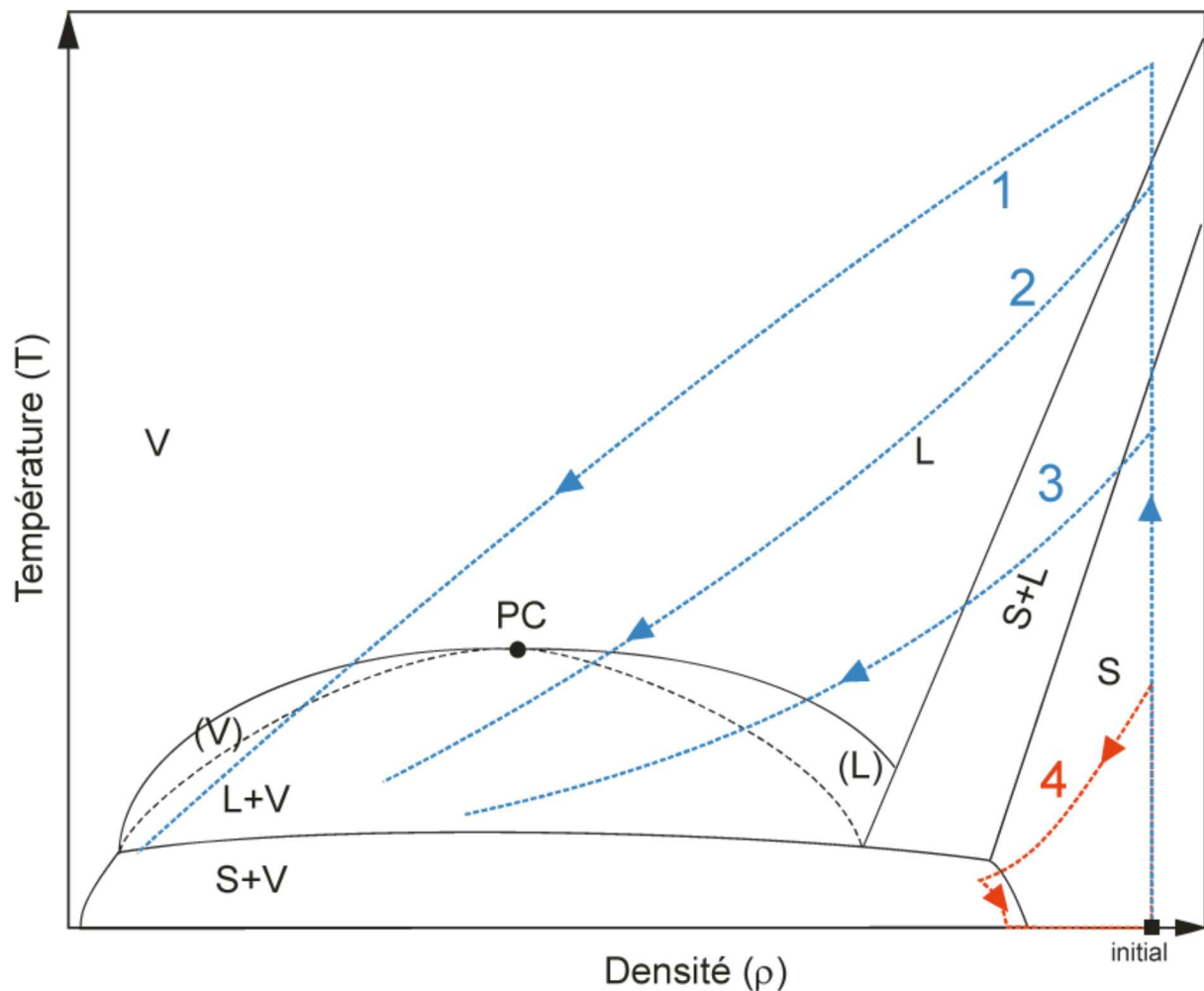


Figure I-3 : Diagramme de phase schématisé illustrant les différents chemins r - T suivis par le volume de matière irradié par une impulsion ultra-courte : (1) vaporisation, (2) fragmentation, (3) nucléation homogène, (4) spallation. S : solide, L : liquide, V : vapeur, (L) et (V) : zones de métastabilité, L+V, S+V, S+L : coexistence de phases. Modifié d'après Perez et Lewis (2003).

Le mécanisme principal d'ablation en régime d'impulsion ultra-courte est très dépendant de l'énergie introduite dans le système. Cependant, si la vaporisation directe (explosion coulombienne) se produit toujours pour une zone de surface, les principaux mécanismes sont souvent désignés comme étant la fragmentation et l'explosion de phase. La spallation ne joue qu'un rôle secondaire et aléatoire.

Analyse

La présente thèse trouve une partie de son origine dans une étude analytique rapportant les résultats préliminaires de l'endommagement d'un cristal naturel de monazite par impulsion

laser Infra Rouge femtoseconde. Ainsi, Seydoux-Guillaume et al. (Seydoux-Guillaume, *et al.*, 2010) apportent ils un protocole d'échantillonnage très adapté à l'objet d'étude (abrasion par faisceau d'ions focalisés ou FIB), une méthode d'observation de haute résolution (Microscopie Electronique en Transmission) sur un échantillon de grand intérêt géologique et analytique (Paquette and Tiepolo, 2007) et les premiers résultats ouvrant la voie à des travaux plus poussés. On remarque ainsi la formation progressive de fractures et de cavitations à l'intérieur du cratère avec l'accumulation des tirs. Des cassures conchoïdales se produisent après quelques 150 tirs. Dans ce même cratère, les figures de diffractions renvoyées par l'échantillon cristallin (jusqu'à 1µm de profondeur) indiquent de forts taux de contraintes illustrée par la distorsion du réseau. Cet état est peu à peu atténué avec la profondeur, mais reste visible jusqu'à 6µm. ces observations simples apportent deux conclusions essentielles :

- il existe un effet cumulatif de l'endommagement de la cible, montré par la propagation des défauts cristallins ainsi que le nombre croissant des fractures et leur propagation en profondeur. Cet effet, nommé « incubation » par d'autres auteurs (Bonse, *et al.*, 2001) est expliqué comme un stockage d'une fraction de l'énergie d'impulsion du laser au sein même du cristal,
- les dommages observés sont principalement mécaniques. Les manifestations thermiques de l'ablation se résument à une fine couche superficielle d'environ 200nm d'épaisseur (pour 1 tir), apparemment resolidifiée mais dont l'origine reste foncièrement indéterminée (fusion (?), recuit (?)).

3) Plasmas d'ablation laser.

Au même titre que les mécanismes d'interaction laser-matière induisant l'ablation, la génération d'un plasma et ses mécanismes d'expansion dépendent des caractéristiques de l'impulsion qui l'a induit. Il faut, dans un premier temps, comprendre qu'un plasma n'est pas forcément généré à la suite de toute impulsion. Un seuil doit être franchit, en deçà duquel la matière ne subit qu'une vaporisation thermique (Dreyfus, 1991, Hermann, *et al.*, 1995). Si l'irradiation est suffisante, la matière est entièrement ionisée dans un volume relatif au libre parcours moyen des atomes de la cible, et subit un effondrement, selon les mécanismes évoqués précédemment. Une fois le plasma initié, la spectroscopie d'émission est le moyen le plus répandu pour l'étudier. De nombreuses études rapportent les diagnostics de plasmas formés à partir d'échantillons de natures différentes sous régimes variables (Barthélémy,

2004, Barthelemy, *et al.*, 2005, Barthelemy, *et al.*, 2005, Gomes, *et al.*, 2004, Hermann, *et al.*, 1998, Hermann, *et al.*, 1995, Le Drogoff, *et al.*, 2001, Le Drogoff, *et al.*, 2004, Shaikh, *et al.*, 2008). En observant les raies d'émission d'atomes ionisés, il est possible de déterminer l'état d'un plasma à l'instant « t » en termes de densité électronique et de température d'excitation. Son évolution peut donc elle aussi être retracée. Ainsi ces paramètres vont-ils dépendre de ses constituants, du gaz ambiant et de sa pression (Gomes, *et al.*, 2004), mais aussi de la longueur d'onde du laser (Shaikh, *et al.*, 2008), de la fluence et enfin de la durée d'impulsion (Le Drogoff, *et al.*, 2004). Dans ce dernier cas, les variations peuvent être expliquées par l'effet dit « bouclier » du plasma. Ce phénomène apparaît lorsque l'impulsion est plus longue que le temps minimum nécessaire au panache pour se matérialiser à l'aplomb de la zone de tir ($\sim 500\text{fs}$). L'énergie du laser est alors absorbée par le plasma naissant qui se retrouve chauffé directement, modifiant ainsi son évolution thermique et diminuant par ailleurs l'efficacité de l'ablation. Finalement, si la densité électronique ne semble pas être grandement affectée en général, diminuer la durée d'impulsion entraîne une baisse notable de la température maximale du plasma, et un refroidissement plus rapide et plus poussé. Les valeurs maximales mesurées atteignent les $8000\text{-}9000^\circ\text{K}$, les minimales sont mesurées après plus de $10\mu\text{s}$ autour de 4000°K . Il est important de noter qu'il s'agit de température d'excitation, employée spécifiquement en spectroscopie d'émission pour désigner une intensité de raie atomique. Cette valeur fait référence aux phénomènes transitoires (excitation-désexcitation, ionisation-recombinaison) se produisant dans le plasma. Elle n'a aucune réalité physique mais reste la température théorique du plasma à l'équilibre si celle-ci pouvait être mesurée par voie classique (thermocouple) (Barthélémy, 2004). La figure I-4 est extraite d'une étude de Le Drogoff *et al.* (2004) et illustre bien l'influence de τ sur l'évolution thermique d'un plasma d'ablation, dans le cas d'un échantillon d'aluminium.

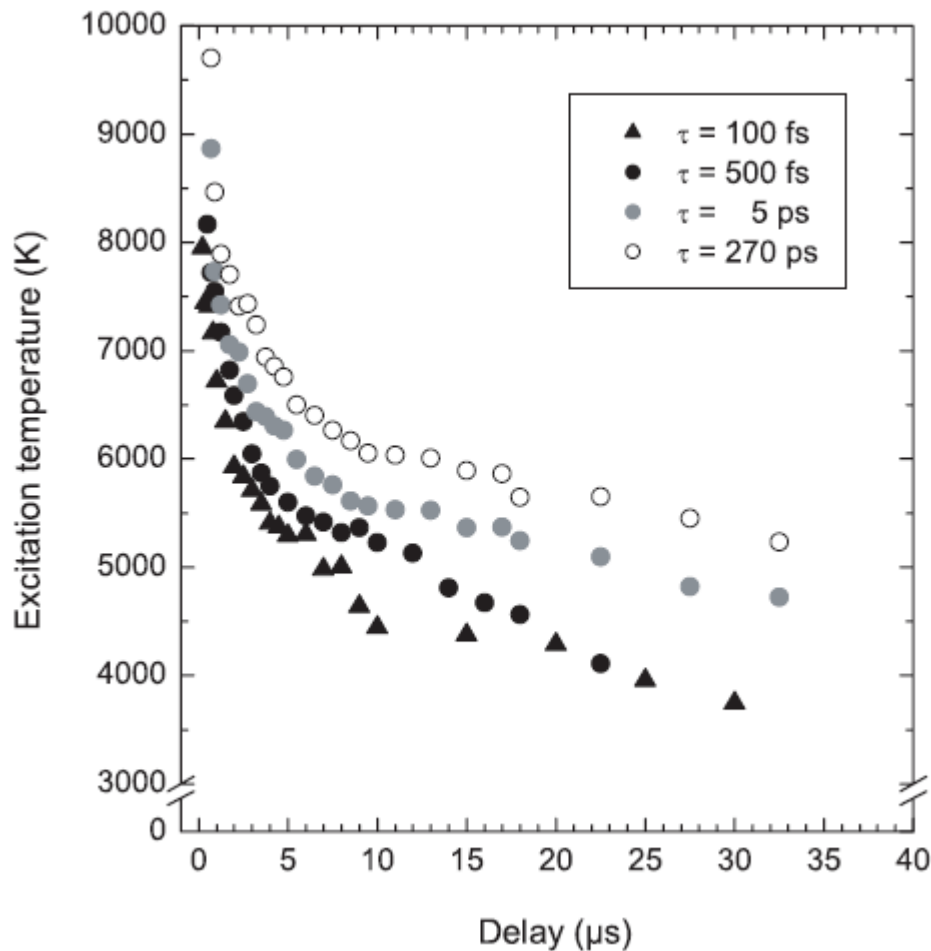


Figure I-4 : Influence de la durée d'impulsion sur l'évolution thermique d'un plasma d'ablation en expansion, pour un échantillon d'aluminium sous atmosphère ambiante. Extrait de Le Drogoff *et al.* (2004).

D'un point de vue plus physique, l'expansion d'un plasma induit par ablation laser peut être illustrée par deux phases temporelles distinctes : le régime « libre », pour lequel la pression ambiante est négligeable ; le plasma subit donc une expansion adiabatique, avant que la même pression ambiante devienne significative. Le panache est donc freiné et génère une onde de choc à l'intérieur de laquelle la densité de matière est beaucoup plus importante. Ce deuxième régime est appelé régime de Sedov. L'observation directe, à l'aide de systèmes de caméras (Hirata and Miyazaki, 2006, Jedynski, *et al.*, 2008, Sobral, *et al.*, 2000) nous donne une idée plus concrète et confirme les travaux théoriques. Jedynski *et al.* (2008) situe ainsi l'apparition de l'onde de choc à environ 700ns de la fin de l'impulsion (Figure I-5).

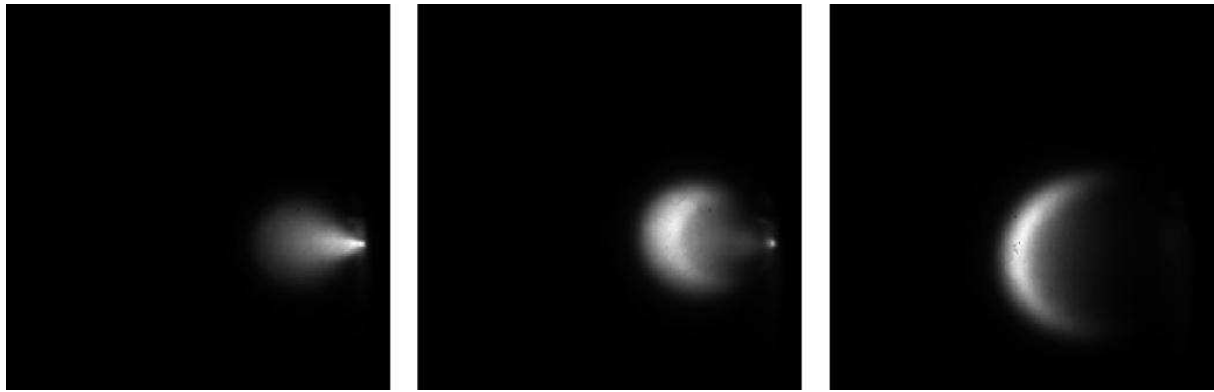


Figure I-5 : Images en lumière visible de l'expansion d'un plasma d'hydroxyapatite à 500, 900 et 2100ns (de gauche à droite) sous une atmosphère à 20Pa. Extrait de Jedynski *et al.* (2008), images 39x39mm.

La physique entourant le système d'onde de choc est plus complexe et s'étend à la formation d'ondes de choc secondaires, internes et externes, résultant pour la première de l'impact de l'onde initiale sur l'atmosphère ambiante, et pour la seconde, de la réaction du gaz ambiant lui-même (Figure I-6). Leurs effets sont observés directement sur la structure de cratères (Panchatsharam, *et al.*, 2009).

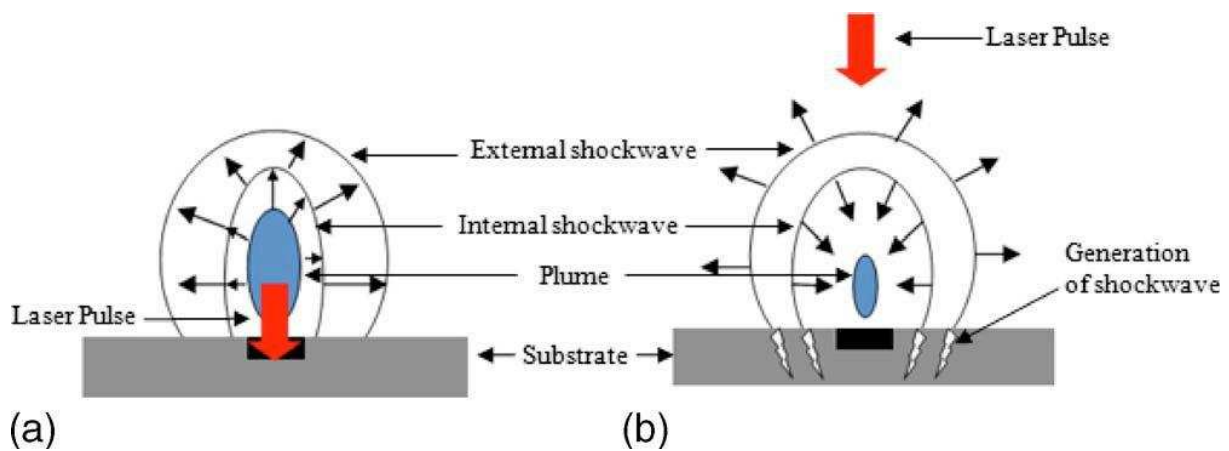


Figure I-6 : Schématisation du système d'ondes de chocs et de son évolution. Noter l'impact mécanique sur la structure de l'échantillon (b) et l'illustration de l'effet bouclier pour l'impulsion laser suivant, dans le cas d'impulsions courtes. Extrait de Panchatsharam *et al.* (2009).

Ces mêmes études estiment la vitesse initiale d'expansion du panache à quelques dizaines de milliers de mètres par secondes, avec des pressions atteignant quelques centaines de giga-Pascal dans le cas d'impulsions femtoseconde (Sano, *et al.*, 2005). De plus, la limite de temps durant laquelle le panache est à l'état de « plasma », autrement dit un milieu totalement ionisé agissant hors équilibre thermodynamique, est définie par la spectroscopie d'émission dans les études précitées à quelques dizaines de microsecondes. Toute observation directe faite au-delà

de cette échelle de temps ne peut être considérée comme illustrative d'un plasma, mais simplement d'un aérosol.

4) Génération de particules

En régime femtoseconde, la problématique de la génération de particules par ablation laser est directement liée à celle de l'expansion du plasma, puisqu'il en est la principale source. En effet, comme nous l'avons vu, les travaux réalisés jusqu'à maintenant montrent que l'ablation par ce type d'impulsion laser est principalement photomécanique et conduit à l'effondrement du volume de matière irradiée. Les termes évoquant des processus thermiques ne font référence qu'aux électrons des couches irradiées lors de l'ionisation en cascade. Cependant, il est important d'en tenir compte en termes d'effets résiduels. C'est ainsi qu'un plasma en contact avec un solide a logiquement une influence énergétique, ne serait-ce que par son rayonnement, sur ce dernier. Il faut également considérer l'expérience acquise avec les lasers à impulsions courtes ($>1\text{ps}$), pour lesquels l'ablation est principalement thermique. De fait, les particules produites sont de nature différente. Ainsi, Hergenröder (2006a, 2006b, 2006c) développe des modèles de générations de particules à l'intérieur et à l'extérieur du plasma, couvrant en définitive les principales sources potentielles d'aérosols. On distingue ainsi deux mécanismes très différents :

A l'extérieur, l'expansion du plasma crée, à la surface liquide du matériau fondu, des instabilités de Kelvin-Helmholtz responsables de l'éjection de matière sous forme de gouttelettes, de tailles variables suivant l'énergie appliquée (Figure I-7). Les aérosols résultants sont en général de grande taille ($>1\mu\text{m}$) et leur composition chimique diffère de celle de la cible. Ceci peut être expliqué par la diffusion dans la matière fondue d'éléments/isotopes plus volatiles.

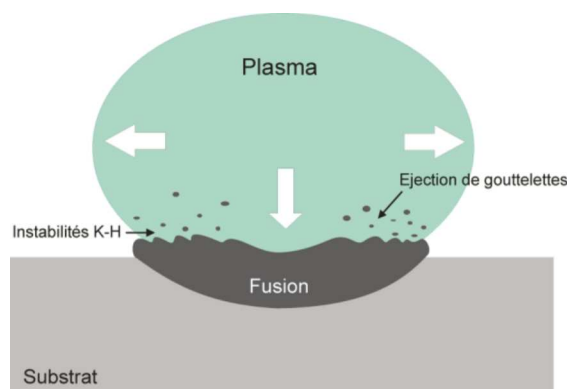


Figure I-7 : Illustration du phénomène d'éjection de matière fondue à partir d'instabilités de Kelvin-Helmholtz, sous l'effet de la pression de recul du plasma. Modifié d'après Hergenröder (2006b).

Au sein du plasma, la matière alors ionisée suit un tout autre chemin (Figure I-8). Lors du refroidissement adiabatique et de l'expansion libre, la saturation (dépendante de la température, du volume et de l'élément considéré) est atteinte. La matière condense alors dans un milieu homogène et coalesce par la suite jusqu'à une taille critique déterminée par le point de fusion ($\sim 100\text{nm}$ dans l'étude précitée). Il s'en suit, en régime de Sedov, un processus d'agglomération, probablement favorisé par les fortes densités de particules au front d'onde de choc. Les particules résultantes sont des agglomérats de tailles diverses, chimiquement similaires à la cible.

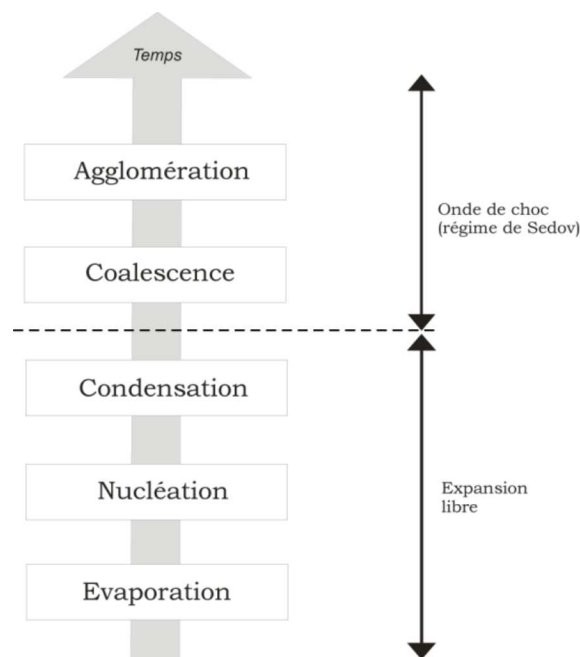


Figure I-8 : Diagramme représentant l'évolution temporelle de la matière au sein du plasma, à travers la succession de mécanismes conduisant à la formation d'agglomérats. Modifié d'après Hergenröder (2006a).

Des travaux plus expérimentaux visant au piégeage et au comptage des particules viennent confirmer ces modèles, par l'observation directe. Ainsi vérifie-t-on la morphologie spécifique des produits d'éjection ainsi que les agglomérats issus de l'expansion du plasma (Camata, *et al.*, 2000, Gonzalez, *et al.*, 2007, Kosler, *et al.*, 2005, Liu, *et al.*, 2004, Thomson, *et al.*, 1990). La différence entre les aérosols produits par ablation laser femtoseconde et nanoseconde est mise en évidence dans la Figure I-9. Les gouttelettes de matière fondue sont bien moins nombreuses dans le premier cas, et accompagnées d'agglomérats bien plus nombreux et fins. On différencie pour ces derniers des fractions dites « hard » et « soft » (Gonzalez, *et al.*, 2007, Tsantilis and Pratsinis, 2004). La première s'explique par un processus plus précoce au sein

du plasma par rapport à la seconde, pour laquelle les éléments agglomérés sont parfaitement à l'état solide et ont donc moins tendance à coalescer en des structures massives.

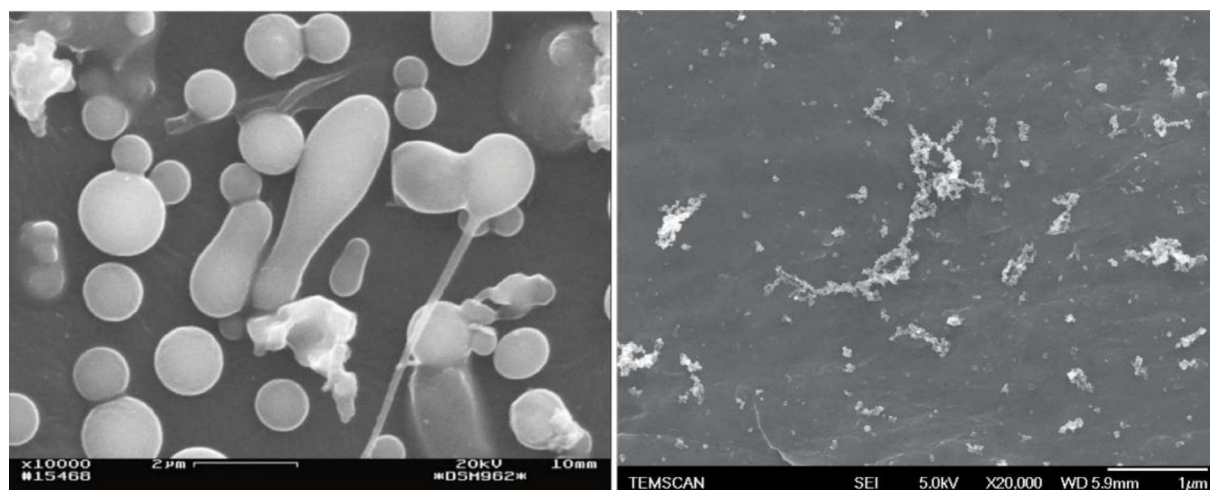


Figure I-9 : Particules collectées après ablation laser d'un verre standard (NIST612) en régime nanoseconde (à gauche, extrait de Kosler et al. (2005)) et de Monazite en régime femtoseconde (à droite, la présente étude). Les premières sont constituées essentiellement de produits de fusion et d'éjection micrométriques, alors que les secondes sont plus fines (noter l'échelle) et globalement constituées d'agglomérats condensés.

La littérature fournit des exemple d'études des distribution en taille et de densité des particules à des fins scientifiques (compréhension des mécanismes fondamentaux, amélioration des mesures LA-ICP-MS) (Koch, *et al.*, 2004) et industrielles (épitaxie) (Yoshida, *et al.*, 1996). Globalement, les résultats s'accordent sur : une distribution centrée sur des petites tailles (de l'ordre de la centaine de nanomètres de diamètre) et une fraction micrométrique représentant les gouttelettes de matière fondue (Fig.I-10).

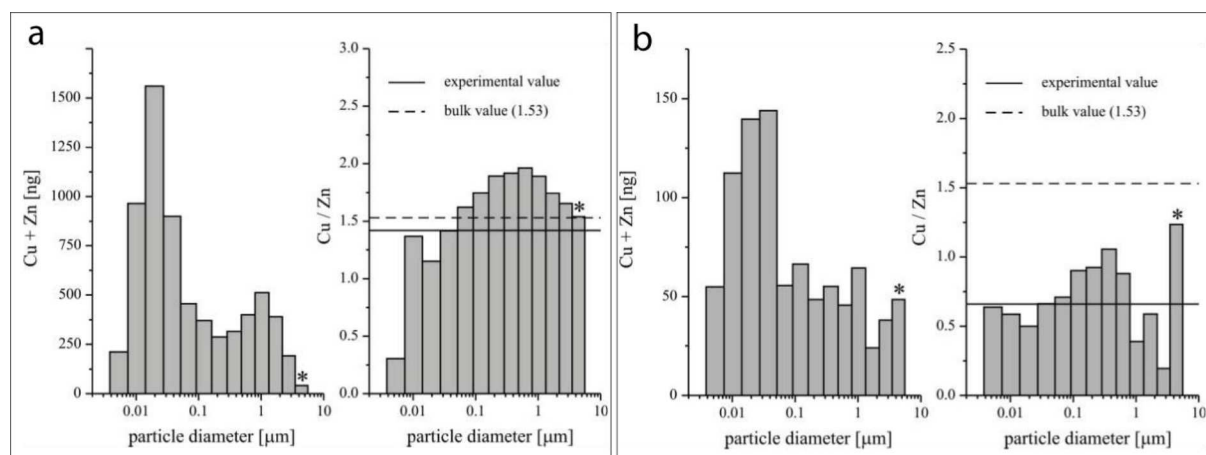


Figure I-10 : Distribution de tailles de particules pour des ablations femtoseconde (a) et nanoseconde (b) d'un échantillon de laiton. Dans chaque cas, l'histogramme de droite montre le rapport Cu/Zn en fonction de la taille. On remarque la diminution relative de grosses particules dans le cas d'ablations femtosecondes. Noter également le fractionnement chimique accru pour ces tailles en général. Laser : (a) $\tau=170\text{fs}$, (b) $\tau=5\text{ns}$, $F=15\text{J.cm}^{-2}$, $f=10\text{Hz}$, $\lambda=775\text{nm}$, sous hélium. Extrait de Koch *et al.* (2004).

Néanmoins, il existe toujours une incertitude sur la taille moyenne de la plus petite fraction (Gonzalez, *et al.*, 2007, Hola, *et al.*, 2008, Koch, *et al.*, 2004). Les variations vont de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres. La raison est peut être que les conditions expérimentales, les outils de mesures et l'interprétation des données sont des paramètres beaucoup plus sensibles qu'il n'y paraît et il est difficile d'effectuer des comparaisons précises entre ablation femtoseconde et ablation nanoseconde. Les conclusions les plus courantes attribuent au laser femtoseconde la production d'aérosols plus fins et plus homogènes.

Ces résultats sont d'une importance primordiale dans la compréhension des phénomènes de fractionnements chimique et d'effets de matrice. Les auteurs évoquent souvent une dépendance à la taille des particules (Koch, *et al.*, 2004, Kuhn, *et al.*, 2004, Liu, *et al.*, 2005, Miclea, *et al.*, 2006, Saetveit, *et al.*, 2008). La raison principale évoquée est que le plasma de l'ICP-MS n'est pas capable d'ioniser totalement les particules au-delà d'une certaine taille (dépendante de sa puissance) et d'un certain nombre (surcharge du plasma), en considérant des spécimens sphériques. Des processus de diffusion se produisent et la vaporisation préférentielle des éléments plus volatiles entraîne le fractionnement (Horn and von Blanckenburg, 2007). D'autres phénomènes entrent aussi en jeu: lorsqu'il est dit que le développement du cratère induit un fractionnement (Borisov, *et al.*, 2000), le corollaire en est une production variable de particules suivant la profondeur, illustré par un rapport de taille en faveur des petites particules pour des cratères profonds (Guillong and Gunther, 2002). On en déduit par ailleurs que les plus grosses particules sont produites au début de l'ablation. Le transport est aussi un paramètre critique, et là encore la taille des particules conditionne leur mécanisme de transport (Bleiner, *et al.*, 2005). Ainsi les plus grosses seront soumises à des phénomènes de rebonds pouvant conduire à la perte directement dans la cellule, tandis que les plus petites auront tendance à subir les effets des parois des tubes et y rester fixées par le biais de phénomènes électrostatiques.

5) Aujourd'hui dans cette étude...

Les progrès réalisés depuis les premiers essais sont immenses et de nos jours, les exigences en matière de précision, de justesse et de répétabilité des mesures LA-ICP-MS sont sans cesse grandissantes. Les développeurs proposent aujourd'hui des équipements aux performances très variées (durée d'impulsion, puissance, longueur d'onde, cadence de tir). La robustesse des lasers nanosecondes permet une utilisation facile par des utilisateurs non-spécialistes. La plus grande fragilité et la complexité des chaînes femtoseconde est parfois un argument défavorable pour le choix de ce type de laser. Cependant, les multiples avantages apportés par le femtoseconde méritent que l'on s'attarde sur la faisabilité d'appareillages plus simples et moins coûteux. Ainsi, travailler avec la longueur d'onde fondamentale du laser facilite grandement sa mise au point et son entretien. De même, il est nécessaire d'évaluer les besoins en termes de durée d'impulsion minimale et de puissance. C'est pourquoi cette étude est entièrement consacrée à l'évaluation des performances d'un système Infra Rouge femtoseconde pour les mesures LA-ICP-MS.

Dans un premier temps, nous aborderons logiquement cette problématique par la mesure elle-même. Nous consacrerons une partie de l'étude à la caractérisation de l'influence des paramètres cruciaux que sont l'énergie d'impulsion et la durée d'impulsion sur la qualité de la mesure (précision et répétabilité). Cette approche sera complétée par une étude comparative menée sur un système Ultra Violet nanoseconde.

Nous nous intéresserons par la suite à l'aspect plus fondamental de l'ablation laser en régime femtoseconde, afin de faire le lien avec les résultats obtenus précédemment et détaillés plus haut (Seydoux-Guillaume, *et al.*, 2010) et d'avoir une compréhension beaucoup plus directe des limites actuelles de la technique. Plus précisément, nous utiliserons la Microscopie Electronique en Transmission dans le but d'évaluer les dommages causés à des structures minérales dans des matériaux géologiques naturels. Ces observations permettront de porter un regard critique sur les conclusions de la Recherche théorique dans ce domaine et d'apporter des précisions quant au comportement de la matière lors de l'ablation dans ce régime.

Par ailleurs, l'état de l'art actuel nous montre que la problématique des particules est multiple, puisqu'elle regroupe des connaissances faisant référence au régime d'ablation lui-même, à la géométrie de la cellule, au gaz porteur, à la longueur du transport et à la capacité d'ionisation de l'ICP. Nous tenterons donc de caractériser les processus de génération des particules lors

de l'ablation et d'évaluer les capacités d'un système Infra-Rouge femtoseconde à produire des aérosols favorables à une utilisation de l'ICP-MS optimale dans le domaine des sciences de la Terre.

Ces connaissances nous permettront par la suite de nous baser simplement sur la caractérisation des particules afin de définir la plage de fonctionnement optimale du système pour la mesure LA-ICP-MS, par rapport au comportement des aérosols soumis à différentes conditions d'ablations et en nous basant sur les travaux antérieurs. Ces résultats nous montreront également des perspectives d'amélioration de ce fonctionnement optimal.

II

Expérimentation

En 2000, le Laboratoire des Mécanismes et Transferts en Géologie fit le choix d'une chaîne laser femtoseconde émettant des impulsions de haute énergie à basse cadence dans le proche infra rouge. La société Amplitude Technologies mit au point dans ce but un système adapté aux exigences scientifiques de l'ablation laser multi-usage couplée à la spectrométrie de masse : le modèle « Pulsar » 10. Dans un but conjoint de développement technique et analytique, cette collaboration ouvra la voie à nombres de projets visant à l'application de l'ablation laser femtoseconde dans des domaines très variés des Sciences de la Terre : géochronologie, mesure de la concentration d'éléments traces ou bien encore mesure des rapports isotopiques, sur des types d'échantillons variés. L'aspect fondamental de l'ablation laser, auquel le présent manuscrit de thèse est en grande partie dédié, vise à évaluer les performances d'un tel système, comparativement aux lasers existants qui équipent la plupart des laboratoires, mais aussi d'en comprendre les atouts et les limites. Les mécanismes d'ablation, l'impact sur les structures des minéraux et la production d'aérosols sont considérés comme étant des clés potentielles pour la compréhension des limites récurrentes en LA-ICP-MS et sont donc mis en avant.

Ce chapitre a donc pour but de présenter la palette de nos outils de travail, en rappelant les principes de fonctionnement des appareillages, puis en décrivant leur rôle dans les protocoles mis en œuvre pour ce travail. La chaîne laser femtoseconde sera donc décrite en détail après avoir rappelé les fondamentaux du LASER. Le système d'ablation sera ensuite présenté en tant que lien avec le spectromètre de masse, introduit à la suite. Les différents outils de mesures et d'échantillonnages, ayant permis l'analyse des structures post-ablation et des aérosols, seront eux aussi décrits. Enfin, chaque échantillon sera présenté et son utilisation justifiée.

1) Chaîne laser femtoseconde

Principes lasers et sources femtoseconde

Nous décrivons en premier lieu les principes régissant la création de lumière amplifiée ainsi que d'impulsions femtoseconde. Ceux-ci nécessitent en général un développement poussé des lois physiques qui les supportent. La présente étude utilise l'émission laser femtoseconde dans un but très appliqué, touchant de multiples domaines (spectrométrie de masse, physique des matériaux, cristallographie, physique des plasmas). Par conséquent nous restons succins et concis dans les passages suivants. Toute information complémentaire ainsi que les démonstrations mathématiques amenant les principes invoqués ici peuvent être consultés dans de nombreux ouvrages dédiés, notamment le mémoire de Catherine Le Blanc, intitulé « Principes et réalisation d'une chaîne laser femtoseconde haute intensité basée sur le saphir dopé au titane » (Le Blanc, 1994).

Emission stimulée et pompage optique

La production de faisceaux de lumière amplifiée fait appel à plusieurs règles. La première, à l'échelle atomique, se nomme « émission stimulée ». Albert Einstein la présente en 1917, à partir des travaux réalisés auparavant par Niels Bohr dans le domaine de la mécanique quantique. Pour résumer : en fournissant à un atome l'énergie ΔE nécessaire (*e.g.* radiation), les électrons des couches externes passent, suivant les lois de la physique quantique, d'un état fondamental stable E_1 à un état excité métastable E_2 . C'est le principe d'absorption (Fig. II-1a). Par la suite, ces électrons retrouvent leur état fondamental en émettant un photon, suivant le principe de l'émission spontanée (Fig. II-1b).

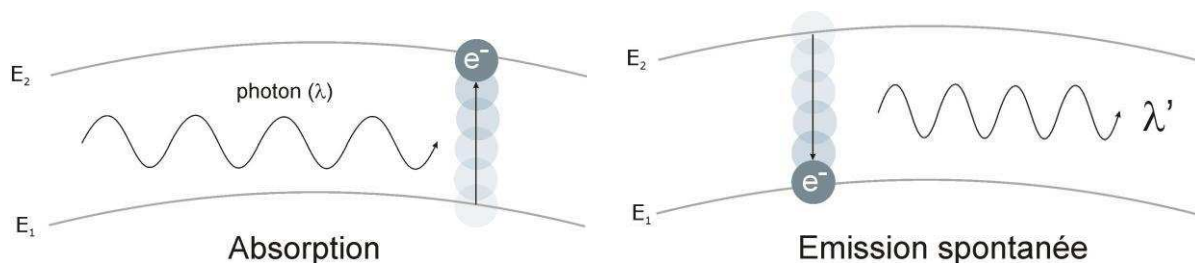


Figure II-1 : (a) absorption d'un photon λ par un électron. Celui passe du niveau fondamental E_1 au niveau excité E_2 . (b) émission spontanée d'un photon λ' d'égale énergie au photon λ lors de la désexcitation de l'électron.

Si par ailleurs, un atome déjà à l'état excité reçoit de l'énergie, il va retrouver son état fondamental en émettant cette fois ci deux photons de même longueur d'onde, chacun ayant la même énergie que le rayonnement incident. C'est ce que l'on nomme l'émission stimulée (Fig. II-2). Son bilan énergétique est positif.

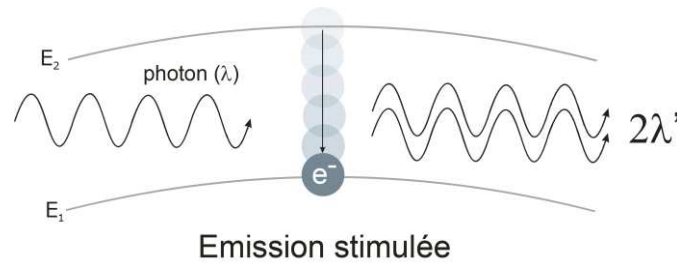


Figure II-2 : Illustration du phénomène d'émission stimulée. Le photon λ déclenche la désexcitation de l'électron qui émet 2 photons λ' de mêmes énergies que λ .

Par extension, il est possible d'appliquer cette règle à un milieu dit « amplificateur ». C'est ce que l'on nomme « pompage optique ». Brièvement, pour qu'un milieu amplifie la lumière, il faut considérer le bilan de photons (n) le traversant dans une direction z . Celui-ci s'écrit :

$$n(z) = n_0 \exp[(N_2 - N_1)E_{12}z] \quad (2.1)$$

N_1 et N_2 sont les nombres d'électrons présents sur les niveaux correspondants et E_{12} représente la transition énergétique du niveau 1 à 2. Ainsi, pour que le bilan de photons soit positif suivant le principe d'émission stimulée, il faut que la population d'électron soit majoritaire sur le niveau E_2 , traduit par :

$$\frac{dn}{dz} > 0 \text{ soit : } N_2 > N_1 \quad (2.2)$$

Ainsi, un pompage optique correctement réalisé fait successivement subir au milieu une inversion de population (les atomes excités N_2 deviennent majoritaires) puis une désexcitation par émission simulée, qui se traduit par la fluorescence du milieu.

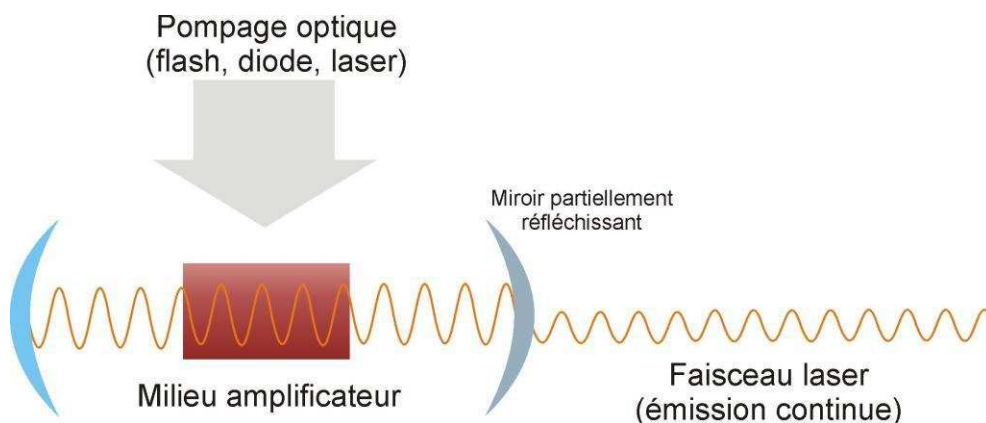


Figure II-3 : Représentation du principe de la cavité laser. Le pompage optique du milieu amplificateur induit l'émission stimulée des fréquences propres au milieu. Les passages successifs amplifient l'émission jusqu'à atteindre le seuil de transmission du miroir de fond cavité partiellement réfléchissant. Le résultat est une émission laser continue.

Cavité laser et impulsions ultra courtes

Afin d'être utilisable, cette lumière doit être canalisée et amplifiée. Ceci est rendu possible par l'association du pompage optique et de l'oscillation optique. Le milieu amplificateur est ainsi placé entre deux miroirs (Fig. II-3). Les radiations émises dans leurs directions sont renvoyées vers le milieu, constamment pompé par une source extérieure (lampe flash, diode, autre laser). L'émission de départ est donc amplifiée à chaque passage dans le milieu. Lorsque l'énergie dépasse un certain seuil, l'un des deux miroirs de fond de cavité, partiellement réfléchissant, devient saturé et le surplus est extrait. Cet état traduit des gains supérieurs aux pertes dans la cavité. On obtient alors un faisceau de lumière cohérente, monochromatique et condensée, amplifiée par émission stimulée de radiation, ou L.A.S.E.R.... On parle alors d'émission « continue ».

Pour obtenir des impulsions énergétiques à partir de cette émission continue, plusieurs méthodes existent, mais une seule condition prévaut : faire osciller ces fréquences simultanément. En régime nanoseconde par exemple, le mode impulsionnel est déclenché par le principe du « Q-switching ». Il est basé sur le facteur de qualité « Q » de la cavité laser, défini par le rapport gain/perte d'énergie de l'oscillateur. En bref, par l'intermédiaire d'un absorbant saturable (mode passif) ou bien d'un appareillage spécifique (cellule de Pockels, mode actif), l'énergie produite par l'émission stimulée est volontairement soustraite de l'oscillateur (absorbée) afin de garder un facteur Q bas. L'extraction (active ou passive) ne se produit que lorsque l'émission stimulée dépasse un certain seuil d'énergie, ce qui correspond à l'inversion de population maximale dans le milieu amplificateur. Ainsi, seuls les pics les

plus énergétiques sont extraits. Pour obtenir des impulsions plus courtes, une seconde condition doit être remplie : disposer d'un grand nombre de fréquences. La raison est apportée par le raisonnement suivant. Dans une cavité laser de longueur L , seules les fréquences ν_k (voyageant à la vitesse c) satisfaisant à :

$$\nu_k = k \frac{c}{2L} \quad (2.3)$$

peuvent osciller. Le champ électrique total $E(t)$ résultant de l'oscillation des fréquences (ν) existant dans la cavité s'écrit :

$$E(t) = \sum_{k=-N}^N E_k \exp[-i(2\pi\nu_k t + \Phi_k)] \quad (2.4)$$

où $\nu_k = \nu_0 + k\Delta\nu$ est la fréquence du mode d'indice k , Φ_k la phase de ce mode variant entre $-\pi$ et π et ν_0 la fréquence centrale d'émission du milieu. Si l'on considère $2N+1$ modes oscillant avec la même phase ($\Phi_k=0$) :

$$E(t) = \sum_{k=-N}^N E_k \exp[-i(2\pi(\nu_0 + k\Delta\nu)t)] \quad (2.5)$$

soit :

$$E(t) = E_0 \exp(-2i\pi\nu_0 t) \frac{\sin \pi(2N+1)\Delta\nu t}{\sin \pi\Delta\nu t} = A(t) \exp(-2i\pi\nu_0 t) \quad (2.6)$$

L'intensité correspondante à $E(t)$ est le carré de cette expression :

$$|A(t)|^2 = E_0^2 \left(\frac{\sin \pi(2N+1)\Delta\nu t}{\sin \pi\Delta\nu t} \right)^2 \quad (2.7)$$

Cette équation est celle d'un train d'impulsions séparées par le temps d'un aller retour dans la cavité laser, soit : $\Delta t = 2L/c$

La largeur à mi-hauteur de ces impulsions, calculée à partir de (2.7), est:

$$\Delta\tau = \frac{1}{(2N+1)\Delta\nu} \quad (2.8)$$

La durée d'impulsion est donc dépendante du nombre de modes oscillant dans la cavité, autrement dit de la largeur spectrale d'émission du milieu amplificateur. Plus celle-ci est large, plus la durée d'impulsion sera courte. Par la suite, pour plus de clarté, nous désignerons la durée d'impulsion par τ .

Dans le cas d'un laser pulsé femtoseconde, le mode impulsionnel, à la différence des systèmes nanoseconde, doit être déclenché à partir du mode continu. Autrement dit, il faut créer un pic d'intensité en mettant en phase les fréquences oscillantes. C'est ce que l'on appelle le blocage de modes. Plusieurs techniques existent mais un phénomène commun en est la base : l'effet

Kerr lentille. Il est fondé sur la non-linéarité optique de la propagation d'un faisceau d'intensité I dans un milieu d'indice n . L'indice d'un milieu est défini par :

$$n = n_0 + n_2 I \quad (2.9)$$

avec une composante principale n_0 et secondaire n_2 dépendant de I . Ainsi, lorsque les radiations reçues par le milieu amplificateur deviennent suffisamment intenses, la composante secondaire n_2 n'est plus négligeable. Si la répartition d'énergie du faisceau est gaussienne, on obtient une variation de n en fonction de I suivant cette même répartition. La partie centrale du faisceau se propage donc plus vite que la partie externe. Le front d'onde est progressivement modifié avec la distance parcourue à l'intérieur du milieu, qui se comporte optiquement comme une lentille convergente (Fig. II-4). Le faisceau est alors autofocalisé. Par conséquent, si l'on place un masque au niveau du fond de cavité partiellement réfléchissant, seuls les pics d'intensité autofocalisés seront spatialement aptes à être extraits de l'oscillateur. Ce type de blocage de modes est créé par une perturbation dans la propagation des fréquences oscillantes, comme dans notre cas une simple vibration mécanique du miroir de fond de cavité. Le résultat est un train d'impulsion dépourvu du bruit de fond de l'émission laser continue récurrente.

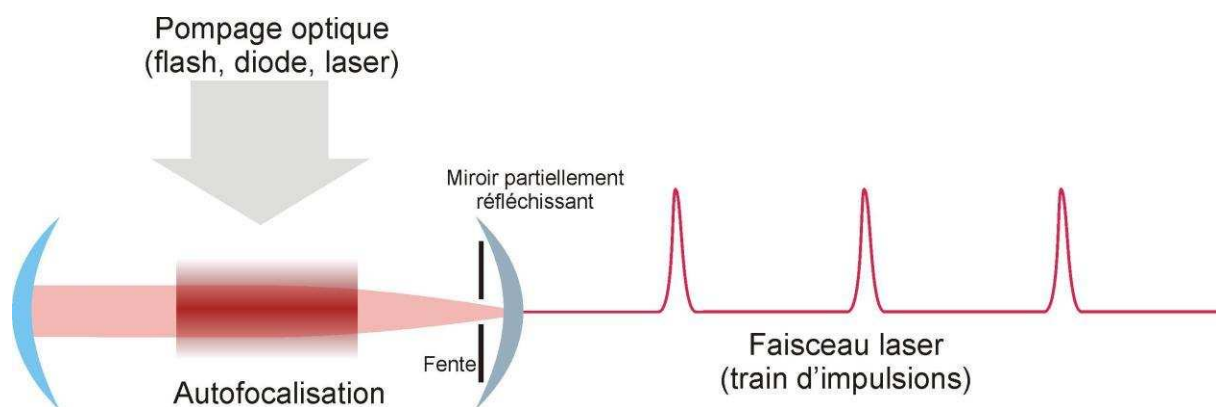


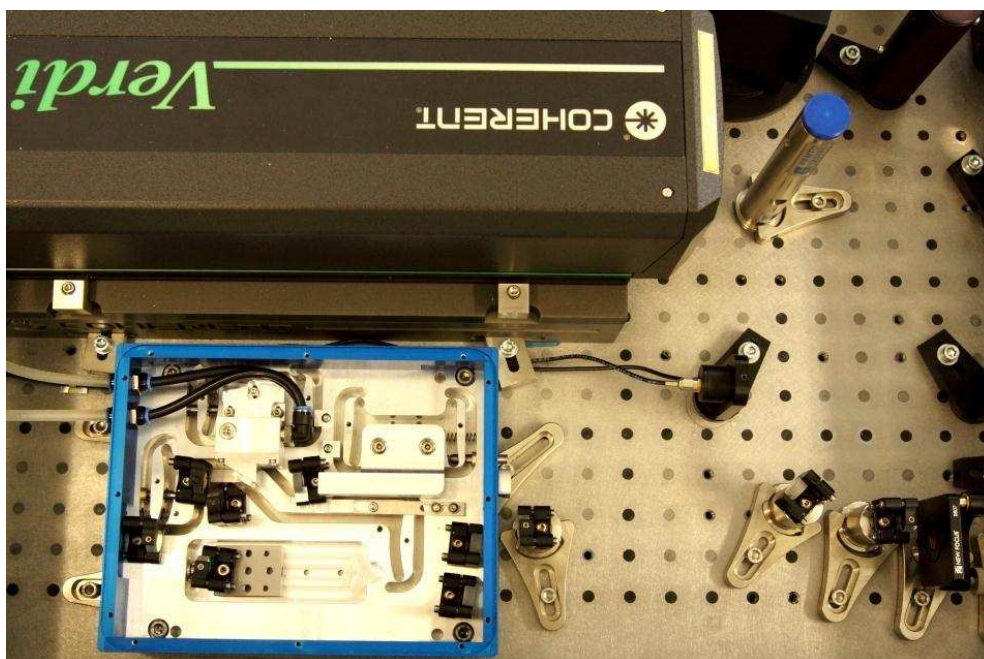
Figure II-4 : Blocage de modes par effet Kerr lentille. Le pic d'énergie atteint dans le milieu modifie localement son indice de réfraction. Il agit alors comme une lentille. Le pic impulsionnel autofocalisé peut alors être extrait de la cavité par la fente placée en sortie.

La source infra rouge femtoseconde du Pulsar 10 (Fig. II-5) est constituée d'une cavité laser dont le milieu amplificateur est un cristal de saphir dopé aux ions titane (Ti:Sa). Ce type de cristal est idéal car son spectre d'émission total s'étend de 650 à 1100nm. Il est pompé par un laser Nd:YVO₄ (Vanadate dopé au Néodyme) émettant en continu jusqu'à 4W de puissance (Verdi-V5, Coherent) (Fig. II-6). Elle produit un train d'impulsions de l'ordre du nanojoule à

$\sim 75\text{MHz}$, avec une puissance entre 300 et 500mW ($>4\text{nJ/pulse}$). Le spectre efficace mesuré du faisceau est centré sur 800nm, et présente une largeur d'environ 40nm.



Figure II-5 : Chaîne IR-femtoseconde Amplitude Technologies « Pulsar » 10.



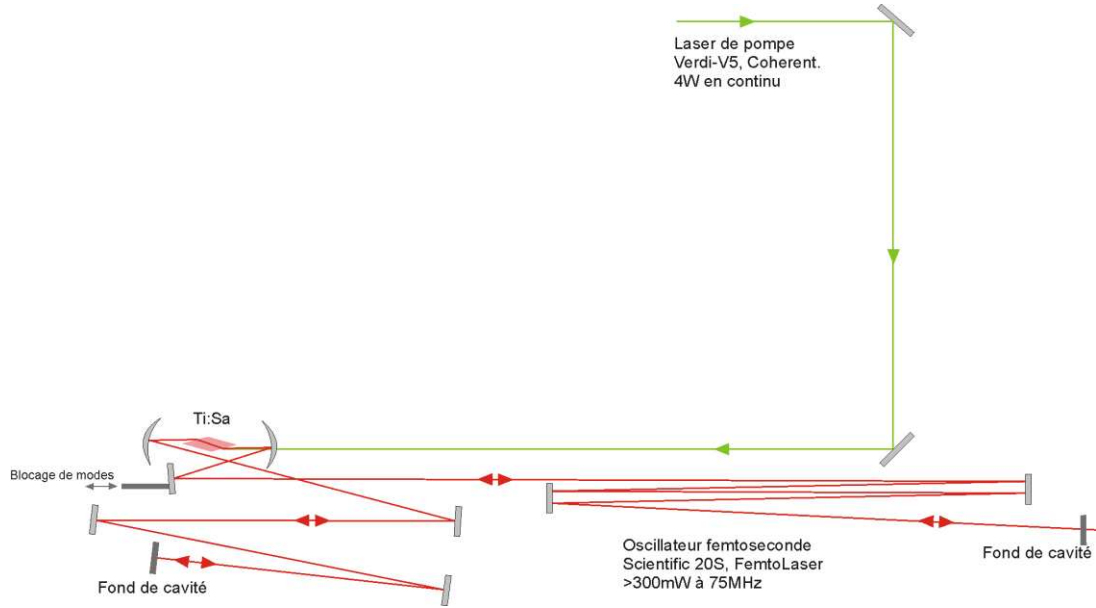


Figure II-6 : Oscillateur femtoseconde Femtolaser Scientific 20S, pompé par laser continu (« Verdi » V5, Coherent). Performances : impulsions de ~20fs avec $P > 300\text{mW}$ à 75MHz (soit $E_0 > 4\text{nJ/pulse}$).

Amplification à dérive de fréquence

L'amplification d'un faisceau laser est généralement basée sur l'utilisation de cristaux supplémentaires afin d'obtenir un gain suffisant sur l'impulsion de départ. Si l'amplification d'une impulsion courte se borne à l'efficacité du pompage optique du milieu amplificateur, ainsi que de la recherche d'un facteur de qualité (Q) élevé, celle d'une impulsion ultra-courte relève d'un protocole bien plus complexe, visant tout simplement à éviter l'endommagement des optiques de la chaîne, potentiellement induits par les effets non-linéaires créés par les fortes densités d'énergie mises en jeu. Elle doit donc être amplifiée de manière indirecte.

La méthode, mise au point par Donna Strickland et Gérard Mourou (1985), est basée sur la loi de propagation de phases $\Phi(\omega)$, exprimée à l'aide d'une série mathématique de Taylor par :

$$\Phi(\omega) = \Phi(\omega_0) + \Delta\omega \left(\frac{d\Phi}{d\omega} \right)_{\omega_0} + \frac{\Delta\omega^2}{2} \left(\frac{d^2\Phi}{d\omega^2} \right)_{\omega_0} + \frac{\Delta\omega^3}{6} \left(\frac{d^3\Phi}{d\omega^3} \right)_{\omega_0} + \dots \quad (2.10)$$

La dérivée de cette expression décrit la dispersion de phases à plusieurs ordres de grandeur :

$$\frac{d\Phi}{d\omega} = \Phi' + \Phi'' + \Phi''' + \dots \quad (2.11)$$

Ainsi, Φ' décrit une dispersion constante au cours de la propagation (dérivée du premier ordre) et Φ'' est le terme quadratique, décrivant le retard de dispersion se rapportant au terme précédent. Le principe « d'amplification à dérive de fréquence », ou « chirped pulse

amplification » (CPA) que nous décrivons ici, est basé sur ce dernier terme. Il consiste à allonger la durée de l'impulsion ($\Phi'' > 0$) d'un facteur supérieur à 100, à l'aide d'un milieu dispersif, en tirant partie de la largeur spectrale du faisceau émis par le Ti:Sa, ce qui a pour effet de baisser sa puissance crête (Fig. II-7). L'impulsion peut alors être amplifiée avant d'être compressée (application d'un $\Phi'' < 0$) afin de retrouver sa durée initiale.

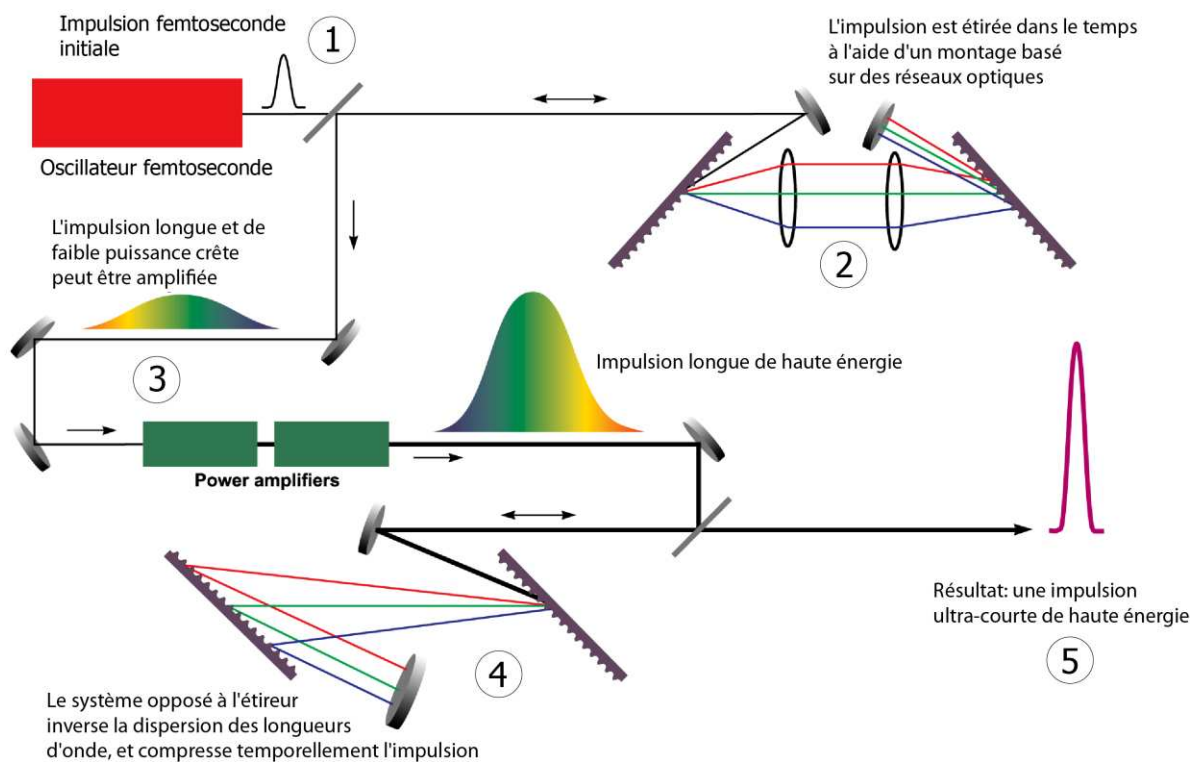


Figure II-7 : Principe optique de l'amplification à dérive de fréquence. L'impulsion femtoseconde initiale (1) est étirée par un système de réseaux optiques (2) avant d'être amplifiée (3), puis compressée (4) afin de retrouver sa durée initiale. Modifié d'après Perry (1995).

Elle est constituée de trois étages :

- *L'étireur* : un système optique basé sur une combinaison réseau/miroir/prisme (Fig. II-7, 2). L'impulsion est allongée par diffraction des longueurs d'ondes du spectre au passage sur un réseau. Les longueurs d'ondes les plus courtes, moins diffractées, parcourent moins de chemin optique que les grandes longueurs d'onde. Elles quittent donc le système avec un retard relatif plus faible par rapport aux autres fréquences du spectre (Fig. II-8).

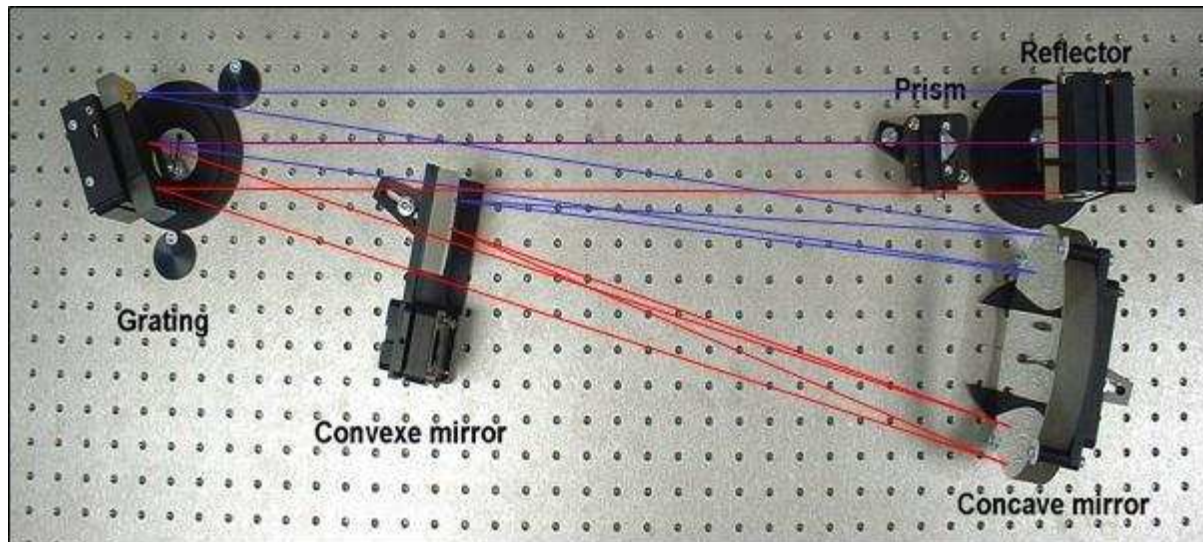


Figure II-8 : L'étireur. Le faisceau initial (mauve) est dispersé par le réseau. Les longueurs d'ondes parcourent ensuite le système de miroirs avant d'être extraites. Suivant le dispositif, la longueur d'onde bleue effectue un chemin plus long que la rouge, et se retrouve donc retardée.

- *L'amplificateur* (Fig. II-7, 3): Sur le Pulsar 10, le train d'impulsions étirées est ensuite conduit à travers deux étages d'amplification (Fig. II-9). Le premier est un amplificateur régénératif (Fig. II-10). Il s'agit d'une cavité laser Ti:Sa, pompée par un laser Nd:YAG (Quantel, CFR200) fournissant des impulsions de 120mJ/pulse à environ 9ns et à une fréquence de 10Hz. Les miroirs de fond de cavité sont remplacés par des cellules de Pockels. La particularité de ces appareillages est de changer la polarisation d'un faisceau par l'application d'une haute tension électrique. Ainsi, du faisceau initial étiré (75MHz) sont piquées des impulsions à une fréquence de 10Hz. Celles-ci oscillent et sont amplifiées dans la cavité jusqu'à l'extraction, au maximum d'intensité (~1mJ), par la seconde cellule de Pockels. Le deuxième étage est un amplificateur multi-passages (Fig. II-11). Un deuxième cristal Ti:SA est pompé par l'énergie restante du laser Nd:YAG. Le faisceau pré-amplifié y effectue 4 passages, conduit par un système de miroirs. Les passages sont ici limités car il s'agit d'un gain beaucoup plus important.

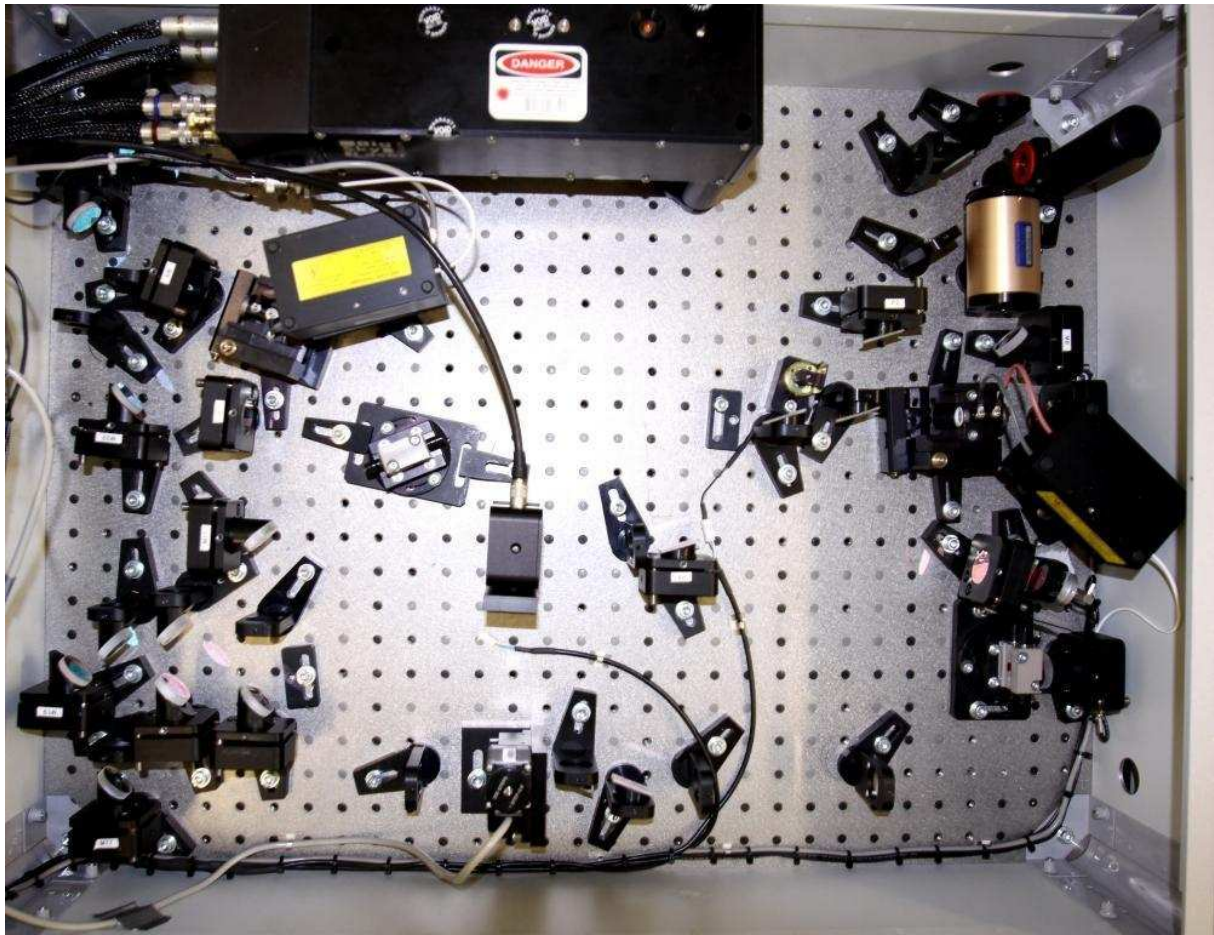


Figure II-9 : Module d'amplification du Pulsar 10.

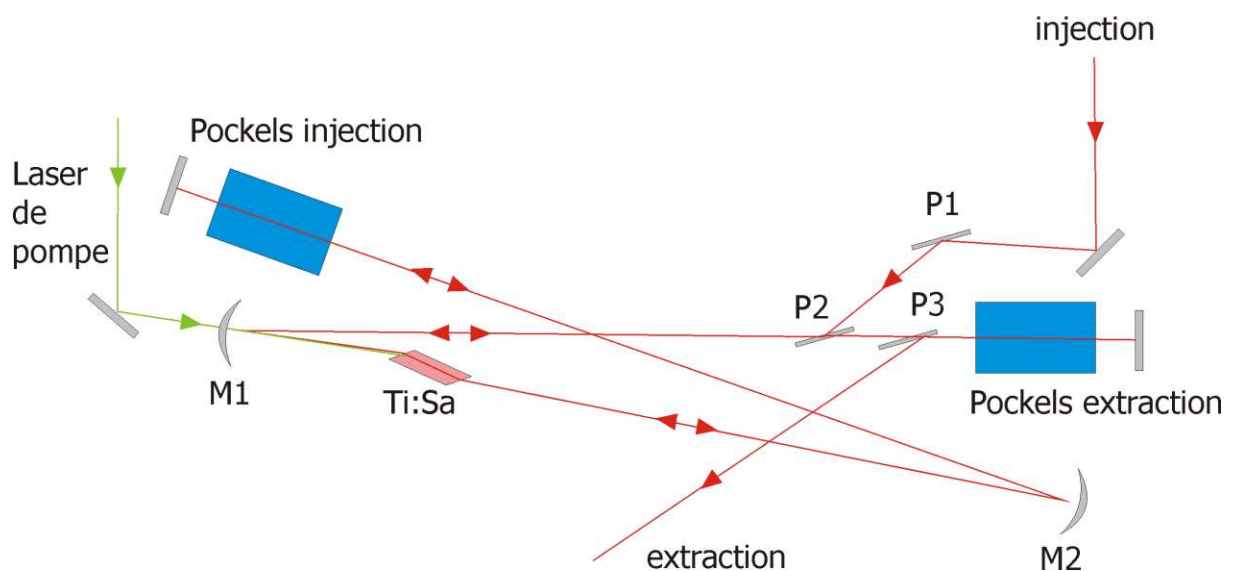


Figure II-10 : Amplificateur régénératif. Par le jeu de deux polariseurs (P1 et P2), seule la polarisation verticale du faisceau est réfléchi et entre dans la cavité. La Pockels d'injection reçoit le train d'impulsions et change la polarisation pour l'une d'entre elles. L'impulsion maintenant horizontale parcourt la cavité et est transmise par P2 et P3 vers la Pockels d'extraction. Une fois amplifiée après plusieurs allers-retours, la Pockels d'extraction change à nouveau la polarisation. L'impulsion, de nouveau verticale, est donc réfléchi par le polariseur P3 et est extraite de la cavité. Ce processus se produit à une fréquence de 10Hz.

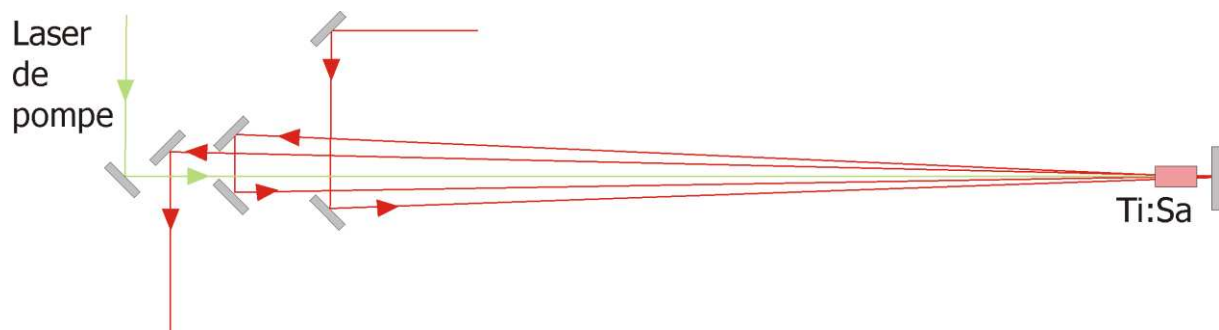


Figure II-11 : Amplificateur multi-passages. L'impulsion extraite de l'amplificateur régénératif entre dans un système de miroirs disposés en « papillon » et effectue 4 passages dans un cristal Ti :Sa pompé par le même laser qu'à l'étage précédent.

- *Le compresseur* : système optique inverse de l'étireur (Fig. II-7, 4 et Fig. II-12), il permet de compenser le retard appliqué aux différentes longueurs d'onde de l'impulsion. La puissance crête est donc considérablement augmentée par la remise en phase des longueurs d'onde.

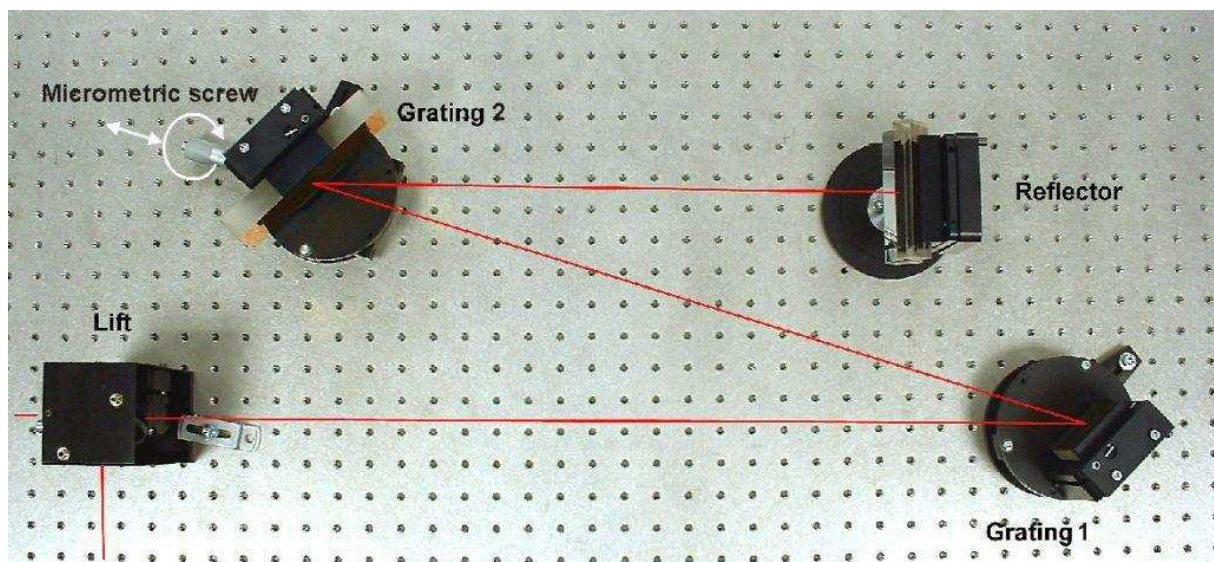


Figure II-12 : Compresseur. L'impulsion entre par un ascenseur. Les longueurs d'ondes sont dispersées par le petit réseau, puis réfléchies par le grand, et parcourent le chemin inverse à une hauteur différente. Finalement, à l'inverse de l'étireur, les longueurs d'onde bleues effectuent un trajet plus court et récupèrent le retard appliqué par rapport aux longueurs d'ondes rouges. L'impulsion retrouve donc sa durée initiale avec un gain d'énergie conséquent.

Les performances finales du système sont consignées dans le Tableau II-1.

Modèle	Amplitude Technologies "Pulsar 10"
Longueur d'onde	800nm (fondamentale)
Cadence de tir	10Hz maximum, ajustable
Pré-chauffage du système	45min
Durée d'impulsion	60fs minimum, ajustable
Diamètre du faisceau	10mm
Energie d'impulsion	12mJ/pulse maximum, ajustable

Tableau II-1 : Récapitulatif des performances de la chaîne femtoseconde « Pulsar 10 », Amplitude Technologies.

Il est à noter que ces performances sont ajustables :

- la cadence d'impulsion est initialement de 10Hz mais peut, à l'aide d'un obturateur mécanique, varier à volonté en deçà de cette valeur maximale.
- l'énergie est ajustée à l'aide d'un atténuateur optique placé en sortie d'amplificateur, formé par une lame de phase rotative et un doublet de polariseurs.
- La durée d'impulsion est déterminée par le positionnement d'un des réseaux du compresseur à l'aide d'une vis micrométrique (voir Fig. II-12). Son jeu améliore ou détériore le recouvrement des modes de l'impulsion, allongeant ou raccourcissant d'autant la durée d'impulsion.

Durant nos campagnes d'expérimentation, nous avons paramétré le système de manière à étudier l'influence de l'énergie et de la durée d'impulsion sur les processus d'ablation ainsi que la qualité du signal ICP-MS. Des gammes d'énergie de 0,1 à 1mJ/pulse et de durée d'impulsion de 60 à 3000fs ont été explorées. La cadence de tir maximale étant de 10Hz, chaque impulsion peut être considérée comme indépendante en termes d'ablation. La fréquence de tir est donc ajustée en fonction des contraintes liées à l'échantillon (taille, concentration en élément d'intérêt). Les paramétrages précis relatifs aux différentes études sont explicités dans les chapitres concernés.

2) Système d'ablation

Une fois le faisceau mis en forme, il doit être dirigé et focalisé sur l'échantillon. Nous disposons pour ce faire d'un microscope optique modifié (Olympus BX50). Un caisson de sécurité a été mis au point afin d'isoler le faisceau lors du tir. Une baie coulissante permet d'accéder au microscope et coupe le faisceau sur son passage en position ouverte (Fig. II-13). L'utilisateur est donc obligé de fermer le caisson pour effectuer un tir et n'est par conséquent jamais exposé au faisceau. Celui-ci entre par un orifice aménagé sur le côté de l'appareil, et rejoint la colonne optique par le biais d'un miroir dichroïque traité pour la longueur d'onde du faisceau, dont la réflexion est maximum à 45° d'incidence.

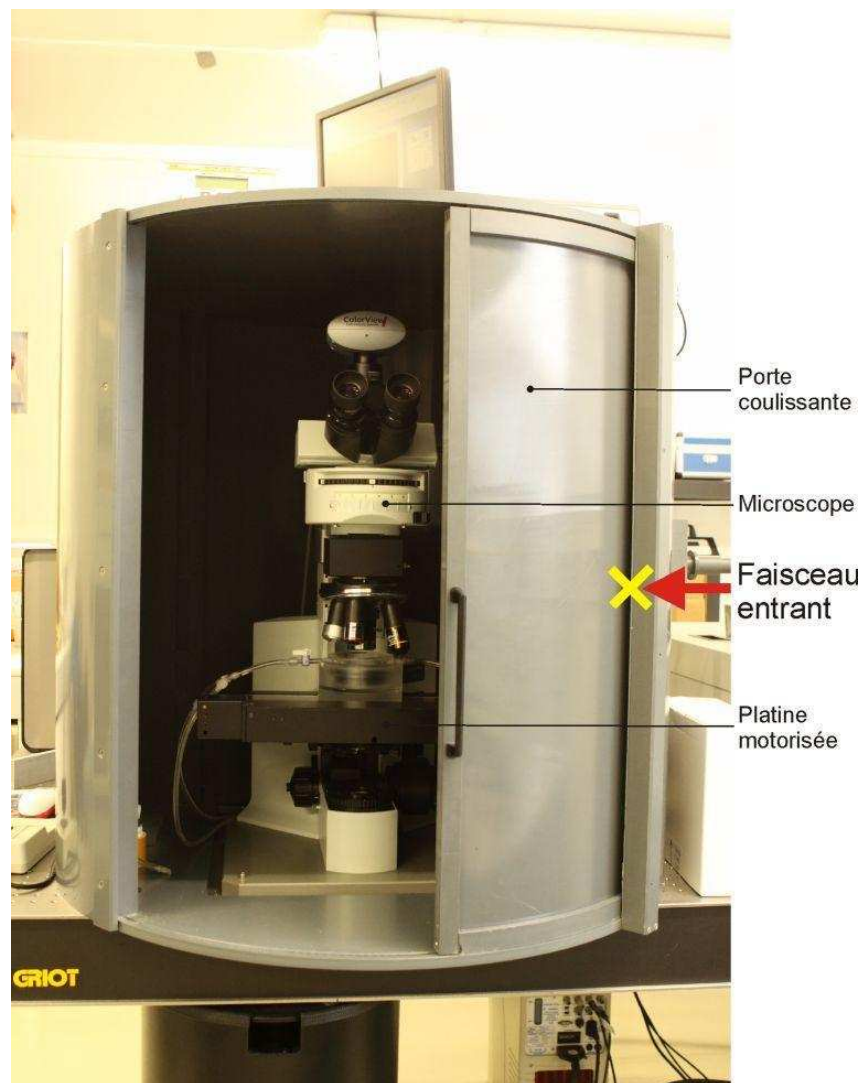


Figure II-13 : Caisson sécurisé accueillant le système de visée et d'ablation. Le faisceau entrant par le côté droit de l'enceinte est automatiquement coupé par la porte ouverte. Ainsi l'ablation est-elle possible et sécurisée par la fermeture de la porte.

Il peut être ensuite focalisé par tout type d'optique adaptée (traitée et résistante) fixée sur le barillet du microscope. Nous avons utilisé un seul type d'optique pour la présente étude, afin d'optimiser la cohérence des données. Il s'agit d'une lentille convergente de focale 50mm montée sur un barillet en aluminium. Son diamètre est supérieur à la taille du faisceau non focalisé, et aucune perte d'énergie ni aucune détérioration du faisceau n'est observée. Les cratères formés atteignent $\sim 100\mu\text{m}$ de diamètre pour les énergies les plus hautes. La distribution en énergie du faisceau étant gaussienne, ce diamètre varie en fonction de l'énergie et du nombre de tirs consécutifs appliqués. Le diamètre minimum mesuré est $\sim 60\mu\text{m}$, avec une énergie de $100\mu\text{J/pulse}$ (Fig. II-14).

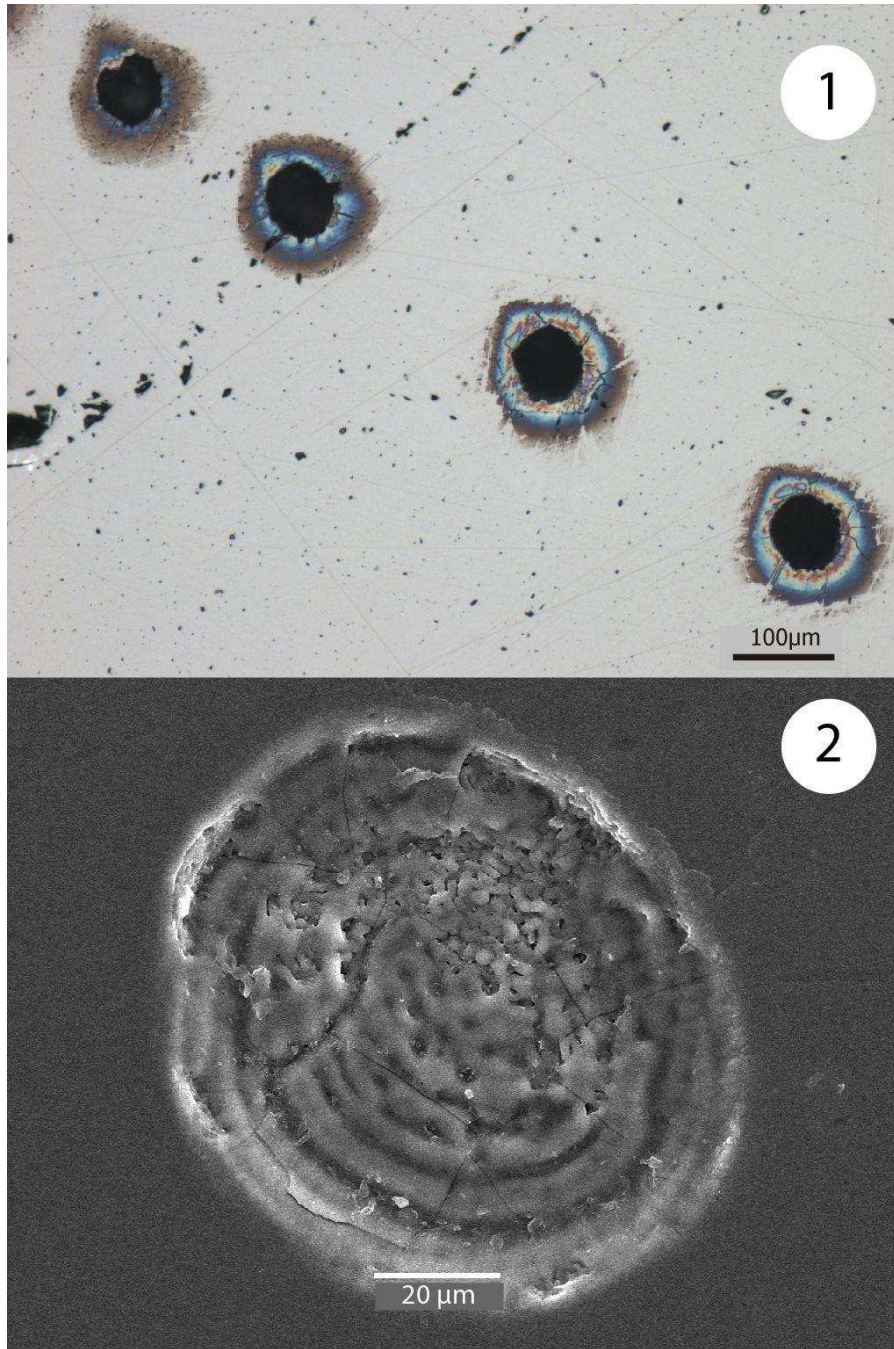


Figure II-14 : en haut : Cratères d'ablation laser réalisés dans la monazite à $\tau=60\text{fs}$, $E_0=0.1\text{mJ/pulse}$, $f=5\text{Hz}$. en bas : cratère simple (1 tir) de diamètre $d=90\mu\text{m}$, réalisé avec les mêmes paramètres dans un verre NIST 610.

Plus rigoureusement, il est possible de considérer la taille du faisceau focalisé sur l'échantillon comme étant le «waist» (col) ω_0 de la répartition d'énergie gaussienne (Bonse, *et al.*, 2001). Cette valeur représente la largeur de la distribution gaussienne de l'intensité du faisceau pour $I=1/e^2 \times I_{\text{max}}$ (Fig. II-15). Ce calcul est effectué expérimentalement par la mesure du diamètre du cratère (D) en fonction de la fluence du laser (F_0).

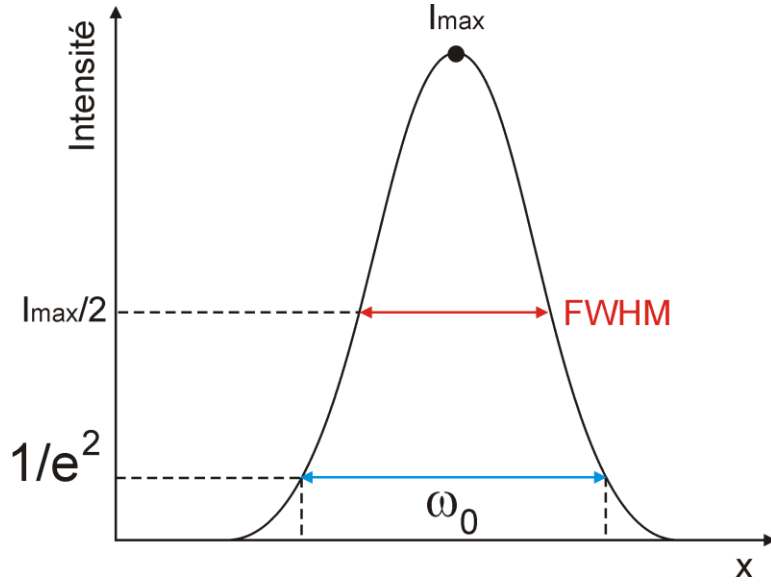


Figure II-15 : Profil d'intensité du faisceau laser gaussien. Le « waist » (ω_0) représente la largeur à $1/e^2$, différente de la largeur à mi-hauteur (Full Width at Half Maximum ou FWHM).

Selon Liu (1982), le diamètre du cratère est mathématiquement lié à ω_0 , D , F_0 ainsi qu'à la fluence seuil F_{th} (fluence minimale d'ablation) par :

$$D^2 = 2\omega_0^2 \ln\left(\frac{F_0}{F_{th}}\right) \quad (2.12)$$

Sachant qu'il existe une relation linéaire entre la fluence (F_0) et l'énergie d'impulsion (E_0) :

$$F_0 = \frac{2E_0}{\pi\omega_0^2} \quad (2.13)$$

On peut écrire, à partir de (2.12) et (2.13):

$$D^2 = 2\omega_0^2 \ln\left(\frac{E_0}{E_{th}}\right) \quad (2.14)$$

Il est très facile de résoudre graphiquement (2.14) et de déterminer la valeur de ω_0 en faisant varier E_0 sur une large gamme de valeurs puis en mesurant D . Ainsi, l'expérience effectuée sur la monazite (voir ci-après) donne une valeur $\omega_0=19.6\pm0.3\mu\text{m}$. Le seuil d'ablation (E_{th}), par extrapolation de la courbe de tendance logarithmique, et déterminé pour la monazite : $E_{th}=0.007 \text{ mJ/pulse}$ (Fig. II-16).

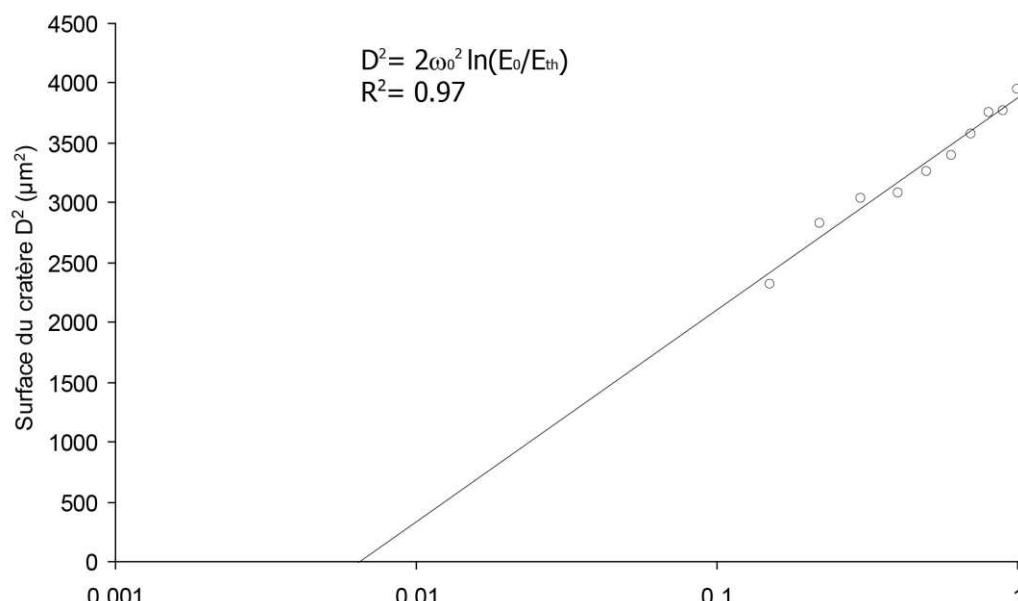


Figure II-16 : Représentation de la surface du cratère en fonction de l'énergie du laser pour l'ablation d'un échantillon de monazite. $\tau=60\text{fs}$, $N=1$ tir. La corrélation logarithmique donne accès au ω_0 du faisceau et au seuil d'ablation E_{th} .

Une platine motorisée dans les trois axes de l'espace X, Y et Z accueille la cellule d'ablation dans laquelle est placé l'échantillon. Un seul modèle de cellule a été utilisé pour cette étude, encore une fois pour garder une cohérence vis-à-vis des résultats. Il s'agit d'un modèle cylindrique en poly-tétra-fluoroéthylène muni d'une fenêtre en quartz, d'un volume total de 25cm^3 . Cette « boîte à camembert » peut accueillir deux échantillons montés en sections polies ou bien une lame de microscope standard (Fig. II-17). La cible est toujours placée du côté de l'entrée de gaz afin d'optimiser l'évacuation des aérosols. Nous avons testé plusieurs types de gaz porteurs lors des expérimentations fondamentales : hélium, argon, azote et air ambiant, tous avec un flux de $\sim 0.5\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$. Lors d'analyses LA-ICP-MS, seul l'hélium a été utilisé.

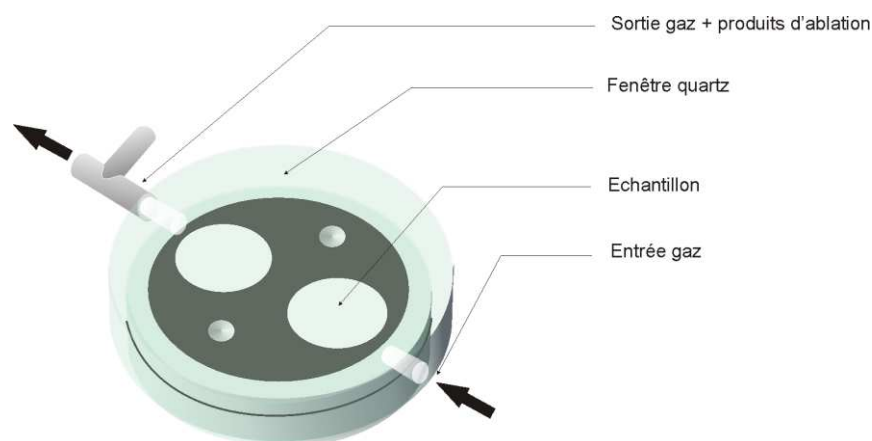


Figure II-17 : Schéma de la cellule d'ablation utilisée pour cette étude.

3) Spectrométrie de Masse

Le fonctionnement de l'ICP-MS quadrupolaire peut être résumé comme suit : un échantillon liquide (nébulisé) ou solide (particules d'ablation) est introduit dans la torche à plasma d'argon pour y être ionisé. En sortie, le « faisceau » d'ions est filtré et progressivement mis sous vide modéré par l'interface du spectromètre, composé de deux cônes (généralement en nickel). Il traverse ensuite une série de lentilles électrostatiques, entre lesquelles un système de vide différentiel l'accélère également, avant de passer par la cellule de collision. Ce type de dispositif n'est pas présent sur tous les modèles, mais permet d'éliminer, par collision avec des atomes d'hélium, les dernières molécules qui ont échappé au premier rideau de filtrage. Le faisceau d'ions atteint ensuite le filtre de masse quadrupolaire. Lors de cette étape, quatre barreaux disposés en croix sont parcourus par une combinaison de courants alternatifs et continus et de tensions inverses, ce qui provoque une déviation progressive de trajectoire pour tous les ions dont le rapport masse/charge (m/z) ne correspond pas à la valeur de la tension appliquée (Fig. II-18). Ces ions sont finalement éjectés du dispositif.

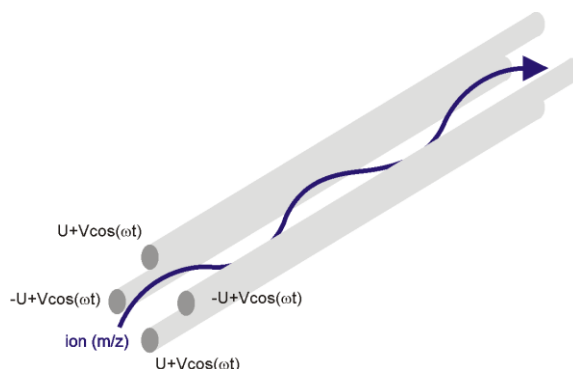


Figure II-18 : Principe de fonctionnement d'un filtre quadrupolaire. Les barreaux opposés de l'appareillage sont chargés d'une combinaison de courants continus (U) et alternatif ($V\cos\omega t$) opposés. L'ion suivra donc une trajectoire en spirale plus ou moins marquée suivant son rapport masse/charge (m/z) et sera éjecté le cas échéant.

Ainsi, faire varier la tension et la fréquence des courants permet de sélectionner tour à tour les différents éléments à mesurer en effectuant un balayage des masses. L'élément désiré est ensuite projeté dans le détecteur. Ce dernier est composé d'un multiplicateur d'électrons qui amplifie en cascade le signal apporté par un ion. Un collecteur situé en fin de chaîne rapporte un signal en nombre de coups ou nombre d'impulsions.

Notre système laser est couplé à un modèle d'ICP-MS quadrupolaire Agilent 7500ce (Fig. II-19). Les paramètres de la machine sont décrits dans le Tableau II-2. Les paramètres de torche

(position, débit de gaz) sont ajustés à chaque session afin d'obtenir le meilleur signal en termes d'intensité et de stabilité.

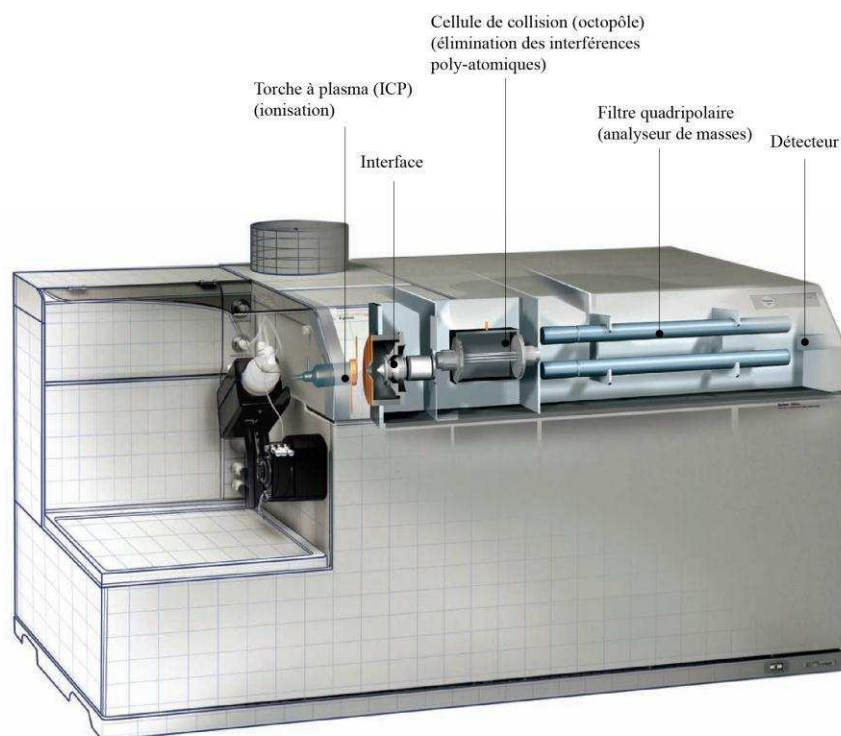


Figure II-19 : ICP-MS quadripolaire Agilent 7500ce. Les différents composants décrits dans le paragraphe ci-dessus sont illustrés sur cet écorché. Images : Agilent, www.chem.agilent.com.

ICP-MS model	Agilent 7500Ce
Forward power	1550 W
Gas flows:	
<i>Plasma (Ar)</i>	15 l/min
<i>Auxiliary (Ar)</i>	0,9 l/min
<i>Carrier (He)</i>	0,56 l/min
<i>Make-up (Ar)</i>	1,16 l/min
Shield Torch	Used for all analyses
Data acquisition parameters	
Data acquisition protocol	Time-resolved analysis
Scanning Mode	Peak hopping, 1 point per peak
Detector mode	Pulse counting, dead-time correction applied (35ns)
Masses scanned	²⁹ Si, ⁴³ Ca, ⁴⁴ Ca, ⁶³ Cu, ⁶⁶ Zn, ⁷⁵ As, ⁸⁹ Y, ⁹⁵ Mo, ¹³³ Cs, ¹³⁷ Ba, ¹⁴⁶ Nd, ¹⁴⁷ Sm, ¹⁵⁷ Gd, ¹⁷² Yb, ²⁰² Hg, ²⁰⁴ Pb, ²⁰⁶ Pb, ²⁰⁷ Pb, ²⁰⁸ Pb, ²³² Th, ²³⁸ U, ²⁴⁸ ThO, ²⁵⁴ UO
Dwell Time	25ms
Quadrupole settling time	ca. 5 ms
Time/scan	620 ms
Data acquisition (s)	120 s (20 s gas blank, up to 80 s ablation and 20s of wash out)

Tableau II-2 : Paramétrages ICP-MS.

4) Etude comparative : Système laser Ultra Violet nanoseconde

Nous avons pu mener une étude comparative pertinente grâce à la collaboration du laboratoire magmas et volcans (LMV) de Clermont Ferrand. Leur équipement laser UV-nanoseconde de toute dernière génération est en effet couplé au même modèle ICP-MS : Agilent 7500c. Le système d'ablation « RESOlution M-50E », construit par la firme Resonectics, est entièrement intégré (Fig. II-20) et se compose :

- d'une source laser Excimère ArF produisant à $\lambda=193\text{nm}$ des impulsions de 5ns et de 8mJ/pulse à une cadence maximale de 200Hz.
- d'un barillet de masques et d'une optique de focalisation simple (lentille) permettant aisément de sélectionner une taille de spot sur l'échantillon, entre 4 et 100 μm de diamètre,
- d'une cellule d'ablation rectangulaire (50x50mm) à « deux volumes » (technologie de Laurin), dont la technologie, basée sur l'utilisation d'une « sous cellule » mobile à l'intérieur du volume principal, permet une évacuation rapide et optimale des produits d'ablation,
- d'un appareillage de lissage du signal, qui consiste à diviser, par le biais d'un système multitube, le flux d'aérosols sortant avant de le recombinaison. Ceci est utile à basse cadence, et permet d'éliminer les instabilités du signal brut.

Le protocole d'échantillonnage est décrit avec précision au chapitre III.

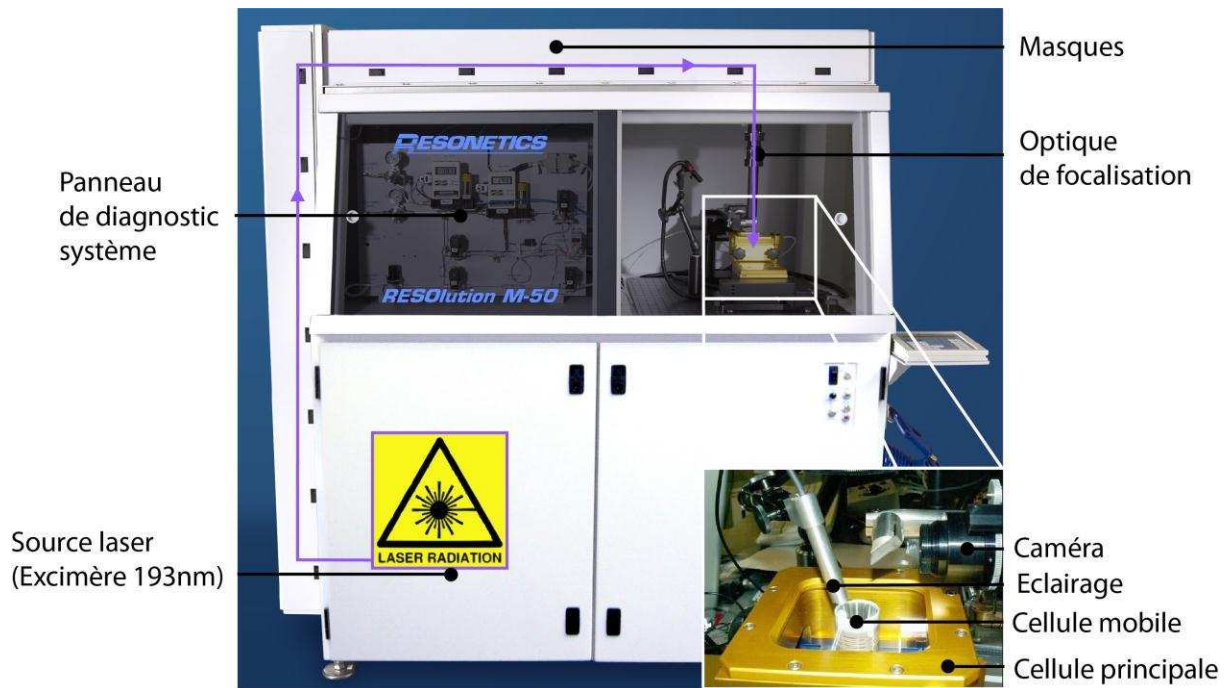


Figure II-20 : Système d'ablation laser intégré Resonetics « RESolution M-50E ».

5) Collection de particules

L'échantillonnage des produits d'ablation est difficile à réaliser pour plusieurs raisons :

- les aérosols sont produits en très petite quantité,
- les tailles de particules sont potentiellement inférieures au micron,
- l'atmosphère contient déjà des nanoparticules qui peuvent être confondues, à la première observation, avec les produits d'ablation,
- les aérosols ne doivent pas être endommagés ou modifiés pendant ou après la collection,
- les particules doivent pouvoir être observées par la suite.

Ces contraintes ont conduit à mettre au point un outil adapté. Ainsi, nous utilisons une seringue en plastique dépourvue d'aiguille, placée en sortie de la cellule d'ablation, sous le flux de gaz (Fig. II-21).

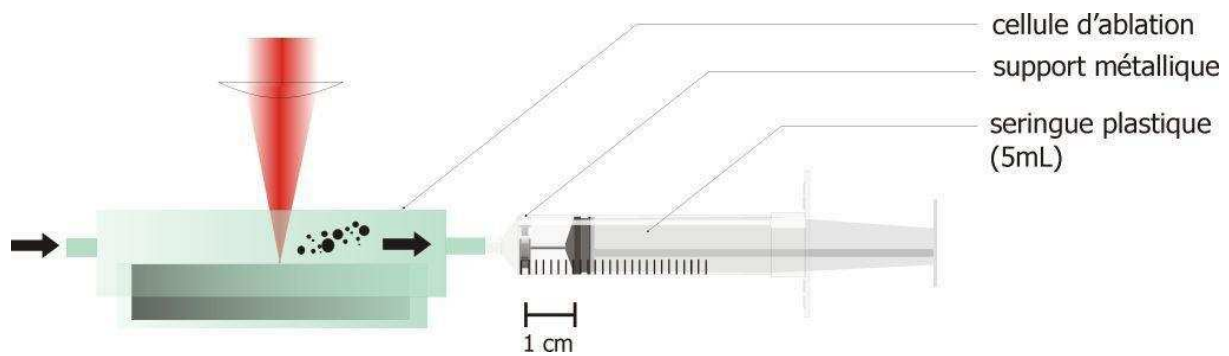


Figure II-21 : Principe du piège à particules utilisé pour cette étude. Le matériel ablaté est évacué vers une seringue en plastique modifiée, à l'intérieur de laquelle les aérosols sont impactés sur un support, duquel ils pourront directement être observés par microscopie électronique.

Un support en aluminium, utilisé à la base comme support d'échantillons (stub) en microscopie électronique à balayage est placé à l'intérieur. Dessus peuvent être fixés tout type de support récupérateurs : filtres ou porte-échantillons de microscopie électronique en transmission (grilles de cuivre ou nickel recouverte d'un film carbone ultra fin). Une fuite d'air est pratiquée dans la seringue, derrière le support de récupération, afin d'éviter surpressions et turbulences trop importantes pouvant perturber l'écoulement et donc le dépôt des particules sur le « piège » (Fig. II-22).

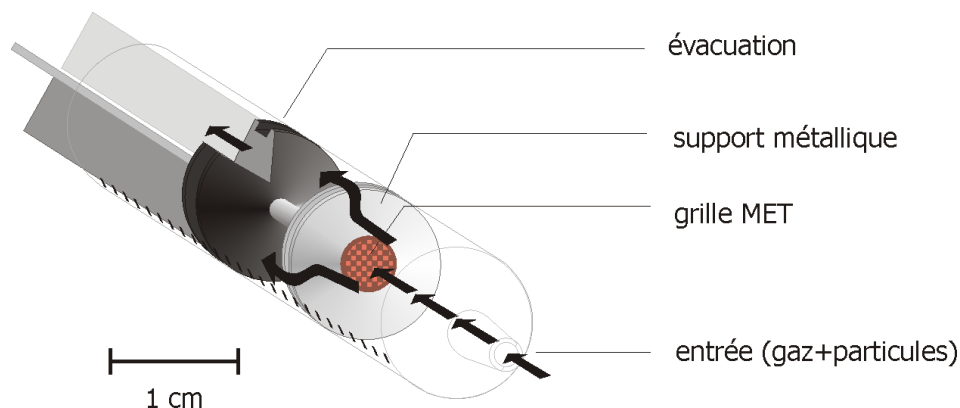


Figure II-22 : Schématisation de l'écoulement du gaz porteur à l'intérieur du piège à particules. Selon le principe d'impaction, les aérosols viennent heurter le support métallique et des turbulences se créent. La surpression est évacuée par les bords du support et par une ouverture ménagée dans le piston en caoutchouc.

Une première expérience a permis de valider le montage. Les particules ont été récupérées sur trois ablations de 120s successives, sur un échantillon de monazite (voir ci-dessous). Les pièges, de simples filtres en polycarbonate, ont été observés au MEB-FEG (microscope électronique à balayage équipé d'un canon à effet de champ). La fragilité de ces pièges sous

un faisceau d'électron nous a ensuite conduit à ne collecter qu'à l'aide de grilles de microscopie électronique en transmission (MET).

Laquelle a tout de même ses limites. En effet, l'outil est basé sur le principe de l'impaction, tout comme l'ELPI (voir ci-dessous). Le flux (supposé) de gaz chargé de particules emporte avec lui préférentiellement les spécimens les plus fins. Donc, si une grande partie est finalement récupérée, le support de collection piège préférentiellement les particules les plus massives. Cette propriété a d'ailleurs été utilisée par Liu *et al.* (2005) afin d'éliminer ces grosses particules dans le flux d'aérosols, et ainsi améliorer la stabilité du signal ICP-MS.

Pour résumer, l'observation de particules récupérées par ce biais fournit des informations fiables sur les différentes morphologies, les compositions chimiques associées, et les tailles extrêmes. Par contre, cet échantillonnage ne permet pas de conclure avec fiabilité quant à la distribution en taille des particules.

Les différents protocoles, décrits précisément aux chapitres 4 et 5, sont adaptés au but de l'étude afin de satisfaire aux exigences de la géométrie des échantillons, mais aussi de pouvoir étudier l'influence de la profondeur du cratère, de la longueur du transport et de la nature du gaz porteur.

6) Microscopie Electronique en Transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission est particulièrement précise, fiable et sélective pour l'étude des structures ablatées ainsi que des particules produites par ablation laser. Les observations MET ont été effectuées au TEMSCAN, à l'Université de Toulouse, sur un modèle JEOL 2100F.

Le microscope est constitué d'une colonne électronique, dans laquelle des électrons sont accélérés et condensés, par plusieurs jeux de lentilles électromagnétiques, sur un échantillon (Fig. II-23). Plus précisément :

- 1) La source d'électron est un canon à effet de champ (« field emission gun » ou FEG). En principe, une haute tension (plusieurs milliers de volts) est appliquée entre une cathode en pointe et une anode percée en son milieu. Le champ électrique ainsi créé à la pointe de la cathode est suffisamment élevé pour en extraire des électrons, accéléré à la sortie de l'anode à 200keV.

- 2) Une paire de lentilles dites « condenseurs » focalisent le faisceau d'électrons sur l'échantillon.
- 3) Les électrons sont transmis ou plus ou moins diffractés par l'échantillon.
- 4) Une série de lentilles projette par la suite le faisceau sur un écran fluorescent, un film ou un capteur CCD en produisant une image agrandie de l'échantillon, jusqu'à un million de fois.

Il existe plusieurs modes d'observation au MET (Putnis, 1992), rendus possible par le jeu des lentilles électromagnétiques, et par le diaphragme de diffraction, placés juste après l'échantillon :

- Le mode diffraction : En changeant la tension appliquée aux lentilles, il est possible de placer l'écran au foyer image du chemin électronique. On peut ainsi observer les figures de diffraction créées par le passage du faisceau au travers de l'échantillon dans des zones très ponctuelles (« selected area diffraction pattern » ou SAED). On en déduit la nature de sa structure (cristallisée ou non) et ses caractéristiques (paramètres ou déformations du réseau cristallin).
- Le mode champ clair (« bright field » ou BF) : l'écran est placé dans le plan image. Lorsqu'on règle le diaphragme de diffraction pour ne laisser passer que le faisceau transmis, on crée une image contrastée sur laquelle les zones diffractées apparaissent sombres.
- Le mode champ sombre (« dark field » ou DF) : dans le plan image, on place le diaphragme de diffraction de manière à sélectionner une partie des rayons diffractés. On fait alors apparaître les zones correspondantes en clair. Les zones dans lesquelles le faisceau est transmis apparaissent sombres. Il s'agit d'une image contrastée que l'on peut assimiler au négatif du champ clair.
- Le mode Haute Résolution : Ce mode permet d'observer des objets jusqu'à l'échelle de l'Angström. Il consiste à former une image non-pas à partir des faisceaux transmis ou diffractés, mais à partir des interférences créées dans le plan focal image par l'interaction de ces deux types de faisceaux. Il s'agit donc d'une représentation indirecte de l'objet, car les contrastes sont initiés par l'intensité de l'onde résultante de l'interférence.
- L'analyse chimique par spectroscopie de rayons X (« energy dispersive X-ray spectroscopy » ou EDX) : Les atomes qui interagissent avec le faisceau d'électrons se retrouvent souvent à l'état excité et émettent des radiations X lors de leur désexcitation. Ces photons viennent frapper un détecteur solide placé au dessus de

l'échantillon, qui transforme chaque impact en impulsion électrique d'intensité variable, en fonction de l'énergie de la radiation incidente. Le système de traitement peut alors reconstruire un spectre (en nombre de coups en fonction de l'énergie) caractéristique de la composition chimique de la zone irradiée.

Le MET, couplé à la préparation FIB, nous a permis de caractériser, tant d'un point de vue structural (diffraction, champs clair et sombre) que d'un point de vue chimique (EDX), les dommages causés par l'ablation laser femtoseconde. Selon les principes évoqués ci-dessus, nous avons utilisé les potentiels de haute résolution, de diffraction électronique et d'analyse chimique afin de caractériser les dommages causés à la structure des minéraux par des impulsions laser IR-femtoseconde, ainsi que les caractéristiques des particules produites par ablation laser. Cette technique offre bon nombre d'avantages comparativement à la microscopie électronique à balayage (voir Fig. I-9). Ainsi, la très haute résolution permet-elle d'observer les morphologies de particules d'une dizaine de nanomètres de diamètre. L'utilisation de la diffraction électronique permet d'étudier l'état de cristallinité des particules. Enfin, le potentiel d'analyse chimique semi-quantitatif, ou généralement qualitatif, est lui aussi très attractif, compte tenu de la très petite taille potentielle de nos objets d'étude. Les protocoles d'échantillonnage pour chaque observation sont précisément décrits dans les chapitres IV et V.

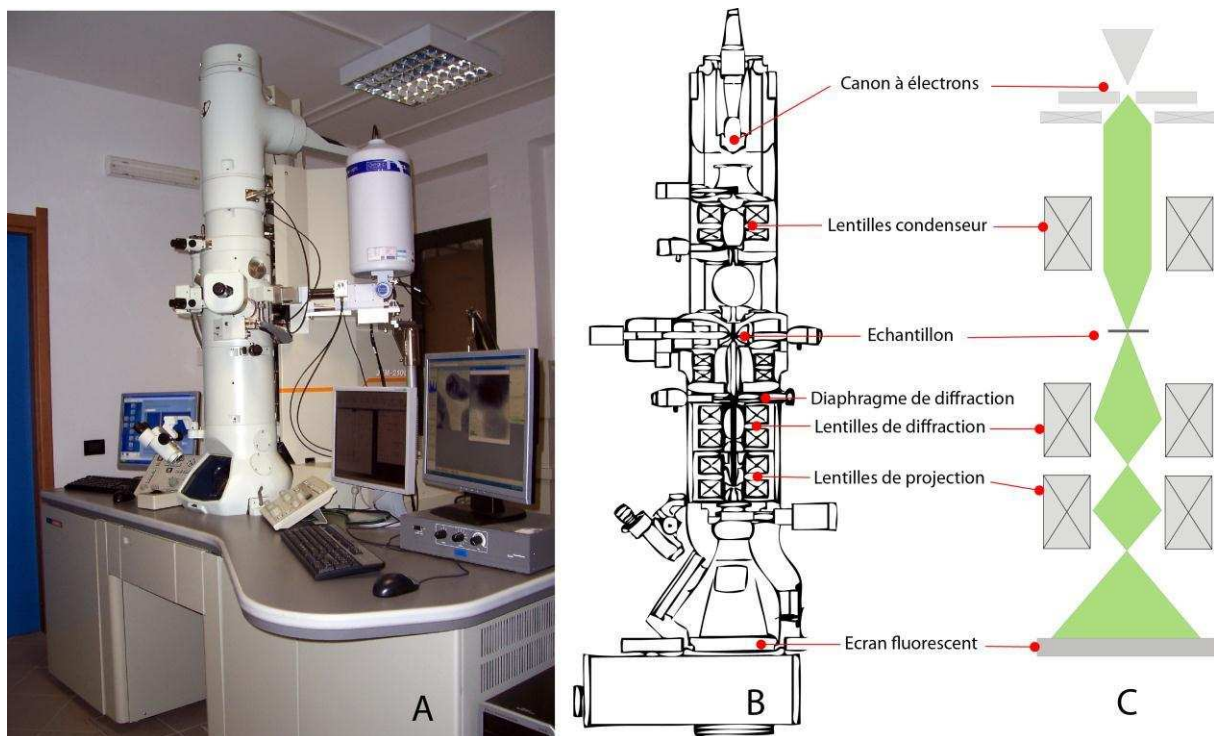


Figure II-23 : (A) Microscope électronique en transmission JEOL 2100F et ses principaux composants (B). Le principe de fonctionnement est illustré par le schéma (C) : un canon à électrons produit un faisceau accéléré et condensé, par un système de lentilles électromagnétiques, sur un échantillon. Les fractions transmises et diffractées du faisceau sont ensuite projetées, par un autre jeu de lentilles, sur un écran fluorescent (plan image). A,B : Images Jeol ; C : modifié d'après Putnis (1992).

7) Sonde ionique focalisée (Focused Ion Beam)

L'observation par Microscopie Electronique en Transmission nécessite d'utiliser des échantillons suffisamment fins pour que les électrons soient transmis et diffractés, dans le meilleur des cas $<100\text{nm}$.

Produire ce type d'échantillon n'est pas aisé, et pour obtenir des feuillets d'une telle épaisseur à partir de solides, le bombardement ionique est un outil très efficace. Kirk *et al.* (1989) rapporte l'utilisation de ce type de bombardement pour obtenir des feuillets de moins de 50nm d'épaisseur observable par microscopie électronique en transmission (MET). Ainsi, la sonde ionique focalisée (« Focused Ion Beam » ou FIB) nous permet d'abraser un échantillon solide « massif » afin d'en extraire un feuillet répondant aux exigences du MET. L'appareillage se compose d'un canon à ions Ga, puisés dans une source liquide (« liquid metal ion source » ou LMIS), accélérés et focalisés par une colonne électronique de type Microscope électronique à balayage. Dans certains cas, pour des appareillages « dual beam », deux colonnes électroniques sont associées pour allier les performances d'échantillonnage FIB et la résolution d'observation d'un faisceau électronique (MEB). La préparation de l'échantillon nécessite le dépôt d'une couche protectrice de platine (Pt), afin d'éviter toute destruction intempestive de la zone d'abrasion. Ensuite, le processus d'échantillonnage est précisément décrit par Wirth (2004) et peut se résumer comme suit (Fig. II-24) :

- a) Une fois la zone d'intérêt repérée, celle-ci est marquée par l'abrasion de deux croix, délimitant les extrémités du feuillet, et servant de repères au système de guidage du faisceau.
- b) Une tranchée rectangulaire est réalisée dans la zone inférieure de la délimitation. Celle-ci doit être large et sa paroi inférieure doit avoir une pente conséquente.
- c) Une deuxième tranchée, plus étroite, est creusée dans la partie supérieure de la zone délimitée. Par la suite, le faisceau effectue une série de passage sur les bords inférieur et supérieur de la zone d'échantillonnage, afin d'amincir progressivement le feuillet situé entre les deux repères.
- d) Enfin, l'échantillon est tilté à 45° . La pente laissée lors du creusement de la première tranchée laisse un champ de vision suffisant pour faire apparaître entièrement le feuillet, d'environ $15 \times 10 \mu\text{m}$. On découpe alors le fond et les côtés du feuillet. Les forces électrostatiques le maintiennent en place même après la découpe. Il faut alors

l'extraire à la main, sous microscope optique, à l'aide d'une aiguille de verre et le placer sur la grille MET.

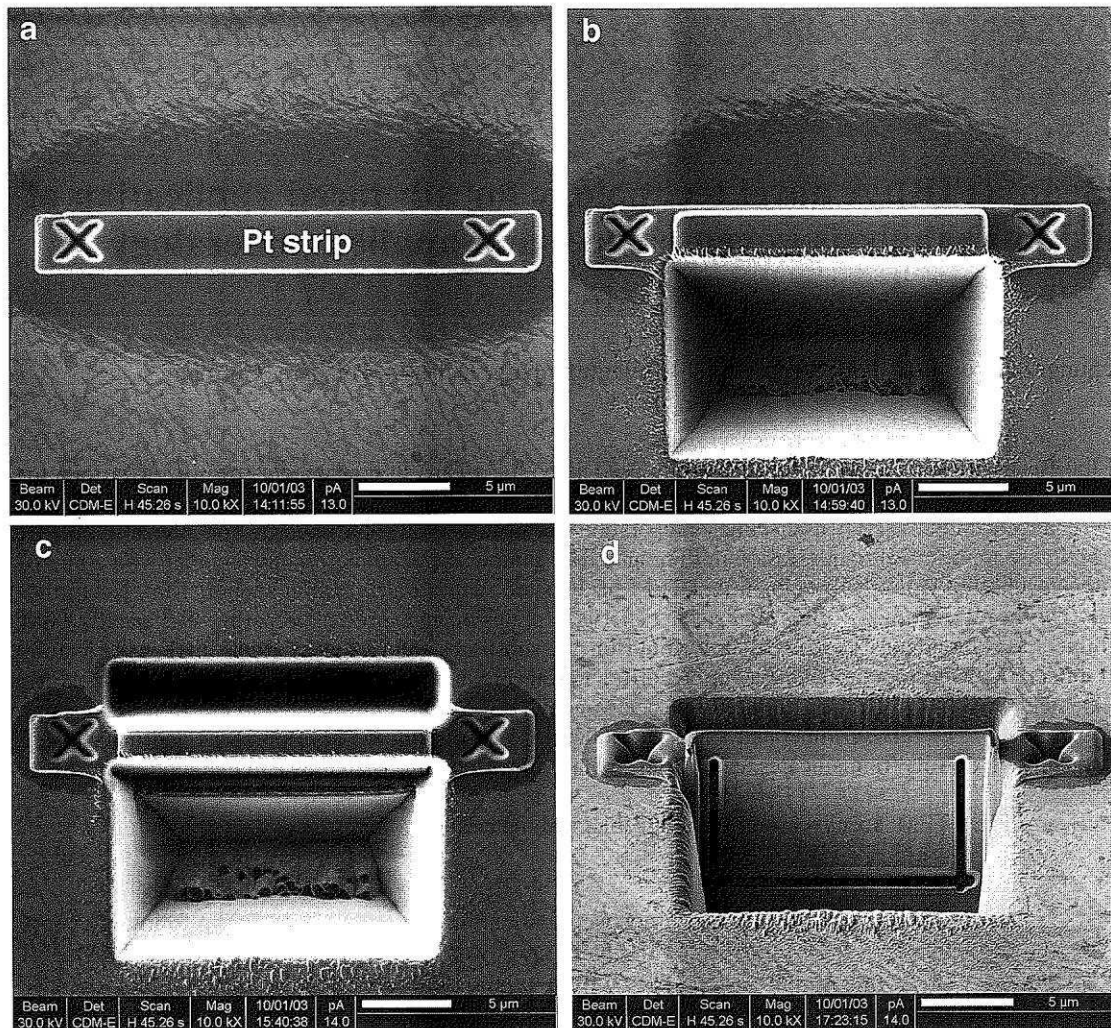


Figure II-24 : Processus d'échantillonnage FIB. (a) repérage de la zone de découpe, protégée par une couche de platine. (b) creusement de la première tranchée. (c) creusement de la deuxième tranchée et amincissement progressif des bordures de la zone délimitée par les croix. (d) inclinaison de l'échantillon et découpe du feuillet, sur une surface d'environ 15x10µm. Extrait de Wirth (2004).

Il s'agit d'une technique délicate puisque l'amincissement fragilise la structure du feuillet. Il peut facilement être endommagé ou cassé par une abrasion trop poussée, ou bien lors de l'extraction. Malgré cela, le FIB présente l'immense avantage de nous permettre d'échantillonner très précisément les zones d'intérêt. Ainsi, afin d'étudier les effets d'irradiation d'impulsions femtoseconde, une série de coupes a été effectuée sur différents cratères. Elles ont été réalisées au Centre Pluridisciplinaire de Microscopie électronique et de

Microanalyse (CP2M), à l'Université Paul Cézanne à Marseille. La figure II-25 montre un exemple d'échantillonnage à l'intérieur d'un cratère d'ablation réalisé dans la monazite.

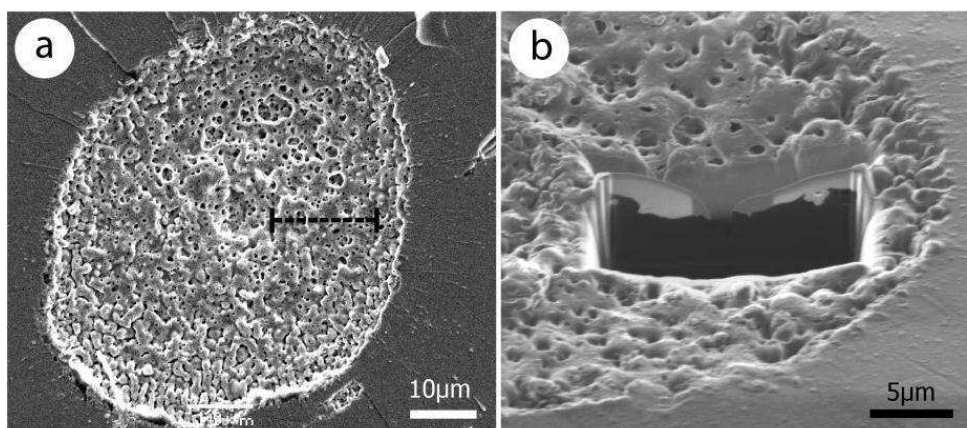


Figure II-25 : Exemple d'échantillonnage FIB dans un cratère de monazite (a) ($E_0=0.8\text{mJ/pulse}$, $t=60\text{fs}$, $f=5\text{Hz}$). La zone est préalablement repérée (pointillés) avant d'être découpée (b) par la sonde ionique focalisée.

8) Impacteur en cascade basse pression (ELPI)

Les distributions de tailles particules montrées au chapitre précédent (Fig. I-10) ont été mesurées par le biais d'un impacteur en cascade basse pression. Le fabricant finlandais Dekati Ltd. est spécialisé dans la mise au point de ce type d'appareils, avec des applications variées telles que la mesure d'aérosols dans l'atmosphère ou bien les émissions de polluants par combustion. En France, la société Ecomesure se donne pour missions l'expertise (émission de polluants, qualité de l'air) et la collaboration avec les instituts de recherche. Nous nous sommes donc procurés auprès d'eux le modèle Electronic Low Pressure Impactor (ELPI) qui détecte et quantifie les particules mesurant entre 0.007 et $10\mu\text{m}$ de diamètre (Fig. II-26). Le principe de mesure est indirect. Les particules chargées (naturellement ou via la cellule de charge) relativement à leur surface de contact (et donc leur taille) sont impactées sur des disques portant eux-mêmes des charges opposées. Ainsi aux douze étages d'impaction correspondent douze classes de tailles. Le système fonctionne initialement sous un flux de gaz de 30L.min^{-1} , mais aussi sous 10L.min^{-1} en ajoutant un étage de filtrage. Notre cellule ne fonctionne que sous un flux maximum de 0.5L.min^{-1} ; nous avons donc utilisé une entrée secondaire qui le complète de 9.5L.min^{-1} avec de l'air ambiant filtré. Un facteur de dilution de 20 a ensuite été appliqué aux données afin d'être cohérent vis-à-vis du flux initial. Les différents protocoles sont décrits précisément dans les chapitres IV et V.

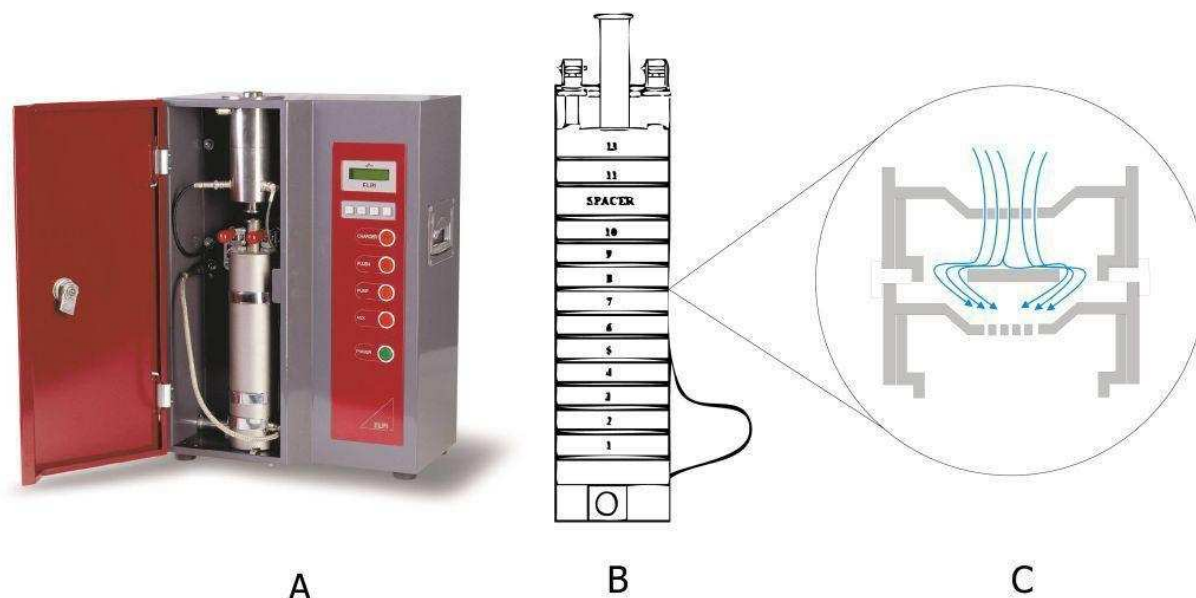


Figure II-26 : (A) Impacteur Basse Pression (ELPI) Dekati. (B) Schéma de la colonne d'impaction munie de 12 étages. L'impaction se produit suivant l'écoulement du gaz illustré par le schéma (C). L'analyte entre par le haut de la colonne, elle-même pompée par la base.

9) Echantillons

Monazite « Moacyr »

La monazite est un orthophosphate monoclinique de formule générale $\text{LREE}(\text{PO}_4)$, présent dans les granites, les pegmatites et les sédiments. Ce minéral est exploité principalement pour ses fortes teneurs en terres rares légères ainsi qu'en Uranium/Thorium. Les fortes concentrations de ces éléments ainsi que du plomb résultant de leur désintégration en font un géochronomètre fiable en géologie. Pour cette raison, nous considérons en priorité la mesure de leurs isotopes respectifs : ^{238}U , ^{232}Th , ^{206}Pb et ^{208}Pb . Le spécimen Moacyr, découvert dans le gisement pegmatitique d'Itambé au Brésil, est aujourd'hui un des plus intéressants de part sa grande taille et son homogénéité. Les travaux de Seydoux-Guillaume *et al.* (2004, 2002a, 2002b) démontrent les propriétés particulières de ce minéral, notamment en ce qui concerne la capacité du réseau cristallin à guérir les défauts à basse température. Son âge est également une donnée établie, notamment par LA-ICP-MS (Gasquet, *et al.*, in press), à 511Ma (âge $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$). Il est par ailleurs déjà utilisé comme matériel de référence en géochronologie (*e.g.* Paquette and Tiepolo 2007). La composition générale est décrite dans le tableau II-3. Un exemple de grains millimétriques de Moacyr est donné Fig. II-27. Moacyr est utilisé pour tous

les aspects de notre étude, tant pour la mesure ICP-MS que pour la compréhension de mécanismes fondamentaux de l'ablation laser femtoseconde.

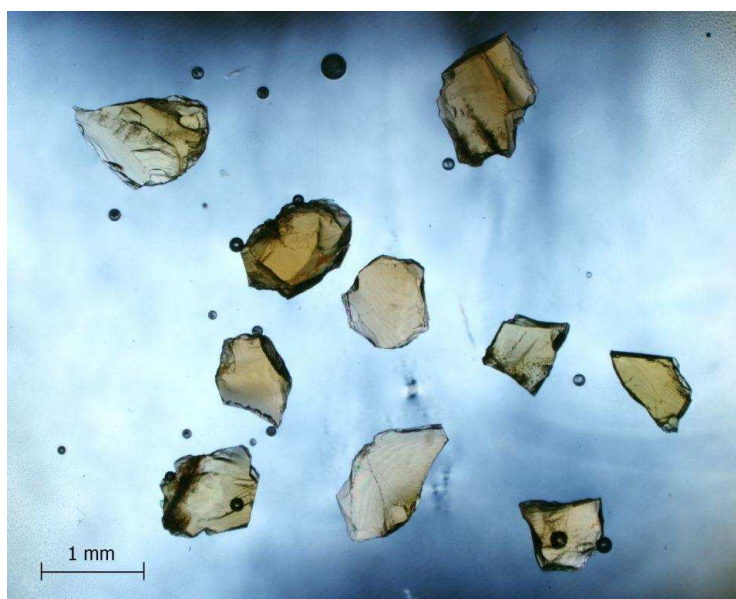


Figure II-27 : Grains millimétriques de monazite (Moacir) montés en section polie. Loupe binoculaire, lumière réfléchie.

Monazite « Manangotry »

Ce spécimen provient du gisement éponyme à Madagascar. Son âge est estimé à ~553Ma (Horstwood, *et al.*, 2003). Il est utilisé lors de cette étude comme matériel de référence de comparaison, afin de contrôler la mesure ICP-MS de Moacyr par le biais d'un étalon externe de même matrice, après étalonnage par un matériel de référence standard NIST 610. La composition est reportée dans le tableau II-3.

NIST 610

Le matériel standard de référence NIST 610 est un verre de silice, dopé à ~500ppm d'une large gamme d'éléments. Toutes les expertises relatives à cet échantillon sont décrites par Pearce *et al.* (1997). La gamme NIST61X, comprenant quatre variantes 610, 612, 614 et 616, dans lesquelles les éléments sont nominalement concentrés à 500, 50, 5 et 0.5ppm respectivement, est couramment utilisée en LA-ICP-MS pour l'étalonnage. La limite de son utilisation a souvent été sa matrice (verre) différente de la majorité des échantillons cristallins

mesurés. Ces problèmes, récurrents avec les lasers nanosecondes, sont aujourd'hui quasiment résolus avec l'utilisation d'impulsions femtoseconde, dont les mécanismes d'ablation sont décrits comme indépendant de la matrice. Ce point sera développé dans les chapitres suivants. Dans la présente étude, nous utilisons le NIST610 comme matériel de référence pour les analyses LA-ICP-MS et pour la mesure de distribution de tailles des particules. Il est également un parfait exemple de matrice amorphe lors de la caractérisation des aérosols. Les protocoles d'ablation et de calibration sont décrits avec précision dans les chapitres concernés. La composition en U-Th-Pb est décrite au tableau II-3.

Zircon 91500

Le zircon est un silicate de formule générale ZrSiO_4 . L'échantillon de référence 91500, décrit en précision par Wiedenbeck *et al.* (1995) est utilisé dans le cadre de l'étude des particules, afin d'avoir un matériel représentatif d'un silicate pour les datations U-Th-Pb. Sa structure est d'ailleurs très reconnaissable aux dégâts d'irradiation alpha irréversibles apparaissant sous forme d'auréoles sombres qui fragilisent le réseau cristallin. La composition chimique est reportée dans le tableau II-3.

Spinelles

Il s'agit d'un oxyde minéral très répandu, de formule générale $(\text{Mg,Fe})\text{Al}_2\text{O}_4$. Un échantillon naturel provenant de Chine a été utilisé comme exemple d'oxyde pour la caractérisation des particules et les éventuelles différences liées à la matrice. L'échantillon a préalablement été analysé par microsonde électronique. La composition et les incertitudes relatives aux mesures sont consignées dans le tableau II-3.

Quartz

Le quartz (SiO_2) est le minéral le plus difficile à ablater par le biais d'impulsion Infra Rouge en raison de sa transmissivité. Il était possible, en régime nanoseconde, de saturer la structure du cristal par de très hautes énergies et ainsi de parvenir à ablater. De nos jours, la physique fondamentale de l'ablation en régime femtoseconde permet l'ablation de ce type de matériaux avec des énergies beaucoup plus raisonnables. L'échantillon synthétique que nous utilisons

(Fig. II-28) a précédemment été utilisé pour évaluer les performances d'ablation du quartz par impulsions IR-femtoseconde (Courtieu, *et al.*). Dans la présente étude, il incarne la variante de silicate la plus pure et permet la comparaison avec la structure amorphe (NIST 610) et métalloïde (Silicium, voir ci-après) en ce qui concerne les propriétés de particules produites.

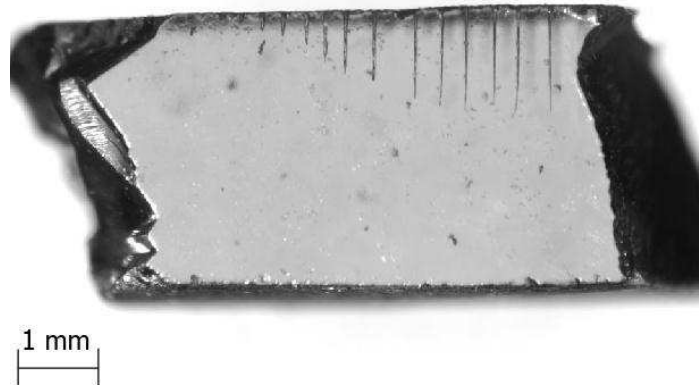


Figure II-28 : Echantillon de quartz synthétique présentant une série de cratères jusqu'à une profondeur d'environ 1.5mm.

Silicium

La variante métalloïde du silicium est utilisée pour l'étude des particules d'ablation laser, en tant que référence pour les solides métaux, mais aussi en tant que qu'élément de comparaison avec les matrices silicatées et amorphes du silicium. Notre échantillon est une plaque de silicium pur (Si(100%)) utilisé généralement en électronique.

Alliage « Nordique »

L'exemple des métaux ne serait pas complet sans l'étude des alliages. La matrice la plus aisément disponible est l'alliage dit « nordique », qui fait référence à la composition des pièces de monnaie d'Euro : Cu(89%)Al(5%)Zn(5%)Sn(1%). Une pièce de 10 centimes a donc été nettoyée à l'acide avant ablation (Fig. II-29), et représente le dernier type de matrice généralement utilisée pour l'ablation laser, principalement à des fins industrielles, par exemple en micro-usinage.



Figure II-29 : Echantillon le plus répandu d'Alliage Nordique.

	Monazite Moacir (Seydoux <i>et al.</i> , 2002)	Monazite Manangoutry (Oelkers <i>et al.</i> , 2002)	NIST610* (Pearce <i>et al.</i> , 1997)	Zircon 91500 (Wiedenbeck <i>et al.</i> , 1995)	Spinel**
	wt%				
P ₂ O ₅	27.81	25.51	-	-	-
Na ₂ O	-	-	13.79	-	-
MgO	-	-	-	-	15.48
Al ₂ O ₃	-	-	2.10	-	55.35
TiO ₂	-	-	-	-	1.19
MnO	-	-	-	-	0.14
FeO	-	-	-	-	26.34
CaO	0.44	0.96	11.82	-	-
ZrO ₂	-	-	-	62.87	-
SiO ₂	1.42	2.17	72.27	32.27	0.13
Y ₂ O ₃	0.71	0.14	-	0.29	-
HfO ₂	-	-	-	0.66	-
La ₂ O ₃	14.51	13.56	-	-	-
Ce ₂ O ₃	30.59	28.29	-	-	-
Pr ₂ O ₃	3.14	3.12	-	-	-
Nd ₂ O ₃	10.20	9.76	-	-	-
Sm ₂ O ₃	2.05	1.05	-	-	-
Gd ₂ O ₃	0.94	0.39	-	-	-
PbO	0.16	0.30	426	-	-
ThO ₂	6.92	13.42	457.2	-	-
UO ₂	0.13	0.15	461.5	-	-
ZnO	-	-	-	-	0.10
Total	99.02	98.83	99.98	96.09	98.63

* Les valeurs certifiées pour U, Th et Pb sont exprimées en ppm
 ** x>15wt%: RSD≤1%; x≈1wt%:RSD≈3%; x<1wt%: RSD≥15%

Tableau II-3 : Compositions chimique en éléments majeurs (en wt%) des échantillons utilisés dans cette étude. Les incertitudes sont disponibles dans les références citées, sauf pour le spinelle analysés au LMTG dont les incertitudes sont indiquées au bas du tableau.

III

Influences de l'énergie et de la durée d'impulsion sur les analyses LA-ICP-MS de Monazite naturelle

1) Système d'ablation Infra-Rouge femtoseconde

a) Résumé

Cette première partie de l'étude est une approche de la technique LA-ICP-MS destinée à mettre en avant les performances de l'ablation laser Infra Rouge femtoseconde dans le cadre de l'échantillonnage solide *in-situ* pour les analyses ICP-MS.

Les paramètres laser a priori les plus susceptibles de produire des variations de précision et de répétabilité sont : l'énergie (E_0), car elle influence la morphologie des structures ablatée ((Bonse, *et al.*, 2002, Guillermin, *et al.*, 2007) et la forme finale du cratère (Borisov, *et al.*, 2000), et la durée d'impulsion (τ), déjà étudiée pour son influence sur le signal ICP-MS (Freydier, *et al.*, 2008). Nous avons donc fait varier ces grandeurs entre $E_0 = 0.03$ et 0.8 mJ/pulse et $\tau = 60$ et 300 fs en gardant fixe respectivement la durée d'impulsion ($\tau = 60 \text{ fs}$) ou l'énergie d'impulsion ($E_0 = 0.1 \text{ mJ/pulse}$). Le choix de l'énergie est conditionné par une logique analytique: elle varie dans une gamme très large allant du voisinage du seuil d'ablation constaté à une valeur élevée considérant les expérimentations habituelles. La durée d'impulsion varie à partir de la valeur la plus petite représentant la performance maximale de notre système. Par contre, la limite supérieure a été choisie au vu des connaissances acquises sur l'influence de τ à grande échelle (*i.e.* entre femtoseconde et picoseconde) : Freydier *et al.* (2008) observent une dégradation brutale de la justesse de la mesure à partir de $\tau = 500 \text{ fs}$. Cette valeur est également connue pour être le point de départ des phénomènes d'« écrantage », qui décrivent la perte d'énergie par apparition d'un plasma opaque à l'aplomb de la zone irradiée, ou plus fondamentalement la chute brutale du coefficient d'absorption du volume de matière irradié par ces impulsions (Laville, *et al.*, 2002). Les autres paramètres laser comprennent une cadence de tir de 5 Hz , et la visée à l'aide d'une lentille convergente de focale 50 mm .

Nous avons choisi d'utiliser un échantillon de Monazite « Moacyr » pour ces analyses. Son homogénéité ainsi que la bonne connaissance que nous en avons en fait une base adéquate. Il permet également d'évaluer la précision des mesures dans le système U-Th-Pb, destinées aux datations géologiques. Nous avons donc principalement utilisé les rapports élémentaires $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ et $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$. Un échantillon NIST610 a été utilisé comme étalon externe principal durant cette étude afin d'évaluer les capacités d'étalonnage par une matrice différente de l'échantillon. La comparaison a été faite dans le cadre de l'influence de l'énergie en utilisant un second matériel de référence : la Monazite « Manangotry » de Madagascar.

L'acquisition des données a été effectuée sur trois journées à quelques mois d'intervalle, totalisant quelques 175 mesures.

Les signaux non traités montrent une dégradation de la stabilité de la mesure et une déviation de la valeur moyenne des rapports $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ après quelques dizaines de secondes d'ablation. Si l'apparition de ces instabilités reste répétable lorsque τ varie, elle est beaucoup plus dépendante des variations de E_0 . Ainsi, une très faible énergie d'ablation produit un signal beaucoup plus instable qu'avec une plus grande énergie. Cependant, la valeur moyenne de la mesure n'est pas affectée. Par ailleurs, la déviation de la valeur moyenne du rapport $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ apparaît plus tôt lorsque l'on augmente l'énergie. Ce dernier résultat montre que ce type de fractionnement chimique apparaît avec l'augmentation de la profondeur du cratère, interprétation en adéquation avec Borisov *et al.* (2000). Malgré tout, il subsiste en permanence une plage temporelle de signal suffisamment longue pour obtenir une mesure juste ($\leq 20\text{s}$).

Les valeurs des rapports élémentaires Pb/U et Pb/Th ne varient pas, compte tenu des incertitudes, entre $\tau=60$ et 300fs . Les incertitudes moyennes obtenues sont : $\sigma=2.5\%\text{RSD}$ pour $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ (meilleure valeur obtenue pour $\tau=60\text{fs}$: $\sigma=1.0\%\text{RSD}$) et $\sigma=1.8\%\text{RSD}$ pour $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ (meilleure valeur obtenue pour $\tau=300\text{fs}$: $\sigma=1.1\%\text{RSD}$). Ce résultat permet une plus grande liberté dans la mise au point et l'utilisation des systèmes laser femtoseconde, par définition plus complexes à mettre en œuvre et plus fragiles que les systèmes nanosecondes existants.

La mesure est également invariante dans la plage d'énergie explorée, compte tenu des incertitudes. La meilleure répétabilité moyenne est obtenue avec une calibration externe au NIST610 pour le rapport $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$: $\sigma=1.1\%\text{RSD}$. Ce résultat autorise donc une grande liberté dans le choix de l'énergie, et permet à l'utilisateur de s'adapter aux contraintes morphologiques de l'échantillon (taille, épaisseur, concentration de l'élément d'intérêt) afin d'obtenir le meilleur signal, sans crainte de perdre ni précision ni répétabilité.

Les deux protocoles de calibration (NIST610 et Manangotry) induisent un écart de mesure d'en moyenne $12.8\pm 0.3\%$ ($^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$) et $15.4\pm 1.2\%$ ($^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$). Cependant, une deuxième session de mesure utilisant NIST610 comme standard externe ne produit plus que $5.5\pm 0.2\%$ et $10.4\pm 2.1\%$ d'écart avec les valeurs calibrées par Manangotry, pour ces mêmes rapports respectivement. Ainsi les éventuels effets de matrices, définis par un comportement différent de l'échantillon vis-à-vis de l'ablation suivant sa structure et sa composition, ne sont-ils pas clairement observés dans le cas de nos expérimentations. Dans notre cas, les écarts de

mesures obtenus entre les calibrations par NIST610 et Manangotry seraient la marque d'une mauvaise reproductibilité à long terme lors de ces sessions de mesures.

Finalement, la compréhension des fractionnements chimiques légers détectés par spectrométrie de masse, et surtout la manière de les éliminer est indissociable d'une connaissance approfondie des mécanismes qui régissent l'ablation laser en régime femtoseconde. Ce travail beaucoup plus fondamental doit être mené en considérant à la fois les dommages infligés aux structures minérales que nous ablatons, et les particules produites par ces ablations, à des échelles d'observation aussi réduites que possible.

2) Manuscrit: Near Infra Red femtosecond Laser Ablation: the influence of energy and pulse width on the LA-ICP-MS analysis of monazite.

François-Xavier d'Abzac^{*a}, Franck Poitrasson, Rémi Freydier and Anne-Magali Seydoux-Guillaume

^aLMTG, CNRS - Université de Toulouse – IRD - OMP, 14 avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France.

*corresponding author: dabzac@lmtg.obs-mip.fr

Abstract

We studied the influence of pulse energy (E_0) and pulse width (τ) of Near Infra Red femtosecond Laser Ablation coupled to Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICP-MS). A particular emphasis was put on the $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ and $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ repeatability from Moacyr monazite (Itambe, Brazil). Synthetic glass (Standard Reference Material) NIST610 was used as an external standard, as well as a monazite from Manangotry (Madagascar). Pulse energy was investigated in the range $E_0=0.03$ to 0.8mJ/pulse ($\tau=60\text{fs}$) while pulse width has been studied from $\tau=60\text{fs}$ to 300fs ($E_0=0.1\text{mJ/pulse}$). Data suggest that pulse width has no detectable influence on the accuracy and repeatability of measured elemental ratios in the range of $60\text{-}300\text{fs}$. Observed measurement repeatabilities are $2.5\%\text{RSD}$ and $1.8\%\text{RSD}$ for $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ and $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$, respectively. At 60fs , the $0.03\text{-}0.8\text{mJ/pulse}$ energy range studied does not induce detectable change in data accuracy and repeatability either. Uncertainties of $1.1\text{-}2.8\%\text{RSD}$ were obtained for $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$. In the range of $E_0=0.1\text{-}0.8\text{mJ/pulse}$, matrix matched calibration using Manangotry monazite gives a similar good repeatability of $2.4\%\text{RSD}$ for $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$. No clear matrix effect could be highlighted.

Introduction

Since its introduction (Gray, 1985), the LA-ICP-MS technique has constantly evolved. Improvements have been made on various components (Günther and Hattendorf, 2005), such as laser sources, ablation cells (Bleiner and Günther, 2001), and carrier gas (Koch, *et al.*, 2007, Koch, *et al.*, 2008). One important step has been the possibility to use femtosecond instead of nanosecond pulses. For solid sampling, the main improvement is the considerable

reduction of heat diffusion in the sample (Le Harzic, *et al.*, 2002, Seydoux-Guillaume, *et al.*, 2010), increasing ablation efficiency, and of the greatest part of chemical fractionation (Poitrasson, 2001, Poitrasson, *et al.*, 2003), thus giving more reliable data. The difference lies in the laser-matter interaction (Lorazo, *et al.*, 2003). From a thermodynamic point of view, whereas pulses longer than 1ps mainly ablate through melting of matter, ultra-short pulses rather induce an isochoric heating of the irradiated volume followed by an adiabatic expansion of the material, thus avoiding all partial melting of the surrounding solid by heat dissipation (Hergenröder, *et al.*, 2006, Le Harzic, *et al.*, 2002, Lorazo, *et al.*, 2003). The main ablating process that follows is called “phase explosion”, which is a breakdown of matter characterized by a mix of superheated liquid and expanding vapour nuclei (Xu, 2002) from the initially irradiated volume. Direct observations by Seydoux-Guillaume *et al.* (2010) characterized the crater structures after IR-femtosecond ablation, confirming that mechanical processes are dominant. Ablation has also been described from a structural point of view, at the atomic scale (Hergenröder, *et al.*, 2006). The process in this case is triggered by the interaction between the laser and the valence electrons (von der Linde and Sokolowski-Tinten, 2000) until their liberation (mostly from surface defects) through multi-photon absorption. These free projectiles hit atoms of underlying layers, and an inverse Bremsstrahlung process rapidly increases the free electrons population. It is a probabilistic phenomenon defined by the absorption of a photon by a free electron while interacting with a body, allowing it to keep its energy. The hit body emits in response a free electron; an avalanche phenomenon is then induced and propagates until the breakdown of matter and creation of plasma. Considering that a femtosecond laser pulse is an “infinite” source of photons, the ionisation process is not probabilistic anymore, and the avalanche process is always triggered.

The physics of ablation is modified depending on the energy given by the laser pulse. Changing energy affects the sample morphology and the different laser induced structures (Bonse, *et al.*, 2002, Guillermin, *et al.*, 2007). It is also a critical parameter controlling the final crater shape and depth (Borisov, *et al.*, 2000), and as a consequence, the ICP-MS signal intensity (Hergenröder, *et al.*, 2006). Energy also has a significant influence on particle density and size (Bulgakov, *et al.*, 2004, Koch, *et al.*, 2005). Until now, the influence of pulse energy has not been studied extensively except when the goal was to determine ablation thresholds, or to find the best laser settings to minimize chemical fractionation (Fryer, *et al.*, 1995). This lack of data is particularly true in the femtosecond regime. The goal of this work is to study in more details the influence of pulse energy on LA-ICP-MS measurements.

Further, we have shown in a previous work (Freydier, *et al.*, 2008) that with IR ablation, more accurate, precise and repeatable results were obtained at the shortest pulse width (60fs), compared to the picosecond regime. Building on this initial study (Freydier, *et al.*, 2008), we have evaluated the effect of pulse duration in the 60-300fs range and 0.03-0.8mJ/pulse range on the analytical performance of our fs-LA-ICP-MS system for analyses of monazite ((LREE)PO₄) and NIST 610 glass. We show that under these conditions, measurements are not visibly affected by these parameters. Moreover, we show that a good repeatability can be achieved.

Experimental

Laser:

A commercial Ti:sapphire laser system (Pulsar 10, Amplitude Technologies, Evry sur Seine, France) operated at its fundamental wavelength of $\lambda=800\text{nm}$ was used. The basic system is based on the chirped pulse amplification technique (CPA), has been described by Freydier *et al.* (2008) and used by Seydoux-Guillaume *et al.* (2010). The repetition rate was set to 5Hz. Pulse duration (τ), initially measured by frequency-resolved optical gating (FROG) technique (Trebino, *et al.*, 1997) was set at 60fs, 100fs, 150fs, 200fs and 300fs. This range of pulse width corresponds to a single type of stable laser-matter interaction, typical of the femtosecond regime (Freydier, *et al.*, 2008, Laville, *et al.*, 2002). Energy was set at $E_0=0.1\text{mJ/pulse}$. In a second series of experiments conducted at $\tau=60\text{fs}$, the effect of pulse energy was explored for a wide range of values: from the optically visible ablation threshold (*i.e.* with production of plasma observable by eye) at around 0.03mJ/pulse, then 0.05, 0.08, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6 and 0.8mJ/pulse, using a motorized beam attenuator. This optical system is made of a rotative half wave plate used to convert vertical polarization of light into horizontal. A polarizer placed behind transmits the required energy (*i.e.* the vertical component of the polarized beam); a second one filters the remaining parasite polarization and drives the beam to the compressor stage of the CPA system. Analyses were performed while keeping the beam on the same spot. No rastering was used.

The polarized beam goes through a BX51 microscope (Olympus, Hamburg, Germany) equipped with a 50mm focal length silica lens. The crater diameter at the sample surface increases from 60 μm to 100 μm with pulse energy and number of pulses, because of the Gaussian energy distribution of the beam. Fluence calculation is based on a simple $F=E/(\pi r^2)$

equation where F is the fluence (J.cm^{-2}) and E is the deposited energy (J); r (cm) can be considered as the crater radius or as the $1/e^2$ -focus radius of the Gaussian beam (ω_0) that can be calculated according to Bonse *et al.* (2001). However, we have chosen a more rigorous approach that considers the irradiated surface as the central spot of the Fraunhofer diffraction pattern at the beam focal point, which diameter is Φ :

$$\Phi = 2.43 \times \frac{\lambda f}{D} \quad (1)$$

This direct calculation includes constant parameters like the focal length of the focusing optic (f), the operating wavelength (λ), D the initial diameter of the beam (at the output of the compressor stage) and the energy setting (E). The coefficient equal to 2.43 is related to the Bessel function which describes the diffraction pattern. It is a more versatile method because it does not depend on variation of the crater diameter, as observed in this study. Considering an operating wavelength of 800nm, a convergent lens with $f=50\text{mm}$ and a 10mm large laser beam, Φ would reach a value of $9.72\mu\text{m}$. Fluence is then given by:

$$F = \frac{E}{\pi\Phi^2 / 4} \quad (2)$$

Values of fluence then range from 40.4 J.cm^{-2} to 1078 J.cm^{-2} , corresponding to the 0.03-0.8mJ pulse energy range. Laser and ICP-MS settings are reported in Table 1.

The sample is placed in a 25cm^3 ablation cell similar to that used at Macquarie University (Jackson, *et al.*, 2004), moved by a XYZ automated stage. Helium is used as carrier gas in the cell ($\sim 0.5\text{L.min}^{-1}$) for it has been shown to be more favourable to the production of very small particles, more efficient in their transport (lower viscosity, higher thermal conductivity) (Koch, *et al.*, 2004, Koch, *et al.*, 2007, Koch, *et al.*, 2008) and, in the case of nanosecond pulses, less prone to chemical fractionation (Mank and Mason, 1999). The sample is always placed in front of the gas entrance nozzle, in order to have the shortest wash out time and the most efficient aerosol transport.

ICP-MS model	Agilent 7500Ce
Forward power	1550 W
Gas flows:	
Plasma (Ar)	15 l/min
Auxiliary (Ar)	0,9 l/min
Carrier (He)	0,56 l/min
Make-up (Ar)	1,16 l/min
Shield Torch	Used for all analyses
Laser	Pulsar 10, Amplitude Technologies
Wavelength	800 nm
Repetition Rate	5Hz
Pre-ablation Laser warm up	45min
Pulse duration	60-300fs
Apertured beam diameter/Iris setting	10mm
Focusing objective	3,5X, focus length=50mm
Crater diameter on the surface	60-100 μ m
Incident pulse energy	0.03-0.8mJ/pulse
Fluence on sample	40.4-1078 J.cm ⁻²
Data acquisition parameters	
Data acquisition protocol	Time-resolved analysis
Scanning Mode	Peak hopping, 1 point per peak
Detector mode	Pulse counting, dead-time correction applied (35ns)
Masses scanned	²⁹ Si, ⁴³ Ca, ⁴⁴ Ca, ⁶³ Cu, ⁶⁶ Zn, ⁷⁵ As, ⁸⁹ Y, ⁹⁵ Mo, ¹³³ Cs, ¹³⁷ Ba, ¹⁴⁶ Nd, ¹⁴⁷ Sm, ¹⁵⁷ Gd, ¹⁷² Yb, ²⁰² Hg, ²⁰⁴ Pb, ²⁰⁶ Pb, ²⁰⁷ Pb, ²⁰⁸ Pb, ²³² Th, ²³⁸ U, ²⁴⁸ ThO, ²⁵⁴ UO
Dwell Time	25ms
Quadrupole settling time	ca. 5 ms
Time/scan	620 ms
Data acquisition (s)	120 s (20 s gas blank, up to 80 s ablation and 20s of wash out)

Table 1: LA-ICP-MS operating conditions.

ICP-MS:

This cell is coupled to an Agilent 7500ce quadrupole ICP-MS. Parameters were optimized to get the maximum intensity over the whole range of masses scanned while maintaining the oxide ²⁵⁴UO/²³⁸U ratio below 1%. Twenty three masses were analyzed from ²⁹Si to ²³⁸U (Table 1). ThO (mass=248) and UO (mass=254) were also measured to monitor oxide production. However, only isotopes ²⁰⁶Pb, ²⁰⁸Pb, ²³²Th and ²³⁸U will be considered in this study. Ablation was triggered after 20s of gas blank measurement. A variable wash out time is conducted between each acquisition. Acquisition was typically 120s long, including 80s of ablation, using a time resolved analysis protocol. The dwell time was set at 25ms. Integration time was then 620ms per isotope, which gives a final signal composed with 193 replicates. A total of ten days of analysis have been conducted, spread over twenty one months, totalizing about six hundred acquisitions including samples and different reference materials. The most representative part of the data has been collected over three days of experiments, totalizing about 175 measurements. Two sessions were dedicated to the evaluation of repeatability using

a non-matrix matched external standard. A third one was dedicated to the use of a matrix-matched external standard. Five analyses were made for each setting (energy and pulse duration). Unstable acquisitions may occur through time if the ICP-MS cones and ion lenses are contaminated by a previous analysis. This usually results in a high signal background. A calculation of repeatability of elemental ratios as a function of pulse duration and energy allowed us to check the stability of measurements.

Samples:

Monazites (LREE)PO₄ can incorporate thorium and uranium, and thus a significant content of radiogenic lead isotopes. The U-Th-Pb system is widely used to obtain ages in the order of tens million years to the billion of years (Parrish, 1990) with high precision. This mineral is also well known for containing very small amount of radiation damage, from which the sole evidence corresponds to lattice distortion (Seydoux-Guillaume, *et al.*, 2003, Seydoux-Guillaume, *et al.*, 2004, Seydoux-Guillaume, *et al.*, 2002a, Seydoux-Guillaume, *et al.*, 2002b). Hence, ²⁰⁶Pb/²³⁸U and ²⁰⁸Pb/²³²Th elemental ratios were considered in this study, using two pieces of the Moacyr (Itambe, Brazil) monazite monocrystal. Previous studies have determined an apparent ²⁰⁷Pb/²⁰⁶Pb age of 474±1 Ma using ID-TIMS (Seydoux-Guillaume, *et al.*, 2002a). Recent unpublished measurements from the same laboratory have confirmed this age, yet measuring ²⁰⁶Pb/²³⁸U ages of 511.2±0.4Ma (Gasquet, *et al.*, in press). This difference has been interpreted as reverse discordance (Dickin, 1997) and measurements have been shown to be reproducible. Other studies have noticed the chemical homogeneity of this natural sample (Paquette and Tiepolo, 2007, Seydoux-Guillaume, *et al.*, 2004) and used it as reference material for analytical studies (Poitrasson, *et al.*, 2003). Glass standard reference material NIST610 was used as an external standard for analysis related in the study of pulse duration and pulse energy. All calculations are based on the certified values and their associated uncertainty (1σ%) (Pearce, *et al.*, 1997), except ²³⁸U abundance which has been taken from Barnes *et al.* . The latter study has shown a specific isotopic composition in this type of silicate glass standard materials. For the energy variation study, another natural monazite (Manangotry, Madagascar) (Poitrasson, *et al.*, 2000, Seydoux-Guillaume, *et al.*, 2004) was also used as an external standard, to allow comparison between matrix matched and non-matrix matched calibration. Published values of ²⁰⁶Pb/²³⁸U in Manangotry have been taken from Horstwood *et al.* , using the mean measured ratio 0.0895 and considering the largest uncertainty over all measurements which is 0.28% (1σ%). ²⁰⁸Pb/²³²Th LA-ICP-MS

values were taken in Paquette and Tiepolo (Paquette and Tiepolo, 2007), using a mean of 68 measurements which gives a ratio of 0.02689 with a confidence of 3.04% (1 σ). Complete chemical compositions are reported in Table 2. Uncertainties on Moacyr data are given by Förster (1998a), and Oelkers and Poitrasson (2002) describe standard deviations of Manangotry data.

Results

Pulse duration:

Figure 1 shows different blank corrected signals of $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ in monazite as a function of ablation time, for all pulse durations. No obvious changes in signal behaviour can be observed. The raw chemical ratio generally reaches a stable horizontal pattern after 5-10 seconds. Hence, rejecting the first 10s for ratio stabilization, all data can be treated using 20s stable interval common to all signals, between 10s and 30s. E_0 was set to 0.1mJ/pulse while varying τ from 60fs to 300fs. Figure 2 shows $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ and $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ ratios as a function of τ . Each point represents the mean of five measurements calibrated with NIST610 following:

$$\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}} \right)_{\text{MZ-C}} = \frac{\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}} \right)_{\text{MZ-M}} \times \left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}} \right)_{\text{ES-R}}}{\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}} \right)_{\text{ES-M}}} \quad (3)$$

where $(^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U})_{\text{MZ-C}}$ designates the calibrated value of the $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ratio in Monazite; “MZ-M” and “ES-M” are the measured $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ratios in Monazite and the external standard respectively and “ES-R” is the reference value taken for the $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ratio in the external standard. The same calculation is used for $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ by replacing the corresponding values. The calibration has been carried out by correcting each acquisition (MZ-M) with a randomly chosen single external standard acquisition (ES-M) fitting the same laser setting, from a set of five measurements. A compilation of calibrated values is presented in Table 3 with the corresponding standard deviations at 1 σ as well as relative standard deviations.

The ratios group on a stable trend between 60fs and 300fs, when the uncertainties are taken into account. The relative standard deviation of the whole set of data is 2.5%RSD for $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ and 1.8%RSD for $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$. Repeatabilities at each pulse width step, respectively for the same ratios, range from 1.0 to 3.9%RSD and from 1.1 to 2.3%RSD

	P	Ca	Si	Y	La	Ce	Nd	Sm	Gd	Pb	Th	U	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	uncertainty (1σ%)	²⁰⁸ Pb/ ²³² Th	uncertainty (1σ%)
Moacyr	μg/g															
	278 100	4 400	14 200	7 100	145 100	305 900	10 200	20 500	9 400	1 600	69 200	1 300				Seydoux et al. (2002)
Manangotry																
	255 100	9 600	21 700	1 400	135 600	282 900	97 600	10 500	3 900	3000	134 200	1 500	0.0895	0.28		Oelkers and Poitrasson (2002) Horstwood et al. (2003)
															0.02689	3.04 Paquette and Tiepolo (2007)
NIST610*																
	342	118 270	722 760	449	457	447	430	450	419	413	450	457	0.2562	0.50	0.5466	0.25 Pearce et al. (1997)

*matrix elements are average measured values, trace elements are preferred average values, brackets give available NIST certified value (used in this study)

Table 2: Chemical composition of Moacyr monazite (Seydoux-Guillaume et al.(Seydoux-Guillaume, et al., 2002a)), Manangotry monazite (Oelkers et al.(Oelkers and Poitrasson, 2002)) and NIST610 glass (Pearce et al. (Pearce, et al., 1997)). Values are given in μg/g. Elemental ratios are given with their respective uncertainties, which can be 1σ% (Horstwood et al.(Horstwood, et al., 2003); Paquette and Tiepolo(Paquette and Tiepolo, 2007)) or 95%confidence limits (Pearce et al.(Pearce, et al., 1997)). Largest published or calculated values are always taken.

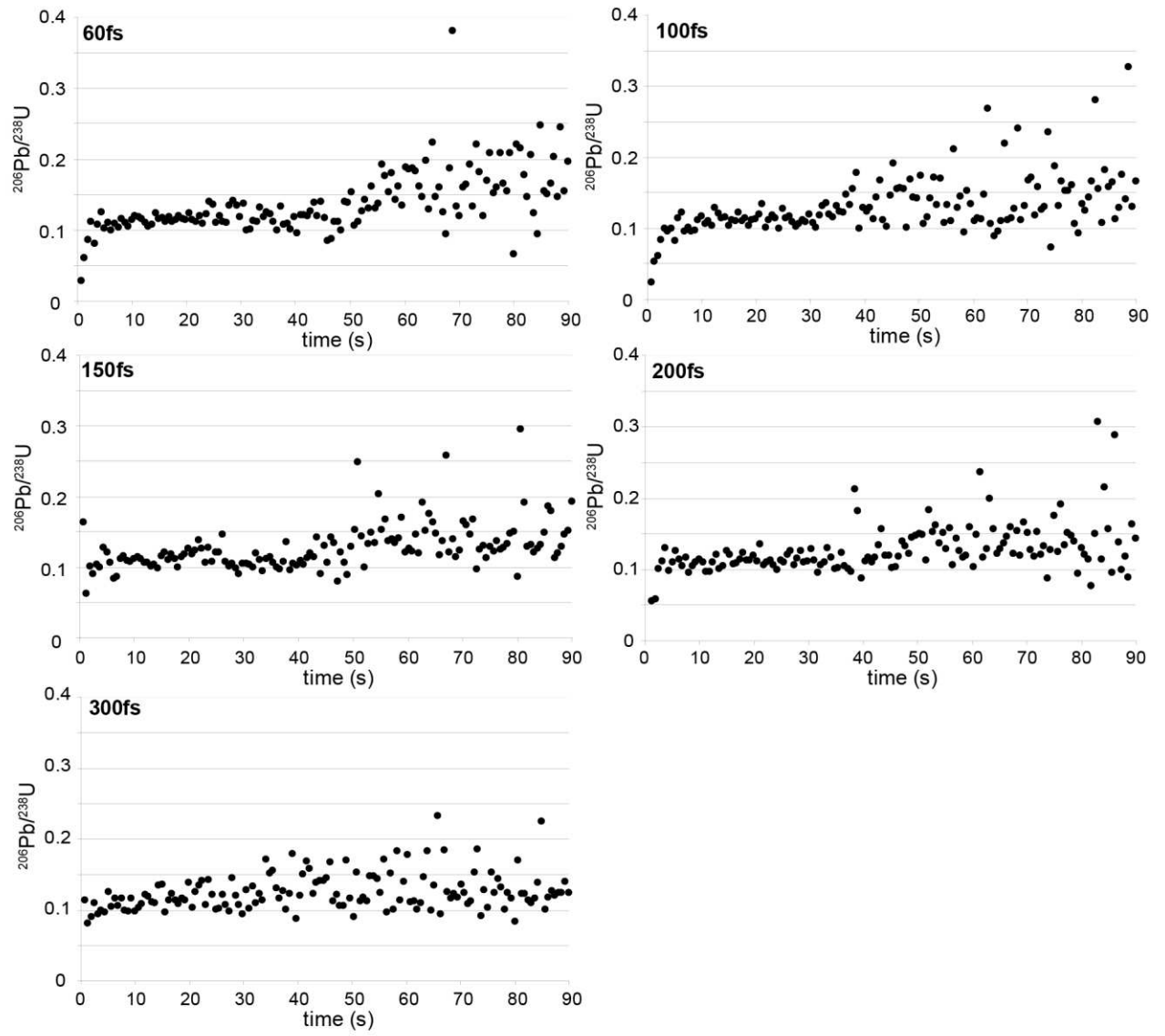


Figure 1: Raw $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ signals obtained during ablation of monazite (Moacyr) at $E_0 = 0.1\text{mJ/pulse}$ and for different values of τ . Blank measurements (20s) are not shown.

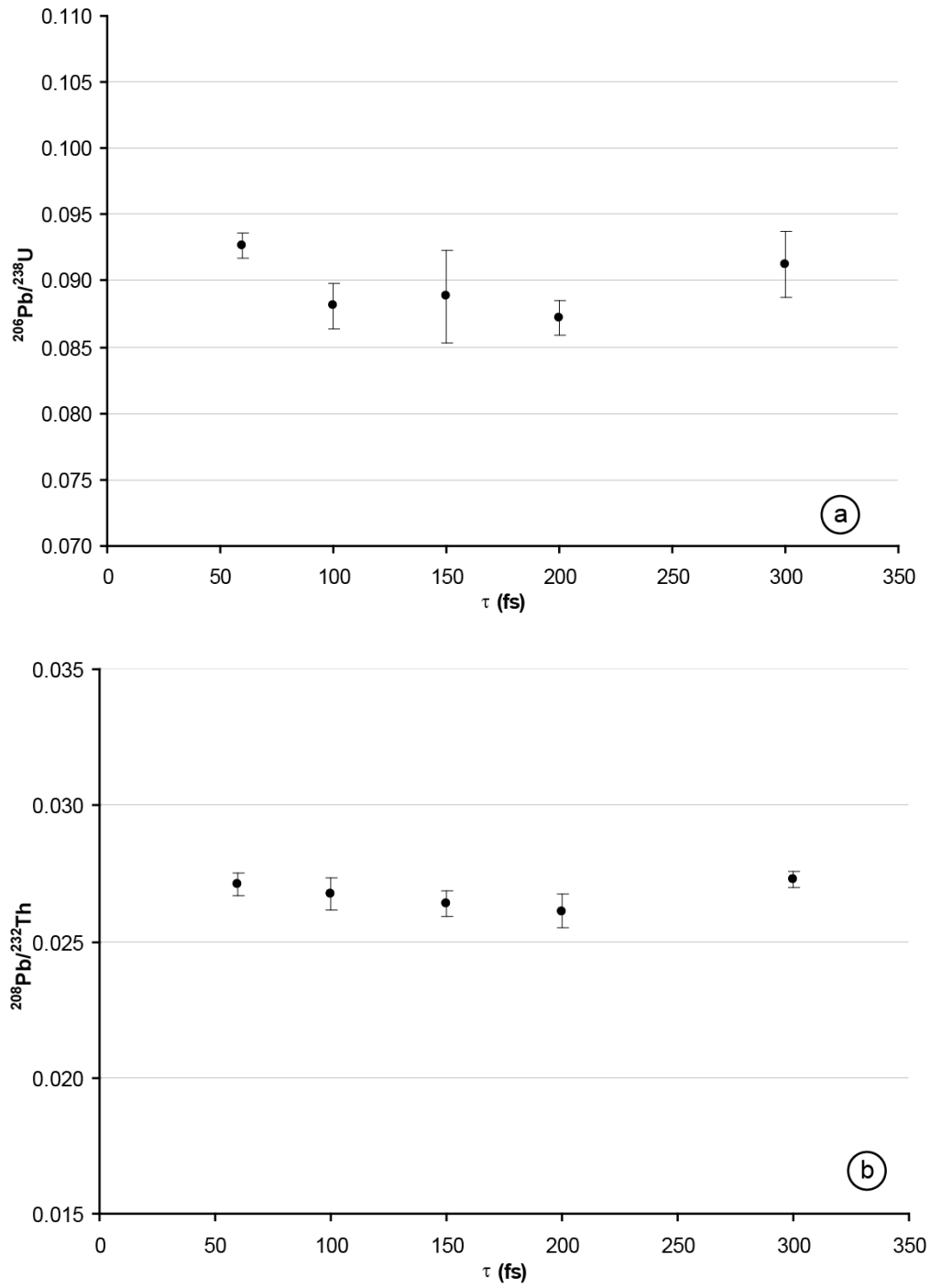


Figure 2: Average values of 5 consecutive analyses of $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ (a) and $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ (b) for the Moacyr monazite, calibrated with NIST610 as a function of pulse duration τ . Values are calculated on a 20s long signal. The error bars are one standard deviation (1σ).

τ (fs)	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	σ	%RSD	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	σ	%RSD	intensity ^{238}U (cts)
60	0.0926	0.0009	1.0	0.0271	0.0004	1.5	12919
100	0.0882	0.0017	1.9	0.0267	0.0006	2.2	11873
150	0.0888	0.0035	3.9	0.0264	0.0005	1.8	13790
200	0.0872	0.0013	1.5	0.0261	0.0006	2.3	13927
300	0.0913	0.0025	2.7	0.0273	0.0003	1.1	10095
mean	0.0896			0.0267			
σ	0.0023			0.0005			
%RSD	2.5			1.8			

Table 3: $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ and $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ elemental ratios measured for pulse duration (τ) ranging from 60fs to 300fs, using NIST610 as an external standard. The uncertainties are one standard deviation (1σ) and represent the analytical repeatability. Bold relative standard deviation values are related to the influence of pulse duration. ^{238}U ICP-MS signal intensity (in counts) is given as the mean signal over the time slice considered for calculations (20s).

Pulse energy:

Figure 3 shows the evolution of the ^{238}U raw signal against the ablation time. Intensity globally increases and signal lengthens with pulse energy until 0.6mJ/pulse. Signal stability also improves with increasing energy. Figure 4 shows different blank corrected $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ratios as a function of time, for different pulse energies. Low energy acquisitions near the ablation threshold are substantially noisy compared to higher E_0 settings. Within the range of 0.05-0.1mJ/pulse, the less noisy time interval is observed between 10 and 30s of acquisition (Fig. 4). It is always followed by a slight rise of the $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ratio, already observed, though to a greater extent, in previous studies (Freydier, *et al.*, 2008, Horn and von Blanckenburg, 2007, Poitrasson, *et al.*, 2003) and identified as chemical fractionation. The stable part of the signal appears longer at higher energy. Nevertheless, the 20s time slice has been employed for all data treatment because we found it always stable. Figure 5 shows $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ and $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ ratios as a function of E_0 , calibrated using Eq.(3). Numerical values of corrected ratios and their respective standard deviation are reported in Table 4. On Figure 5a, all data show a stable trend through the 0.03mJ/pulse to 0.8mJ/pulse range. This trend is much less visible for $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ (Fig.5b), but no energy dependant behaviour is detectable. Though, on the first set of measurements, the relative standard deviation (8 values, 1σ) is 1.1% and 4.8% for $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ and $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$, respectively. The best repeatabilities are 1.8%RSD ($E_0=0.4\text{mJ/pulse}$) and 0.8%RSD ($E_0=0.03\text{mJ/pulse}$) respectively for the same ratios.

Moacir Monazite has been measured again one year later (session 2). An extreme value is calculated (Table 4) for $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ global standard deviation. It can be attributed to an

aberrant measurement at $E_0=0.2\text{mJ/pulse}$, due to an analytical problem of memory effect at the end of the session. Otherwise, observations are similar, except that the best repeatability is obtained with $E_0=0.8\text{mJ/pulse}$ for both ratios: 2.3%RSD ($^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$) and 2.2%RSD ($^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$).

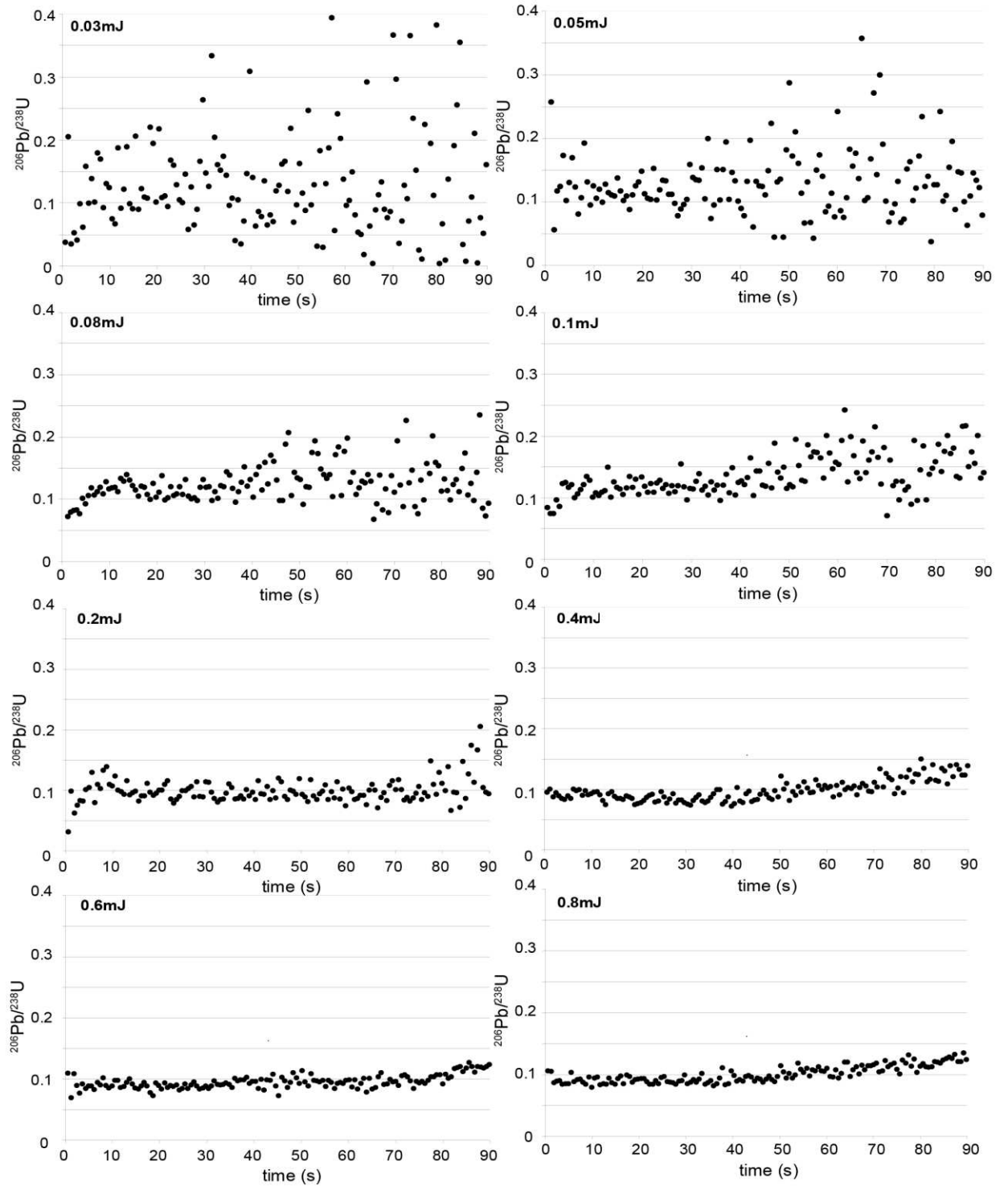


Figure 3: Raw $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ signals obtained during ablation of monazite (Moacyr) for different values of E_0 at $\tau=60\text{fs}$. Blank measurements (20s) are not shown.

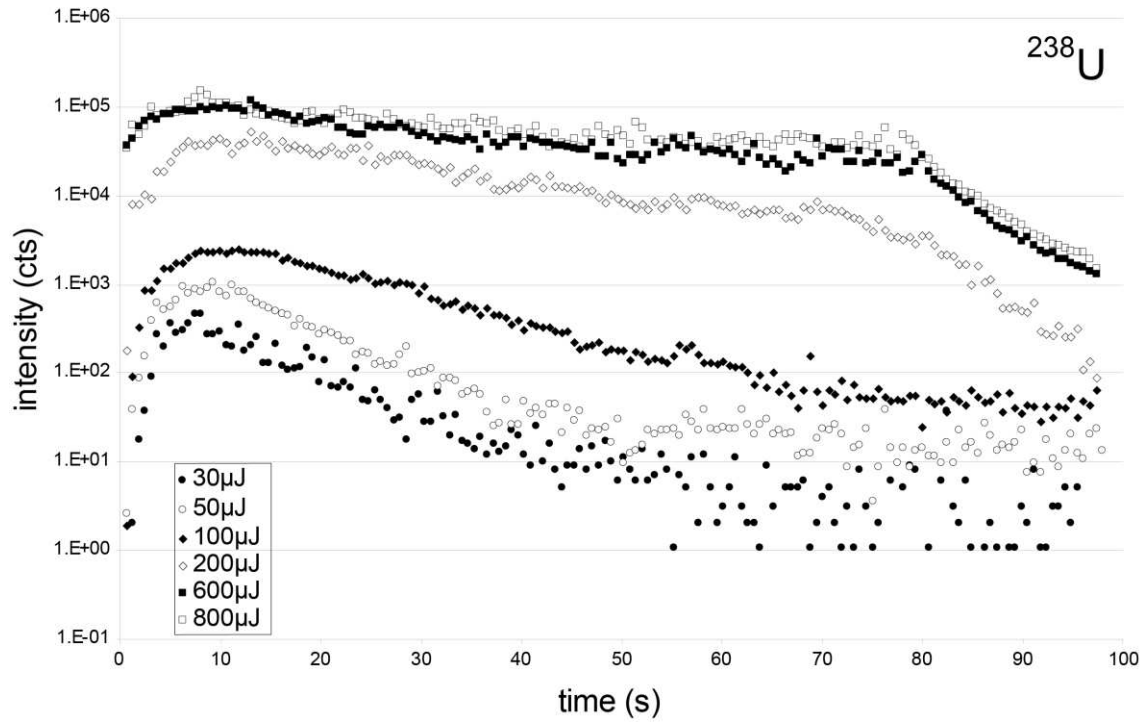
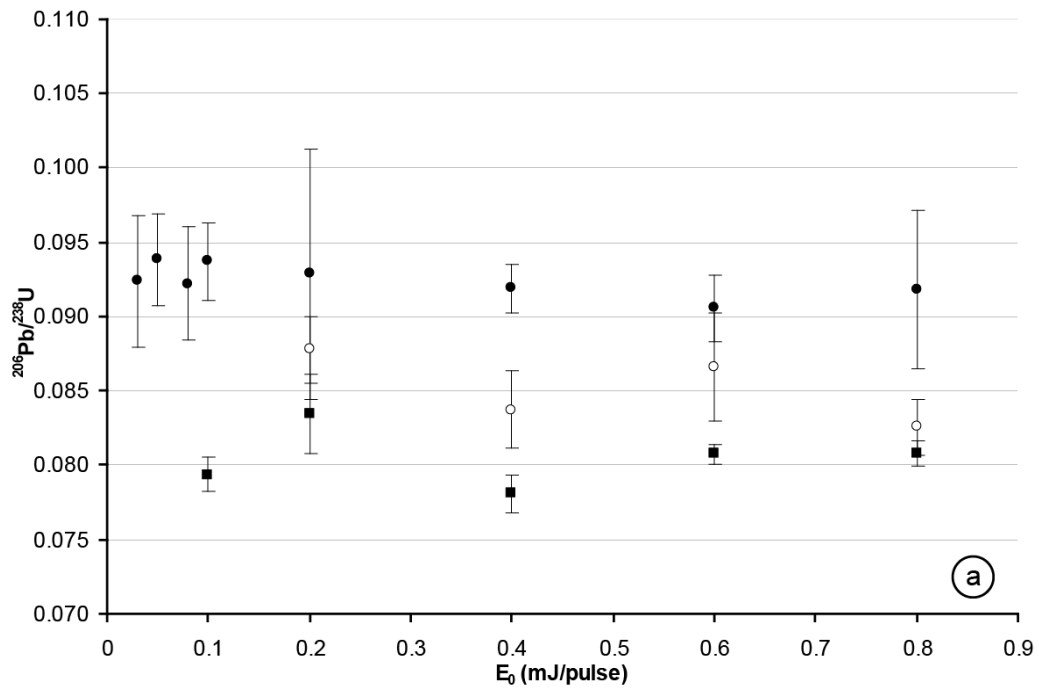


Figure 4: Compilation of LA-ICP-MS raw signals of ^{238}U (in counts) on Moacyr monazite for pulse energy ranging from 0.03mJ/pulse to 0.8mJ/pulse. Signals for $E_0=0.075\text{mJ/pulse}$, 0.4mJ/pulse and 1mJ/pulse are not represented for better readability.



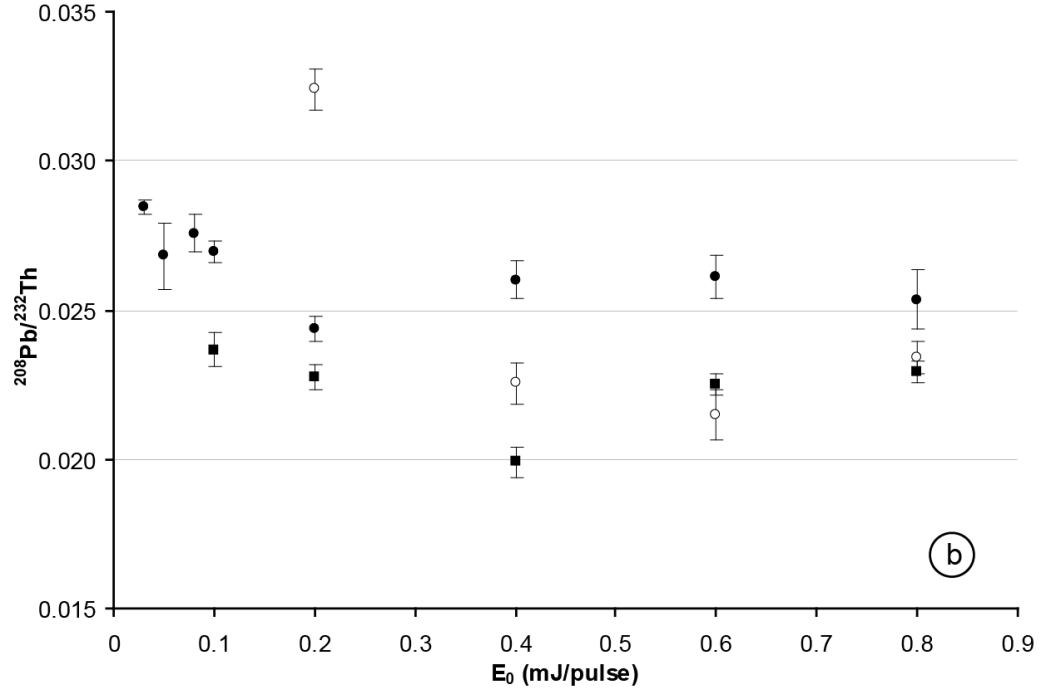


Figure 5: Average values of 5 consecutive determinations of $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ (a) and $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ (b) for the Moacyr monazite, calibrated with NIST610 (session 1:● and session 2: ○) and Manangotry (■), as a function of pulse energy E_0 . Values are calculated on a 20s signal slice. The error bars are one standard deviation (1σ).

E ₀ (mJ/pulse)	NIST610 calibration, session 1						NIST610 calibration, session 2						Manangotry Monazite calibration									
	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	σ	%RSD	²⁰⁸ Pb/ ²³² Th	σ	%RSD	intensity ²³⁸ U (cts)	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	σ	%RSD	²⁰⁸ Pb/ ²³² Th	σ	%RSD	intensity ²³⁸ U (cts)	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	σ	%RSD	²⁰⁸ Pb/ ²³² Th	σ	%RSD	intensity ²³⁸ U (cts)	
0.03	0.0924	0.0044	4.8	0.0285	0.0002	0.8	1287	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
0.05	0.0938	0.0031	3.3	0.0268	0.0011	4.2	3947	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
0.08	0.0922	0.0038	4.1	0.0276	0.0006	2.2	8970	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
0.1	0.0937	0.0026	2.8	0.0269	0.0004	1.4	14465	-	-	-	-	-	-	-	0.0794	0.0011	1.4	0.0237	0.0006	2.4	79122	
0.2	0.0929	0.0084	9.0	0.0244	0.0004	1.7	27127	0.0878	0.0022	2.6	0.0324	0.0007	2.2	30707	0.0834	0.0027	3.2	0.0227	0.0004	1.9	88396	
0.4	0.0919	0.0017	1.8	0.0260	0.0006	2.4	52529	0.0837	0.0026	3.1	0.0225	0.0007	3.0	39657	0.0781	0.0013	1.6	0.0199	0.0005	2.6	79304	
0.6	0.0905	0.0023	2.5	0.0261	0.0007	2.7	93665	0.0866	0.0037	4.2	0.0215	0.0008	3.9	50945	0.0807	0.0007	0.9	0.0225	0.0004	1.6	172268	
0.8	0.0918	0.0053	5.8	0.0254	0.0010	4.0	125645	0.0826	0.0019	2.3	0.0234	0.0006	2.4	58931	0.0808	0.0008	1.0	0.0229	0.0004	1.6	195430	
mean	0.0924			0.0265				0.0852			0.0250				0.0805			0.0224				
σ	0.0011			0.0013				0.0024			0.0050				0.0020			0.0014				
%RSD	1.1			4.8				2.8			20.1				2.4			6.3				

Table 4: ²⁰⁶Pb/²³⁸U and ²⁰⁸Pb/²³²Th elemental ratios measured during three different sessions, taking place over several days. Two sessions used the same external standard NIST610, and the third one used Manangotry as external standard. Each datum represents the mean of 5 calibrated analyses. The error values are one standard deviation (1σ) and represent the analytical repeatability. Bold relative standard deviation values are related to the influence of pulse energy. ²³⁸U ICP-MS signal intensity (in counts) is given as the mean signal over the time slice considered for calculations (20s).

Matrix matched calibration:

Figure 5 and Table 4 also compare monazite analyses calibrated against Manangotry monazite. In this case, we therefore applied a matrix matched calibration. Like with the two other sessions, measurements are stable within a global relative standard deviation for $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ is 2.4%RSD and 6.3%RSD for $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$, showing no energy dependant behaviour. However, at each energy step, repeatability for $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ is considerably improved and ranges from 0.9%RSD at $E_0=0.6\text{mJ/pulse}$ to 3.2%RSD at 0.2mJ/pulse . The same observation is made for $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$, with uncertainties ranging from 1.6%RSD to 2.6%RSD.

In order to evaluate the incidence of the external standard matrix on measurements, the shift of the total mean value (*i.e.* over the 0.2-0.8mJ/pulse range of E_0 , common to the three sessions) has been calculated for both chemical ratios using the formula:

$$MD = \left[1 - \frac{\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}} \right)_{\text{Manangotry}}}{\left(\frac{^{206}\text{Pb}}{^{238}\text{U}} \right)_{\text{NIST610}}} \right] \times 100 \quad (4)$$

where MD is the mean deviation when changing external standard, $(^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U})_{\text{NIST610}}$ and $(^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U})_{\text{Manangotry}}$ designate the total mean of the calibrated Moacyr monazite $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ratio over the range of E_0 studied. Uncertainty is calculated by propagating the standards deviations following:

$$\left(\frac{\sigma_c}{c} \right)^2 = \left(\frac{\sigma_a}{a} \right)^2 + \left(\frac{\sigma_b}{b} \right)^2 \quad (5)$$

Eq.(4) and (5) give values for MD of $12.8 \pm 0.3\%$ for $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ and $15.4 \pm 1.2\%$ for $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$. The second set of data using NIST610 as an external standard gives $5.5 \pm 0.2\%$ and $10.4 \pm 2.1\%$ ($0.44 \pm 0.03\%$ without the aberrant value (Fig. 5b and Table 4)).

Discussion

Our results on the influence of pulse duration are in agreement with previous studies. Modelling from Laville *et al.* (2002) clearly demonstrate that there is no detectable change in ablation depth and laser energy absorption in the 60-300fs pulse width range. Dramatic changes appear when $\tau \geq 500\text{fs}$. This was demonstrated experimentally with ICP-MS signals by Freydier *et al.* (2008) and was attributed mainly to plasma shielding of the end of the laser

beam pulse. Furthermore, laser/matter interaction should remain the same within the 60-300fs range since thermal diffusion takes over laser heating only above *ca.*10ps (Laville, *et al.*, 2002, Lorazo, *et al.*, 2003, von der Linde and Sokolowski-Tinten, 2000).

The energy deposited on the sample surface greatly influences the ICP-MS signal aspect. As shows Figure 3, the raw signal intensity is directly dependant on pulse energy. Moreover, the stability is affected and weakens at lower energies. Nevertheless, Figure 4 indicates that even if low energy acquisitions lead to a very noisy signal, there still exists a time slice where elemental ratios are stable and exploitable. In the end, the poor counting statistics and the close to background signal induced by the low energy employed does not affect the measurement quality, as shown on Figure 5 and Table 4 with similar values and standard deviations. The results obtained using Manangotry as an external standard are consistent with those obtained during the other sessions, using the NIST610 standard reference material. All measurements show the weak influence of energy on ICP-MS measurements, and notably their repeatability. Even though the latter may vary, it should not be taken as a clue of pulse energy influence. The highest values may be explained by memory effects induced by the intensive acquisition of highly concentrated heavy elements like thorium, which can accumulate on the ICP-MS interface and result in a constant signal background increasing throughout the analytical session. Indeed, when using much less concentrated standards such as NIST610, this contamination may induce a noticeable fall in the measured $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ standard ratio. The corrected ratio (see Eq.3) is then biased. In the case of the session 2 (Table 4), when $E_0=0.2\text{mJ/pulse}$, the correction factor was too low to give an accurately calibrated ratio of the sample. This aberrant value leads to a poor repeatability of the session (20.1%RSD). This effect is not so clearly visible for other sessions, as they were conducted either with a constant low pulse energy ($E_0=0.1\text{mJ/pulse}$ for the pulse width session) or with increasing pulse energy (session 1 and Manangotry) to minimize such memory effects. The independence of measurement from pulse energy is also revealed by the different relative standard deviations obtained with the same settings on different sessions. As an example, $\tau=60\text{fs}$ and $E_0=0.1\text{mJ/pulse}$ is common to the studies of the influence of E_0 and τ (Fig. 2 and 5). These two sessions were conducted on two different days separated by one week. Mean ratios are nearly the same (Table 3 and 4) but the repeatability is different for $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$: 1.0%RSD the first session and 2.8%RSD one week later. These two values also give a hint of the reproducibility we may expect over a week, and are consistent with results obtained by Freydier *et al.* (Freydier, *et al.*, 2008) over five days when performing LA-ICP-MS in glass samples, with $\tau=60\text{fs}$ and $E_0=1\text{mJ/pulse}$.

The calculated mean deviation (Eq. 4) between matrix-matched and non-matrix-matched calibration (session 1) , suggest a matrix effect. This deviation has also been calculated with uncertainties that include standard deviations related to elements concentration in standard reference materials (see Table 2), showing negligible changes. However, values of *MD* obtained with the second session are lower and sometimes show no matrix effect within error bars. Hence, laser induced matrix effects is not the only possible explanation for this observation. It could be also related to a poor reproducibility between the two sessions.

Finally, the chemical fractionation of the signal observed at the end of some ablations, slightly visible in our study (Fig. 2 and 4) remains a clue of the lack of complete understanding of the femtosecond ablation process. , For instance, what phenomena are involved when ablation pits deepen? A possible way to evaluate the influence of the sampling depth on ICP-MS measurements, as well as potential matrix effects that could persist in the femtosecond regime would be to observe and characterize laser induced aerosols as well as the remaining crater structures. Ionization capacity of the ICP (Kuhn, *et al.*, 2004), directly related to particles sizes (Horn and von Blanckenburg, 2007), as well as the chemical composition of aerosols and the possible transport losses (Saetveit, *et al.*, 2008) were previously investigated. Seydoux-Guillaume *et al.* (2010) previously studied the nature and the extent of the damage caused to the sample with the same laser system. A meticulous investigation of the products of ablation using an Infrared femtosecond laser system is in progress using effective collection protocols, a powerful observation technique such as Transmission Electron Microscopy (previously used by Kosler *et al.* (2005)), and a reliable quantification method (Koch, *et al.*, 2004).

Conclusion

Repeatability of near infra red femtosecond LA-ICP-MS signal has been studied through a range of 0.03-0.8mJ pulse energy, and a 60-300fs range of pulse duration. Data quality remains constant for pulse duration between 60fs and 300fs. The same statement can be made with the pulse energy range studied, within which a best repeatability of <1% seems technically possible, thus improving previous performances obtained in UV-fs laser ablation(Poitrasson, *et al.*, 2003), even with low count rate. Nevertheless, lower energies generally showed much noisier signals, probably linked to smaller ablated volumes and therefore poorer count rate limited by the sensitivity of the ICP-MS. Hence, one must notice that such low energies should be avoided, to extend the exploitable signal as much as

possible, and limit the ICP-MS interface contamination. Understanding of remaining femtosecond LA-ICP-MS limitations, illustrated in this work by slight temporal chemical fractionation and putative small matrix effects, is obviously linked to the study of laser induced particles. A meticulous study of such aerosols is currently in progress.

3) Etude comparative : Cas de l'ablation laser en régime Ultra-Violet nanoseconde

Nous avons voulu, par le biais des données préliminaires suivantes, établir un début de comparaison entre deux systèmes laser radicalement différents (UV-nanoseconde et IR-femtoseconde) couplés au même modèle d'ICP-MS. Nous avons testé les effets de l'énergie d'impulsion sur la mesure (précision, répétabilité, stabilité du signal), mais aussi l'influence de la matrice de l'étalon externe utilisé. Nous avons appliqué, en utilisant les mêmes échantillons de monazite (Moacyr et Manangotry) et de verre (NIST 610), un protocole similaire à celui décrit dans le manuscrit (*cf.* III-2) lors d'une campagne de mesures effectuée à Clermont Ferrand au laboratoire magmas et volcans (LMV). Le système d'ablation RESOLUTION M-50E, décrit au chapitre II, permet de paramétrer avec une grande facilité l'énergie d'impulsion, la cadence de tir et la taille de spot sur l'échantillon. Nos échantillons présentant une concentration en U-Th-Pb relativement élevée pour la grande sensibilité de l'ICP-MS, nous avons minimisé la quantité de matière ablatée en effectuant nos mesures avec un spot de $D=7\mu\text{m}$ de diamètre et une cadence de tir réduite à $f=1\text{Hz}$. Le schéma d'acquisition est identique à celui des campagnes femtoseconde, avec 20s de bruit de fond, puis 80s d'ablation. Nous avons fait varier l'énergie d'impulsion entre 3, 4, 5, 6 et 8mJ/pulse. Néanmoins, le système de paramétrage de la taille de spot est basé sur l'utilisation de masques. Par conséquent, les énergies d'impulsion ci-dessus (E_0) ne correspondent pas à l'énergie effective à la surface de l'échantillon (E_{eff}). Nous avons donc mesuré celle-ci directement sur l'échantillon. De plus, ces énergies et cette taille de spot ne correspondant pas à nos paramètres de tirs en femtoseconde, nous avons utilisé la fluence associée (F_0) afin de pouvoir comparer les résultats UV-nanoseconde et IR-femtoseconde. La conversion se fait par le biais du rapport énergie/surface (E_{eff}/D^2), car il est impossible de calculer le col du faisceau, ou « beam waist » ω_0 pour le faisceau UV. En effet, le fait qu'il soit en grande partie masqué altère la répartition gaussienne de l'énergie. Les conversions sont consignées dans le tableau III-1, dans lequel nous avons reporté les énergies (E_0 et E_{eff}), les diamètres de spot (D) correspondants et les fluences associées (F_0), pour les deux systèmes laser.

UV-ns Resonetics "RESOLution" M-50E				IR-fs Amplitude Technologies "Pulsar" 10		
E_0 (mJ/pulse)	E_{eff} (mJ/pulse)	D (μ m)	F_0 (J.cm-2)	E_0 (mJ/pulse)	D (μ m)	F_0 (J.cm-2)
3	0.002	7	4.1	0.1	71	2
4	0.003	7	6.1	0.2	72	4
5	0.004	7	8.1	0.4	72	7.5
6	0.005	7	10.2	0.6	80	9.4
8	0.007	7	14.3	0.8	90	10.5

Tableau III-1 : Correspondances entre l'énergie d'impulsion E_0 et la fluence sur l'échantillon F_0 , relativement au diamètre du spot laser. Noter que dans le cas du système nanoseconde, l'usage de masques pour contrôler la taille de spot induit une perte d'énergie importante. Seule l'énergie efficace (E_{eff}) a été prise en compte dans le calcul de F_0 .

Notre protocole d'expérimentation est basé sur la méthode d'encadrement des mesures, ou « standard bracketing », selon laquelle les acquisitions opérées sur l'échantillon sont précédées et suivies d'acquisitions de données sur les étalons externes. Ainsi, nous minimisons au maximum toute influence temporelle sur la mesure. Nous pouvons résumer l'échantillonnage suivant le protocole suivant, répété pour chaque énergie d'impulsion :

- 1) 4 mesures étalon : NIST 610
- 2) 4 mesures étalon : Manangotry
- 3) 8 mesures échantillon : Moacyr
- 4) 4 mesures étalon : Manangotry
- 5) 4 mesures étalon : NIST 610

Au total donc, 120 mesures, donc 40 sur l'échantillon, ont été effectuées. Comme pour le traitement des données IR-femtoseconde, chaque valeur mesurée sur l'échantillon a été calibrée par une des 8 mesures obtenues sur les étalons externes (NIST610 ou Manangotry) présentant les mêmes paramètres laser, choisie de manière aléatoire. Cette méthode permet d'obtenir des résultats beaucoup plus robustes en termes d'incertitude et de répétabilité de la mesure. Les calculs ont été effectués sur une tranche de signal de 20s, entre 20 et 40s d'ablation, identique pour toutes les acquisitions, sur l'échantillon comme sur les étalons.

a) Résultats

Intensité du signal

La figure III-1 représente l'intensité du signal de l'uranium ^{238}U (en coups) obtenu sur Moacyr, en fonction de la fluence (F_0). Comme avec une ablation femtoseconde (III-A-2, Fig. 4), l'augmentation de l'énergie induit un signal plus intense. On remarque également que les intensités maximales sont comparables entre nanoseconde et femtoseconde : ≈ 100000 coups pour $F_0=10.2\text{J.cm}^{-2}$ et ≈ 50000 coups pour $F_0=4.1\text{J.cm}^{-2}$.

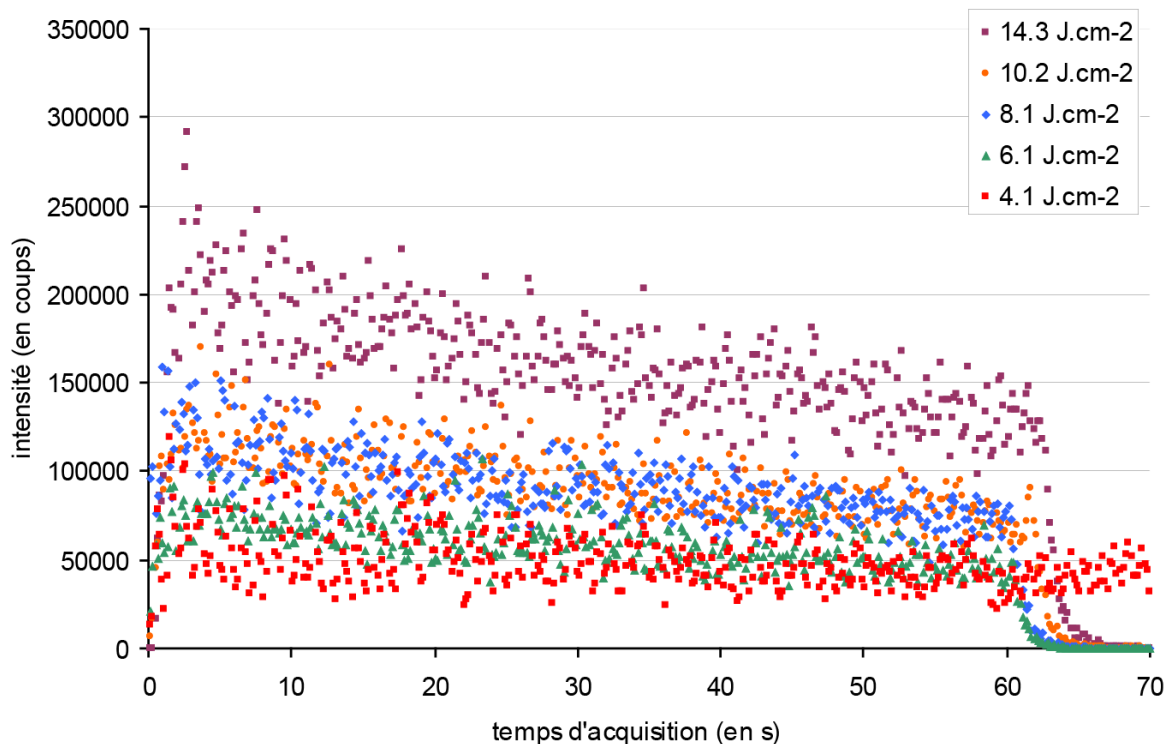


Figure III-1 : Signaux bruts de ^{238}U sur Moacyr, pour toutes les fluences testées. On note une augmentation de l'intensité avec F_0 .

Evolution du signal au cours de l'ablation

La figure III-2 est une compilation d'exemple de signaux $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ pour chaque fluence en fonction du temps d'acquisition. D'une manière générale, la stabilité du signal s'améliore avec l'augmentation de la fluence, effet déjà observé sur une échelle de fluences plus large en femtoseconde (III-2, Fig. 3). Une régression linéaire du signal a été effectuée dans chaque cas.

Celle-ci correspond au fractionnement chimique temporel (relatif à la durée d'ablation) de ^{206}Pb relativement à ^{238}U . La tendance linéaire présente une pente positive variant de 0.0003 à 0.0002 (soit 0.03% à 0.02%) pour toutes les fluences testées. Elle n'est représentée ici que pour $F_0=4.1 \text{ J.cm}^{-2}$ et $F_0=10.2 \text{ J.cm}^{-2}$ car ces fluences correspondent à celles utilisées durant les expérimentations IR-femtoseconde. Les signaux associés ont donc été ajoutés afin de comparer directement leur évolution temporelle pour les deux systèmes d'ablation. Dans l'intervalle de temps pour lequel la pente de la tendance est la plus faible, le fractionnement temporel est plus faible dans le cas IR-femtoseconde, en particulier pour la plus grande fluence. De plus, la valeur brute du rapport élémentaire $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ est visiblement plus élevée en femtoseconde tout au long de la mesure. Enfin, le signal femtoseconde présente un domaine où la valeur brute de la mesure est quasi-constante, contrairement à la pente systématique du signal UV-nanoseconde. Les tendances indiquent que le fractionnement chimique temporel (pente de la tendance linéaire) est 7.5x à 33x plus élevée en nanoseconde qu'en femtoseconde, respectivement pour $F_0=4.1 \text{ J.cm}^{-2}$ et $F_0=10.2 \text{ J.cm}^{-2}$.

Données corrigées

Etalonnage par NIST SRM610

La figure III-3 regroupe les valeurs corrigées $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ et $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ en fonction de la fluence (F_0). Les valeurs numériques correspondantes sont consignées dans le tableau III-2. En figuré plus clair sont représentées les données obtenues en femtoseconde (III-2, Fig. 5). La valeur constante en pointillé représente les valeurs ID-TIMS les plus récentes (2007), non publiées, obtenues par Gasquet *et al.*. Les résultats montrent que l'énergie a une influence limitée sur la mesure. Entre $F_0=4.1$ et 14.3 J.cm^{-2} , les rapports $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ et $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ sont constant à 3.1 et 1.2%RSD respectivement (5 valeurs, 1σ). Les meilleures répétabilités pour ces mêmes rapports sont 1.8%RSD et 1.4%RSD (8 valeurs, 1σ), obtenue pour $F_0=8.1 \text{ J.cm}^{-2}$.

Etalonnage par Monazite « Manangotry »

L'influence de l'énergie reste la même lorsqu'on utilise le standard externe de même matrice que l'échantillon. La valeur des rapports $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ et $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ varie dans un intervalle de 3.5%RSD et 1.8%RSD respectivement (5 valeurs, 1σ). Les meilleures répétabilités sont

obtenues pour ces rapports sont 1.2%RSD et 0.8%RSD (8valeurs, 1σ), obtenues respectivement pour $F_0=14.3 \text{ J.cm}^{-2}$ et 10.2 J.cm^{-2} . En se reportant à l'équation 4 du manuscrit, nous pouvons calculer un écart relatif des mesures obtenues avec NIST610 et Manangotry. Associé à un calcul de propagation d'erreur (III-2, Eq. 5), le calcul donne des valeurs de $10.0\pm0.5\%$ et $9.5\pm0.2\%$ respectivement pour $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ et $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$, soit sensiblement le même écart quelque soit le rapport mesuré, dans la limite des incertitudes.

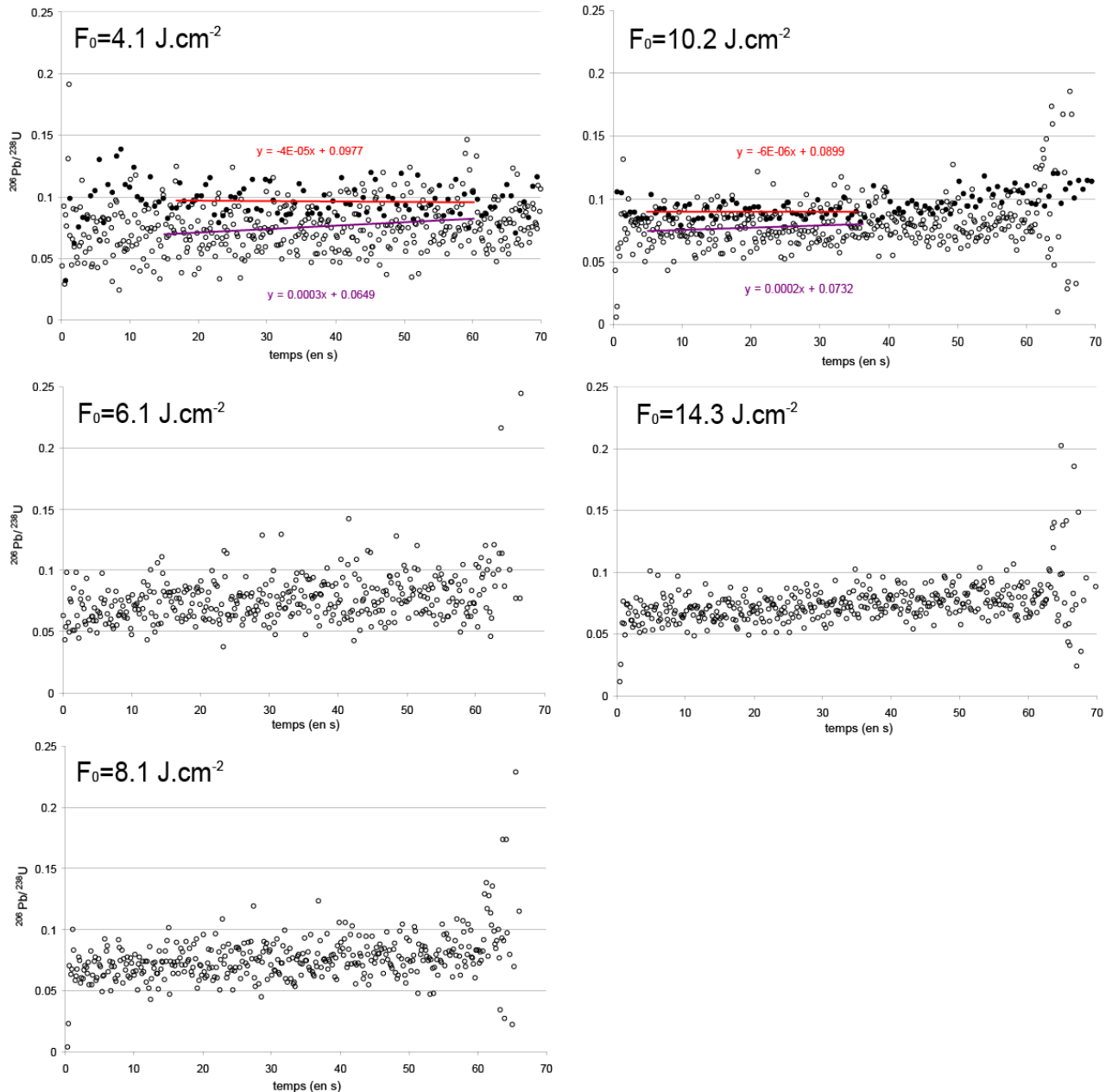


Figure III-2 : Evolution du rapport $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ au cours de l'ablation UV-ns pour toutes les fluences testées (○). Pour $F_0=4.1$ et 10.2 J.cm^{-2} , les signaux IR-fs ont été ajoutés (●) car les fluences utilisées sont similaires. Dans ces cas, les courbes de tendances ont été calculées, pour les intervalles de temps dans lesquels le signal est le plus stable (fractionnement temporel minium) : en rouge, la tendance en IR-fs, et en mauve la tendance UV-ns.

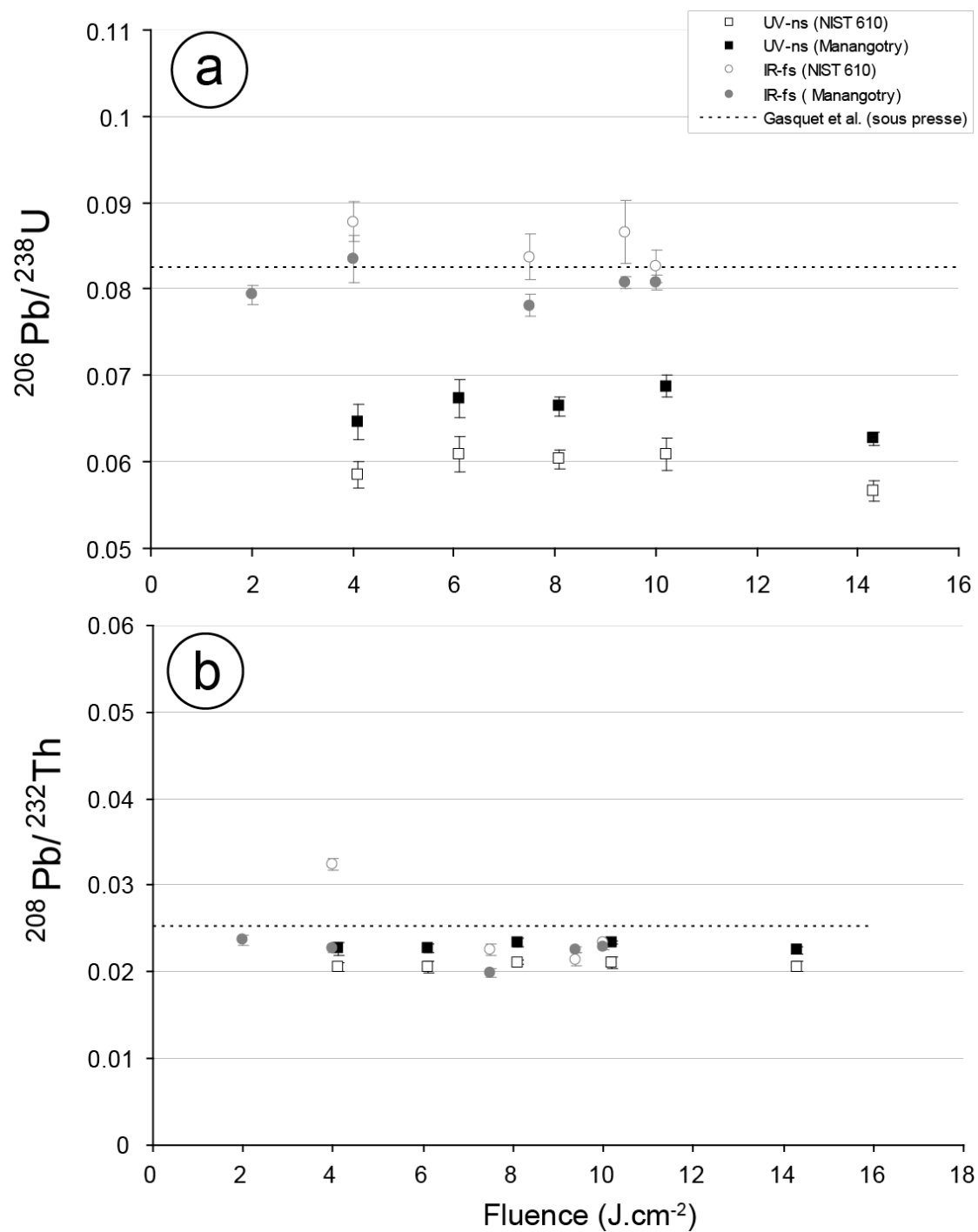


Figure III-3 : Représentation des rapports $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ (a) et $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ (b) en fonction de la fluence F_0 . Les données UV-ns ($\square$, $\blacksquare$) sont associées aux données IR-fs ($\circ$, $\bullet$) pour faciliter la comparaison. Le tracé en pointillé représente la valeur ID-TIMS la plus récente, non publiée, obtenue sur Moacyr, qui tient donc lieu de référence.

Comparaison avec les mesures IR-femtoseconde

Les résultats sont différents suivant le rapport élémentaire considéré. Pour $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$, aucune différence n'est visible entre les mesures UV-nanoseconde et IR-femtoseconde, quelque soit la fluence utilisée. Par contre, des différences significatives sont observées pour $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$. Lorsque l'on considère les mesures étalonnées par NIST 610, on trouve un écart de $28.0 \pm 1.2\%$, calculé à partir des équations 5 et 6 du manuscrit (III-2, Eq. 5 et 6). Cet écart se réduit à $18.0 \pm 0.8\%$ lorsque l'on considère les mesures étalonnées par Manangotry. Enfin, si l'on se réfère à la valeur ID-TIMS donnée, la mesure femtoseconde est parfaitement corrélée, quelque soit l'étalon choisi, alors que la mesure nanoseconde lui est très inférieure.

F_0 (J.cm ⁻²)	Etalonnage NIST610						Etalonnage Manangotry					
	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	σ	%RSD	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	σ	%RSD	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	σ	%RSD	$^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$	σ	%RSD
4.1	0.0585	0.0015	2.6171	0.0206	0.0005	2.5366	0.0647	0.0020	3.1343	0.0226	0.0007	2.9979
6.1	0.0608	0.0020	3.3167	0.0206	0.0006	3.0740	0.0674	0.0022	3.3198	0.0228	0.0005	2.1404
8.1	0.0603	0.0011	1.8795	0.0211	0.0003	1.4606	0.0664	0.0011	1.6874	0.0234	0.0005	1.9556
10.2	0.0608	0.0019	3.0748	0.0210	0.0007	3.1409	0.0687	0.0013	1.8764	0.0234	0.0002	0.8722
14.3	0.0566	0.0013	2.2375	0.0206	0.0006	2.7400	0.0627	0.0008	1.2144	0.0225	0.0005	2.0211
moyenne	0.0594			0.0208			0.0660			0.0230		
σ	0.0018			0.0003			0.0023			0.0004		
%RSD	3.1			1.2			3.5			1.8		

Tableau III-2 : Données corrigées des rapports $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ et $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ de Moacyr, en fonction de la fluence F_0 et de la nature de l'étalon externe (NIST 610 ou Manangotry). Les incertitudes sont données en 1s et correspondent à la répétabilité des mesures pour chaque fluence, ou bien à l'influence globale de F_0 sur la mesure (valeur en gras).

b) Discussion préliminaire

En regard de ces résultats, il est possible d'affirmer que dans le cas d'un système UV-nanoseconde de dernière génération, l'influence de l'énergie d'impulsion s'exerce de la même manière que pour un laser IR-femtoseconde. Pour commencer, l'intensité brute du signal augmente avec l'énergie appliquée (Fig. III-1). Même s'il est difficile de comparer des intensités brutes, on remarque que les ordres de grandeurs des signaux sur ^{238}U sont à peu près les mêmes lorsqu'on considère les plages d'énergie communes employées pour les deux types de laser. Cependant, ce facteur n'est pas a priori très fiable, étant donné qu'il dépend beaucoup du paramétrage de l'ICP-MS, à chaque fois optimisé pour la mesure du moment. La stabilité du signal par contre, semble s'améliorer avec l'augmentation de l'énergie (Fig. III-2).

Cependant, cette disparition du bruit dans la mesure n'est pas si évidente que dans le cas de l'ablation femtoseconde (III-2, Fig. 3). Ainsi, alors qu'en femtoseconde cette stabilité est principalement attribuée à la quantité d'analyte (densité d'aérosols), en nanoseconde, il semblerait qu'un autre paramètre entre en jeu et maintienne le bruit de signal à un niveau constant. Il est possible que la mise en jeu de particules de tailles plus variées viennent perturber le taux d'ionisation dans l'ICP, et donc créer des pics et des manques de signal à intervalle rapprochés (Miclea, *et al.*, 2006). Sur ce même signal brut du rapport $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ (Fig. III-2), on enregistre un fractionnement chimique temporel régulier. Celui-ci est très reproductible quelque soit l'énergie appliquée pour l'ablation. Cet effet, déjà observé, est cependant bien moindre dans le cas présent que dans les précédents travaux réalisés avec un système laser UV-nanoseconde (Poitrasson, *et al.*, 2003). Les améliorations constantes effectuées sur les systèmes d'ablation intégrés sont probablement pour beaucoup dans la réduction de ces effets indésirables. Par exemple, la longueur du transport (distance) et la technologie des cellules d'ablation ont une grande influence sur le signal (Garcia, *et al.*, 2007). En IR-femtoseconde, le comportement du signal est différent (III-2, Fig. 3). La valeur du rapport $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ reste constante durant un temps qui dépend de l'énergie d'impulsion, et le fractionnement commence à se produire seulement après ce seuil dépassé. En conséquence l'utilisateur dispose d'un intervalle de temps suffisamment grand pour calculer un rapport élémentaire avec une fiabilité accrue.

Les mesures étalonnées montrent une influence mineure de l'énergie sur la valeur finale des rapports élémentaires $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ et $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$. Elle se limite à des variations maximales de 3.5%RSD de la valeur étalonnée de la mesure. Ces résultats sont similaires et dans certains cas meilleurs que pour les mesures IR-femtoseconde (III-2, Table 4). Les résultats divergent énormément lorsqu'on s'attarde sur la valeur des rapports $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$. L'écart entre les mesures femtoseconde et nanoseconde est considérable (entre 18 et 28%). Les valeurs nanoseconde correspondent aux travaux existants (Poitrasson, *et al.*, 2003), et d'un autre côté les valeurs femtosecondes sont parfaitement corrélées aux récentes mesure ID-TIMS (Gasquet, *et al.*, in press). Considérant cette dernière technique comme largement éprouvée, il serait logique de penser que les mesures femtosecondes sont plus justes que les mesures nanosecondes. Cette interprétation peut être renforcée par le fait que la littérature contient des valeurs similaires sur le même échantillon, étalonné de la même manière, avec un système UV-nanoseconde différent et plus ancien. L'interprétation de ce biais doit donc être considérée du point de vue des mécanismes d'ablation en régime nanoseconde et surtout des

effets d'un échantillonnage non-stoechiométrique sur la mesure LA-ICP-MS (Fryer, *et al.*, 1995, Koch, *et al.*, 2002).

Comme le montrent la figure III-3 et le tableau III-2, la mesure en nanoseconde est répétable avec une incertitude inférieure à 3.3%RSD quelque soit l'énergie utilisée. Là encore, la technologie mise en œuvre dans les systèmes d'ablation récents facilite grandement la production de données avec des intervalles de confiance stables. On notera malgré tout que lesdites incertitudes restent le plus souvent supérieures à 2%RSD. Il existe donc toujours un processus, résidant probablement dans les mécanismes d'ablation en régime UV-nanoseconde, qui limite les performances des mesures LA-ICP-MS. Ces phénomènes limitant sont d'ailleurs parfaitement visibles au travers des résultats obtenus en utilisant des étalons de matrices différentes. L'écart constant, et de loin supérieur aux incertitudes, affiché par les mesures de Moacyr calibré par NIST 610 et par Manangotry est apparemment bien lié à des effets de matrices et à un échantillonnage inhomogène. Cependant, le même écart a été observé lors de la même expérience en IR-femtoseconde (III-2, Fig. 5) mais il a été considérablement réduit lors d'une deuxième tentative dans les mêmes conditions. Ceci écarte donc l'hypothèse d'un effet de matrice avéré, et confirme la possibilité d'un étalonnage indépendant de la matrice en régime femtoseconde (Bian, *et al.*, 2005). Par conséquent, il serait utile de renouveler l'expérience en nanoseconde, afin de confirmer l'occurrence d'effets de matrice avec ce type de système de dernière génération.

D'un point de vue plus global, il nous reste à effectuer toutes les expériences précédentes à l'aide d'un système laser UV-femtoseconde et à les comparer aux résultats déjà obtenus. La suite de cette étude, plus orientée vers les processus fondamentaux de l'ablation laser et de la génération des particules, donne déjà quelques éléments de réponse, mais doit néanmoins être étendue au domaine des impulsions nanoseconde afin d'apporter les conclusions les plus précises possible. Même si ce type d'impulsion a été maintes fois étudié, l'approche expérimentale que nous proposons constitue une nouvelle base de réflexion pour les comparaisons femtoseconde/nanoseconde.

IV

Caractérisation des mécanismes d'ablation et de génération de particules

1) Résumé

L'étude des mécanismes d'ablation et de génération de particules en régime Infra Rouge femtoseconde constitue la partie la plus fondamentale de l'étude. Elle a pour but de caractériser de manière analytique l'ablation, et de définir les corrélations et limites des modèles théoriques précédemment établis dans la littérature.

Partie A : Mécanismes d'ablation

Cette première partie fut consacrée à l'étude des structures endommagées et à la caractérisation des mécanismes conduisant à l'ablation. En pratique, nous avons effectué plusieurs tirs dans la Monazite « Moacyr », avec différents paramétrages. Nous avons utilisé deux valeurs pour l'énergie : $E_0=0.1$ et 0.8mJ/pulse (à $\tau=60\text{fs}$) et procédé à $N=1$ et 3 tirs consécutifs. Des coupes en profondeur ont ensuite été effectuées par sonde ionique focalisée (FIB) avant d'être observée par Microscopie Electronique à Transmission (MET).

Pour $E_0=0.1\text{mJ/pulse}$ et $N=1$ tir, les dommages sont superficiels et peu marqués. En surface, on note la disparition des contrastes de diffraction tachetés typiques de la monazite « Moacyr », liés aux phénomènes de désintégration radioactive de U et Th. La disparition de ces textures « marbrées » indique que des effets thermiques ont affecté cette couche superficielle, dans une mesure difficilement quantifiable. Malgré tout, la présence de bulles de vides suggère que la matière a probablement été fondue puis recristallisée.

Les observations de cratères formés à $E_0=0.8\text{mJ/pulse}$ et $N=1$ et 3 tirs révèlent une structure cristalline progressivement perturbée depuis le cristal profond sain et vers la surface. Ceci se traduit par des structures « mosaïques » (Seydoux-Guillaume, *et al.*, 2010) indiquant des chocs mécaniques prononcés et de phénomènes d'incubation de la matière, par lesquels la structure cristalline acquiert progressivement un état de contrainte qui la fragilise (Bonse, *et al.*, 2001). Au dessus de ces perturbations, dans une couche moins profonde, des bulles d'air sont observées. Elles marquent la limite avec une couche superficielle résiduelle de 500 à 650nm d'épaisseur, caractérisée par une absence totale des contrastes de diffraction. Elle est composée de grains ayant la composition apparente de la monazite. L'hypothèse de formation la plus plausible implique la fusion/recristallisation. Ceci est également compatible avec l'apparition ponctuelle de phases gazeuses, lors du processus d'ablation (Perez and Lewis,

2003), traduisant les transitions de phases brutales infligées au solide irradié. La composition chimique est cependant inchangée entre la couche superficielle et le cristal sain, ce qui exclut, dans les limites de détection de nos instruments, la vaporisation préférentielle de certains éléments par rapport à d'autres, qui pourraient entraîner un fractionnement chimique (Garcia, *et al.*, 2008).

Afin d'identifier les processus liés à l'endommagement et à l'ablation, nous avons eu recours aux simulations de dynamique moléculaire déjà exploitées depuis quelques années pour des systèmes simples (volumes définis et composition mono-élémentaire) (Herrmann, *et al.*, 1998, Lorazo, *et al.*, 2003, Perez and Lewis, 2003). Ainsi, Perez et Lewis définissent une combinaison de quatre mécanismes principaux décrits au chapitre I, susceptibles d'entraîner l'ablation de la matière en fonction de son degré d'irradiation.

Nos observations suggèrent donc que ces quatre mécanismes peuvent être activés, et ce en fonction de l'irradiation correspondante, donc indirectement par la profondeur au sein de l'échantillon. Nos observations permettent d'identifier de manière probable:

- la spallation : Les chocs thermiques (relaxation thermo-élastique) et mécaniques (recul du plasma ou bien onde de choc secondaire) sont probablement mis en cause, et créent les structures en cristaux « mosaïques » ainsi que les fractures que nous observons. Cependant, ce processus n'est pas assez poussé pour induire l'ablation dans les présentes conditions.
- la nucléation homogène de phases gazeuses ponctuelles au sein d'un fluide supercritique : les indices donnés par la structure de la couche superficielle suggèrent que celle-ci a subi une fusion et une recristallisation. Les cavitations récurrentes suggèrent elles aussi des transitions de phase, vers un état gazeux. Ces apparitions ponctuelles ne sont cependant pas assez nombreuses pour entraîner une dissociation de la couche superficielle. Cependant, la structure poreuse du cratère laisse penser que des éléments de cette couche peuvent être éjectés ponctuellement.
- la fragmentation et la vaporisation constitueraient donc les deux mécanismes d'ablation les plus probables.

La suite de l'étude, focalisée sur les produits d'ablation, a eu pour but notamment de valider de cette dernière hypothèse. Néanmoins, cette première partie a d'ores et déjà permis de caractériser l'ablation laser en régime Infra Rouge femtoseconde comme étant principalement photomécanique, et que les effets thermiques limités à une fine couche fondue et recristallisée n'entraîne pas visiblement d'évaporation préférentielle d'éléments volatile, au détriment des

éléments les plus réfractaires. Elle peut donc être qualifiée de « stœchiométrique », à notre échelle d'investigation.

Partie B : Produits d'ablation

Nous avons utilisé pour cela des échantillons variés et complexes, beaucoup plus couramment analysés par LA-ICP-MS que ne peuvent l'être des matériaux plus simples considérés pour la construction des modèles. Il faut donc tenir compte des multiples travaux réalisés, basés principalement sur la modélisation des processus thermodynamiques impliqués dans l'ablation laser, tant au niveau du substrat qu'au sein du plasma.

Autant que possible, la plus grande variabilité en termes de matrices a été recherchée, de même que la pertinence vis-à-vis de leur importance pour les applications en Sciences de la Terre. Ainsi, la monazite « Moacyr » est un exemple de phosphate naturel (LREE, Th(PO₄)) très utilisé en géologie, de même que le zircon 91500 (ZrSiO₄) qui représente les silicates et le spinelle ((Mg,Fe)Al₂O₄) les oxydes. Le triplet quartz, NIST610 et silicium incarne trois variantes de matrices ayant pour base le silicium : silicate (SiO₂, cristallisé), verre (Si_xO₂, amorphe) et métal (Si cristallisé). Enfin, l'alliage Nordique constitue un exemple d'alliage poly-métallique. Les particules générées par ablation laser ($E_0=1\text{mJ/pulse}$, $\tau=60\text{fs}$, $f=5\text{Hz}$) ont été collectées à l'aide du piège à particules décrit au chapitre II, puis observées au MET. Elles ont également été mesurées à l'aide de l'impacteur basse pression ELPI afin de déterminer leur densité et leur distribution en tailles.

L'observation des aérosols révèle, pour tous les échantillons testés, deux populations de particules : des agglomérats plus ou moins complexes formés d'éléments d'environ 10nm de diamètre et des particules sphériques (billes) de tailles très variables ($d_p=10$ à 1200nm de diamètre). Les distributions en tailles sont similaires et caractérisées par un pic plus ou moins large centré généralement entre $d_p=50$ et 150nm. Le comptage visuel effectué au MET sur les seules particules sphériques (133 spécimens sur 11 pièges différents) révèle cependant deux populations distinctes : une fraction mineure centrée sur $d_p=800\text{nm}$ (observée seulement avec Moacir) et une fraction majoritaire parfaitement corrélée avec la distribution moyenne mesurée par ELPI ($d_p \leq 250\text{nm}$). Il existe une forte ségrégation des éléments chimiques de l'échantillon au sein des agglomérats et de la fraction majeure de billes. D'un autre côté, les billes micrométriques ont une composition proche de l'échantillon initial.

Les agglomérats sont probablement générés par condensation, coalescence et agglomération de matière lors de l'expansion du plasma (Hergenröder, 2006c). Les rares particules sphériques approchant le micron sont probablement formées par éjection de matière fondue à partir de la couche superficielle observée par FIB/MET (Hergenröder, 2006b). Ceci est corrélé avec la composition chimique légèrement différente de celle de l'échantillon initial. A l'inverse, la fraction principale de billes ($d_p < 250\text{nm}$) n'est pas compatible avec cette interprétation. Sa composition chimique est complémentaire de celle des agglomérats vis-à-vis de l'échantillon initial, et les tailles sont souvent inférieures à $d_p = 100\text{nm}$, ce qui est une limite de stabilité vis-à-vis des tensions de surface des particules liquides. Nous devons considérer une autre hypothèse pour cette fraction de particules. Plusieurs processus impliquant un écart aux modèles théoriques peuvent entrer en jeu :

- une condensation précoce des éléments atteignant la saturation dans le plasma, de par leur densité ou leur concentration élevée,
- l'implication de la nucléation hétérogène qui, par opposition à son homologue « homogène », décrit la condensation à partir de *nuclei* de tailles critiques préexistants au sein du plasma. Ce phénomène permettrait d'accélérer la condensation des phases précoces, sans impliquer de nucléation homogène préalable, pour laquelle un nucleus doit avant tout être créé à partir d'atomes du plasma puis croître jusqu'à une taille critique pour laquelle démarre la condensation proprement dite.
- la coalescence en est donc prolongée, et dépend alors du taux de collision entre particules et de la période de fusion $\Delta T = T_{\text{boil}} - T_{\text{fus}}$. La première condition est vraisemblablement remplie au vu de la complexité des agglomérats. La seconde implique qu'un élément ayant un ΔT élevé restera en phase liquide plus longtemps relativement aux autres, et aura donc plus de chances de coalescer. Cette condition favoriserait donc les éléments à fort ΔT .
- la durée de vie du plasma : les études existantes traitant de l'expansion des plasmas induits par ablation laser femtoseconde rapportent des conditions de température élevées sur de longues plages de temps ($T = 5000^\circ\text{K}$ après $t = 10\mu\text{s}$) (Barthélémy, 2004). Ces conditions pourraient être favorables à des processus de condensation/coalescence beaucoup plus longs que ceux usuellement considérés par les modèles ($< 1\mu\text{s}$).
- une hausse du taux de collision, du au passage du plasma dans un régime d'onde de choc (par opposition au « *free flight* », cf. I). Ce phénomène s'ajoute aux précédents, et

impliquerait que les particules encore en phase liquide (fort ΔT) subiraient une coalescence accélérée pendant un temps relatif à l'expansion du plasma.

Ces conditions sont applicables pour tous nos échantillons, et nous pouvons ainsi montrer que les simulations, basées sur des hypothèses thermodynamiques simples, sont applicables à des systèmes chimiques complexes. Cependant, les observations nous montrent que si le principe de génération de particules est modélisable, il n'en reste pas moins qu'une base qui ne doit être appliquée au cas particulier qu'en tenant précisément compte des caractéristiques clés du système : densité des éléments, concentrations relatives, conditions de fusion, d'ébullition et avant tout de saturation dans le plasma.

Les interprétations tirées de nos observations permettent ainsi de confirmer les hypothèses en suspens de la partie A. La présence, même rare, de particules éjectées suggère que la nucléation homogène se produisant dans la couche superficielle fondue induit l'ablation dans une mesure très limitée. L'hypothèse même d'un plasma de matière confirme que la vaporisation est un mécanisme d'ablation prédominant. Enfin, si nous considérons que la nucléation hétérogène est possible au sein du plasma, elle implique la présence de « *clusters* » de tailles moléculaires, ayant subi une désintégration mécanique, comme le suggère la fragmentation.

Pour aller plus loin dans cette réflexion, les implications pour les mesures LA-ICP-MS peuvent déjà être entrevues. La partie A de cette étude nous indique que l'évaporation préférentielle d'éléments chimique est peu probable. Cette deuxième partie nous indique que les seules différences chimiques sont créées par la ségrégation des éléments dans deux types de particules différentes. Le fractionnement chimique encore visible sur les mesures (*cf.* III) ne peut donc provenir que de la manière dont sont générées les particules dans le plasma. Ce dernier point ne dépend pas, au vu des recherches déjà menées (Barthelemy, *et al.*, 2005, Le Drogoft, *et al.*, 2004) et de l'application à notre problématique, de la nature de l'impulsion laser, à partir du moment où un plasma de matière est créé. Le fractionnement chimique limité n'est donc pas fonction de la nature de l'impulsion si les particules sont générées dans le plasma induit, ce qui est le cas en régime femtoseconde. L'origine de ces effets doit être recherchée du côté du devenir de ces particules, et plus particulièrement de leur efficacité à être produites et transportées jusqu'à l'ICP-MS.

2) Manuscripts: In-situ characterization of Infra Red femtosecond laser ablation in geological samples. Part a: the laser induced damage.

D'Abzac François-Xavier.^{a*}, Seydoux-Guillaume Anne-Magali^a, Chmeleff Jérôme^a, Datas Lucien^b, Poitrasson Franck^{a,c}

^a LMTG, UMR 5563 CNRS - Université de Toulouse – IRD - OMP, 14 avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France.

^b TEMSCAN - CIRIMAT – Université de Toulouse, 118 route de Narbonne, 31400 Toulouse, France

^c IRD - Laboratório de Estudos Geocronológicos, Geodinâmicos e Ambientais, Instituto de Geociências, Caixa Postal 04405, Universidade de Brasília, 70904-970, Brasília-DF, Brasil.

*corresponding author: dabzac@lmtg.obs-mip.fr

Abstract

Infra Red femtosecond laser induced damage have been studied in order to determine, with analytical protocols, the processes involved in laser ablation in this regime. Transmission Electron Microscopy (TEM) coupled with Focused Ion Beam (FIB) milled cross sections of natural ablated Monazite were used. Craters were formed using $N=1$ and 3 shots, $E_0=0.1$ and 0.8mJ/pulse and $\tau=60\text{fs}$. Observations revealed that laser settings induce little changes in the nature and size of damaged structures. The crater bottom forms a $\sim 0.5\mu\text{m}$ layer composed of melted and recrystallized monazite grains, and spherical $\sim 10\text{nm}$ voids. The underlying sample shows lattice distortions, progressively attenuated with depth, typical of mechanical shocks (thermoelastic relaxation and plasma recoil pressure). No chemical difference appears between these two domains, excluding preferential vaporization and thus laser induced chemical fractionation. Correlations with existing molecular dynamics (MD) simulations indicate that the deep distorted lattice probably undergoes spallation whereas the upper layer rather goes through homogeneous nucleation. Nevertheless, these processes are not pushed forward enough to induce matter removal in the present conditions. In consequence, photomechanical fragmentation and vaporization, requiring higher energy density states, would rather be the main ablation mechanisms. This hypothesis was supported by an

additional study focused on the laser produced aerosols. Further links to LA-ICP-MS measurements can then be developed.

Introduction

Laser ablation is a powerful sampling technique for Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) (Kosler, 2007, Poitrasson, *et al.*, 2000, Russo, *et al.*, 2002). Understanding ablation mechanisms is of primary interest because of the need of stoichiometric sampling. Laser systems producing nanosecond time scale pulses are extensively used and are nowadays at the top of technical improvement, principally with the use of better absorbed Ultra Violet wavelengths (Günther and Hattendorf, 2005). Nevertheless, in this regime, ablation mainly occurs by sample fusion and melts ejection, because of considerable losses of pulse energy via thermal diffusion into the sample (Bulgakova and Bulgakov, 2001). This regime rather induces non-stoichiometric sampling, further causing chemical fractionation visible on LA-ICP-MS measurements (Fryer, *et al.*, 1995, Jeffries, *et al.*, 1996, Poitrasson, *et al.*, 2003). The use of femtosecond pulses eliminates thermal diffusion issues and allows almost chemical fractionation free LA-ICP-MS measurements (Poitrasson, *et al.*, 2003, Russo, *et al.*, 2002). In this regime, pulse energy delivery is fast enough to favour multiphoton absorption and greatly increase the probability of triggering ablation (von der Linde, *et al.*, 1997), contrary to nanosecond pulses for which this phenomenon is rather probabilistic. Existing analytical works dealing with laser induced damage show that Scanning Electron Microscopy (SEM) has been of great help in characterizing ablated structures (Guillermin, *et al.*, 2007, Krüger, *et al.*, 1998) and qualifying thermal and mechanical effects (Bonse, *et al.*, 2002). Later on, Transmission Electron Microscopy (TEM) has given new insights to the field of study because of the possibility to perform, at much higher resolution, chemical analysis (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDX)) coupled to structural characterizations (selected area electron diffraction (SAED), bright field (BF), dark field (DF) images) (Seydoux-Guillaume, *et al.*, 2010). Košler *et al.* (2005) have shown this precious contribution in zircon and synthetic glasses ablation. Thus, in the case of UV-nanosecond-laser ablation, modifications of the initial crystalline structure had been noticed as transformations of mineral phases. Other authors have demonstrated the efficiency of such a technique when combined with Focused Ion Beam (FIB) milling sampling, in order to perform in-depth study of ablated structures of industrial alloys (Borowiec, *et al.*, 2004, Couillard, *et al.*, 2007, Stach, *et al.*, 2003). Finally,

some studies revealed the reduced thermal effects of femtosecond laser ablation in comparison with nanosecond damages, as well as a high density of defects due to the combined effects of shockwave propagation, thermal shock and quenching (Coyne, *et al.*, 2005, Seydoux-Guillaume, *et al.*, 2010). On the other hand, theoretical works meticulously described the phase transitions undergone by matter irradiated by femtosecond pulses, through molecular dynamics (MD) simulations of simplified systems (Lorazo, *et al.*, 2003, Nedialkov, *et al.*, 2007, Perez and Lewis, 2002, Perez and Lewis, 2003, Povarnitsyn, *et al.*, 2009). The aim of the present work was to characterize mechanisms involved in Near Infra Red femtosecond laser ablation, by the mean of in-situ observations and by correlations to existing theoretical models. Craters formed under different conditions were sampled using FIB milling process, and studied with TEM. The link with LA-ICP-MS analysis, especially when dealing with the remaining limitations (D'Abzac, *et al.*, 2010, Freydier, *et al.*, 2008), was discussed and a continuation study dedicated to the laser produced aerosol will be develop.

Experimental

Laser Ablation

A commercial Ti:sapphire femtosecond system (Pulsar 10, Amplitude Technologies, Evry/Seine, France) was used. Specifications can be found in Freydier *et al.* (2008). The laser was operated at the fundamental wavelength ($\lambda=800\text{nm}$), using a Chirped Pulse Amplification system (Strickland and Mourou, 1985), with output pulse duration and maximum pulse energy of $\tau=60\text{fs}$ and $E_0=12\text{mJ/pulse}$ respectively. Repetition rate, up to 10Hz, was controlled by a mechanic shutter placed between the regenerative amplifier and the multi passage amplifier. Energy is controlled by a combination of a rotative half wave plate and twin polarisers. Pulse duration can be optimized by moving the second grating of the compressor stage, via a micrometric screw. Laser specifications and operating conditions are described in Table 1.

The beam is focused through a modified optical microscope (BX51, Olympus, Hamburg, Germany), equipped with a XYZ motorized sample stage. The beam is focused on the target by a 50mm focusing coated lens. Craters reach a diameter of about $80\mu\text{m}$. A cylindrical 25cm^3 ablation cell, mounted with a quartz window was used. Sample is enclosed in an accustomed compound during ablation. Viewing can be operated through the microscope binoculars or via a CCD camera placed at the top of the microscope. Aerosols are flushed off

the cell by a 0.5L.min^{-1} Helium flow. The laser was set at $\tau=60\text{fs}$ and $E_0=0.1$ and 0.8mJ/pulse . Fluence on sample reaches 1.5 and 12.5 J.cm^{-2} respectively.

Laser system	Amplitude Technologies "Pulsar 10"
Wavelength	800 nm (fundamental)
Repetition Rate	5 Hz
Pre-ablation Laser warm up	45 min
Pulse duration	60 fs
Beam diameter	10 mm
Focusing objective	50 mm coated lens
Spot diameter	90 μm
Maximum pulse energy	12 mJ/pulse
Ablation cell	cylindrical, 25 cm^3
Carrier gas	Helium, 0.5 L.min^{-1}

Table 1: Infra Red femtosecond laser system operating conditions.

Focused Ion Beam and Transmission Electron Microscopy

The “site specific” focused ion beam (FIB) sampling has been described by Wirth (2009). The technique is based on the milling of a thin foil ($\sim 100\text{nm}$) in depth of a solid sample ($\sim 10\mu\text{m}$). The process is achieved by a gallium ions beam after coating the sample surface with a protective platinum layer. After extraction, cut foils are placed on TEM sample grids. The choice of the sampling site has been made in order to observe the in-depth laser induced damage directly under the crater surface. The same protocol was applied by Seydoux-Guillaume *et al.* (2010). As the crater diameter ($\sim 80\mu\text{m}$) is much larger than the maximum achievable foil length ($\sim 15\mu\text{m}$), the sampling has been performed, as shown on Figure 1, on a radial path inside the crater, at an equal distance between the centre and the outer border. Craters were formed using the laser settings reported in Table 1, with 1 and 3 consecutive shots at different pulse energies (0.1 and 0.8mJ/pulse). Observations are conducted at the TEMSCAN service of the University of Toulouse. We used a JEOL 2100F Transmission Electron Microscope operated at 200keV . The Microscope is equipped with a field emission gun (FEG) as electron source, a high annular dark field (HAADF) detector, a STEM (Scanning Transmission Electron Microscope) mode, an Energy Dispersive X-Ray analyzer (EDX) system from Princeton Gamma Tech (Princeton, NJ, USA), and a CCD camera Gatan (Pleasanton, CA, USA) ($1\text{K}\times 1\text{K}$).

Sample

The Moacyr Monazite (LREE(PO₄)) from Itambe pegmatite (Brazil) has been used for particles collection, counting and crater study. This monoclinic orthophosphate (Ni, *et al.*, 1995) is of great interest in geology because of its high concentration of U-Th-Pb, making it a reliable geochronometer (Montel, *et al.*, 1996, Parrish, 1990). Monazite has been previously studied for its defect healing properties and its particular response to auto-irradiation (Meldrum, *et al.*, 1998), which makes it a potential efficient phase for nuclear waste storage (Seydoux-Guillaume, *et al.*, 2004). Hence, its crystalline structure has been precisely characterized, and its chemical homogeneity has been demonstrated. Previous work even used Moacyr Monazite as an analytical reference for developing LA-ICP-MS dating of various monazites (Paquette and Tiepolo, 2007). Composition is reported in Table 2. Concentrations under 0.1wt% are not given because undetectable by Energy Dispersive X-ray analyses (see below).

	Moacyr wt%
P	27.81
Ca	0.44
Si	1.42
La	14.51
Ce	30.59
Pr	3.14
Nd	10.2
Sm	2.05
Gd	0.94
Dy	0.11
Er	0.05
Y	0.71
Pb	0.16
Th	6.92
U	0.13
Total	99.18

Table 2: Chemical composition of Moacyr Monazite (in wt%), from Seydoux-Guillaume *et al.* (2002).

Results

1 – Surface structure

Figure 1 is a SEM image that shows the crater surface structure for $E_0=0.8\text{mJ/pulse}$ and $N=3$. The outer borders show small cracks and thin material ejection traces. The pit has an irregular porous surface and shows traces of periodic structures (Krüger, *et al.*, 1998). This morphology corresponds to this already observed by Seydoux-Guillaume *et al.*(2010) using similar laser settings, but using a twice shorter focal length.

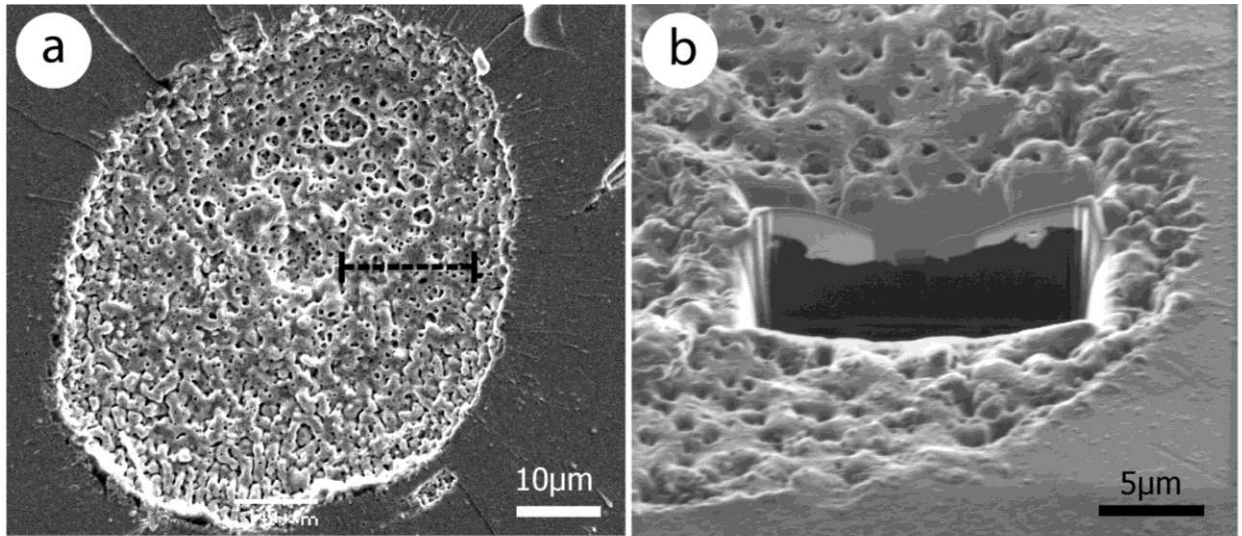


Figure 1: (A) Ablation crater in monazite ($E_0=0.8\text{mJ/pulse}$, $\tau=60\text{fs}$ and $N=5$ shots) and the location of the corresponding FIB foil sampled within (black dashed line). (B) 45° tilt of the view, highlighting the foil. The size is $15\mu\text{m}$ wide and $8\mu\text{m}$ deep. Thickness is $\sim 100\text{nm}$ in the centre area and enlarges to borders (darker contrast).

2 - In depth structures

2.1 - $E_0=0.1\text{mJ/pulse}$, $N=1$

Figure 2 is a BF/TEM picture of the central part of the FIB foil cut inside the crater bottom. Surface is indicated by a 60nm thick carbon layer and the platinum protective coating (C and Pt). Circles represent the Selected Area Diffraction (SAED) analyses reported on the right hand side of the picture. Two main structures were observed:

- i) The bulk sample, deeper than $\sim 500\text{nm}$, shows mottled diffraction contrasts resulting from irradiation damages due to thorium and uranium decays. This particular texture has been described in previous studies (Seydoux-Guillaume, *et al.*, 2003, Seydoux-Guillaume, *et al.*, 2004, Seydoux-Guillaume, *et al.*, 2002a, Seydoux-Guillaume, *et al.*, 2002b) and is typical for monazite crystals. The first diffraction analyse (“diff 1”) shows a regular pattern with round diffraction spots of a well oriented monocrystal, corresponding to the undisturbed monazite lattice.
- ii) Shallower under the surface, a second zone is underlined by the absence of the above described mottled diffraction contrasts. Voids appear characterized by round clear features of $\sim 100\text{nm}$ in diameter. These are not perfectly round and defined, probably because the focused electron beam field depth is too short to resolve objects located under the observed surface. The structure of this shallow part (diff 3 and 4) slightly differs from the deep unaffected

crystal. It is crystalline, yet diffraction spots (diff 4) are not as well defined and rounded shaped as those for deep undamaged sample analysis (diff1).

Finally, the crater bottom shows a regular plane surface. Rare cracks occur perpendicularly to the ablation pit with a maximum 0.5 μ m depth.

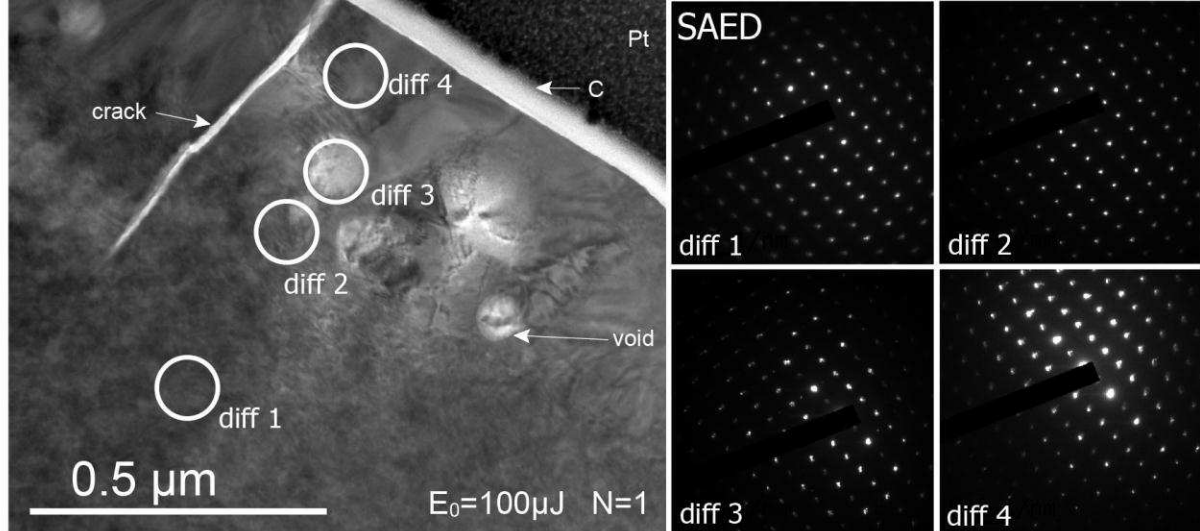


Figure 2: Bright Field Transmission Electron Microscopy pictures of the FIB foil cut into the monazite laser pit ($E_0=0.1\text{mJ/pulse}$, $\tau=60\text{fs}$, $N=1$ shot) with associated Selected Area Electron Diffraction (SAED) patterns “diff1” to “diff4” which measurements areas are indicated as white circles. Note the natural mottled diffraction texture of the bulk crystal, disappearing in the shallow part of the structure, composed with healed monazite and spherical voids. Note the vertical crack affecting this layer.

2.2 – $E_0=0.8\text{mJ/pulse}$, $N=1$

Figure 3 shows the BF/TEM image of a FIB cut performed in the crater formed with $E_0=0.8\text{mJ/pulse}$ and $N=1$. A part of the foil has been broken during the FIB milling process, as indicated on the picture. As in Figure 2, SAED patterns are indicated by white circles and corresponding “diff1” to “diff4” pictures. In the deep sample (diff1) and upward until $\sim 0.6\mu\text{m}$ deep (diff2), monazite shows undisturbed crystalline lattice with mottled diffraction contrasts. At $\sim 0.5\mu\text{m}$ (diff3), diffraction pattern reveals a disturbed structure known as “mosaic” crystal structure, characteristic of strained lattices. This marks the lower limit of the superficial layer already observed in Figure 2. In this case, it is approximately $0.4\mu\text{m}$ thick and is an arrangement of grains and spherical voids, larger than those observed with lower pulse energy. Diffraction measurement (diff4) confirms that structure is crystalline and made of multiple grains. The surface is irregularly formed of multiple small pits, apparently associated with thinner areas of the upper layer.

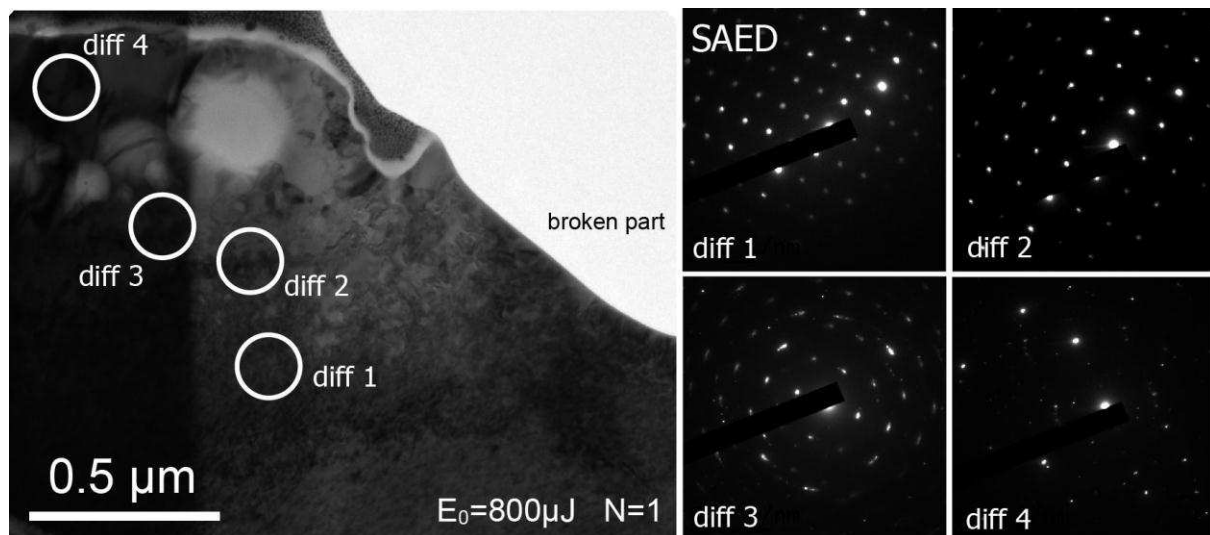


Figure 3: Bright Field Transmission Electron Microscopy pictures of the FIB foil cut into the monazite laser pit ($E_0=0.8\text{mJ/pulse}$, $\tau=60\text{fs}$, $N=1$ shot) with associated Selected Area Electron Diffraction (SAED) patterns “diff1” to “diff4” which measurements areas are indicated as white circles. The natural mottled diffraction texture of the bulk crystal is preserved and disappears in the superficial layer. Note the mosaic crystal structure observed with “diff3” and the crystalline but non-oriented pattern in “diff4”. The grey part shows the broken part of the foil.

2.3 – $E_0=0.8\text{mJ/pulse}$, $N=3$

Figure 4 shows a TEM bright field overview of the FIB foil cut inside the 3 shots crater with $E_0=0.8\text{mJ/pulse}$. The thinner area of the foil has also been partly broken during milling and a homogeneous grey area is visible right under the broken part, resulting from an artefact of the milling process. The two coating layers (carbon and platinum) mark the sample surface and a third one (gold) can be observed as black grains above carbon coating. Five diffraction patterns (SAED), from deep inside the sample up to the surface, have been acquired.

The previously observed structures (Fig. 2 and 3) are well underlined by clear differences such as disappearance of mottled diffraction contrasts, occurrence of voids at the lower part of the upper layer ($\sim 650\text{nm}$ deep), granular structure of this upper layer and irregular crater surface. We also notice a particular open round structure at the surface, in the continuity of the voids alignment. Diffraction patterns show similar structures as these observed in Figure 3. The first acquisition (diff1) indicates an oriented crystalline lattice and the last one (diff4) shows the polycrystalline upper layer. However, for $N=3$, the lattice is more distorted than for $N=1$. Indeed, diff2 ($\sim 200\text{nm}$ under the upper transformed layer) already shows mosaic crystal

diffraction spots streaking into arcs, while this would appear much closer to the upper layer with $N=1$ ($<100\text{nm}$).

In order to explore the transformed areas and the mechanisms involved in the formation of the observed textures, we conducted the same TEM protocol at a smaller scale. Figure 5 is a close up of Figure 4 in the upper layer. We focused on a group of four nearby grains, from 50 to 100nm in size and individual SAED (“diff 1” to “diff 4”) were performed on. Most of them are longed shaped and arranged perpendicular to the sample surface. They show identical undisturbed lattice patterns, but do not have the same orientation and are tilted one another. The “diff 5” SAED is a combination of the four others along a mean zone axis and is similar to this obtained on Figure 2 (“diff 4”). Hence, the 650nm thick upper layer is made of nano-crystals slightly tilted one another at the tens of nanometer scale.

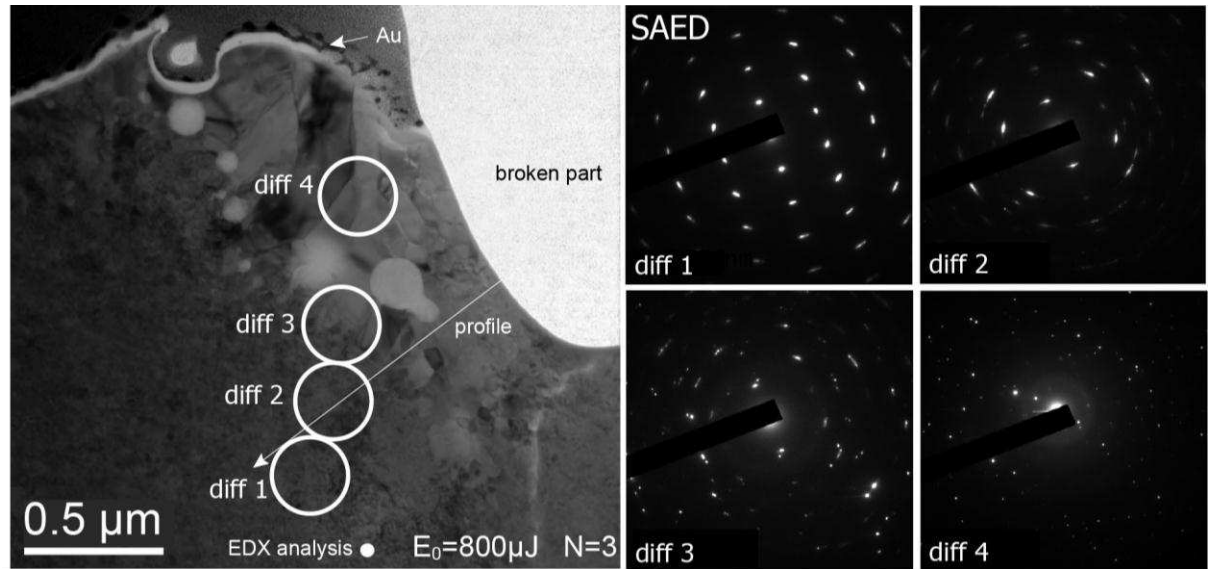


Figure 4: Bright Field Transmission Electron Microscopy pictures of the FIB foil cut into the monazite laser pit ($E_0=0.8\text{mJ/pulse}$, $\tau=60\text{fs}$, $N=3$ shots) with associated Selected Area Electron Diffraction (SAED) patterns “diff1” to “diff4” which measurements areas are indicated as white circles. The natural mottled diffraction texture of the bulk crystal is again preserved and disappears in the superficial layer, while arc sparking on diffraction spots increases progressively from “diff1” to “diff3”. The upper layer is crystallized but contains several non-oriented grains (see Fig. 5). Their boundaries in this zone are clearly visible through the image contrasts. A part of the foil (in grey), has been broken during FIB milling process.

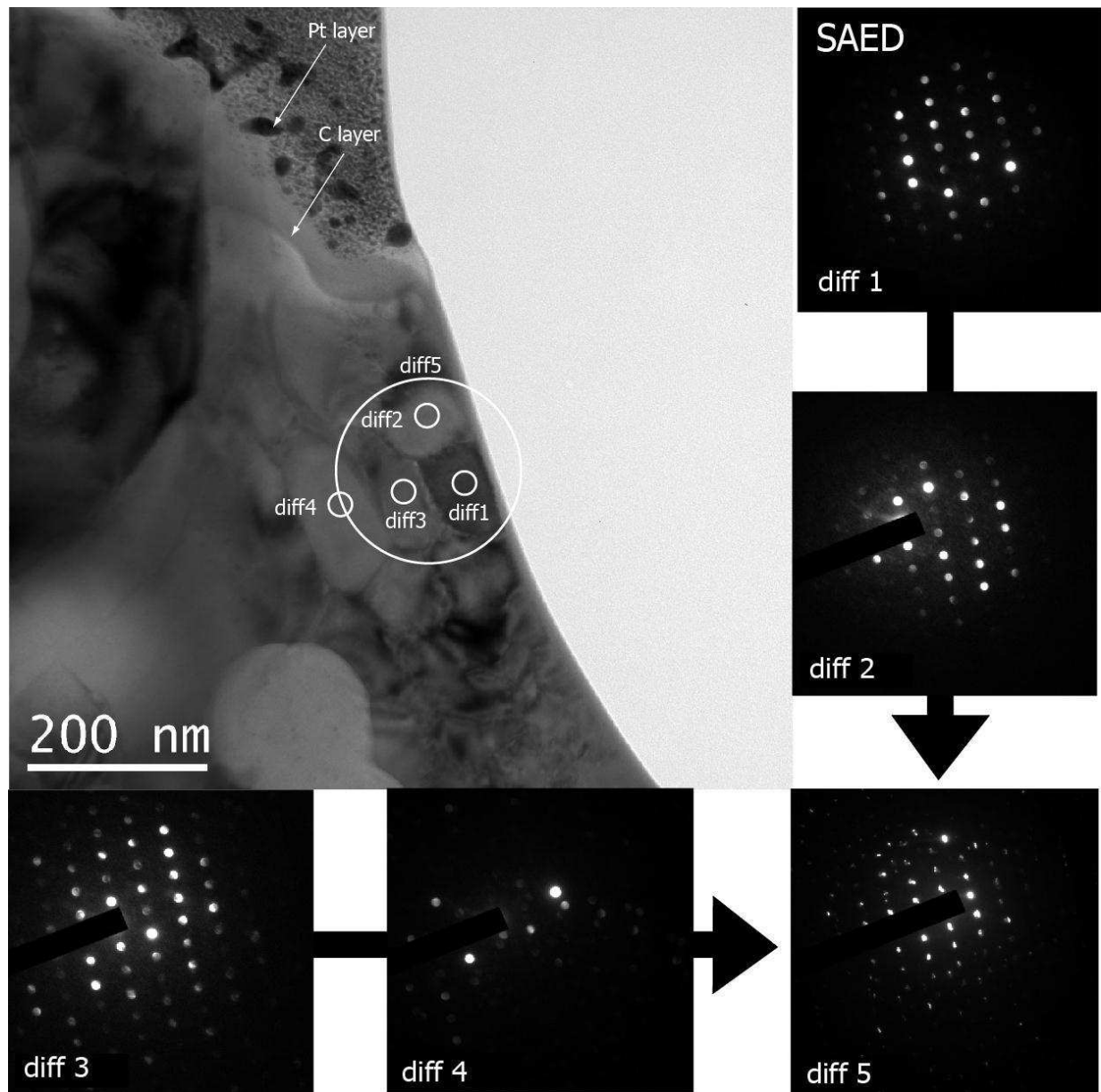


Figure 5: BF/TEM picture of a close up in the crater ablated with $E_0=0.8\text{mJ/pulse}$ and $N=3\text{shots}$ (Fig. 4).

SAED patterns “diff 1” to “4” correspond to single grain measurements delimited by small white circles. “diff 5” is the single diffraction measurement of the 4 selected grains (large white circle). Note its similarity with “diff4” in Figure 2.

3 - Chemical composition

Energy Dispersive X-Ray analyses have been performed on the most damaged crater ($E_0=0.8\text{mJ/pulse}$, $N=3$) in order to increase the probability of detecting any chemical variation. The deep unaffected sample is characterized by the white spot analyse. This spectrum (Fig. 6a) can be considered as the reference for Moacyr monazite bulk composition.

The relative intensities of X-ray responses are well correlated to the known composition of this sample (Seydoux-Guillaume, *et al.*, 2002a) (Table 1).

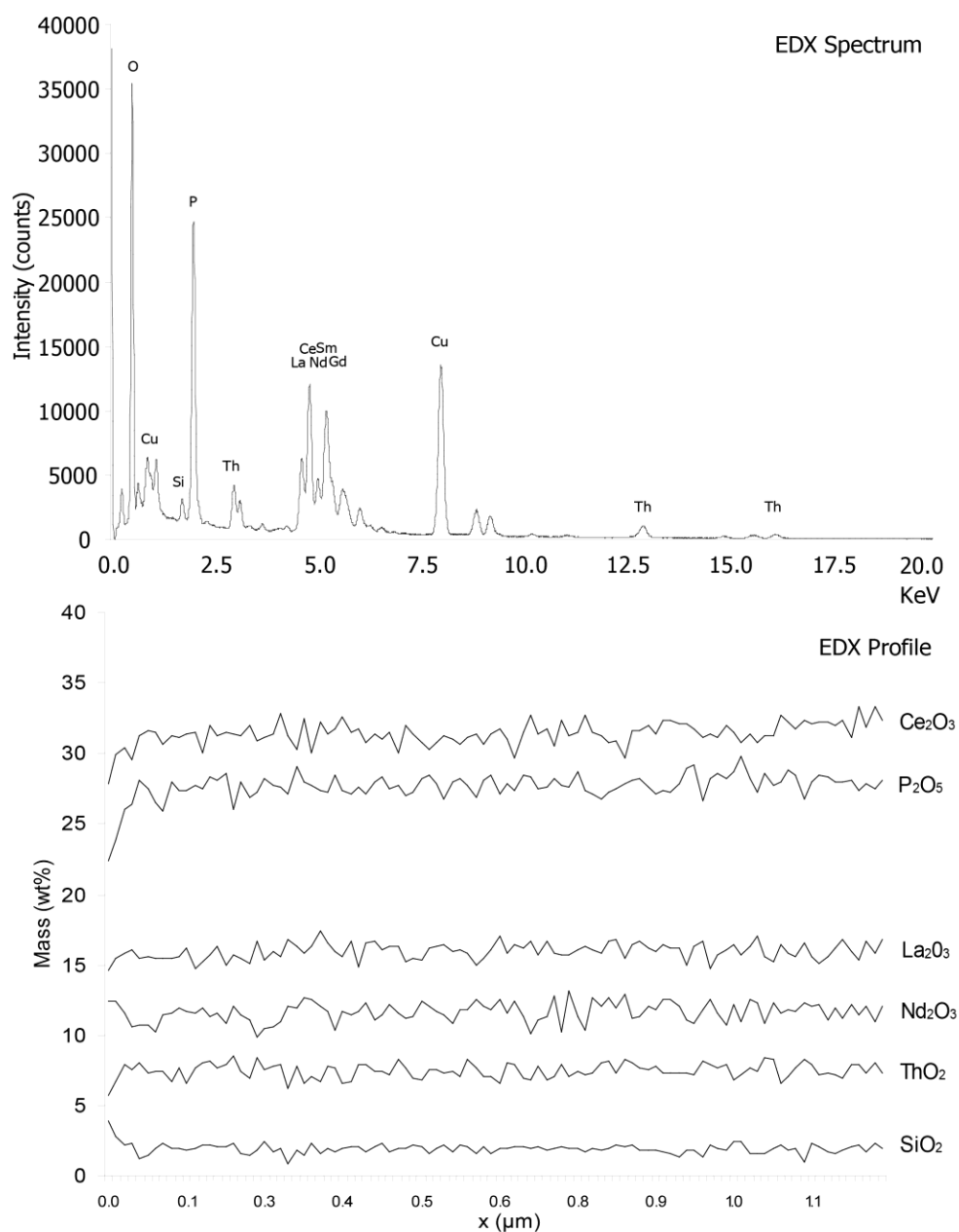


Figure 6: EDX chemical analyses conducted on a single spot (“EDX analysis” on Fig. 4) and following a straight line (“profile” on Fig. 4). The spectrum can be taken as a reference illustrating the pure Moacyr monazite behaviour under EDX measurements. The profile realized from strongly irradiated area to untouched crystal does not show any chemical variation, except with Ga (residual from FIB milling) and O (small decrease).

A chemical composition profile has been made in scanning mode (STEM). The path (white arrow on Figure 4) starts from the shocked area and covers the whole progressively disturbed-to-undisturbed zone into the clean crystal. Figure 6b is the graphical representation of the profile, showing the main elements concentration (in wt% oxides) along the profile. Appropriate correction due to the variations of sample thickness is automatically driven by the detector software. Main elements present in monazite are represented. The relative concentration of all elements is unchanged from the affected zone to the deep unaffected sample. The short fast increasing trend at the beginning of the profile results from a boundary effect, due to the fact that the starting point does not perfectly fit the sample surface.

Discussion

Influence of laser settings

Damaged structures show quite reproducible features through different laser settings such as: a crystal lattice progressively strained towards the surface and a superficial transformed layer formed of recrystallized grains, round shaped voids and small cracks. For low energy and single shot (Fig. 2), these characteristics are not well visible. Nevertheless, the differences might come from the very low fluence applied, not sufficient enough to produce the same effect as with high energy or number of pulses. Moreover, Figure 5 clearly shows that slightly disturbed SAED patterns can be induced by small tilting of grains zone axis when observing with TEM, suggesting that lattice distortion is attenuated for low fluence regime. As predicted by light penetration laws (Nolte, *et al.*, 1997), increasing pulse energy should tend to enlarge the irradiated volume. In consequence, the effectively ablated part of the sample is then probably larger, as indicated by the irregular crater surface at $E_0=0.8\text{mJ/pulse}$ (Fig. 3) not observed for $E_0=0.1\text{mJ/pulse}$ (Fig. 2). However, the nature of underlying structures is very similar from one case to the other (Fig.2 “diff4” and Fig.5 “diff5”). Increasing E_0 simply leads to a clearer limit between the superficial modified layer and the deep sample on TEM pictures. The latter is in return more affected by crystal lattice strains. This scheme is unchanged with successive shots, except that the transformed layer is locally thickened and mosaïcité is extended to deeper areas of the bulk sample (Fig. 4). The presently observed structures were already pictured in Seydoux-Guillaume *et al.*, yet in a lower resolution and using different laser beam focusing optics (25mm Cassegrin objective against 50mm coated

lens), especially concerning the upper transformed layer which could not be precisely characterized. Then, it is reasonable to assess that the beam geometry does not imply any change in the damaging processes, as identical structures are observed.

Nature of the damaged structures

The in-depth observation of the ablated crater reveals that laser/matter interactions are a combination of mechanical and thermal effects. The latter are only detected in the superficial layer which structure attests for high temperature effects. Indeed, the arrangement of long small crystals, aligned perpendicularly to the surface is typical of a quick crystallisation. High temperature state hypothesis is also supported by the occurrence of voids (gaseous phase occurrence). Thermal effects could then be strong enough to induce melting. Former studies, dealing with materials of different properties, have already reported this morphology after femtosecond laser ablation (Couillard, *et al.*, 2007), with similar experimental conditions (Borowiec, *et al.*, 2004), and even similar specific features such as voids and cracks (Coyne, *et al.*, 2005). In the latter, dealing with silicon samples, this resolidified layer is amorphous, attesting for high temperature ultrafast melting. In our case, monazite specific annealing properties could favour the crystallisation of small grains during rapid cooling. It has been demonstrated by Ben-Yakar *et al.* (2007) that in femtosecond regime, the occurrence of melt would result from a fluence gradient oriented vertically and decreasing with depth, relatively to the ablated layer. Our results are in agreement with this interpretation and they confirm that the spatially limited thermal effects we observe do not result from any heat diffusion process (Le Harzic, *et al.*, 2002), but laser beam penetration depth (Hergenröder, *et al.*, 2006). The EDX analyses bring more information, showing no modifications of composition across the irradiated layer to the intact sample (Fig.6b). This indicates that no detectable preferential vaporization (Garcia, *et al.*, 2008) of elements occurs within the upper layer of the ablated crater. This seems in contradiction with our assumption that this layer has melted under laser irradiation. We may then consider that thermal effects are obviously limited to the melting of a thin layer of the sample, wherein hypothetical preferential vaporization remains under the detection limit of EDX measurement ($\sim 1\text{wt}\%$).

Under this transformed layer, the typical mottled diffraction contrasts of monazite, due to irradiation damages are perfectly preserved from high temperature annealing (Seydoux-Guillaume, *et al.*, 2002b). Thus, we can conclude that no thermal effect occurs below this depth in our experiments. This is in agreement with existing experimental work (Le Harzic, *et*

al., 2002). Considering previous interpretations (Coyne, *et al.*, 2005, Seydoux-Guillaume, *et al.*, 2010), the major contribution of mechanical damaging is brought via shock wave processes and stress confinement. Preliminary results obtained on synthetic quartz confirmed, by TEM characterization of shocked structures, that this interpretation would best fit the observations (Courtieu, *et al.*, submitted). The nature of these shock waves has been discussed in several works, and two origins are to be considered:

- (i) thermoelastic relaxation, induced by a non-regular temperature profile inside the irradiated sample, itself induced by the exponential energy absorption evolution (Perez and Lewis, 2002). It occurs because temperature raise is too fast for thermal diffusion in solids ($\geq 1\text{ps}$) (von der Linde, *et al.*, 1997) to equilibrate the irradiated volume with the surrounding material.
- (ii) recoil pressure of the plasma created from matter breakdown in the upper-lying irradiated ablated volume (Gacek and Wang, 2008). Considering that we work far above the threshold fluence (experimentally estimated at $E_{\text{th}} \sim 10\mu\text{J/pulse}$), the formation of a plasma (Le Droff, *et al.*, 2004) and its very fast expansion (Margetic, *et al.*, 2004) induces shock wave regime. Nevertheless, existing plasma images (Zeng, *et al.*, 2005) exhibit timescales of the order of the nanosecond. Then, this type of pressure wave is likely to hit back the target after thermoelastic relaxation. It is then probably at the origin of cracks (Fig. 3) observed in the superficial layer, as the other early process would rather involve plastic deformation at high temperature.

The in-depth extension of lattice distortion (Fig. 4) attest for incubation effects after cumulated laser shots (Bonse, *et al.*, 2002). Nevertheless, our analysis depth is limited to the maximum FIB milling range. In consequence, the present study does not provide enough evidences of an eventual finished extension of lattice strain state, even if the cumulative mechanical process and the progressive distortion are well highlighted.

Ablation/damage mechanisms

Characterizing the damaged structures is a step forward to the complete understanding of ablation and/or damage created by ultra-short laser pulses. Nevertheless, processes involved must be identified. Several studies dealing used molecular dynamics modelling (MD) to describe ablation processes. This method has brought evidences on influence of pulse duration, pulse energy and number of shots on ablation behaviour (Herrmann, *et al.*, 1998, Perez and Lewis, 2003, Perez and Lewis, 2004). Moreover, it has already shown good

correlations to analytical results in terms of ablation rate and influence of pulse energy (Nedialkov, *et al.*, 2007). In the present study, structures damaged were observed by different fluences and number of shots. We have to be sure that correlations with previous MD modelling studies are pertinent. Some parameters must then be taken into account:

- (i) Ablated material: identical structures have been observed independently of the settings (Fig. 2, 3 and 4). In addition, we show in the above section that similar observations were also made in different materials using different laser settings. Moreover, MD studies report similar processes in different types of samples even if in a variable extent of occurrence.
- (ii) Pulse energy: Perez et al.(2002) have shown that multiple ablation mechanisms must be considered, as a function of absorbed energy, within the same irradiated spot. Given this result that energy logically depends on sample depth, the target should always undergo all the reported ablation mechanisms at different depths independently of the initial energy setting.
- (iii) Ablated volume: the presently irradiated volume is definitely larger than those considered in existing MD modelling of laser ablation. However, considering (i) and (ii), existing studies (MD simulations and direct observations) report similar phase transitions even though different sample size are used: ~ 100000 atoms (Lorazo, *et al.*, 2003) and ~ 400000 atoms (Perez and Lewis, 2003) in two dimensions and even one-dimension in Povarnistyn et al..

For these reasons, we estimate that our analytical results can be confronted to the different ablation mechanisms described in the literature. The definition of Perez et al. is particularly adapted to our FIB foils observations because variations of matter behaviour are considered as a function of sample depth in a two dimensional system. Four mechanisms are reported to take part in the ablation in regards to the energy density:

- (i) spallation illustrates matter removal under accumulation of defects leading to internal failures inside the sample. This definition fits well the progressive modification of the lattice into a mosaic crystal observed from “diff 1” to “diff 3” in Figure 4 (arc spotting), resulting from mechanical shocks (thermoelastic wave and plasma recoil pressure), attesting for the creation of defects and incubation effects (Jee, *et al.*, 1988) with single and successive shots. In this case, effects are limited to the occurrence of mosaicity in the crystal. Observed cracks also attest for a stronger mechanical effect that in some cases can lead to ablation by removal of large fragments of the target (Seydoux-Guillaume, *et al.*, 2010). In consequence, spallation probably does not damage the sample enough to start matter removal in the present ablation conditions.

(ii) homogeneous nucleation characterizes a specific phase transitions path in which matter reaches a high enough temperature state (through isochoric heating) for the following relaxation path to go through a liquid + vapour metastable region. In this region, liquid state is more stable than vapour, but local free energy peaks allows gaseous phase to nucleate. This is also shown by Povarnistyn et al. whose experiments shows occurrence of gaseous phase inside a superficial liquid layer in their sample. In the present study, the morphology of the upper layer inside the crater is typical for melting and recrystallisation, while spherical voids would attest for punctual phase transition towards vapour state. In Perez et al., these features appear much smaller (atomic scale) than our observations ($\sim 10\text{nm}$), nevertheless, processes of coalescence after nucleation may be implied. We thus suppose that the superficial layer of the crater bottom results from homogeneous nucleation, yet not pushed forward enough to induce ablation. The open void appearing on Figure 4 may be an evidence for very small punctual ablated volumes in this regime, creating what we observe as a “porous” structure of the crater (Fig. 1).

(iii) Photomechanical fragmentation and vaporization occurs at much higher energy densities. As no structure of our sample can attest for higher irradiation state than the superficial recrystallized part of the crater, we suppose that these mechanisms are responsible for ablation. In consequence, the opportunity to characterize these mechanisms by analytical methods relies in our capacity to lead a similar in-situ study on ablation products.

According to our results, sample damaging under IR-femtosecond laser irradiation is a combination of limited thermal effects, apparently not accompanied with any chemical fractionation within the analytical limits of detection, and mechanical effects. If the existing ablation models provides consequent help for underlying processes identification, there is still a part of the sample that cannot be analyzed using the present protocol. Indeed, the ablated matter must be collected using a different protocol, and studied as much as possible using the same in-situ characterization tools. They may bring analytical evidences of the effective ablation mechanisms in IR-femtosecond regime. Above all this, the present conclusions cannot be directly linked to the problematics of LA-ICP-MS measurement, since the produced aerosols are the only effective sample to be analyzed. In consequence, the primary importance of such a continuation study is to bring analytical interpretations to the particles generation processes. Following this, the subsequent LA-ICP-MS associated problematics can probably be associated and discussed.

Conclusion

The mechanisms of Infra Red femtosecond laser ablation have been investigated through the in-situ characterization of experimentally damaged Monazite. Transmission Electron Microscopy coupled with Focused Ion Beam milled cross sections of ablation craters performed with variable laser settings were used. Observations reveal that greatly increasing pulse energy and cumulating shots induce little changes in damaged samples. The same domains are observed without much variations of size, yet better delimited with high pulse energy ablation.

Then, inside the crater, a $\sim 0.5\mu\text{m}$ thick superficial layer is composed of melted and recrystallized monazite grains as well as spherical $\sim 10\text{nm}$ voids, attesting for thermal damaging. The underlying sample undergoes mechanical transformation, through accumulation of defects leading to crystal lattice distortion, probably resulting from thermoelastic relaxation and plasma recoil pressure, also at the origin of superficial cracks. This strain state progressively disappears with depth ($\sim 2\mu\text{m}$). No preferential vaporization is noticed between these two domains, indicating that thermal effects are either very fast or limited. Our experimental conditions were confronted to existing analytical and theoretical studies, in order to correlate previously identified femtosecond laser induced damage mechanisms with our observations on natural crystallized sample. Hence, the deep mechanically shocked area of the sample probably undergoes spallation, whereas the superficial thermally affected layer seems to have gone through homogeneous nucleation. Nevertheless, these mechanisms are, in our case, not enough pushed forward to initiate material removal. Photomechanical fragmentation and vaporization, specific to higher energy density areas, are rather to be involved in the effective ablation. A following study, using modified adapted protocols and similar observation tools is engaged in order to confirm this hypothesis. Moreover, the main goal of such a study would be to determine the processes implicated in the generation of particles after IR-fs-laser ablation of solid samples. This will provide pertinent arguments for further interpretations of LA-ICP-MS measurements, and their related issues such as chemical fractionation.

Aknowledgments

The authors would like to thank Rémi Freydier for his motivating never-ending implication in this project. Frédéric Candaudap, Aurélie Lanzanova, Sophie Gouy and Thierry Aigouy for their availability. Christian Dominici, from CP2M, Université Paul Cézanne (Marseille) is

thanked for performing FIB milling. Luc Vigroux , Pierre Marie Paul and Pierrick Leroy are thanked for their technical support and advising in femtosecond laser handling. The anonymous reviewers are thanked for their very constructive comments. This work was co-founded by CNRS, Amplitude Technologies and a PPF from the Ministry of Research.

In-situ characterization of Infra Red femtosecond laser ablation in geological samples. Part B: the laser induced particles.

D'Abzac François-Xavier.^{a*}, Seydoux-Guillaume Anne-Magali^a, Chmeleff Jérôme^a, Datas Lucien^b, Poitrasson Franck^{a,c}

^a LMTG, UMR 5563 CNRS - Université de Toulouse – IRD - OMP, 14 avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France.

^b TEMSCAN - CIRIMAT – Université de Toulouse, 118 route de Narbonne, 31400 Toulouse, France

^c IRD - Laboratorio de Estudos Geocronologicos, Geodínamicos e Ambientais, Instituto de Geociências, Caixa Postal 04405, Universidade de Brasília, 70904-970, Brasília-DF, Brasil.

*corresponding author: dabzac@lmtg.obs-mip.fr

Abstract

The analytical study of Infra Red femtosecond laser induced particles has been performed using Transmission Electron Microscopy (TEM) and Low Pressure Impaction (ELPI). Various natural and synthetic matrices have been tested: monazite (phosphate), zircon (silicate), NIST610 (glass), spinel (oxide), quartz (silicate structure), silicium (metallic structure) and Nordic Gold (metal alloy). Three types of particles are systematically observed: rare large round spherical particles ($d_p \sim 1 \mu\text{m}$) which composition is close to the initial sample, spherical particles of lower size ($d_p \leq 250 \text{nm}$) and agglomerates of $d_p \sim 10 \text{nm}$ particles, either of “hard bonding” or “soft bonding” structures depending on initial target. Chemical compositions of the two latter are complementary regarding to the ablated sample. Punctual occurrence of hydrodynamic sputtering may explain the creation of large droplets. Other particles are probably generated from the irradiated matter in the supercritical state, during cooling process and plasma expansion. The existing simulation of Hergenröder is a strong base to describe gas to particle conversion and further condensation/coalescence processes for simple systems (single component). Additional assumptions must be included to apply the

model to our observations of complex systems. Then, a qualitative interpretation can be figured out, based on fractionated condensation/coalescence and further agglomeration of particles, depending on plasma pressure state relatively to composing elements properties (mainly density and melting period) and thermal evolution of the plume. This interpretation is discussed and validated for each sample. Previous results concerning ablation mechanisms using the same system are discussed. Then, generation of particles from gaseous phases confirms that vaporization is the main ablation mechanism in this regime. Moreover, the possible presence of molecular sized clusters in the initial plasma, which can accelerate the nucleation process, is a strong argument for fragmentation to be the secondary ablation mechanism. Finally, the present study is an analytical validation to existing simulation, and brings new insights for interpreting particles generation processes for complex systems. Correlations to laser ablation ICP-MS measurements still must be addressed regarding to the present results.

Introduction

The worldwide expansion of LA-ICP-MS and its needed constant improvement asks for a better understanding of the recurrent limitations associated to solid sample in-situ analysis (Fryer, *et al.*, 1993, Günther and Hattendorf, 2005, Heinrich, *et al.*, 2003, Niemax, 2001, Russo, *et al.*, 2002). Since its introduction, capabilities of such a technique have always spread wider and issues such as chemical fractionation (Cromwell and Arrowsmith, 1995, Garcia, *et al.*, 2008) and the corollary matrix dependency for sample calibration (Bian, *et al.*, 2005) have been well defined. The possibility of using femtosecond instead of nanosecond pulses has brought numerous new insights as such disturbing effects were considerably reduced (Freydier, *et al.*, 2008, Garcia, *et al.*, 2008, Hirata and Kon, 2008, Poitrasson, *et al.*, 2003). Nevertheless, it has taken some time to the community of users before fundamentals of ablation can be applied to the observed results. Recent attempts to link the laser ablation products characteristics of LA-ICP-MS measurements have been very promising (Fliegel, *et al.*, , Glaus, *et al.*), yet showing that there is still a need for understanding of fundamental ablation mechanisms and particle generation processes.

In previous works, ablation mechanisms in Infra Red femtosecond regime were analytically studied (D'Abzac, *et al.*, submitted, Seydoux-Guillaume, *et al.*, 2010). Natural monazite

samples were damaged under variable conditions, in order to characterize the ablated structures. Comparisons were made with existing analytical studies on different matrices which used similar observations tools (Borowiec, *et al.*, 2004, Couillard, *et al.*, 2007, Coyne, *et al.*, 2005). Thermal and mechanical origins were found out to be implied in ablation. In a more pushed forward analysis, existing molecular dynamics simulations of femtosecond laser ablation (Herrmann, *et al.*, 1998) were used as references in order to identify the underlying mechanisms responsible for the different damaged structures (Lorazo, *et al.*, 2003, Perez and Lewis, 2003). Finally, using high fluence ($F \sim 12.7 \text{ J.cm}^{-2}$) ultra short pulses ($\tau = 60 \text{ fs}$), traces of spallation and homogeneous nucleation of gaseous phases were identified, yet never breaking through an ablation regime limit. In consequence, higher fluence related mechanisms were proposed to be the main ablation processes: fragmentation and vaporization. Nevertheless, this assumptions needs to be validated and that is partly the goal of the present study.

Indeed, the present work mainly aims at achieving the in-situ characterization of IR-femtosecond laser induced particles, and determine the processes involved in their generation and growth. In the same perspective than our above cited previous study, our analytical results will be confronted to the existing models of particles generation in laser induced plasma. For this purpose, simulations and models established by Hergenröder (2006b, Hergenröder, 2006c, Hergenröder, *et al.*, 2006) will be used, as they mainly refer to the LA-ICP-MS problematics. The influence of the initial target matrix will be qualified and a general model will be synthesized from our interpretations. These results will be very helpful in determining whether or not chemical fractionation can be induced by the nature of the laser pulse, in the femtosecond regime.

Experimental

Laser Ablation

We used a commercial Ti:sapphire femtosecond system (Pulsar 10, Amplitude Technologies, Evry/Seine, France). Specifications can be found in Freydier *et al.* (2008). The laser was operated at the fundamental wavelength ($\lambda = 800 \text{ nm}$), using a Chirped Pulse Amplification system (Strickland and Mourou, 1985), with output pulse duration and maximum pulse energy of $\tau = 60 \text{ fs}$ and $E_0 = 12 \text{ mJ/pulse}$ respectively. Repetition rate, up to 10 Hz, was controlled by a mechanic shutter placed between the regenerative amplifier and the multi passage amplifier. Energy is controlled by a combination of a rotative half wave plate and twin

polarisers. Pulse duration can be optimized by moving the second grating of the compressor stage, via a micrometric screw. Laser specifications and operating conditions are described in Table 1. The beam is focused through a modified optical microscope (BX51, Olympus, Hamburg, Germany), equipped with a XYZ motorized sample stage. The beam is focused on the target by a 50mm focusing coated lens. Craters reach a diameter of about 90 μ m after some dozens of shots. We used a cylindrical 25cm³ ablation cell, mounted with a quartz window. All samples are enclosed in an accustomed compound during ablation. Sample viewing can be made through the microscope binoculars or via a CCD camera placed at the top of the microscope. Aerosols are flushed off the cell by a 0.5L.min⁻¹ Helium flow. The laser was set at τ =60fs, E_0 =1mJ/pulse and f =5Hz for all samplings. The fluence on sample then reaches 15.7J.cm⁻². Ablations were conducted on single spots, following three sequences of 120s in order to collect a sufficient amount of particles. In the case of silicium (see section Samples), the sample was not thick enough to undergo a 120s ablation. We thus conducted multiple runs of 20s in order not to ablate through the sample.

Laser system	Amplitude Technologies "Pulsar 10"
Wavelength	800 nm (fundamental)
Repetition Rate	5 Hz
Pre-ablation Laser warm up	45 min
Pulse duration	60 fs
Beam diameter	10 mm
Focusing objective	50 mm coated lens
Spot diameter	90 μ m
Maximum pulse energy	12 mJ/pulse
Ablation cell	cylindrical, 25 cm ³
Carrier gas	Helium, 0.5 L.min ⁻¹

Table 1: Infra Red femtosecond laser system operating conditions.

Particle collection

Particles were collected using a home made trapping system (Fig.1), consisting of a modified 5mL syringe containing an aluminium stub (12mm diameter), usually used as sample holder in Scanning Electron Microscopy. A TEM Cu or Ni grid (3mm diameter) was placed on the stub, as the effective particle trap. Before use, all syringes were cleaned 24h in a dilute HCl solution (1mol.L⁻¹) and rinsed 24 more hours in milliQ water. Final mounting was realized in sterilized room to avoid contamination on the collecting surfaces by any in-air pollutants.

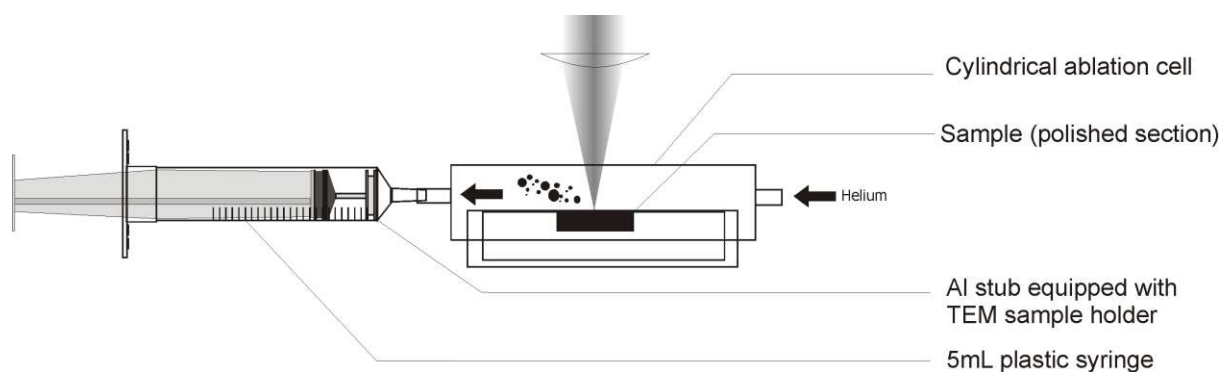


Figure 1: Description of the home made particle collector attached to the cylindrical ablation cell.

Counting

Particle counting and sizing were achieved using a Low Pressure Impactor (ELPI, DEKATI, Tampere, Finland) similar to that used by Koch *et al.* (2004). Neutral aerosols go through a charging cell before being counted through a cascade impactor (12 stages). Particles are measured according to their charge, related to their effective surface. The system applies a conversion based on a spherical shape of particle and delivers data in terms of aerodynamic diameter (d_a). According to DeCarlo *et al.* (2004), d_a considers a standard particle density of $\rho_p=1\text{g.cm}^{-3}$ and can be converted to a more representative volume equivalent diameter (d_{ve}) that takes into account the particle density (ρ_p) and the shape factor (χ) which illustrates the deviation from the spherical shape ($\chi=1$). Acquisitions initially range from $d_a=0.03\mu\text{m}$ to $10\mu\text{m}$ under a 30L.min^{-1} gas flow rate. In our case, a filter stage, provided with the ELPI device, was added before the cascade impactor. A shifting of the range of detection to $d_a=0.007\mu\text{m}$ to $6\mu\text{m}$ under a reduced gas flow rate of 10L.min^{-1} is expected, following the device technical specifications. Our ablation cell can support a maximum of 1L.min^{-1} gas flow rate and is used through all the experiment at 0.5L.min^{-1} to fit the usual LA-ICP-MS acquisition settings. A free filtered ambient air entrance has then been added to reach the ELPI operating flow rate. A dilution factor equal to 20 has then been taken into account for data conversion.

Measurements are conducted after completing a 40s background suppression, automatically driven by the system. Experiments were performed over 10min of ablation, fitting all other laser settings and samples constrains of previously obtained particle collections (see section Laser).

Samples

The Moacyr monazite ($\text{LREE}(\text{PO}_4)$) from Itambe pegmatite (Brazil) has been used for particles collection, counting and crater study. This monoclinic orthophosphate (Ni, *et al.*, 1995) is of great interest in geology because of its high concentration of U-Th-Pb, making it a reliable geochronometer (Montel, *et al.*, 1996, Parrish, 1990). Monazite has been previously studied for its defect healing properties and its particular response to auto-irradiation (Meldrum, *et al.*, 1998), which makes it a potential efficient phase for nuclear waste storage (Seydoux-Guillaume, *et al.*, 2004). Hence, its crystalline structure has been precisely characterized, and its chemical homogeneity has been demonstrated. Previous work even used Moacyr monazite as an analytical reference for developing LA-ICP-MS dating of various monazites (Paquette and Tiepolo, 2007). In addition to monazite, a wide variety of other sample types were used for particles collection and size distribution measurements. We attempted to cover as many different structures and chemical compositions as possible, in order to seek for any eventual matrix-dependant behaviour of laser induced aerosols. Whenever possible, reference or at least previously well characterized materials were studied:

- NIST610 glass standard reference material (Pearce, *et al.*, 1997) has been chosen because of its widespread use as a synthetic external standard in LA-ICP-MS and its transparent amorphous matrix.
- Synthetic quartz (SiO_2) has been used as the most reliable reference for hard transparent crystallized material. Preliminary analytical results about femtosecond ablation efficiency with Near Infra Red wavelengths have been performed recently and give access to experimentally determined ablation properties (Courtieu, *et al.*, submitted).
- A synthetic silicon wafer (pure Si) has been used to illustrate the opaque metallic silicon matrix (cubic system), in comparison to quartz (trigonal silicate) and NIST610 (glass)
- Zircon 91500 (Wiedenbeck, *et al.*, 1995) (ZrSiO_4) is a natural reference sample commonly used for geochronological purpose. It is a tetragonal silicate, optically opaque with a density of ~ 4 .
- Nordic gold alloy coin (Cu=89wt%, Al=5wt%, Zn=5wt% and Sn=1wt%) is a good example of metal alloy, opaque and composed of dense elements.
- Finally, oxides were tested using a natural spinel (MgAl_2O_4), optically opaque and previously characterized at the LMTG by Electron Microprobe (EPMA) (SX50, Cameca). Samples compositions are reported in Table 2. Concentrations under 0.1wt% are not given because undetectable by Energy Dispersive X-ray analyses (see section Results).

	Monazite (Seydoux <i>et al.</i> , 2002)	NIST610 (Pearce <i>et al.</i> , 1997)	Zircon (Wiedenbeck <i>et al.</i> , 1995)	Spinel*
	wt%			
P ₂ O ₅	27.81	-	-	-
Na ₂ O	-	13.79	-	-
MgO	-	-	-	15.48
Al ₂ O ₃	-	2.10	-	55.35
TiO ₂	-	-	-	1.19
MnO	-	-	-	0.14
FeO	-	-	-	26.34
CaO	0.44	11.82	-	-
ZrO ₂	-	-	62.87	-
SiO ₂	1.42	72.27	32.27	0.13
Y ₂ O ₃	0.71	-	0.29	-
HfO ₂	-	-	0.66	-
La ₂ O ₃	14.51	-	-	-
Ce ₂ O ₃	30.59	-	-	-
Pr ₂ O ₃	3.14	-	-	-
Nd ₂ O ₃	10.20	-	-	-
Sm ₂ O ₃	2.05	-	-	-
Gd ₂ O ₃	0.94	-	-	-
PbO	0.16	-	-	-
ThO ₂	6.92	-	-	-
UO ₂	0.13	-	-	-
ZnO	-	-	-	0.10
Total	99.02	99.98	96.09	98.63

* $x > 15\text{wt\%}$: $RSD \leq 1\%$; $x \approx 1\text{wt\%}$: $RSD \approx 3\%$; $x < 1\text{wt\%}$: $RSD \geq 15\%$

Table 2: Chemical compositions of studied samples (in wt% oxides) obtained by Electron Microprobe. Silicon (pure Si) and synthetic quartz (SiO₂) are not listed. Concentrations under 0.1 wt% are not given because undetectable with EDX spectroscopy. Uncertainties on spinel are indicated at the bottom of the table, the others can be found in the corresponding literature (see section Samples).

Results

1 - Morphology

Figure 2 shows a TEM large scale picture of the collected aerosols, in the case of Moacyr Monazite. The overview reveals complex structures building either very small (<30nm) or much larger (>1µm) agglomerates, as well as dark round particles. These particle types are observed for all samples. Close ups of particles are shown for monazite in Figure 2b and c and for other samples in Figure 3. Two types of particles come out.

i) The first population is made of variably sized clusters (Fig.2c, 3.1b, 3.2b, 3.3b, 3.5b and 3.6b), composed of ultra fine $d_p=10\text{-}20\text{nm}$ particles. Clusters size ranges from several dozens of nanometres to several micrometers. Some variations can be noticed with their morphology: zircon, NIST610 and quartz clusters (Fig.3.1b, 3.3b and 3.4b respectively) show “hard bonded” (Gonzalez, *et al.*, 2007) compared to monazite, silicon, and spinel (Fig.2c, 3.2b and 3.5b respectively) for which individual ~10nm components can be well distinguished (“soft

bonded clusters”). We could not detect any of these among the particles induced by the Nordic Gold alloy sample. Instead, a thick coating of clear amorphous matter is observed on the other type of particles (Fig.3.6b).

ii) The second population is composed of single rounded particles (Fig.2b, 3.1a, 3.2a, 3.3a, 3.4a, 3.5a, 3.6a), with sizes between $d_p \approx 10\text{nm}$ to a maximum observed d_p of 1200nm. The major part of these beads is amorphous, but we have noticed occurrences of crystalline structures in rare cases. Figure 2c shows an agglomerate of four beads generated from the monazite sample. The largest ($d_p = 73\text{nm}$) shows Bragg diffraction contrasts, characteristic of a crystalline structure. The associated SAED pattern confirms this observation: clear spots illustrate the electron beam diffraction relatively to crystals faces. Nevertheless, no regular pattern can be observed.

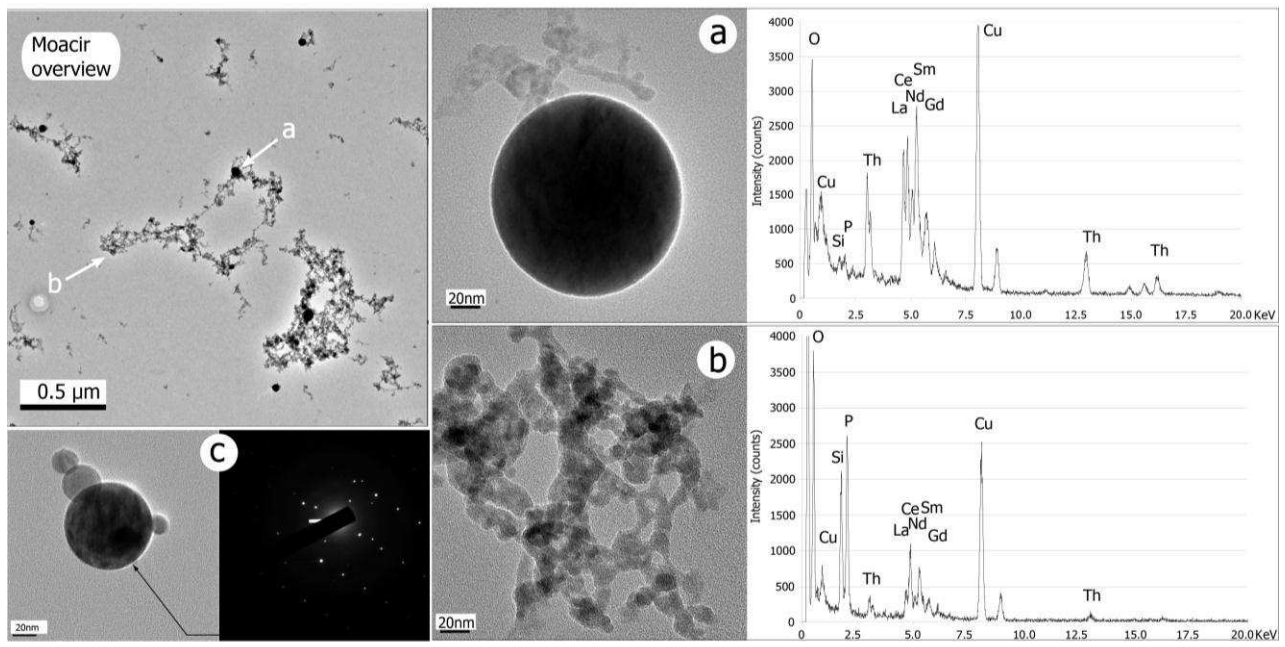


Figure 2: BF/TEM images of particles collected from Moacyr monazite ablation ($E_L = 1\text{mJ/pulse}$, $\tau = 60\text{fs}$, $f = 5\text{Hz}$, $t = 120\text{s} \times 3$). The overview picture shows complex structures of clusters and the contrasted sizes of beads. Close up on bead (a) and cluster (b) with the associated EDX spectrum reveal that both particles are chemically different. (c) Occurrence of crystallized bead: fringes of Bragg are visible as variable contrasts within the bead; the SAED image almost shows a regular pattern, but scattered spots indicate either another crystal domain or a bad orientation of the electron beam through the lattice.

2 - Chemical compositions

Significant differences of composition are shown on EDX spectra associated with TEM images (Fig.2 and 3) and depend on the morphology of the analyzed particles. In every sample, chemical elements composing the initial target are partitioned between the two types

of particles (clusters or beads). We will consider an empirical limit of detection of $[C]=1wt\%$, since $[Gd]=0.94wt\%$ is the lowest concentrated element detected. Systematic copper and nickel peaks result from the TEM grid X-ray emission. Particles collected from monazite ablation show clusters enriched in phosphorus and silicium while totally depleted in beads, where thorium and light rare earth elements (La, Ce, Sm, Nd, Gd) are far more concentrated. In the case of zircon, zirconium is concentrated in beads and silicium in clusters. For spinel, Al and Ti are concentrated within beads while clusters preferentially contain Fe and Mg. Analyses using EDX on particles from silicon and synthetic quartz reveal that, apart from the silicium response, clusters seem to be enriched in oxygen. Analyses made on Nordic gold beads revealed that the chemical difference appears between the beads and their contrasted coating, respectively opposing Cu and Al. Repeated measurements of NIST 610 show apparently that Al and Ca are present in beads, while clusters are rather enriched in Na and K. A more detailed study of beads composition has been conducted in monazite since the observed sizes are very widespread. Thus, Figure 4 shows TEM images of the two extreme reported sizes of beads, with the associated EDX spectra. A clear difference can be noticed with phosphorus. Indeed, the response within the $1.2\mu m$ bead is clear (Fig. 4.2) and the spectrum is even close to the bulk monazite reported in previous study(D'Abzac, *et al.*, submitted). However, the smallest bead is totally depleted in phosphorus (Fig. 4.1), and thus completes very well the cluster composition to fit the bulk monazite.

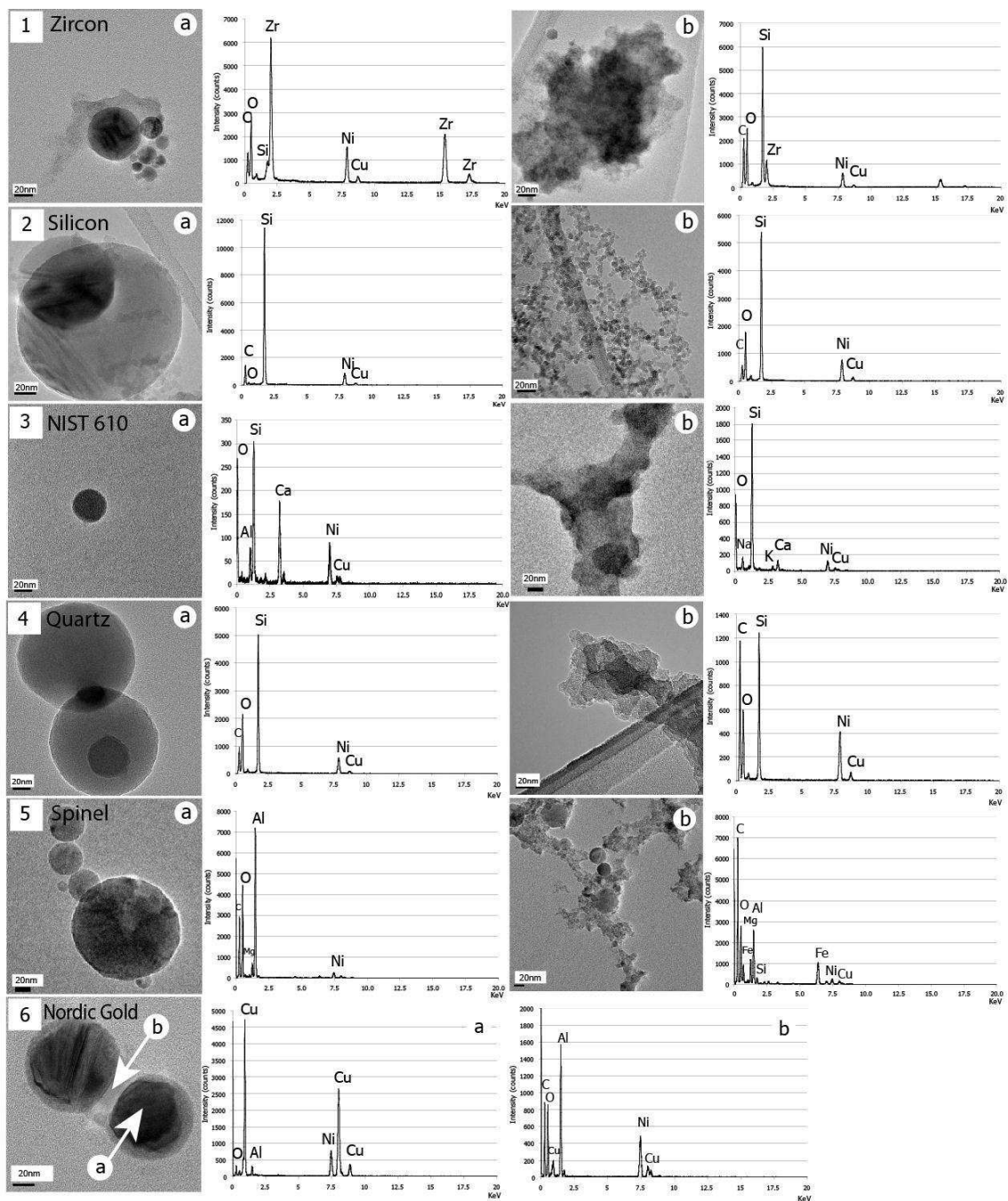


Figure 3: BF/TEM illustrations of the two types of particles for all samples: Zircon (1), Silicone (2), NIST610 (3), Quartz (4) Spinel (5) and Nordic Gold (6) .The corresponding EDX spectra associated to each image show a strong chemical parting of initial sample elements, except for quartz for which Si and O parting does not appear well. Note that no cluster could be observed in (6) but only a systematic thick coating of beads, wherein O is detected. Intensities of peaks depend on the volume of emitting matter.

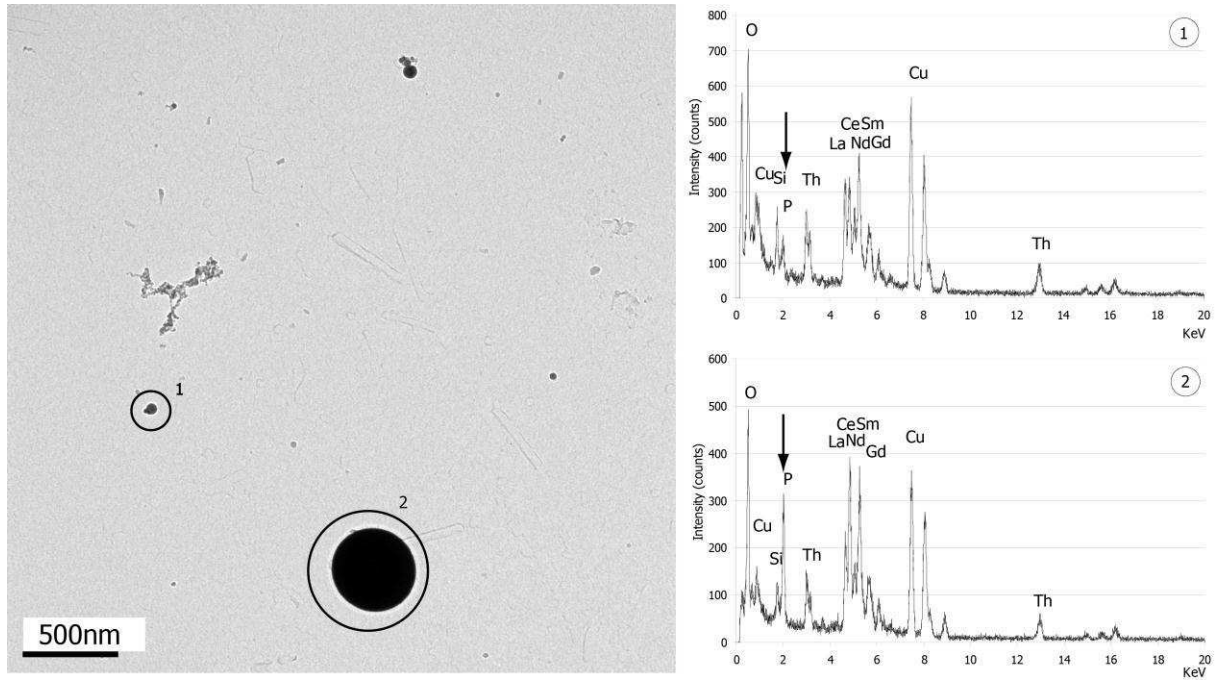


Figure 4: BF/TEM image of particles from Moacyr monazite ablation ($E_0=1\text{mJ/pulse}$, $\tau=60\text{fs}$, $f=5\text{Hz}$, $t=120\text{s}$ x 3). The picture shows the coexistence of clusters, (1) a small bead ($d_p \approx 50\text{nm}$) totally depleted in phosphorus (arrow on EDX spectrum) and (2) a large bead ($d_p \approx 450\text{nm}$) wherein phosphorus is much more concentrated.

3 - Counting

Figure 5 (insert) shows the mean size distribution of NIST610 particles obtained over a campaign of 8 days, recording one acquisition per day. We used this sample as reference as it is usually used in LA-ICP-MS analysis as external standard. Table 3 reports the numerical data (NIST610 mean). To be comparable, data are normalized following eq1:

$$C'_i = \frac{C_i}{\sum_i C_i} \quad (1)$$

where i is the stage number (specific size class) of the particle counter, C'_i is the normalized value of the proportion of the total number of particles on the i stage and C_i its absolute value. Error bars represent one standard deviation (1σ). Standard deviations (1σ) on NIST610 are chosen as reference values for the determination of analytical uncertainties as a function of C'_i , as they are calculated using a large amount of acquisitions, what could not be possible for all the different experiments conducted during this campaign. Hence, uncertainty is experimentally defined as 7%RSD for $C'_i > 0.2$, 18%RSD for $0.1 < C'_i < 0.2$ and 30%RSD for $C'_i < 0.1$. Standard deviations are rounded up to the nearest integer. Values of C'_i under 8.10^{-4} (most depleted fractions) are not taken into account, as well as the huge uncertainty of 207%RSD measured on the smallest fraction.

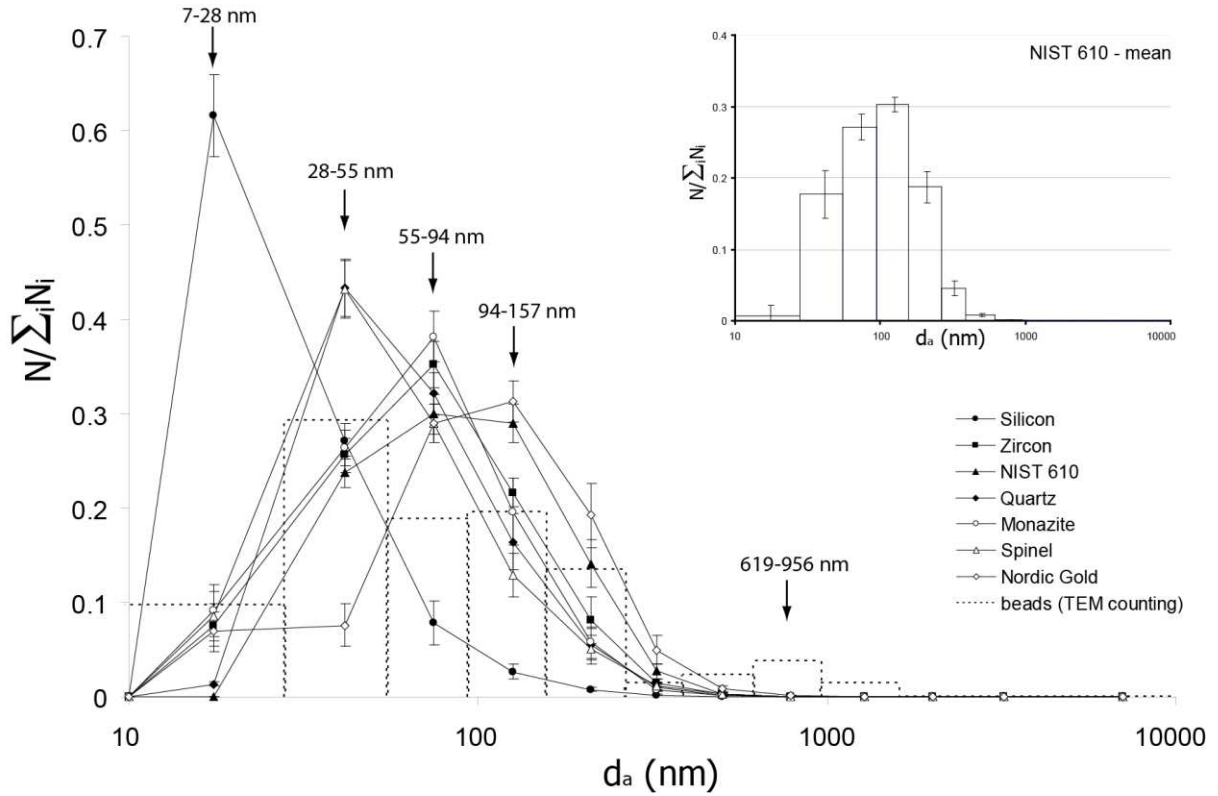


Figure 5: Size distribution of aerosols for all samples studied. Intensities (C'_i) are normalized to the total particles density for each acquisition. Values of d_a corresponds to the median size of each class (see Table 3). Error bars are plotted as a function of reproducibility obtained on NIST610 (insert) over 8 acquisitions (1 per day during 8 days), and are dependant on the intensity of the signal. Note that the initial matrix seems to play a role in the broadening of the particle size distribution: black arrows indicate the central size class of the four distinguished sorts of distribution patterns (see section Results). The dashed histogram represents the TEM beads counting statistics realized over the 8 samples, from 133 specimens, corresponding to 11 days of experiment. Note that the main size distribution is well correlated to the ELPI data, and that another small peak appears on the 619-956nm size class.

Experiments show that size distribution of NIST610 particles is monomodal, centered on $d_a=94-157\text{nm}$, and quite large as the 4 main class sizes contributions are above 15% ($\sim 94\%$ of the total density). The main part of Figure 5 shows the compilation of the particles size distribution of all samples, and Table 3 report the numerical values of C'_i . Every distribution is monomodal. Nevertheless, they are not all centered on the same mean size. Four groups can be distinguished, each of them gathering samples with similar distributions regarding the error bars. Silicon is the narrowest distribution, centered on $d_a=7-28\text{nm}$ as two stages gather $\sim 89\%$ of the total amount of particles. Spinel and quartz distributions are broader and centered on $d_a=28-55\text{nm}$. Monazite and zircon are centered on $d_a=55-94\text{nm}$ and show the same broadening as the precedent group, for which $\sim 80\%$ of analyzed material is contained within 3

stages. Finally, as described above, NIST610 distribution is so much broader that the central peak is spread over two size classes (within error bars): $d_a=55-94\text{nm}$ and $d_a=94-157\text{nm}$.

As exposed in the experimental section, $d_a \neq d_{ve}$. As a function of ρ_p and χ , the particle diameter will be either over- or underestimated by the ELPI. Moreover and unfortunately, the precise conversion from d_a to d_{ve} is hazardous in our case because of the different morphologies ($\neq \chi$) and chemical compositions ($\neq \rho_p$) of particles within a single measurement. However, a qualitative estimation can be made using DeCarlo *et al.* (2004) experimental results. Our approximation is based on the used electrical mobility diameter (d_m). This value represents the size of a spherical particle with the same velocity in a constant electric field than the particle of interest (characterized by d_a and $\chi \geq 1$). For non spherical particles, or particles such as $\rho_p > \rho_0$, we find $d_m > d_a$. Then, we refer to the obtained diagrams showing the dependence of χ to ρ_p as a function of d_m . Given a particle density (ρ_p) mostly higher than 3, and considering that the major part of them are not spherical ($\chi > 1$), we find that for most of our samples $\rho_p > \chi$. The only exception is silicon ($\rho_p = 2.3$), for which there is a probability for this ratio to be close to 1 ($\rho_p = \chi$) or even inverted ($\rho_p < \chi$). Given this, it is possible to estimate a qualitative ratio of d_a out of the volume equivalent d_m . Hence, we find that all particles are probably shifted towards larger sizes (d_a/d_{ve}), except for silicon for which there can be an eventual negative shifting. More generally, our results of particle size distribution are overestimated, except in the case of silicium for which it is underestimated. The scattering of the distributions observed on Figure 5 should then be reduced and result in a similar monomodal distribution within uncertainties. The narrower distribution of silicium aerosols and the larger one of the NIST610 may however be conserved and remain significant.

It would be helpful to evaluate the proportion of each population in the global size distribution. Unfortunately, as said above, ELPI is unable to detect such variations, and the exploitation of data can be made only with considering a single density for the whole measurement. Then we conducted a visual counting and sizing of beads using TEM. We measured 133 specimens over 8 different samples and 11 sessions. Data are reported as C'_i values in Table 3 and added in Figure 5 (dashed histogram). Results show that the major part of beads (~90%) is included in the monomodal distribution and has a diameter $d_p \leq 250\text{nm}$. Given the above developed qualification of the distribution shifting, we can estimate that the beads size distribution is similar to the global aerosol size distribution. In the case of monazite, this fraction corresponds to beads which are totally depleted in phosphorus (smallest specimen on Fig. 4). The remaining fraction ($d_p > 250\text{nm}$) is visible with our visual

counting, but is negligible regarding to ELPI counting. In the case of monazite (Fig. 4, largest specimen), this fraction corresponds to beads which composition approaches that of the bulk mineral.

d_a^* (μm)	0.021	0.039	0.072	0.121	0.204	0.320	0.489	0.769	1.241	1.970	3.116	6.345
C_i^{***}												
Zircon	0.076	0.256	0.352	0.216	0.082	0.015	0.003	4.E-04	6.E-05	2.E-05	9.E-06	6.E-06
Silicon	0.616	0.271	0.078	0.027	0.007	0.001	0.000	2.E-05	8.E-06	4.E-06	2.E-06	2.E-06
NIST610	2.E-04	0.238	0.299	0.290	0.141	0.027	0.004	4.E-04	1.E-04	6.E-05	3.E-05	2.E-05
Monazite	0.092	0.264	0.382	0.196	0.057	0.008	0.001	8.E-05	3.E-05	1.E-05	4.E-06	3.E-06
Nordic Gold	0.069	0.076	0.290	0.313	0.192	0.050	0.009	0.001	2.E-04	1.E-04	6.E-05	4.E-05
Quartz	0.014	0.433	0.321	0.164	0.055	0.010	0.002	3.E-04	5.E-05	2.E-05	8.E-06	5.E-06
Spinel	0.085	0.432	0.290	0.128	0.050	0.011	0.003	4.E-04	7.E-05	2.E-05	7.E-06	4.E-06
NIST (mean**)	0.007	0.177	0.272	0.303	0.187	0.045	0.008	0.001	2.E-04	8.E-05	4.E-05	2.E-05
RSD(%)	207.7	18.7	6.7	3.3	11.7	21.7	29.7	26.7	12.4	12.0	13.5	13.1
TEM counting	0.097	0.293	0.187	0.195	0.135	0.015	0.022	0.037	0.015	0	0	0

* The given values of d_a correspond to the median diameter of each particles size class

** Mean values calculated from 8 measurements performed over 8 consecutive days

*** $C_i > 0.2$: 7%RSD; $0.1 < C_i < 0.2$: 18%RSD; $C_i < 0.1$: 30%RSD

Table 3: Numerical values of the normalized concentration (C_i) measured by Low Pressure Impaction (ELPI) for all samples, plotted in Figure 5. Data are normalized to the total density of particles of each associated acquisition. Indicated size classes (d_a) correspond to the median diameter of each class. NIST610 (mean) and the corresponding %RSD (insert Figure 5) are used to determinate a systematic uncertainty to all measurements. TEM beads counting values are given in C_i .

Discussion

Ablated matter and generation of particles from the plasma

1 - Round shaped particles

a- Generation of large particles ($>1\mu\text{m}$) via hydrodynamic sputtering

According to previous studies, large round shaped particles that we observe would be generated by ejection of melt droplets from the superficial layer (Ben-Yakar, *et al.*, 2007, Camata, *et al.*, 2000, Gonzalez, *et al.*, 2007, Hergenröder, 2006b, Miclea, *et al.*, 2006) of the crater. The dynamics of such mechanisms is explained by Kelvin-Helmholtz instabilities at the interface of plasma and melt (Hergenröder, 2006b). This interpretation is in agreement with the previously observed melted/recrystallized layer occurring at the bottom of the ablation pit (D'Abzac, *et al.*, submitted). The chemical composition of such beads (Fig.4.2) differs from that of the bulk sample, but it is probable that diffusion of volatile element during cooling, such as phosphorus in monazite, has happened within the droplets as soon as they

have been ejected, as Horn and Von Blankenburg would suggest for an incomplete ionization through heating process in a plasma torch. Nevertheless, comparisons between ELPI and TEM particle counting underlines the fact that this population is very limited and even negligible compared to the main size distribution, as shown in counting statistics (Table 3). The analytical gap between ELPI and TEM counting is explained by our collection technique (Fig.1). It is basically an impactor stage, which will preferentially collect the largest particles in the gas flow, because of their higher inertia (Liu, *et al.*, 2005). In consequence, as show our TEM counting statistics (Fig.5), large particles are observed around $d_p=1\mu\text{m}$ which are not counted with ELPI. They probably result from hydrodynamic sputtering, as shown by Koch *et al.* (Koch, *et al.*, 2004). Hence, TEM counting emphasizes such small fractions, pointing out their very rare occurrence. Nevertheless, if their contribution in number density is very poor, the equivalent mass accounts for a large fraction of the total amount of produced aerosol. However, such objects are more affected by gravity and are very prone to be lost along transport (Bleiner, *et al.*, 2005). Consequently, in terms of LA-ICP-MS measurements, the impact should be very limited. On the other hand, the small size fraction of the counted beads (<250nm) may hardly be associated to any form of hydrodynamic sputtering.

b- Generation of round particles via gas to particle conversion

In fact, several results suggest that a large portion of round shaped beads are not originally formed by hydrodynamic sputtering:

- i) The particles size distribution: As shown on Figure 5 and Table 3, ~90% of the beads measured with TEM are smaller than 250nm. This fraction is well correlated to the systematic monomodal size distribution measured by ELPI and corresponds to the smaller fraction of particles measured by Koch *et al.* (2004), which origin was excluded to be the ejection of melt.
- ii) Minimum required stable size: Figure 5 and Table 3 shows that more than 50% of the counted beads are smaller than 100nm, which has been defined as a minimal stable size for particles generated by hydrodynamic sputtering according to other studies (Hergenröder, 2006b, Hergenröder, 2006c).
- iii) Complementary chemical compositions: small beads (<250nm) and clusters are very complementary relatively to the bulk composition of the ablated material. This is verified in every sample (Fig.2 and 3). These chemical variations cannot be explained by fractionation due to diffusion of volatiles, as for hydrodynamic sputtering products. The associated EDX analyses show here a complete exclusion of some elements depending on the particle

morphology. Finally, each type seems to carry a part of the original chemical content of the bulk starting sample.

Taken together, these observations suggest that beads smaller than 250nm have a chemical link with clusters that points out the possibility of a common unique mechanism of creation and growth, *i.e.* gas to particle conversion. This hypothesis seems in disagreement with the results obtained by Hergenröder, notably because of the maximum reported growth size of 100nm. Yet, observed particles over all our TEM foils indicate that beads are rigorously identical one another within the range of 10-250nm. The existing gap between this maximum simulated condensation/coalescence size reported by Hergenröder and our experimental results must be discussed, by looking closer at the different mechanisms implied in particle growth and also at the plasma evolution:

i) Early condensation: the simulation considers homogeneous nucleation as the triggering mechanism for condensation processes. It is defined as the creation of a critical size cluster from molecular size ones in a supersaturated gas. These are used as nuclei for further growth. This is modelled for plasma containing only one element. Nucleation takes place when the saturation vapour pressure of this element is reached, as shown results on Si, Fe and Cu. In plasma containing more than one element, this critical state is difficult to define. We can speculate that vapour pressure is controlled by the most concentrated specie, but the latter may not always be dominant by far. In any case, it is probable that some elements will be forced to condense earlier than their theoretical nucleation start if plasma was exclusively composed of them.

ii) Heterogeneous nucleation: it describes the growth of a critical size condensation nucleus from an already existing particle in the vapour plume. The simulation does not take this mechanism into account because of high instabilities and high cooling rate of the plasma. Nevertheless, our previous results on laser induced damage under similar conditions consider fragmentation as a probable ablation mechanism (Perez and Lewis, 2003). This photo-mechanical process is defined as the splitting of the target into small sized clusters. If we consider that such matter breakdown products can be included in the expanding plume, it would favour a less energetic growth process than homogeneous nucleation (nuclei already exist) and accelerate the coarsening of particles of early condensation start.

iii) This coarsening is then governed by coalescence mechanism, itself depending on the probability of collision between liquid particles. The numerous multi-particles agglomerates observed confirm that the rate of collision is always high enough for this condition to be fulfilled. Afterwards, the growth time depends on the cooling rate and the melting period

which we will define as the difference between boiling temperature and fusion temperature: $\Delta T = T_{\text{boil}} - T_{\text{fus}}$. Even if pressure inside plasma certainly induces variations of this ΔT , there are still probably differences between growing species. Some elements may then probably undergo a longer coalescence state relatively to lower ΔT elements. Our results show that in most of the cases (Fig. 2, 3 and Table 4) elements with high ΔT are more concentrated in beads.

iv) The time dependency is then even more important in this discussion. A higher ΔT implies a longer liquid state for the concerned elements. Simulation hardly considers plasma conditions and evolution beyond 1 μs . The reported maximum grown particles ($d_p \sim 100\text{nm}$) are based on this limit. However, in-situ experiments on femtosecond laser induced plasmas (Barthélémy, 2004, Barthelemy, *et al.*, 2005, Le Drogoff, *et al.*, 2004, Zeng, *et al.*, 2005) report calculated electronic temperatures of $\sim 10000\text{K}$ 400ns after the plasma creation, before falling down to $\sim 5000\text{K}$ after 10 μs (ten times the simulated growth), which is far higher than fusion temperatures of every studied elements at room pressure. These results are based on a self-similar expansion fitting to metal plasma and consider that pulse duration is the main parameter controlling plasma cooling rate. Nevertheless, our results on different matrices (including metallic ones) are very similar so we assume that temperature evolution is similar or at least not involve conditions close to the fusion point.

v) At these late times ($>1\mu\text{s}$), pressure state is locally close to the ambient gas pressure because plasma has passed into a shock wave regime. This regime is by definition very prone to particle collision (and so coalescence if in the liquid state) because of the higher particle density at the front of the expanding plume. On the opposite, particles at the back of the shock wave may rather stop growing because of the resulting local low pressure state. This may explain the broadening of beads size distribution. Indeed, the latter is presently centered on $28\text{nm} < d_p < 55\text{nm}$ (Fig. 5), which is still well correlated to the simulation.

Finally, the above mentioned conditions seem favourable to the growth of a substantial fraction of spherical beads above $d_p = 100\text{nm}$ through gas to particle conversion, early condensation and further coalescence and above all, high collision rate. Figure 6 illustrates the particle growth along plasma expansion and cooling, showing the different processes involved in the condensation and coarsening which possibly end up in the presently observed particles. A correlation to the existing simulation is possible in a specific extent. For the remaining observed particles which size exceed the predicted maxima, interpretation probably relies in

the great complexity of our experimental systems, and thus by conditions that can not be precisely modelled.

2 - Agglomerates

The morphologies of agglomerates generated in our experiments correspond well to these of previous SEM studies (Gonzalez, *et al.*, 2007, Liu, *et al.*, 2004). However, TEM is a more accurate and reliable tool to analyse particles at the nanometer scale (Kosler, *et al.*, 2005). Their characteristics correspond well to the gas to particle conversion model: homogeneous (or heterogeneous) nucleation and further condensation followed by coalescence and agglomeration resulting in more or less complex structures (Fig.2 and 3). Regarding to the simulation (Hergenröder, 2006c) and the present results, their morphology can be correlated to matter phase transitions, especially the element dependant condensation start and ΔT (linked to coalescence duration) against the plasma cooling rate. In such a context, agglomerating particles condense later and have a low ΔT compared to that of the above described large beads. Their coalescence is then limited so that their diameter hardly reaches $d_p \sim 10\text{nm}$ (Fig. 2). The “hard” or “soft” bonding of agglomerates previously described (Gonzalez, *et al.*, 2007, Tsantilis and Pratsinis, 2004) as a time dependant characteristics can then be more precisely explained. Hard agglomerates (Fig. 3.1b and 3.4b) probably result from collision process close to the fusion point of the concerned element, yet too short in time to end up as a complete coalescence in liquid state. It is then solidified before acquiring the lowest energy surface contact (*i.e.* spherical shape). On the other hand, soft agglomerates are stabilized by Van der Waals bonding forces and probably forms under collision process after solidification, hence potentially at any time as long as collision rate is high enough. Figure 6 shows, in addition to beads generation processes, the possible evolution of agglomerates during plasma expansion resulting in the observed structures.

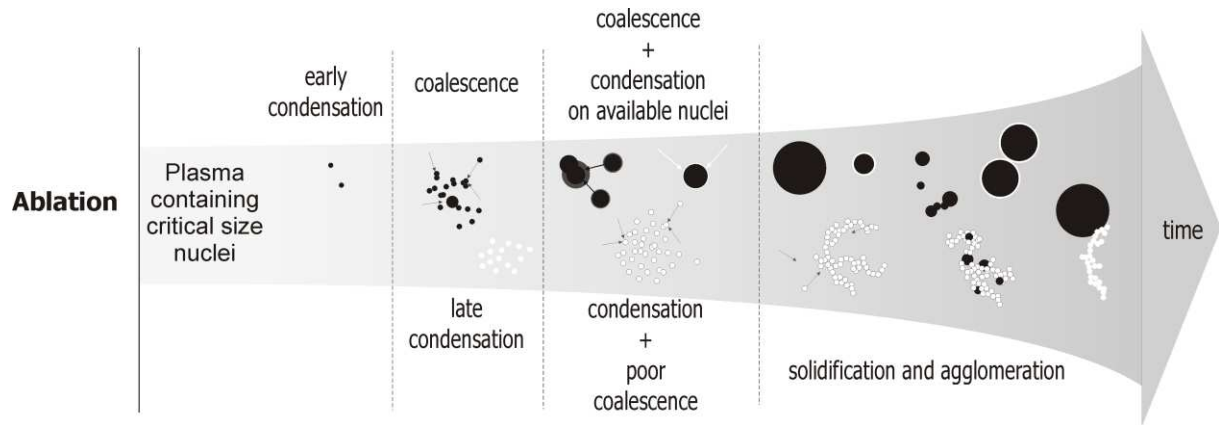


Figure 6: Illustration of the proposed model for particles growth in the expanding plasma plume, established from existing simulation of gas to particle conversion, and current in-situ observations from ablation of different initial samples. Time is not indicated because it ends on different parameters, themselves dependant on the elements properties constituting the plasma as well as their combinations (see Discussion).

3 – Application to the studied samples

Considering the model discussed above, the laser induced particles obtained throughout this study must be described relatively to the elements combinations in the initial sample. Table 4 reports the elements properties useful to the particle generation model: density, boiling temperature (T_{boil}) and fusion temperature (T_{fus}) at ambient pressure, as well as the melting period $\Delta T = T_{\text{boil}} - T_{\text{fus}}$. Concentrations of elements relatively to the sample are reported in Table 2.

a – Monazite

This sample perfectly illustrates the chemical complexity of our natural systems of interest, and at the same time it is a very good example of the validity of the above described particle generation process, which can be summarized as follows. In the supercritical state, high pressure/temperature plasma contains fragmentation products that high density elements (thorium and rare earth elements) can use as nuclei to start condensing. Their high ΔT (relatively to phosphorus) allows coalescence to proceed until particles reach maximal sizes of $d_p \sim 250\text{nm}$ before solidification, given the context: high collision rate at the shock wave front, very long plasma lifetime above the fusion point ($>1\mu\text{s}$). This stage relaxes plasma surrounding pressure so that other elements such as phosphorus cannot reach saturation until a very late stage when they finally condense massively. Phosphorus low ΔT does not allow the condensed particles to coalesce beyond observed sizes of $d_p \sim 10\text{nm}$. Phosphorus solidifies and

agglomeration is assured by collision processes favoured by the high particle density. This interpretation is supported by the great gap existing between the different elements properties. Indeed, generation and growing stages can be chronologically related without massive overlapping of the different processes. Specific features such as crystalline structures observed in rare cases in spherical particles (Fig. 2c) may be a consequence of the annealing properties of the mineral, which is provided with a sufficient amount of energy (cooling plasma) to crystallize after coalescence.

Element	Mass <i>g.mol⁻¹</i>	Density <i>g.cm⁻³</i>	T _{fus} °K	T _{boil} °K	ΔT
Na	23	0.97	373	1173	800
Mg	24	1.70	923	1363	440
Al	26	2.70	933	2773	1840
Si	28	2.30	1673	3473	1800
P	31	1.80	317	553	236
K	39	0.86	333	1033	700
Ca	40	1.50	1113	1773	660
Ti	47	4.50	1973	3573	1600
Fe	55	7.80	1773	3073	1300
Cu	63	9.00	1273	2773	1500
Zr	91	6.50	2073	4673	2600
Sn	118	5.70	503	2873	2370
La	139	6.10	1193	3673	2480
Th	232	11.70	1973	5073	3100

Table 4: Synthesis of all elements detected by the EDX detector in collected particles, associated with their density, boiling and fusion temperature (T_{fus} and T_{boil}) as well as the resulting melting area (ΔT). Temperature data are given for ambient pressure state (1 bar).

b – Zircon

This system is less complex than monazite, and two main components can be considered: zirconium and silicium. Their density, ΔT and concentration differences are strong enough to figure out a very similar process of fractionated condensation/coalescence. Zirconium is twice more concentrated in the plasma and its density is three times this of silicium. It is likely to condense first and coalesce along plasma cooling. Beads density is high enough so that collision rate is efficient enough after solidification to create beads agglomerates (Fig. 3.1a). Silicium condenses in a late stage. The “hard bonding” structure formed by the latter could result from an unachieved coalescence process, or agglomeration close to the fusion point, probably during the shock wave stage of plasma expansion.

c – NIST610

The complex chemical composition of this system, with close concentrations (Na and Ca), contrasting with very low concentrated high density elements (Al) makes it difficult to figure out in a fractionated condensation process. Nevertheless, statistical observations helps highlighting constant parameters such as these presented on Figure 3.3. A plausible scenario can then be envisaged. Silicium accounts for ~70% of the total amount of matter, bringing the highest contribution to the total pressure. Its high density and ΔT probably implies that it takes part in particles growing all along plasma expansion, what is confirmed by chemical composition of aerosols. Aluminium has about the same density as silicium so to condense early in beads. It is probably totally consumed at this stage, what may explain that we do not detect any trace of it in agglomerates (Fig. 3.3b). Calcium has lower density and ΔT , but due to its high concentration (~11.8%), it probably reaches saturation early so to take part in beads coalescence. Sodium and potassium have about twice lower density than calcium. It is then logical from our model to find them condensing in agglomerates, probably using silicium condensed particles ($d_p \sim 10\text{nm}$) as nuclei. Their low fusion point can explain why these latter particles rather show a “hard” structure.

d – Spinel

In this case, four elements must be considered: Al, Mg, Fe and Ti. The latter is not visible on EDX spectra because of its low concentration (1.2%). Theoretically, this amount is detectable but if we consider that titanium is fractionated between beads and agglomerates, the separated amounts are lower than 1% (empirical detection limit). Aluminium is the main constituting element (55%) and its properties make it logically condense all along plasma cooling (like silicium in NIST610). We then measure it in both types of particles, yet in higher content in beads relatively to other elements (Fig. 3.5). Magnesium has the lowest density, concentration and ΔT . It should then condense at later stages, forming agglomerates on aluminium nuclei bases. We do observe such particles, in their “hard” shape, indicating that agglomeration probably occurs close to the fusion point. Iron is very specific in this scenario. It has by far the highest density but it is paradoxically detected in agglomerates. This may be explain by the pressure relaxation inside the plume after massive condensation of Al, which keeps iron saturation vapour pressure way above the system pressure until temperature is low enough for it to condense.

e - Nordic Gold

In this system, copper is by far the most concentrated and the most dense element. It should then produce a large amount of coalescing particles. Aluminium is much less concentrated and dense. Its saturation pressure should be kept away from the system pressure by the strong copper condensation, and delay its own phase transition. In the end, nuclei (*i.e.* copper particles) are numerous in the plume and aluminium is probably likely to condense at their contact surface, creating the actually observed embedding morphology (Fig. 3.6). Even if not reported above for other systems, this phenomenon is visible on every sample: zircon beads show a clear silicium coating, monazite beads often show a thin phosphorus layer at their surface and in spinel; beads (Al) are often embedded in magnesium agglomerates. Nordic Gold may simply present specific extreme conditions (concentrations and density differences) for this process to occur massively. Tin is not visible on any spectra, probably for the same reasons as titanium in spinel.

f – Synthetic quartz and Silicium

The two samples are composed of silicium. Both of them generate beads of the same texture and contrast (Fig. 3.2a and 3.4a). It is possible to figure out an expanding plume wherein silicium nucleates and condense into small particles ($d_p \sim 10\text{nm}$) and collision rate inhomogeneities broadens the size distribution by coalescence (Hergenröder, 2006c). Yet, agglomerates are different between quartz and silicium wafer. In the latter case, they are “soft” structured, indicating that agglomeration mainly occur in the solid state, contrary to quartz which ablation induces “hard” structured agglomerates, rather showing that collision occurs close to the fusion point. This difference may be explained by: (i) different ablation mechanisms: these have previously been found identical whatever the matrix given the similar ablated structures (Borowiec, *et al.*, 2004, Couillard, *et al.*, 2007, Coyne, *et al.*, 2005, D'Abzac, *et al.*, submitted, Seydoux-Guillaume, *et al.*, 2010) or (ii) presence of oxygen. The latter is actually quite difficult to quantify because of its recurrence. Indeed, it is observed on all samples with quite a high intensity of EDX peaks. In most of the cases, it probably comes from the oxygen contained in crystalline lattice in high amounts, and especially in quartz. For silicium, it is surprisingly high as well. As sample surface is polished just before ablation, oxidation is unlikely to be at the origin of it. We then suspect that collected particles are oxidized during stocking time, what could also explain the higher amount of oxygen in agglomerates (larger contact surface). In the end, oxygen does not take part in particle growth for silicium as it does for quartz. Hence, from a general point of view, this element probably

plays a role in particle generation processes, potentially contributing to the system pressure evolution, involving variations of silicium saturation points. The impact may be important as a change between liquid and solid state agglomeration stage, for a given element (here: silicium).

4 – Correlation with ablation mechanisms

In a previous work, we have attempted to characterize the mechanisms responsible for ablation in Infra Red femtosecond regime, basing on the observation of ablated structures (ref nous part A). Our analytical results were compared to molecular dynamics simulation of femtosecond laser ablation (Perez and Lewis, 2003) and other analytical studies (Borowiec, *et al.*, 2004, Couillard, *et al.*, 2007, Coyne, *et al.*, 2005, Seydoux-Guillaume, *et al.*, 2010). Fragmentation and vaporization were found to be the most probable mechanisms involved in ablation, using laser settings identical to the present study. Now, the analytical study of produced particles, correlated with thermodynamics simulation of plasma expansion and particle generation processes provided us with strong arguments to describe aerosol generation from gas to particle conversion and punctual hydrodynamic sputtering. Hence, this interpretation implies the occurrence of vapour, what confirms vaporization as the major ablation mechanism. Moreover, one of the discussed points refers to the occurrence inside the plasma plume of molecular sized fragments allowing a low energetic fast condensation of saturated elements. This may be interpreted as a confirmation for fragmentation to be the other ablation mechanism. Nevertheless, the contribution of each of them cannot be determined, as (i) this type of system (*i.e.* laser induced plasma) is difficult to model and (ii) growing processes can only be qualitatively attributed to the observed particles.

5 – Correlation with chemical fractionation in LA-ICP-MS

The ablation mechanisms we previously characterized (D'Abzac, *et al.*, submitted) have shown that ablation in Infra red femtosecond regime was not prone to induce preferential vaporization of volatile elements, as would rather predict Garcia *et al.* (Garcia, *et al.*, 2008). Then, chemical fractionation still observed in specific extent on LA-ICP-MS measurements (D'Abzac, *et al.*, 2010, Freydier, *et al.*, 2008) would not be induced by the nature of the laser pulse. Moreover, the present study has brought an alternative to the definition of laser induced chemical fractionation. Indeed, the segregation of elements during laser induced plasma

cooling is presently the main mechanism introducing differences of chemistry in aerosols. As shown by experimental studies (Barthelemy, *et al.*, 2005, Le Drogoff, *et al.*, 2004), the plasma properties (especially maximum temperature and cooling rate) effectively depend on the initial laser pulse intensity and duration. However, variations reported between nanosecond and femtosecond pulses are not great enough to induce changes in elements behaviour during plasma evolution. Then, generation of particles in plasma does not depend on the initializing laser pulse. In consequence, chemical fractionation in LA-ICP-MS probably not depends on the nature of the laser pulse if all particles are generated in the plasma, which is the case in femtosecond regime, as shown by our result and especially the only punctual occurrence of hydrodynamic sputtering products. The source of chemical fractionation must then be studied from a different point of view, focused on the becoming of the generated particles and their ability to be efficiently produced and transported to the ICP-MS, the whole as a function of analysis conditions.

Conclusion

We have performed an analytical study of Infra Red femtosecond laser induced aerosols through qualitative (morphology and chemical composition) and quantitative (particle counting) aspects using Transmission Electron Microscopy and Low Pressure Impaction. Three recurrent morphologies were defined: (i) punctual occurrences of large spherical particle ($d_p \sim 1 \mu\text{m}$) chemically close to sample composition, (ii) spherical particles which size distribution fits the global aerosol one and (iii) more or less size developed agglomerates of $d_p \sim 10 \text{nm}$ particles showing hard or soft structures depending on the initial target. A specific generation process can be attributed to each type of particle: large beads (i) probably result from hydrodynamic sputtering; small beads (ii) may be generated from gas to particle conversion, condensation and coalescence under specific conditions: early nucleation (high density elements) and favoured coalescence (high collision rate and high ΔT); agglomerates (iii) are probably generated from late condensation and limited coalescence respectively due to low density of the concerned elements and low ΔT , more likely to result in a collision stage close to the fusion point (cooling plasma) or under solid state. Depending on elements properties and the different combination of these elements in our samples, particle generation scenarii can be deduced in accordance with the existing model.

The results also provide arguments for identifying ablation mechanisms. Thus, the proposed model is in good agreement with our previous result pointing out vaporization and fragmentation as the main ablation processes of IR-femtosecond laser ablation.

Implications for LA-ICP-MS analysis are presently addressed in a subsequent study, regarding to the present results.

Aknowledgments

The authors would like to thank Rémi Freydier for his motivating never-ending implication in this project. Frédéric Candaudap, Aurélie Lanzaova, Sophie Gouy and Thierry Aigouy for their availability, Philippe de Parseval and Damien Guillaume for providing the natural spinel and the synthetic quartz sample. David le Dur from ECOMESURE (Janvry, France) is thanked for his great help during the ELPI campaign of measurements, and Christian Dominici at the CP2M, Université Paul Cézanne (Marseille) for performing FIB milling. Luc Vigroux , Pierre Marie Paul and Pierrick Leroy are thanked for their technical support and advising in femtosecond laser handling. Many thanks are addressed to the anonymous reviewers for their helpful and constructive comments. This work was co-funded by CNRS, Amplitude Technologies and a PPF from the Ministry of Resea

V

Analyses comparatives des
particules produites dans des
conditions variables par
Microscopie Electronique en
Transmission et
Impaction basse pression :
implications pour les mesures
LA-ICP-MS

1) Résumé

Cette étude fait logiquement suite à la réflexion précédemment menée sur les mécanismes régissant la formation de particules par ablation laser IR-femtoseconde. Elle présente une analyse des aérosols produits par l'ablation de monazite. Le lien avec les signaux ICP-MS recueillis en aval est établi pour différentes configurations, afin de cibler les facteurs déterminants de la qualité du signal, en termes d'intensité, de stabilité et de justesse. De larges bornes de paramétrages sont couvertes afin d'encadrer la plupart des conditions d'analyses LA-ICP-MS existantes : l'énergie d'impulsion varie entre 0.15 et 1 mJ/pulse, la durée d'impulsion entre 60fs et 3000fs, la durée d'ablation est poussée jusqu'à 10 minutes et l'influence de la longueur du transport est testée jusqu'à 6.3m (longueur invariante entre la cellule et la torche à plasma).

Les observations par Microscopie Electronique en Transmission nous confirment la formation d'agglomérats et de particules sphériques telles qu'observées au chapitre précédent. Les variations de paramètres laser appliquées n'influencent en rien la morphologie et la composition chimique des aérosols.

Le comptage de particules par Impaction Basse Pression révèle par ailleurs plusieurs types de variations :

- la distribution en tailles des particules. Celle-ci est conforme aux résultats de l'étude précédente : une distribution monomodale centrée sur une gamme de tailles de $55\text{nm} < d_p < 94\text{nm}$. Elle est cependant décalée vers des tailles plus grandes ($94\text{nm} < d_p < 157\text{nm}$) lors des premières secondes d'ablation ainsi qu'après un transport de plus de 4m. La première variation s'explique par une irradiation maximale au point focal lors des premiers tirs, produisant une grande quantité d'aérosols, très probablement agglomérés ou coalescé avec une grande efficacité (*cf.* IV). La seconde est probablement induite par une agglomération continue dans un flux turbulent de particules à l'intérieur du tube.
- la densité de particules. Celle ci augmente avec l'énergie selon une tendance logarithmique bien corrélée avec la loi de pénétration d'un faisceau laser à l'intérieur d'un matériau solide (Nolte, *et al.*, 1997). la production de particules serait donc directement lié à la pénétration de chaleur du faisceau. La densité de particules diminue avec le raccourcissement de la durée d'impulsion selon une loi de puissance, très probablement liée à la diminution de l'irradiance (en W.cm^{-2}) associée. Elle

diminue également avec la longueur du transport, ce qui est bien corrélé avec l'hypothèse précédente d'agglomération durant ce même transport.

Le signal ICP-MS enregistré est directement lié à la production de particules. D'une manière générale, il est plus précisément lié à la géométrie du cratère dont l'évolution peut être décrite comme suit :

- la production d'aérosol est très forte lors des premiers tirs (en surface), induisant des particules plus larges et des effets de charges du plasma (baisse d'efficacité d'ionisation). Ceci est visible par la grande instabilité du signal dans les premières secondes d'ablation.
- puis cette ablation se stabilise dans un régime favorable à une production de particules qui décroît de manière linéaire, mais qui reste favorable durant environ 1 minute à un échantillonnage stœchiométrique (justesse du signal) et à une ionisation par l'ICP totale (signal très stable et constant).
- enfin, le cratère devient trop profond pour que les particules produites soient évacuées avec une efficacité suffisante. Les premiers condensats (*cf.* IV) sont probablement redéposés sur les parois du cratère avant d'arriver en surface, alors que les derniers condensats sont plus facilement emportés par le flux de gaz porteur. L'échantillonnage n'est donc plus stœchiométrique et le signal résultant montre donc un fractionnement chimique. L'instabilité de ce signal provient en outre du fait que la fluence est réduite pour ces profondeurs trop grandes (défocalisation du faisceau)

L'observation des particules nous permet donc de confirmer qu'il existe une profondeur critique à laquelle le signal devient fractionné. Ces effets peuvent être limités par un meilleur contrôle du taux d'ablation. En effet, réduire l'énergie et la cadence de tir permettrait de diminuer les effets de charge des premiers tirs (écourter l'instabilité du signal) et d'atteindre la profondeur critique plus tard, par un taux d'ablation plus faible, et donc d'allonger la plage de signal la plus favorable à la mesure. En outre, réduire la longueur du transport réduit d'autant la probabilité d'agglomération des aérosols durant le transport, avec pour corollaire une ionisation plus efficace dans la torche à plasma. Des impulsions ultra courtes sont préférables, bien qu'aucun bénéfice ne soit observé en deçà de 200fs au niveau de l'intensité du signal ICP-MS.

Pour la première fois, ces paramétrages sont issus de l'observation directe des aérosols produits par ablation laser IR-femtoseconde, et sont physiquement explicables sans impliquer la nature de l'impulsion laser initiale.

2) Manuscrit : Study of Near Infra Red femtosecond laser induced particles using Transmission Electron Microscopy and Low Pressure Impaction: Implications for LA-ICP-MS analysis of natural monazite.

François-Xavier d'Abzac^{a*}, Anne-Magali Seydoux-Guillaume^a, Jérôme Chmeleff^a, Lucien Datas^b and Franck Poitrasson^a

^a GET - UMR 5563 CNRS – Université de Toulouse – IRD – OMP, 14 avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France.

^b TEMSCAN – CIRIMAT – Université de Toulouse, 118 route de Narbonne, 31400 Toulouse, France.

*corresponding author: Email address: dabzac@lmtg.obs-mip.fr (F.X D'Abzac)

Abstract

The characteristics of Infra Red femtosecond Laser-induced aerosols are studied for monazite (LREE(PO₄)) ablation and correlations are established with Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry (ICP-MS) signals. Critical parameters are tested within wide ranges of values in order to cover the usual LA-ICP-MS analysis conditions: pulse energy ($0.15 < E_0 < 1 \text{ mJ/pulse}$), pulse width ($60 < \tau < 3000 \text{ fs}$), ablation time ($t \leq 10 \text{ min}$) and transport length ($l \leq 6.3 \text{ m}$). Transmission Electron Microscopy (TEM) reveals that aerosols are made of agglomerates of $\sim 10 \text{ nm}$ particles and 20-300 nm phosphorus depleted condensed spherical particles. These structures are not affected by any parameter. Particle counting is performed using Electronic Low Pressure Impaction (ELPI). Only little changes on particle size distribution are noticed. They may be induced either by a peak of ablation rate in the first 15 seconds at high fluence (larger particles) or the loss of small particles during transport. We found a positive correlation between I (ICP-MS signal intensity in cps) and N (particle density in cm^{-3}) when varying E_0 and t , suggesting that N is controlled by the irradiance (P_0 in W.cm^{-2}), itself controlling multiphoton absorption and further cascade ionization. Elemental ratios measurements shows a steady state signal between the initial high ablation rate (mass load effect in the ICP) and a late chemical fractionation, induced by poor extraction of early condensed spherical particles from the deepening crater. These effects can be limited by

monitoring E_0 to shorten the initial transient state and delay the attainment of critical crater aspect ratio. Most favourable settings are for the first time deduced from aerosol characteristics. A short transport ($l < 4\text{m}$) limits the agglomeration of aerosol by collision process along the tube. Short τ is preferred because of higher P_0 , yet no benefit is found on ICP-MS signal intensity under 200fs. Pulse energy must be set to get an optimal balance between the need for high signal/background ratio and limitation of mass load effects in the ICP plasma and temporal chemical fractionation. Our results bring new reference settings for the particular case of Infra Red femtosecond laser ablation.

Keywords: Laser ablation, Aerosol, Particle counting, ICP-MS, Chemical fractionation

1. Introduction

Laser ablation coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) is by now fairly widespread in the field of earth sciences. Such systems allow direct in-situ analysis of solid (Arrowsmith, 1987, Gray, 1985, Kosler, 2007, Russo, *et al.*, 1998, Russo, *et al.*, 2002) or liquid (Heinrich, *et al.*, 2003) samples down to a resolution of a few micrometers (Paquette and Tiepolo, 2007). Trace elements can be detected and quantified with high precision (Chenery and Cook, 1993), and coupling the laser to a multi-collection device (MC-ICP-MS) allows direct isotopic analysis avoiding complex chemical preparations (Chmeleff, *et al.*, 2008, Hirata and Ohno, 2001, Horn, *et al.*, 2006). The technique has been improved continuously (Günther and Hattendorf, 2005, Russo, *et al.*, 2002), with the use of shorter wavelengths down to near UV (Günther, *et al.*, 1997, Russo, *et al.*, 2000), ultra short pulses ($< 1\text{ps}$) (Hirata and Kon, 2008, Russo, *et al.*, 2002), improved ablation cell (Hirata, 2007) and ICP torch (Bian, *et al.*, 2006) technology. Even though satisfactory measurements can now be performed, some of the fundamental issues related to the physics of laser ablation still have to be addressed. Recently, Horn and von Blanckenburg have well described the current limitations of accuracy in laser ablation through the investigation of elemental and isotopic fractionation. The phenomenon is usually observed as a temporal deviation within raw (MC-) ICP-MS signals (Kosler, 2007, Poitrasson, *et al.*, 2003). Issues concerning non-stoichiometric sampling due to matrix dependant ablation mechanisms are often highlighted (Günther and Hattendorf, 2005). These disturbances have been almost suppressed with the use of femtosecond pulses (Freydier, *et al.*, 2008, Poitrasson, *et al.*, 2003), due to the fact that laser/matter interactions are completely different in this regime (Perez and Lewis, 2003).

Thermal effects are considerably reduced when compared to those produced by nanosecond pulses (Bonse and Kruger) and are limited to the unavoidable temperature gradient induced by the laser induced plasma on the bulk sample (Ben-Yakar, *et al.*, 2007).

Recent attempts to study the laser induced aerosols have led to the use of Transmission Electron Microscopy (TEM) in order to take advantage on the highest possible resolution and the possibility to get qualitative information about the chemical composition of particles. Fliegel *et al.* have collected particles produced by UV-ns-LA as well as particles remaining after introducing a milled powder of natural zircon crystal into the plasma torch (ICP). Unfortunately, this powder does not match the real laser induced aerosol, in terms of morphology and chemical composition, and the resulting particles are not what one might expect from the passage of laser induced aerosols through the ICP torch, even after some incomplete ionization or disturbing mass load effects. Subsequently, Glaus *et al.* have compared aerosols produced by UV-ns-LA and (UV, IR)-fs-LA, making a direct correlation between particles morphologies and composition, and corresponding ICP-MS signals. Nevertheless, their approach did not take into account the crucial information about the quantity of produced particles and their size distribution.

In a previous analytical work (D'Abzac, *et al.*, submitted, D'Abzac, *et al.*, submitted), we have studied the fundamental aspect of femtosecond ablation mechanisms and particles generation processes. Our approach has been correlated with existing theoretical models and it has been possible to establish an analytical model of particles generation processes, based on the main ablation mechanism of vaporization and fragmentation (Perez and Lewis, 2003). Hence, the existing model of gas to particle conversion (Hergenröder, 2006c), that creates agglomerates and spherical particles, has been enhanced by the study of chemically complex natural and synthetic samples. It has highlighted the importance of chemical segregation of elements inside the expanding plasma plume as a function of time and its possible impact on further ICP-MS measurements. The present study will focus on the link between these aerosols and the ICP-MS signals, using Transmission Electron Microscopy analyses as well as a counting device similar to the one used by Koch *et al.* (2004), giving access simultaneously to the amount of produced particles and their size distribution. Potential effects will be highlighted by varying critical parameters such as pulse energy, pulse width, ablation time and transport length. Results will help to propose optimal analytical conditions for IR-fs-LA-ICP-MS analysis, basing on the numerous existing studies dealing with such issues on various types of systems (Bleiner and Günther, 2001, Niemax, 2001)..

2. Experimental

2.1 Laser Ablation

We used a Ti:sapphire femtosecond system operated at its fundamental wavelength of $\lambda=800\text{nm}$ (Pulsar 10, Amplitude Technologies, Evry/Seine, France). The system has been described in previous works (D'Abzac, *et al.*, 2010, Freydier, *et al.*, 2008, Seydoux-Guillaume, *et al.*, 2006). Specifications are summarized in Table 1. The system is able to provide $E_0=12\text{mJ}$ pulses at $f=10\text{Hz}$ with a pulse duration of $\tau=60\text{fs}$. The laser beam is aimed at the sample through a modified optical microscope (Olympus BX51, Hamburg, Germany), equipped with a XYZ motorized sample stage. The beam is focused on the target by a 50mm focusing lens. Resulting craters have a diameter of about $90\mu\text{m}$. We used a cylindrical 25cm^3 PTFE ablation cell, mounted with a quartz window. Aerosols can be flushed off the cell by different carrier gas (Fig.1).

Laser apparatus	Amplitude Technologies "Pulsar 10"
Wavelength	800nm
Repetition Rate	5Hz
Pre-ablation Laser warm up	45min
Pulse duration	60-3000fs
Apertured beam diameter	10mm
Focusing objective	3.5X, focus length 50mm
Spot size	60-100 μm
Incident pulse energy	0.15-1mJ/pulse
Ablation cell	25cm ³ , cylindrical

ICP-MS model	Agilent 7500Ce
Forward power	1550 W
Gas flows:	
Plasma (Ar)	15 l/min
Auxiliary (Ar)	0,9 l/min
Carrier (He)	0,56 l/min
Make-up (Ar)	1,16 l/min
Shield Torch	Used for all analyses

Data acquisition parameters	
Data acquisition protocol	Time-resolved analysis
Scanning Mode	Peak hopping, 1 point per peak
Detector mode	Pulse counting, dead-time correction applied
Masses scanned	²⁹ Si, ³¹ P, ¹³⁹ La, ¹⁴³ Nd, ¹⁴⁶ Nd, ²⁰² Hg, ²⁰⁴ Pb, ²⁰⁶ Pb, ²⁰⁷ Pb, ²⁰⁸ Pb, ²³² Th, ²³⁸ U, ²⁴⁶ ThO
Dwell Time	10ms
Quadrupole settling time	ca. 5 ms
Data acquisition (s)	180 s (20s gas blank, up to 140s ablation) or 600s (20s gas blank and 500s ablation)

Table 1: Infra Red femtosecond laser ablation system and ICP-MS operating conditions.

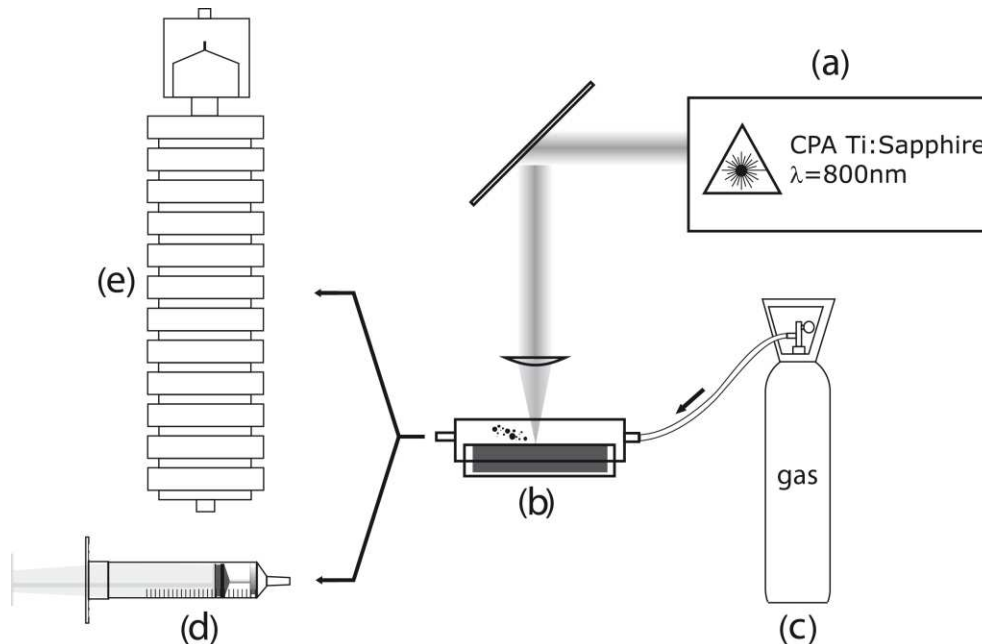


Figure 1: Experimental set up: the IR-fs laser system (a) ablates the sample placed in a cylindrical ablation cell (c), flushed off by Helium (b). Laser induced aerosols are driven to either a home made particles trap (d) to be studied with transmission Electron Microscopy (f) or a low pressure impactor (ELPI) (e). In a third part, Agilent 7500ce quadrupole ICP-MS is used for measurements (g).

2.2 Sample

Monazite is a monoclinic phosphate (Ni, *et al.*, 1995) ($\text{LREE}(\text{PO}_4)$) commonly occurring as accessory phase in a wide variety of rocks. It is considered as a good alternative to zircon for U-Th-Pb geochronology (Parrish, 1990). It has been extensively studied for its annealing properties (Seydoux-Guillaume, *et al.*, 2002b) and low solubility (Poitrasson, *et al.*, 2004) for nuclear waste storage purposes (Seydoux-Guillaume, *et al.*, 2004). The Moacir specimen, from the pegmatite of Itambe (Brazil), has been used throughout this study. Characterization of its chemistry (Seydoux-Guillaume, *et al.*, 2002a), microstructures and cristallinity under various temperature conditions (Seydoux-Guillaume, *et al.*, 2004, Seydoux-Guillaume, *et al.*, 2002b) have been previously conducted. Laser induced damage (D'Abzac, *et al.*, submitted, Seydoux-Guillaume, *et al.*, 2010) and aerosols (D'Abzac, *et al.*, submitted) have been studied using the same sample and the specimen has been used as reference material for LA-ICP-MS analysis (Paquette and Tiepolo, 2007). The chemical composition is reported in Table 2.

	Moacyr wt%
P	27.81
Ca	0.44
Si	1.42
La	14.51
Ce	30.59
Pr	3.14
Nd	10.2
Sm	2.05
Gd	0.94
Dy	0.11
Er	0.05
Y	0.71
Pb	0.16
Th	6.92
U	0.13
Total	99.18

Table 2: Chemical composition of Moacyr Monazite (in wt%), from Seydoux-Guillaume *et al.* (2002).

2.3 Collection

Collections of particles were achieved using a home made trapping system (Fig.1) (D'Abzac, *et al.*, submitted) consisting of a modified 5mL syringe equipped with an aluminium stub, usually used as sample holder for Scanning Electron Microscopy. A TEM sample holder was placed on the stub, to be impacted by aerosols. Before use, all syringes were cleaned 24h in an HCl solution (1mol.L⁻¹) and rinsed 24 more hours in milliQ water. Final mounting were realized in a class 10000 room to avoid contaminations on the collecting surfaces.

2.4 Observation

Observations were conducted at the TEMSCAN service of the University of Toulouse, using a JEOL 2100F (Tokyo, Japan) Transmission Electron Microscope operated at 200keV. The Microscope is equipped with a field emission gun (FEG) as electron source, a high annular dark field (HAADF) STEM (Scanning Transmission Electron Microscope) detector, an Energy Dispersive X-Ray analyzer (EDX) system from Princeton Gamma Tech (Princeton, NJ, USA), and a CCD camera Gatan (Pleasanton, CA, USA) (1Kx1K). EDX analyses are reliable from sufficiently high concentration of element, empirically determined to be ~1wt%.

2.5 Counting

Particle counting and sizing has been conducted using a Low Pressure Impactor (ELPI, DEKATI, Tampere, Finland) (Fig.1). The system has been described in Kuhn *et al.* (2005) and used for the same purpose by Koch *et al.* (2004). Particles in the gas flux are electrically charged then impacted on 12 successive stages, as a function of their charges, themselves dependant on the effective contact surface. This system measures aerosols ranging from

$d_a=0.007\mu\text{m}$ to $6\mu\text{m}$ aerodynamic diameter under a $10\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ gas flow rate. Our experimental $0.5\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ carrier gas flow rate has then been completed by a filtered air entrance. In consequence, a dilution factor of 20 has been taken into account for data conversion. One must keep in mind that the measured d_a is not representative of the real particle diameter. According to DeCarlo et al. (2004), in our experimental conditions, d_a does not correspond to the volume equivalent diameter (d_{ve}) because it does not take into account the particle density (ρ_p) and the shape factor (χ). Considering a mean density of monazite ($\rho_p=5.5$), d_a overestimates d_{ve} . Unfortunately, we cannot apply a single ρ_p and χ to our aerosols, because they are composed of both high χ (clusters) and low χ (round beads) particles which are chemically different (different ρ_p) but take part into a single mono-modal size distribution (D'Abzac, *et al.*, submitted). Results should then be considered as globally overestimated but valuable for comparisons. Acquisitions are performed over $t=10\text{min}$ long ablations (3000 shots at $f=5\text{Hz}$), after completing a 40s blank measurement/background suppression. Uncertainty on each size class is defined as a standard deviation (σ) and depends on the particles concentration (C'_i). The latter is the normalized value of particles density on every impactor stage (i), calculated from the measured (C_i) and the total particles density ($\sum_i C_i$) following Eq1:

$$C'_i = C_i / \sum_i C_i \quad (1)$$

Standard deviations have been empirically calculated from daily acquisitions using NIST610 glass standard reference material (Pearce, *et al.*, 1997) (8 values over 8 days): $\sigma=30\%\text{RSD}$ for $C'_i < 10\%$, $\sigma = 18\%\text{RSD}$ for $10\% < C'_i < 20\%$ and $\sigma = 7\%\text{RSD}$ for $C'_i > 20\%$. Values of σ are rounded up to the nearest integer. Values of C'_i under $8 \cdot 10^{-4}$ (most depleted fractions) are not taken into account, as well as the aberrant uncertainty of $207\%\text{RSD}$ measured on the smallest fraction. The uncertainty we used for particle density study is also calculated from NIST610 acquisitions, as σ of the total amount of particles. For 8 values over 8 days, $\sigma=16.6\%\text{RSD}$.

2.6 Sampling protocols

In the present study, influences of various parameters on the characteristics of induced aerosols were tested: transport distance (l), ablation time which is associated with crater development (t), pulse energy (E_0) and pulse duration (τ). The basic laser settings are: $E_0=1\text{mJ/pulse}$, $\tau=60\text{fs}$, $f=5\text{Hz}$ repetition rate, $l=0$ or 1.5m (ELPI connection) and helium as carrier gas. All particle collections were performed by placing the trap at the cell output ($l=0$), through 3 runs of 120s ablations, in order to collect as many observable particles as possible.

The influence of t is also studied through ELPI acquisitions, because density and size distributions are measured as a function of time, so consequently and qualitatively as a function of depth.

2.7 ICP-MS

Ablation products were analyzed by an Agilent 7500ce quadrupole ICP-MS. The ICP parameters (Table 1) were optimized to obtain the maximum sensibility over scanned masses. The detector was set in Analog mode for all masses, thus avoiding all Pulse/Analog correction factors potentially degrading the precision of measurements and signal stability. Thorium oxide (ThO, mass=248) was constantly checked and ThO/Th ratio remains around 0.5%. Twelve other masses were scanned (Table 1) under a time resolved analysis protocol. Ablation was triggered after 20s background signal, and stopped after 140s, except for one measurement that has been carried on over 10min (20s background + 580s ablation).

An internal uncertainty has been calculated in order to evaluate an interval of confidence for each raw signal. It is based on the calculation of a sliding standard deviation, representing an arithmetic progression of standard deviations σ_x calculated from 5 replicates (1s of ablation) and defined as follow (Eq.2):

$$u_{\sigma_n} = u_{\sigma_0} + nd \quad (2)$$

where σ_0 is the first term calculated for the first 5 replicates, $n=R-4$ with R is the total number of replicates, and $d=1$ the common difference representing a shift of 1 replicate for each σ_n iteration. The effective uncertainty is the mean value of σ_x , calculated over $n=2500$ iterations (500s) on a random signal, and equal to 8%RSD.

3. Results

3.1 Morphologies and composition of particles

Figure 2a and b shows two low magnifications bright field TEM images corresponding to the two extreme pulse duration settings for which this kind of observation can be made: respectively $\tau=60\text{fs}$ and $\tau=3000\text{fs}$, both with $E_0=1\text{mJ/pulse}$. High magnifications observations show two types of particles: agglomerates of 10-15nm particles (Fig.2d) with phosphorus and silicium dominating thorium and LREE, and spherical particles (Fig. 2c), which are almost free of phosphorus and enriched in thorium and LREE (D'Abzac, *et al.*, submitted). The sizes of the latter spread from $d_p \sim 20\text{nm}$ to several hundreds of nanometers. These morphologies are

unchanged whatever the tested settings. On all samples, apparent density and particle size distribution observed by TEM are not representative of the total ablation product and it must be quantitatively characterized by ELPI.

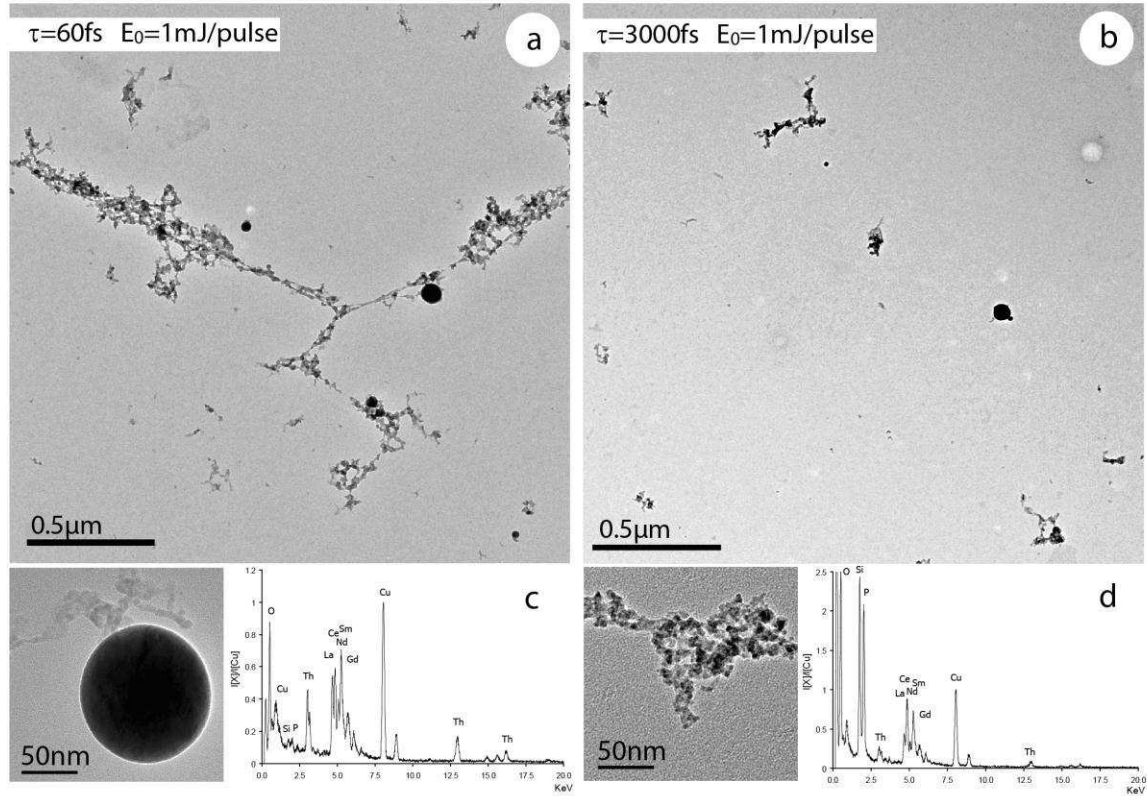


Figure 2: Transmission Electron Microscopy Bright Field images of particles produced during monazite ablation by high energy ($E_0=1\text{mJ/pulse}$) pulses combined with ultra-short ($\tau=60\text{fs}$) (a) and short ($\tau=3000\text{fs}$) (b) pulse widths. For all laser settings, two types of particles are observed: (c) round shaped specimens enriched in Th and LREE and (d) agglomerates with P dominant. EDX spectra are normalized to the intensity of Cu, which is the main sample grid component.

3.2 Transport distance (l)

Figure 3 reports ELPI results obtained with the 3 different tube lengths after the ablation cell. It shows that particles density decreases by nearly 50% between 1.5m and 3.9m, and then holds for longer distance (6.3m). Furthermore, size distributions (Fig. 3b) show that particles collected after 1.5m are enriched in small size particles ($\sim 30\%$ of $7 < d_a < 55\text{nm}$) relatively to the recorded stable distribution at 3.9m and 6.3m ($\sim 10\%$ of $7 < d_a < 55\text{nm}$). The relative difference is well visible for these two later acquisitions, for which the fraction of particles such as $d_a > 94\text{nm}$ has been increased by 20%.

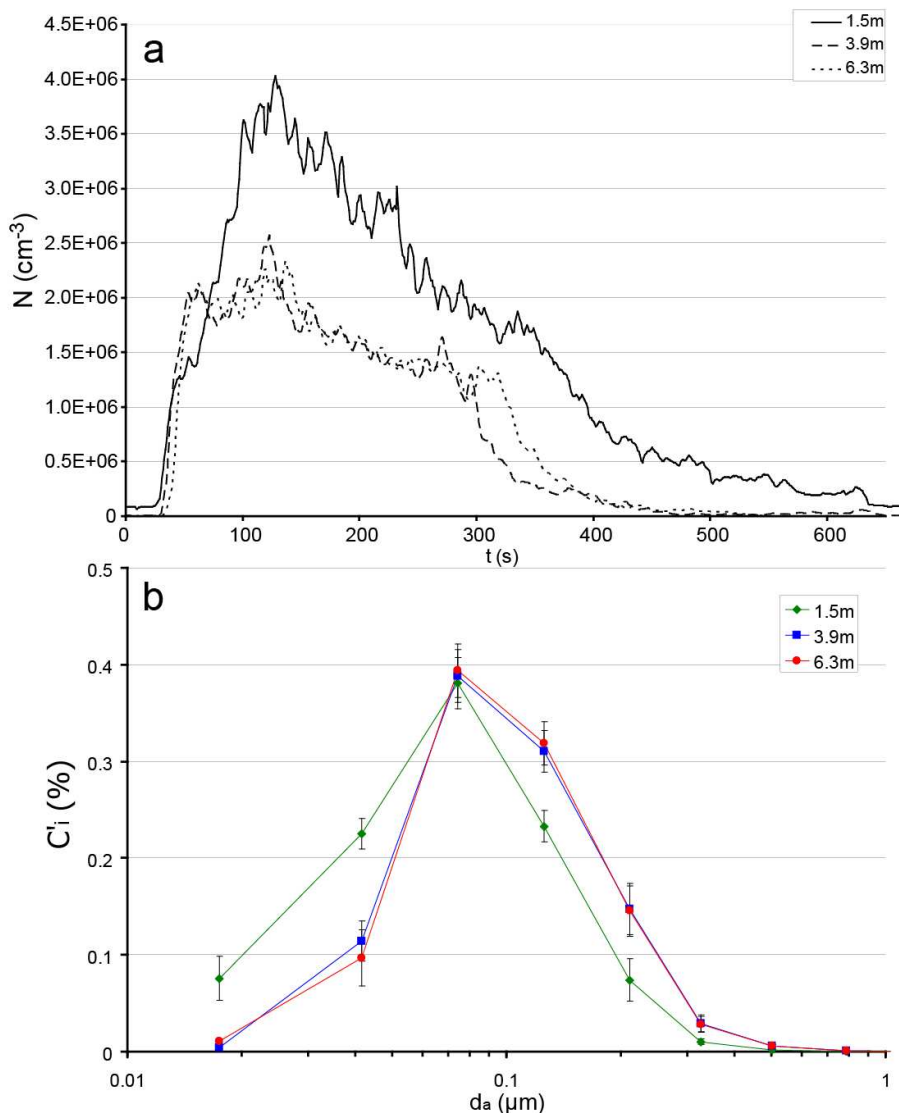


Figure 3: Electronic Low Pressure Impaction results showing the influence of transport length on particle density (a) and particle size distribution (b). Laser settings are $E_0=1\text{mJ/pulse}$ with $\tau=60\text{fs}$ and $f=5\text{Hz}$. See section 2.5 for uncertainties description. Note that the signal falls for almost 50% within the first 3.9m and this is partially related to a lower relative abundance of small particles (c) falling from $\sim 30\%$ to $\sim 10\%$.

3.3 Aerosol characteristics and ICP-MS signals

Figure 4 combines ELPI and ICP-MS signals, measured over 10min with identical laser settings and the same tube length (6.3m). Particles production rapidly increases to a maximum density in the first twenty seconds of ablation, and decreases until the laser shut-off ($t=500\text{s}$) (Fig. 4a). The associated ICP-MS signal, shown for ^{143}Nd , undergoes a peak of intensity before sharply losing about 80% of its highest value within 100s. Afterward, the signal

remains above the background intensity by one order of magnitude, for the whole ablation time. To investigate the correspondence between the particle production and ICP-MS signal, we monitored the $^{31}\text{P}/^{143}\text{Nd}$ ratio over the whole ablation time (lower part), because ^{31}P is mostly enriched in agglomerates and ^{143}Nd in beads.

Analyses show a transient signal during the first 15s and a steady value (0.093 ± 0.007 ; $\sigma=7.5\%\text{RSD}$) during the next 45s (1), followed by an unstable signal progressively increasing (0.106 ± 0.019 ; $\sigma=17.9\%$) (2) before reaching a steady value until ablation ends (0.111 ± 0.024 ; $\sigma=21.6\%\text{RSD}$) (3). Finally, the mean $^{31}\text{P}/^{143}\text{Nd}$ ratio increases by 14% from areas (1) to (3), showing a relative enrichment in ^{31}P . However uncertainties show that this enrichment is not significant.

The first 120s were also examined in detail, as it is usually the exploited time range for LA-ICP-MS measurements. Figure 5 shows $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ratio on this time range. Time slices are represented in association with their respective particles size distribution. Area (a) shows a monomodal pattern centered on $94<d_a<157\text{nm}$. This fraction represents 50% of the total amount of particles. Area (b) shows a shift to lower sizes. The monomodal pattern is now centered on $55<d_a<94\text{nm}$ and larger size fractions are reduced to $\sim 33\%$ of the total amount of aerosol. Area (c) shows no change in size distribution and this has also been recorded within the remaining 8min of ablation on Figure 4. Value of $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ ratio varies the same way as $^{31}\text{P}/^{143}\text{Nd}$ value. We measure $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}=0.084\pm0.006$ ($\sigma=7.7\%\text{RSD}$) in area (b), and a higher value of 0.093 ± 0.018 ($\sigma=19.1\%\text{RSD}$) in area (c), showing a chemical fractionation of $\sim 14\%$ from (b) to (c).

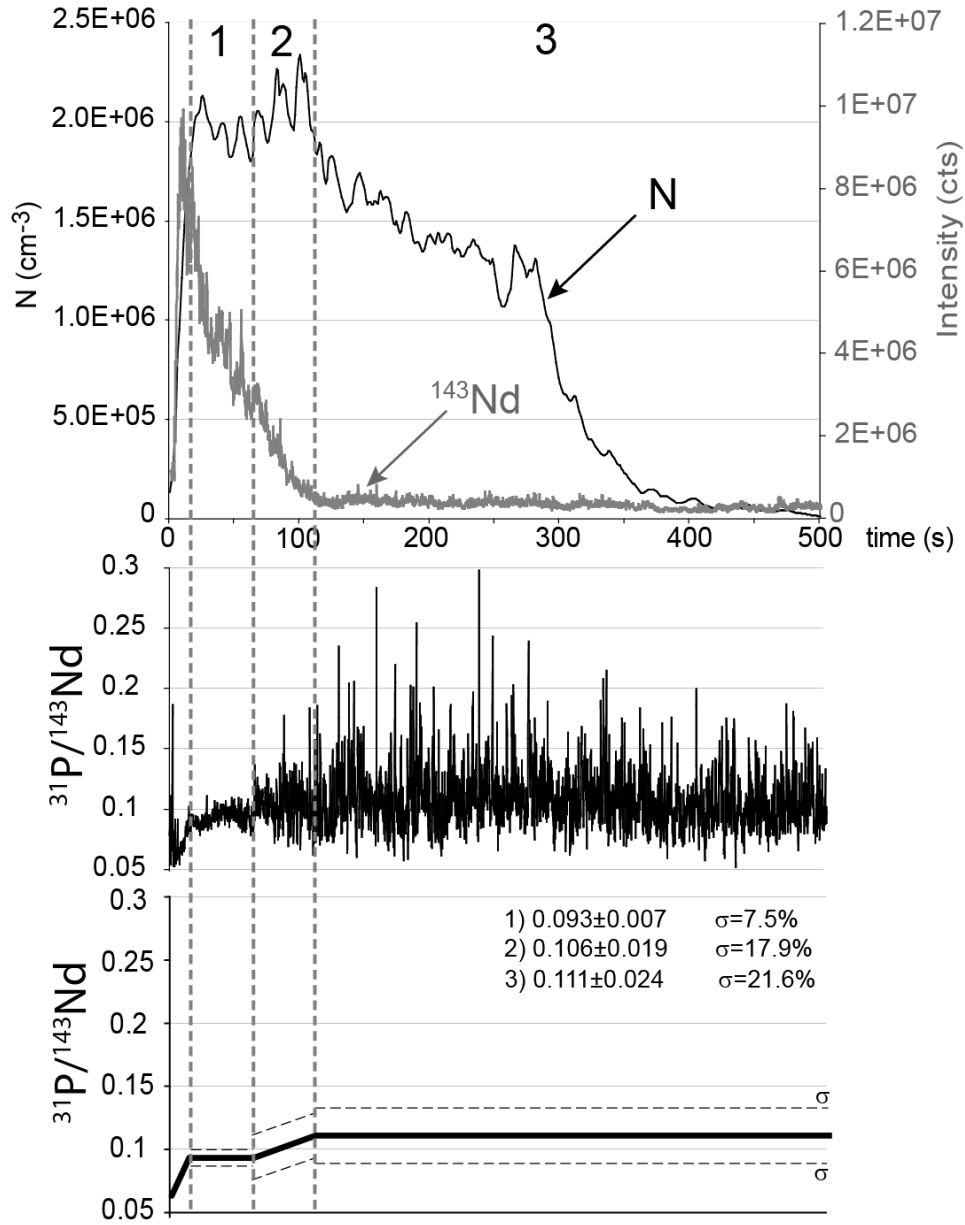


Figure 4: Combination of ELPI and ICP-MS ^{146}Nd acquisitions over 10min of ablation at $\tau=60\text{fs}$, $E_0=1\text{mJ/pulse}$, $f=5\text{Hz}$ and $l=6.3\text{m}$. Note that ICP-MS signal loses intensity much faster than particles production. The lower part represents a measured and a schematic $^{31}\text{P}/^{143}\text{Nd}$ signal illustrating the 3 different stages observed along the signal, with mean values and corresponding uncertainties: (1) a steady state after the transient initial peak of ablation, correlated to the high peak of signal, (2) a transient ratio marking a first loss of stability and chemical fractionation correlated with the end of the transient ICP-MS signal, and (3) a constant unstable state with chemically fractionated signal.

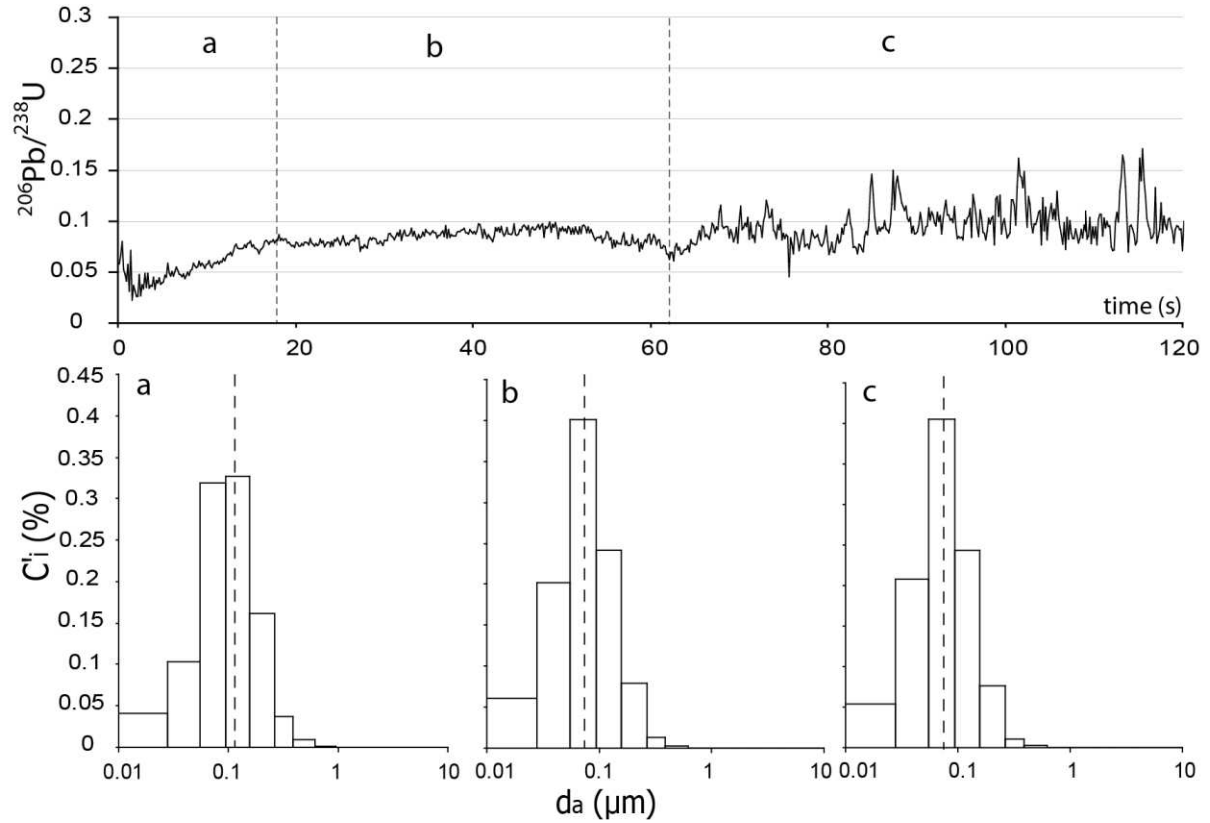


Figure 5: Comparison of $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ signal and particle size distributions measured by ELPI relatively to three areas determined by the signal behaviour (Fig. 4). (a) A transient ratio correlated with a large particles ($94\text{nm} < d_a < 157\text{nm}$) enriched aerosol stabilized after 20s and followed by (b) a steady state of smooth signal during 30s, associated with a lower size aerosol ($55\text{nm} < d_a < 94\text{nm}$), before a progressive loss of stability and accuracy (c) with unchanged particle size distribution.

3.4 Influence of E_0 and τ

Figure 6 shows a data compilation obtained by particle counting and ICP-MS measurements while varying pulse energy (τ). Figure 6a shows the measured density of particles (N in cm^{-3}) for all pulse duration tested, at a distance of 1.5m from the cell output which provides the highest quantities of particles. After 40s of background recording, ablation starts and N strongly increases until a maximum density shortly after $t=100\text{s}$, in all cases. Then, N shows a decreasing signal eventually falling under the limit of detection. The raw ^{238}U ICP-MS signals (Fig. 6b) have a similar evolution. Mean particles production (in $\text{cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$) and mean ICP-MS signal of ^{238}U (in counts per second) over the whole signal acquisition are correlated in Figure 6c. Uncertainties on both signals are described above and plotted as 1σ .

The general trend of signal intensity increasing when τ shortens is confirmed, even if a closer look indicates that ICP-MS signal reaches a maximum for $\tau=200\text{fs}$ and below. On the widest range of pulse durations tested ($\tau=60\text{fs}$ to $\tau=3000\text{fs}$) the aerosol production is divided by 5

while the ICP-MS signal is divided by 2.5. The mean size distribution, measured over the whole ablation, is unchanged and corresponds to the middle transient distribution shown in Figure 6d.

Figure 7 is the analogue of Figure 6, dedicated to the influence of pulse energy (E_0). Figure 7a records a global increase of particle density with increasing E_0 , followed by a similar increase on ICP-MS signal (Fig. 7b). The correlation between ELPI and ICP-MS signals suggests a linear trend (Fig. 7c). Error bars are 1σ and represent the same uncertainty as for pulse duration study. The mean size distribution (Fig. 7d) remains unchanged, except for $E_0=0.15\text{mJ/pulse}$, for which the $94<d_a<157\text{nm}$ fraction is increased by $\sim 5\%$. Nevertheless, it remains monomodal and centered on $55<d_a<94\text{nm}$.

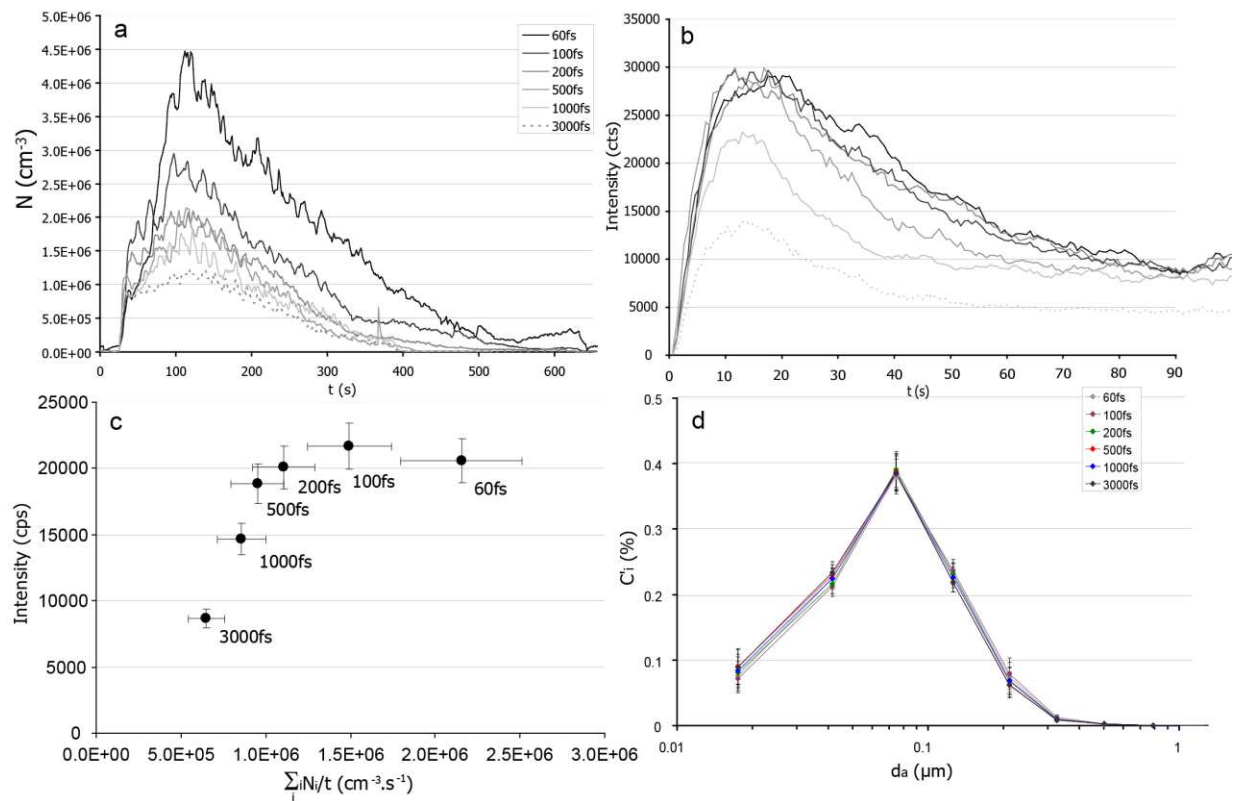


Figure 6: Electronic Low Pressure Impaction and ICP-MS results showing the influence of laser pulse width (τ) during monazite ablation at $E_0=1\text{mJ/pulse}$ on (a) particles density N (cm⁻³) and (b) ICP-MS signal of ^{238}U as a function of time (t); (c) ICP-MS intensity (^{238}U in cps) as a function of particles mean flow rate ($\Sigma_i N_i / t$ in cm⁻³.s⁻¹) and (d) particle size distribution wherein C_i (%) is the normalized amount of particles. Error bars in (c) and (d) are justified in sections 2.5 and 2.7. Note the saturation of ICP-MS signal under 200fs and the unchanged particle size distribution whatever the pulse width.

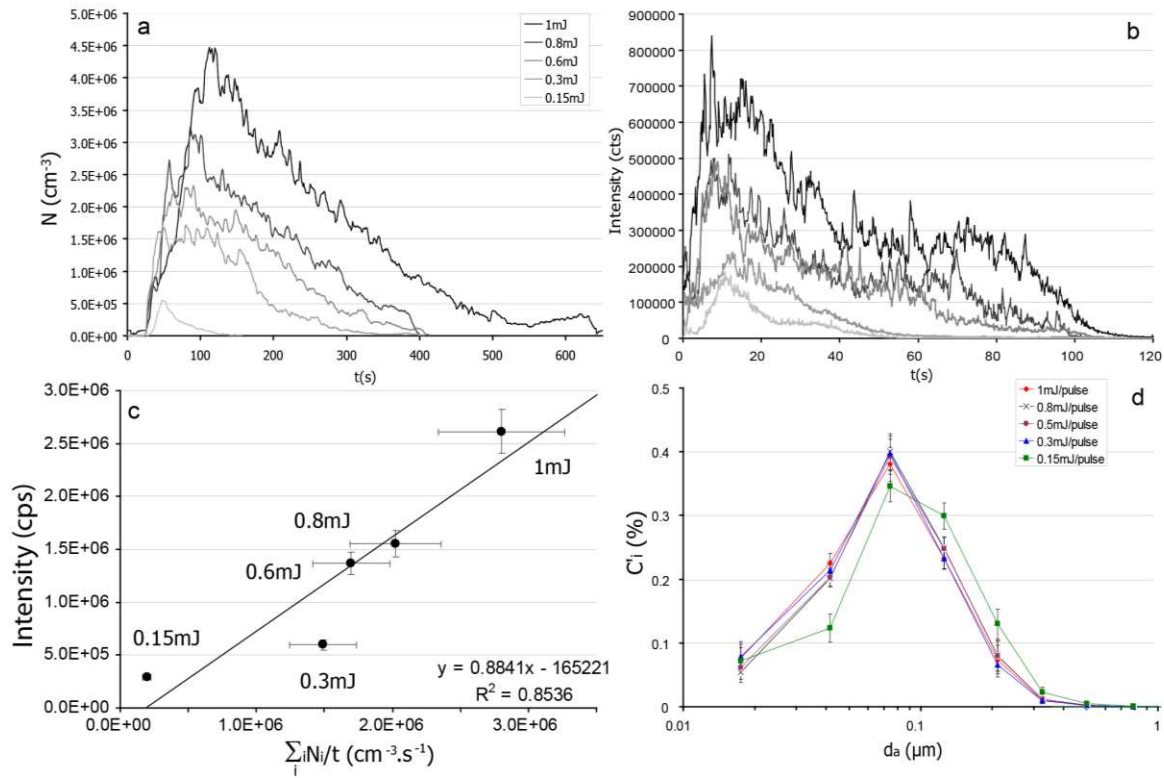


Figure 7: Electronic Low Pressure Impaction and ICP-MS results showing the influences of laser pulse energy (E_0) during monazite ablation at $\tau=60\text{fs}$ on (a) particles density N (cm^{-3}) and (b) ICP-MS signal of ^{238}U as a function of time (t); (c) ICP-MS intensity (^{238}U in cps) as a function of particles mean flow rate ($\sum_i N_i/t$ in $\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$) and (d) particle size distribution wherein C_i (%) is the normalized amount of particles. Error bars in (c) and (d) are justified in sections 2.5 and 2.7. There seem to be a linear dependency between signal intensity and particle production. Note the relative loss of $\sim 10\%$ of $7\text{nm} < d_a < 55\text{nm}$ particles when $E_0=0.15\text{mJ/pulse}$.

4. Discussion

Particles morphologies and compositions are not affected by any parameters probably because in sub-picosecond regime, ablation mechanisms (D'Abzac, *et al.*, submitted, Perez and Lewis, 2003, von der Linde and Sokolowski-Tinten, 2000) and particles generation processes (D'Abzac, *et al.*, submitted, Gonzalez, *et al.*, 2007, Hergenröder, 2006c) are unchanged. This may also explain why particle size distributions show no significant differences over most experiments. However, aerosol density is significantly affected by system setting variations and we can propose that the recorded fluctuations have the following origins:

- (i) Loss of particles during transport has been extensively discussed and explained by deposition under electrostatic or gravitational forces occurring along the tube (Garcia, *et al.*, 2008). Nevertheless, such processes cannot explain entirely the very high diminution of

particle density observed in the present study (Fig.3a). However, considering the relative loss of small aerosol ($d_a < 55\text{nm}$) to the benefit of larger particles ($d_a > 94\text{nm}$) between 1.5m and 3.9m (Fig. 3b), we can interpret the apparent loss of particles as an agglomeration process occurring during transport, favoured by high collision probability due to the inhomogeneous dispersion of aerosols in the vortex-like geometry of the transport flow (Koch, *et al.*, 2008).

(ii) Influence of pulse duration has been well highlighted in previous studies by the fact that accuracy and repeatability remain unchanged when pulse width is set under 300fs at the laser output (D'Abzac, *et al.*, 2010), and can be significantly degraded above this value (Freydier, *et al.*, 2008). In the present study, we also observe such a decrease in the ICP-MS signal intensity. Our data suggest that this may result from a lower aerosol production (Fig. 6c), probably induced by (1) a fall of irradiance (P_0 in W.cm^{-2}) at equivalent fluence (F_0 in J.cm^{-2}) because of the lengthening of pulse duration ($P_0 = F_0/\tau$) and (2) thermal diffusion inside the sample ($\tau \geq 1000\text{fs}$) (Lorazo, *et al.*, 2003). Nevertheless, as thermal diffusion ignites between 1ps and 10ps, it is too limited to produce a major sample melting with our settings. Accordingly, we have not observed any melt droplet during this study and we consider that all particles grow in the laser induced plasma (D'Abzac, *et al.*, submitted, Hergenröder, 2006c). This is confirmed by the unchanged particle size distribution. These two phenomena deteriorate the initial multiphoton absorption of the target and at the same time the following avalanche ionization processes (Niemax, 2001, Stuart, *et al.*, 1996), leading to a lower ablation efficiency. Moreover, this interpretation explains the exponential decrease of particle production, which follows a trend similar to the loss of irradiance when lengthening pulse duration (Fig. 9). It can then be related to the proportional increase of both signals with lowering τ from 3000 to 200fs (Fig. 6c), and we also show that a maximum response from the ICP-MS is reached for $\tau = 200\text{fs}$. Further lowering of τ greatly increases the particle production, probably by the mean of more efficient avalanche ionization processes, but there is apparently no further benefit for ICP-MS signal intensity. This statement must be linked with the steady state of accuracy, repeatability already established for pulse widths under 200fs (D'Abzac, *et al.*, 2010, Freydier, *et al.*, 2008). Nevertheless, one must keep in mind that producing more particles could lead to a more extensive agglomeration along the transport and then buffer the ICP-MS signal intensity (see (i)).

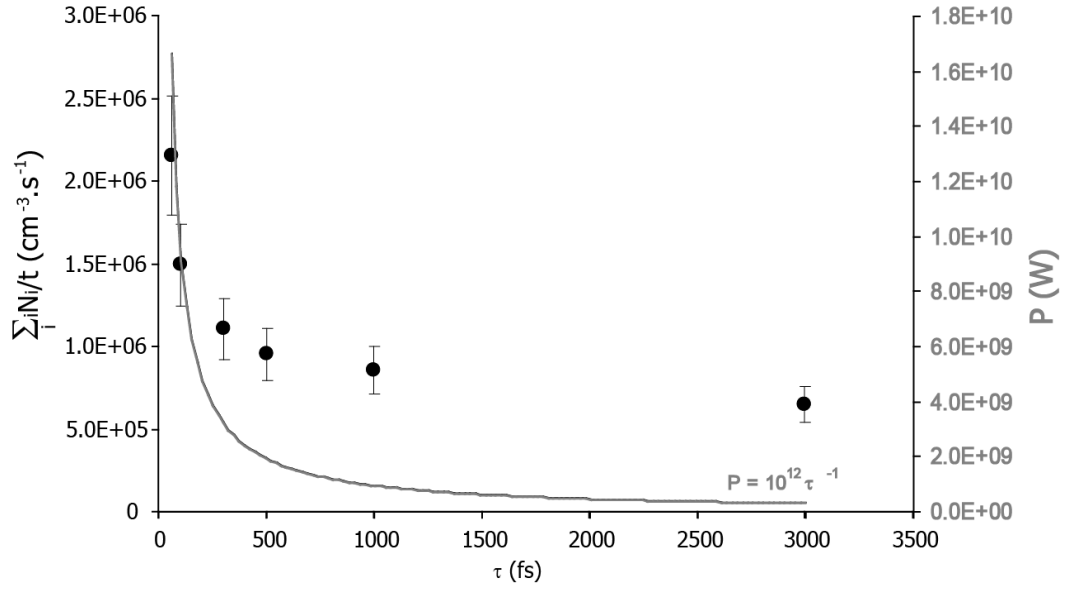


Figure 8: Particles mean flow rate ($\Sigma_i N_i / t$ in $\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$) as a function of pulse duration τ (in fs). The grey curve represents the evolution of pulse power P (in W) as a function of τ . The similar behaviour of particle production suggests that at fixed pulse energy, changes in irradiance are much more visible and critical for further ICP-MS signal intensity (Fig. 6). Error bars are described in section 2.5.

(iii) Pulse energy has an influence on the ablation rate which then affects the evolution of particle density and ICP-MS signal. Indeed, previous authors (Ben-Yakar and Byer, 2004, Nolte, *et al.*, 1997) have described the ablated depth per shot (d) as a function of the applied fluence (F) and energy penetration (l_{eff}^{-1}):

$$d = l_{\text{eff}}^{-1} \ln(F / F_{\text{th}}) \quad (2)$$

where F_{th} is the threshold fluence. This is in agreement with our results as particle density follows a logarithmic trend as a function of pulse energy (Fig. 9). This correlation allows us to consider that $E \propto F$ ($F = E / S$ with S the irradiated surface), and $N \propto d$. The linear dependency observed on Figure 7c between N and E_0 show that the ICP-MS signal can be directly correlated to the ablation efficiency and confirms that this parameter is controlled by irradiance P_0 (in $\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$) as N increases linearly with E_0 at fixed τ .

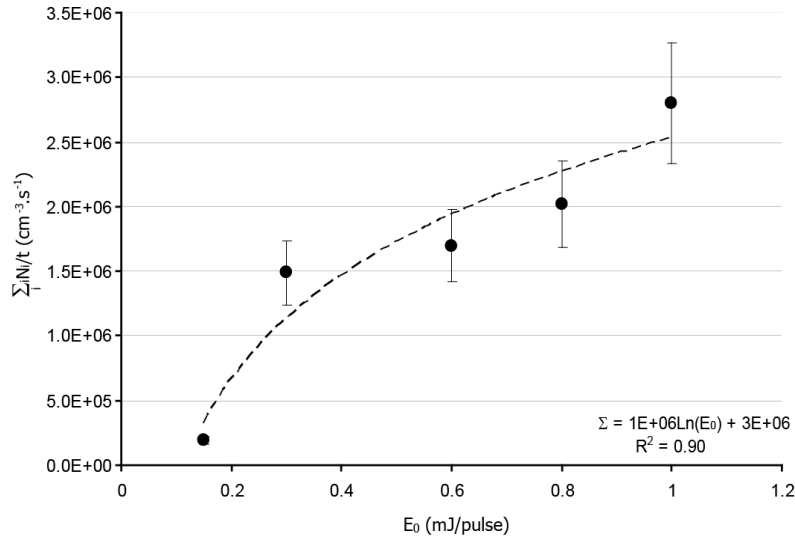


Figure 9: Particles mean flow rate ($\Sigma_i N_i / t$ in $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) as a function of pulse energy E_0 (mJ/pulse). The logarithmic trend is probably correlated to the established relationship between the ablation depth and the effective fluence on sample. Error bars are described in section 2.5.

(iv) Finally, ICP-MS signal evolution as the ablation proceeds is also directly linked to the density of particles produced. During the first shots, the effective fluence is maximal because of the flat exposed surface at the focal point of the laser beam. This induces a peak of ablation rate, and thus a rapid increase of aerosol density to a maximum value. The transient elemental ratios measured during the first 15s could then be interpreted by significant mass load effect in the plasma torch because of high particle density of large mean size ($94 < d_a < 157 \text{ nm}$) (Fig. 5a) undergoing less efficient ionization. Thereafter, evolution of the crater aspect ratio (Borisov, *et al.*, 2000, Mank and Mason, 1999) (depth to diameter ratio) controls the particle production. In fact, progressive defocusing of the beam and extension of the irradiated surface (cone shape development) lead to a decrease of the applied fluence and, as a consequence, of the ablation rate. Thus, less matter is ablated from the substrate as the crater deepens, explaining the decrease of both particle density and ICP-MS signal intensity and stability (Fig. 4). At first, this evolution yields a stable measurement, but at some point, high crater depth becomes an issue. In fact, the laser induced plasma has a much reduced space to expand. As a consequence, early condensed matter, supposed to be the origin of spherical particles growth (D'Abzac, *et al.*, submitted), may logically have a high probability to impact and adhere to the pit walls before being flushed off the crater. At the end, the late condensing fraction of the plasma would preferentially be extracted from the pit and form agglomerates.

This eventually leads to an enrichment of the bulk aerosol in late condensing elements, and then to the temporal chemical fractionation observed in Figure 4 between ^{31}P (contained in agglomerates) and ^{143}Nd (rather contained in early condensed beads). An interesting observation is that a similar fractionation is observed on Figure 5 with $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$, suggesting that ^{206}Pb would rather be part of agglomerates. Chemical analyses by EDX (Fig. 2) can not resolve such low concentrations and thus cannot validate the hypothesis, but the great volatility of lead suggests that this segregation is likely.

From a more general point of view, these results and related interpretations provide optimal conditions for Infra Red femtosecond laser ablation –ICP-MS analysis. Transport should be as short as possible to avoid loss of ablation product, especially if this loss is inhomogeneous, and prevent the agglomeration of particles by collision processes which can be critical if this leads to a buffering of the ICP-MS signal as observed when $\tau < 200\text{fs}$. Pulse duration should be reduced in order to enhance ablation efficiency and perform homogeneous sampling. We also show that a greater ablation rate does not involve a much higher and more accurate ICP-MS signal. Ablation time should also be carefully monitored to avoid high crater aspect ratio that induce temporal chemical fractionation (Borisov, *et al.*, 2000, Mank and Mason, 1999). We can also define a more precise time window of analysis, and give hints to enlarge it. In fact, our results show that for high fluence and low repetition rate, the signal is transient ($\sim 15\text{s}$) before becoming stable and remains accurate until around 60s. Yet, until 90s, stability decreases but means value is not much affected. These 75 seconds of steady signal window can be extended by adjusting E_0 . Indeed, previous work (D'Abzac, *et al.*, 2010) has shown that temporal fractionation can be reduced by lowering pulse energy, thus delaying the attainment of the critical crater aspect ratio. A larger analysis time windows is thus reachable. Then, contrary to previous works conclusions (Koch, *et al.*, 2002), a great freedom is allowed in the choice of pulse energy without fear of chemical fractionation. Settings only depend on the needed ICP-MS signal intensity and the sample constraints. Lower energies can also be expected to produce less mass load effect at the beginning of ablation, and thus help stabilizing the signal in less than 15s. The only limitation would be a low signal/background ratio after some time point, due the fall of effective fluence by defocusing of the laser beam. The problem can eventually be solved by active focusing (refocusing at each shot) or rastering ablation modes. Fractionation issues around beam defocusing are usually expected due to the deterioration of pulse width after the focal point. Nevertheless, it has to be mentioned that, in our case, no deterioration apparently occurs beyond critical pulse widths. As a matter of fact, high fractionation effects such as those reported by Jeffries *et al.* (1996) with IR-nanosecond

laser ablation systems and typical of these systems were never detected here. In brief, searching for the optimal settings in LA-ICP-MS comes to search for the optimal particle production. This can be achieved by favorizing the laser induced plasma expansion, so that condensation/coalescence processes occur faster, without any loss of material. Sufficient volumes are needed and low pressure cells designs are a promising technology to be explored.

5. Conclusion

Key parameters in LA-ICP-MS experiments have been tested from the laser induced aerosols point of view in a wide range of values. TEM appears to be a powerful technique to study particles morphologies and compositions, even if chemical analyses via EDX are still limited to concentrations above ~1%. Pulse energy, pulse duration, crater development and transport length have a visible effect on particle density, much less on particle size distribution and no effects on particle morphology. Results obtained by varying τ and E_0 show that ICP-MS response is strongly correlated to the particle production. Similar results on both parameters suggest that particle density is controlled by irradiance. At constant E_0 , the maximum ICP-MS signal intensity reached when $\tau=200\text{fs}$. No benefit is noticed when using shorter pulse widths. Optimal settings can be proposed from this study of particles production. This work brings physical arguments to analytical observations and is able to provide optimal conditions for femtosecond laser ablation-ICP-MS analysis. Most of them fit well to the previously established preferred laser ablation settings. Transport should be as short as possible ($l < 4\text{m}$) to reduce the probability of agglomeration along the tube. Pulse duration increases signal intensity when shortened but no benefit is noticed when setting under 200fs . Ablation time is linked to crater development and must be carefully watched over, via a good monitoring of pulse energy and an optimization of the steady signal time window. Working at low energies would help reducing the transient signal at the beginning of ablation (mass load effect in the ICP) and delaying the temporal chemical fractionation (reaching of critical crater aspect ratio) by a lower ablation rate. Future works should focus on the importance of favouring plasma expansion speed, in order to generate the most homogeneous aerosols as possible, which is essential for an efficient ionization within the plasma torch (ICP) and finally an enhanced accuracy and reproducibility of measurements. In this case, specific ablation cells may likely be used to constrain a low pressure state to the ablation site.

Aknowledgements

The authors would like to thank Rémi Freydier, Frédéric Candaudap and Aurélie Lanzaova for their availability, David le Dur from ECOMESURE (Janvry, France) and his great help during the Low Pressure Impaction experiments. Luc Vigroux, Pierre-Marie Paul and Pierrick Leroy are thanked for their support and advising in femtosecond laser handling. This work is co-funded by CNRS, Amplitude Technologies and a PPF from the Ministry of Research.

Conclusion

Cette dernière partie sera développée selon plusieurs axes. En premier lieu nous reviendrons sur les principales conclusions ainsi que sur la place qu'elles occupent dans notre logique de réflexion. Par la suite, nous consacrerons un passage aux études effectuées en collaboration, et qui ont contribué de près ou de loin aux travaux menés dans la présente thèse. Enfin, nous nous attarderons sur un aspect plus technique, que ce travail aura permis d'aborder. En effet, la chaîne laser femtoseconde que nous utilisons a été décrite avec précision au chapitre II et nous sommes à présent en mesure, après cette étude, de définir les caractéristiques essentielles à un système laser femtoseconde adapté au LA-ICP-MS.

La réflexion menée tout au long de cette étude a conduit à explorer tous les aspects de l'ablation laser Infra Rouge femtoseconde couplée à l'utilisation d'un ICP-MS. Dans un premier temps, nous avons pu évaluer la capacité d'un tel système à produire des données fiables et précises. Cette étape a permis de démontrer que l'échantillonnage laser bénéficiait, en régime femtoseconde, d'une grande liberté de manœuvre en termes d'énergie et de durée d'impulsion, sans détérioration de la qualité des mesures. L'absence d'effets de matrice ainsi que le fractionnement chimique limité par rapport à l'ablation laser nanoseconde ont justifié de pousser plus loin nos investigations, et d'aborder les mécanismes d'ablation laser et de génération de particules en régime femtoseconde, afin de mieux comprendre ses avantages. Notre approche analytique comprenant l'observation et la caractérisation des cratères d'ablation ainsi que des particules produites ont permis, en s'appuyant sur les théories et modèles existants, de définir précisément la nature des processus impliqués dans les interactions laser/matière, et de construire un modèle décrivant la génération de particules à partir de la matière ablatée. Ainsi, la prédominance des effets mécaniques est indubitable, et des effets thermiques sont visibles, bien que spatialement très limités. Illustrés par une fine couche de matière apparemment fondue puis recristallisée ($\approx 650\text{nm}$), ils pourraient être à l'origine d'éjections de matière fondue, formant les quelques rares gouttelettes micrométriques observées parmi certains aérosols. Mis à part cette exception, presque toutes les particules sont probablement générées à partir de phénomènes de condensation/coalescence/agglomération au sein du plasma en expansion. L'originalité de cette approche expérimentale réside dans l'utilisation d'échantillons naturels géologiques complexes, composés d'éléments aux propriétés contrastées. Les comparaisons entre des matrices plus ou moins simples de nature (métaux, oxydes, silicates, verres, phosphates) et de propriétés différentes (opaque, transparent, tendre, dur, semi-conducteur) renforce nos

conclusions quant à la constance des processus d'ablation et de génération de particules. Cette nouvelle base de travail nous a permis par la suite de définir des conditions optimales d'analyses ICP-MS, à partir d'arguments uniquement basés sur les processus fondamentaux de production de particules. Ainsi, les caractéristiques des aérosols en termes de taille et de morphologie reflètent-elles la qualité des analyses ICP-MS. Les résultats montrent que la densité des aérosols est associée à l'intensité du signal, mais aussi à sa stabilité. Par ailleurs, les indices de fractionnement chimique apparaissent essentiellement avec la durée de l'ablation, probablement parce que les particules sphériques, condensées très tôt, ne peuvent s'extraire de cratères profonds. Suivant les échantillons, ce type de particules ne contient pas les mêmes éléments, ce qui peut créer des différences dans la justesse des résultats, induisant probablement ce que l'on appelle généralement « effets de matrices ». En effet, l'étude approfondie des particules et du lien direct qui les rattachent au signal ICP-MS montre que les principales limites, communément admises et comprises pour des ablations nanosecondes, ne peuvent plus être définies de la même manière en régime femtoseconde. C'est pourquoi le fractionnement chimique ne doit plus être associé à l'hétérogénéité de l'ablation, mais bien aux processus subséquents d'expansion des plasmas et de génération de particules, parfaitement indépendants de la nature de l'impulsion laser initiale. Des paramètres comme ceux testés ici (transport, durée d'ablation, durée d'impulsion, énergie d'impulsion) doivent être optimisés et les conditions d'ablation contrôlées (pression, température, taille de la cellule) afin de produire des aérosols homogènes, dont les éventuelles pertes dues au transport n'influencent pas la composition globale, et pouvant être totalement ionisés dans la torche à plasma du spectromètre de masse.

Deux études ont contribué à la réflexion retranscrite dans le présent manuscrit. La première, par Seydoux-Guillaume *et al.* (2010), est préliminaire aux travaux consignés ici et vise en totalité à caractériser les effets d'une impulsion femtoseconde sur les microstructures des minéraux, en prenant pour la première fois la monazite de Moacyr comme échantillon. Nous nous sommes appuyés sur ces résultats préliminaires afin de mener l'étude plus approfondie et plus fondamentale consignée au chapitre IV. Les notions d'incubation et de choc mécaniques, associés à l'observation des structures post-ablation dans la monazite par FIB/MET ont permis d'une part de tester l'efficacité de cette méthode d'échantillonnage dans les conditions qui sont les nôtres, et d'autre part ont fourni une base solide dans l'interprétation des résultats de la présente étude obtenus avec la même technique. La

seconde, par Courtieu *et al.* (soumis), a été menée en parallèle. Elle vise à évaluer les performances d'un système femtoseconde Infra Rouge pour l'ablation du quartz. Le minéral ayant des propriétés optiques particulières, il était jusqu'à lors difficile de l'ablater par le biais de systèmes nanosecondes en utilisant l'Infra Rouge, puisque cette longueur d'onde est transmise par le minéral. Cependant, nous avons pu montrer que la physique de l'ablation femtoseconde était à même de surpasser cette limite et d'ablater avec une efficacité probante, du quartz, jusqu'à plus de 1.5mm de profondeur dans des conditions n'excédant pas les maximums d'énergie reportés ici. Ainsi, même si les taux d'ablation reportés et les structures observées par FIB/MET témoignent de la transmission d'une partie de l'énergie, la durée même de l'impulsion est favorable à la saturation de la structure cristalline bien avant tout phénomène de diffusion ou transmission d'énergie, et provoque ainsi l'ablation, même avec très peu d'énergie. Ces travaux sont consignés en annexe.

Au point de vue de la chaîne laser, un autre aspect vient compléter nos conclusions. En effet, on peut considérer que les performances principales de l'impulsion, en termes d'énergie et de durée, n'influencent pas les mécanismes d'ablation, dans les intervalles étudiés. Nous pouvons alors, dans le cadre de l'amélioration des systèmes existants, et en prévision de la mise au point de systèmes plus simples dits « clés en main », nous attarder sur une configuration optimale qui envisage tout type d'ablation dans le cadre d'analyses LA-ICP-MS. De la même manière que nous avons défini les conditions expérimentales optimales pour notre système, nous pouvons définir les caractéristiques de base d'un tel appareillage, avec :

- la longueur d'onde fondamentale d'émission du Ti:Saphir ($\lambda=800\text{nm}$). Utiliser cette fréquence évite d'ajouter à la chaîne un système de génération d'harmoniques (*e.g.* convertisseur Ultra Violet). Ce type d'ajout est encombrant, coûteux, a un rendement très faible ($\sim 10\%$ de la puissance initiale) et est susceptible de détériorer la durée d'impulsion. Cependant, comme discuté par Freydier *et al.* (2008), ce point mérite d'être confirmé par une étude plus ciblée,
- une durée d'impulsion de l'ordre de la centaine de femtosecondes. Plus longues que pour notre système, de telles impulsions imposent moins de contraintes pour la mise au point des systèmes étireur et compresseur, sans pour autant détériorer la mesure,
- une énergie maximale d'environ 2 à 3mJ/pulse, offrant une large gamme de choix adaptable à l'échantillon, une réserve conséquente en cas de détérioration de la chaîne

(vieillissement des cristaux, optiques et systèmes de pompes optiques). Ceci réduit également la taille et la complexité (donc la fragilité) de l'étage d'amplification,

- une cadence de tir réglable entre 1 et 50Hz environ. Ce paramètre, peu évoqué dans cette étude car considéré comme constant par rapport aux échelles de temps des mécanismes d'ablation, a son importance lorsqu'il s'agit d'assister l'énergie d'impulsion. En effet, une plus haute cadence de tir permet de réduire l'énergie tout en gardant une production de particules suffisante pour ne pas détériorer le signal ICP-MS.

Très peu de systèmes de ce type ont vu le jour jusqu'à présent. La plupart sont de la génération de celui que nous utilisons. Le coût de mise en œuvre, de vente, ainsi que les compétences requises à leur utilisation sont encore trop d'éléments défavorables à l'expansion des chaînes femtosecondes pour l'ablation laser couplée à la spectrométrie de masse. N'oublions pas non plus que les systèmes nanosecondes sont aujourd'hui à même de contourner bon nombre de leurs défauts. Cependant, il s'agit bien trop souvent de compenser un déficit par un autre (filtre à particules, homogénéisateur de signal, usage de forte puissance). Finalement, l'expérimentateur se retrouve contraint d'utiliser la machine dans sa plage (réduite) de fonctionnement optimal, et se confronte malgré tout aux mécanismes d'ablation nanoseconde. Par conséquent le fractionnement chimique et les effets de matrices importants l'obligent à utiliser des étalons externes de même nature, ce qui limite considérablement son rayon d'action aux minéraux reconnus homogènes ou bien aux standards synthétiques disponibles. Nous avons montré par la présente étude que l'ablation en régime femtoseconde était à même d'éliminer la plupart de ces problèmes, tout en gardant une liberté d'action maximale, élargissant ainsi les applications de la technique à n'importe quel type de matériel, et potentiellement à l'étalonnage par n'importe quel type de standard externe. Cette ouverture, jusqu'à lors consignée à la recherche fondamentale et aux débouchés industriels, est aujourd'hui à même de toucher les multiples domaines des sciences de la Terre. Le potentiel en termes de versatilité et de gain de temps est immense. Le devoir, et l'intérêt des spécialistes est aujourd'hui d'étendre la gamme des systèmes d'ablation intégrés au monde de la femtoseconde, tout en rendant ce type de laser accessible et « user friendly » au plus grand nombre d'utilisateurs non spécialistes.

Enfin, la somme des connaissances acquises durant le déroulement de cette étude ouvre la voie à de nombreuses problématiques scientifiques. Nous pouvons en donner quelques exemples.

Fondamentalement, si nous avons pu caractériser la nature des mécanismes impliqués dans l'ablation laser femtoseconde, nous devons encore les quantifier. Quelles sont les pressions imposées par les ondes de choc du plasma en expansion ? Quelles en sont les conséquences directes sur les structures ? Les transitions de phase constatées au sein de la matière nécessitent-elles forcément des conditions de hautes températures conduisant à la fusion du solide ? Est-il possible de créer ces structures sous le simple effet des hautes pressions provoquées par les ondes de chocs du plasma ?

D'autres problématiques se rapportent plus aux conséquences des processus fondamentaux et à l'application directe LA-ICP-MS. Nous devons en effet nous intéresser à la manière de contrôler les conditions d'ablation en termes d'environnement (pression, température, flux de gaz), maintenant que celles-ci ont été définies. Si de telles conditions sont réellement contrôlables, quel sera leur impact sur la mesure ? Quelles seront les nouvelles contraintes ? Par ailleurs, les résultats préliminaires obtenus sur le quartz avec un faisceau Infra Rouge incitent à pousser plus loin les investigations, afin d'une part de mieux comprendre les structures post-ablation observées, visiblement différentes de celles caractérisées dans la monazite, mais aussi d'évaluer plus en précision ou à une échelle plus petite les paramètres constants tels que le seuil d'ablation ou le taux d'ablation. Pour finir, les travaux visant à évaluer les performances de faisceaux UV-fs comparativement aux faisceaux IR-fs, dans le cadre du LA-ICP-MS, doivent être menés avec une grande précision, en prenant soin d'équilibrer au mieux les caractéristiques de l'impulsion (énergie, durée), mais aussi d'utiliser le même modèle de spectromètre de masse, dans les mêmes conditions.

Le monde de l'ablation laser est vaste et multidisciplinaire. Une étude solide et pertinente ne peut se construire qu'en étant à même de considérer à la fois les problématiques liées au laser et au monde de l'optique en général, celles liées à la physique des matériaux, des plasmas, des particules, à des échelles micro- , nanométriques et parfois atomique, et celles liées au couplage avec la spectrométrie de masse. Il est nécessaire par ailleurs de savoir expliquer l'ablation en termes physico-chimiques. Le présent manuscrit tente d'établir un lien entre toutes ces disciplines, fondamentalement différentes, mais néanmoins réunies en une seule et même invention, déjà éprouvée et imposée comme une révolution, et pourtant sans cesse prometteuse et toujours plus ambitieuse.

Annexe

Dominance of mechanical over thermally induced damage during femtosecond laser ablation of monazite

ANNE- MAGALI SEYDOUX-GUILLAUME^{1,*}, RÉMI FREYDIER^{1,4}, FRANCK POITRASSON¹, FRANÇOIS-XAVIER D'ABZAC¹, RICHARD WIRTH² and LUCIEN DATAS³

¹ LMTG, CNRS, Université de Toulouse, UPS (OMP), 14 Av. Edouard Belin, 31400 Toulouse, France

*Corresponding author, e-mail: seydux@lmtg.obs-mip.fr

² GeoForschungsZentrum Potsdam, Telegrafenberg, Department 3.3-Experimental Geochemistry, 14473 Potsdam, Germany

³ TEMSCAN – CIRIMAT, CNRS, Université de Toulouse, UPS, 118 route de Narbonne, 31400 Toulouse, France

⁴ Present address: Laboratoire HydroSciences Montpellier, Université Montpellier 2, Case MSE, Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 5, France

Abstract: Effects of infrared femtosecond laser ablation (800 nm, 60 fs, 5 Hz, 85 $\mu\text{J}/\text{pulse}$, objective $\times 15$) of a well-characterized monazite on its micro- and nano-structure were investigated. Craters were produced by single and multiple pulses ($N = 10, 20, 50, 150$ and 300) to follow the evolution of laser-induced damage in monazite using Scanning Electron Microscope (SEM), and Transmission Electron Microscope (TEM) coupled with Focused Ion Beam (FIB) sample preparation, in order to characterize this damage. Voids are observed within craters from the first pulse and cracks appear already after 10 pulses, at the sample surface; radial cracks are well-defined for 50 pulses, and become conchoidal after 150 pulses, indicating high-strain fields in the vicinity of craters. After the first pulse, the monazite lattice is highly strained to depths greater than $\sim 1 \mu\text{m}$ with a spotty ring diffraction pattern demonstrating that the damaged monazite is a mosaic crystal. Under this area monazite is moderately strained over $6 \mu\text{m}$ in depth. Crack formation within the crystal is observed from the first pulse. Cracks formed at the surface and propagated over $2 \mu\text{m}$ into the crystal. Their number increased notably after 10 pulses, with some cracks propagating $8 \mu\text{m}$ into the crystal. Increasing lattice defects (mosaic crystal, twins) and fracture intensities demonstrate that a cumulative effect exists. Part of the energy carried by the laser is stored within the crystal and used in the formation of defects. This study highlights the intense damages that are created during a femtosecond laser ablation in monazite. Mechanical effects dominate thermal ones, limited to a thin layer (200 nm –1 pulse) of resolidified monazite, and are induced by high-pressure shock wave from plasma expansion.

Key-words: fs-laser ablation, laser induced damage, SEM-TEM-FIB, monazite, high pressure-shocked minerals.

1. Introduction

Femtosecond laser ablation (Fs-LA) has been widely used for 20 years for various scientific purposes. In medicine Fs-LA can be used to ablate hard body parts such as calcified tissues (Neev *et al.*, 1996; Liu & Niemz, 2007) and, in dentistry, caries may be treated by using Fs-LA (Niemz, 1998; Niemz *et al.*, 2004). In materials science the potential of Fs-LA is used and is studied for applications in the semi-conductor industry related to the precise micro-machining of silicon (Bonse *et al.*, 2002; Coyne *et al.*, 2005), indium phosphide (Bonse *et al.*, 2001; Borowiec *et al.*, 2003a, 2004; Couillard *et al.*, 2007) and lithium niobate (Stach *et al.*, 2003). In the geosciences, laser ablation coupled with ICP-MS (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry) is widely used for the *in situ* determination of element concentrations and isotopic ratios in minerals. In phases such as zircon or monazite,

this technique allows high spatial resolution, *i.e.* down to $4\text{--}5 \mu\text{m}$ craters, for U-Th-Pb dating (Poitrasson *et al.*, 2000; Paquette & Tiepolo, 2007). In this application, a critical aspect is elemental and isotopic fractionation that must be maintained as low as possible. Recent studies showed that fs lasers (Poitrasson *et al.*, 2003; Horn & von Blanckenburg, 2007; Freydier *et al.*, 2008) reduce elemental fractionation compared to nanosecond (ns) laser ablation. This is mostly due to the fact that, in principle, ultra short pulse laser ablation results in a significantly reduced heat-affected zone (Le Harzic *et al.*, 2002). This is because the energy is imparted to the sample over a very short period of time ($\sim 60 \text{ fs}$) and the ablated material is completely removed before a significant amount of the energy can be spread to the surrounding region of the sample. The energy is imparted within an average time of 10^{-15} s , which is very short compared to the mean heat diffusion time constant, which is in the order of 10^{-12} to 10^{-11} s (von

der Linde *et al.*, 1997; von der Linde & Sokolowski-Tinten, 2000; Laville *et al.*, 2002; Lorazo *et al.*, 2003).

In a review on Fs-laser ablation coupled with ICP-MS, Fernandez *et al.* (2007) presented a comparison between laser–matter interaction with nanosecond and femtosecond pulses (their Fig. 1). They suggested that, in addition to there being no heat-affected zone, there is no damage, no occurrence of cracks or shock-wave effects in material analyzed in the femtosecond laser ablation regime. However, numerous studies have demonstrated the presence of damage effects created by Fs-laser ablation within different materials. Borowiec *et al.* (2004) observed a high density of defects (microtwins and dense network of dislocations) extending over a few micrometres in depth in InP (800 nm, 130 fs, 2 J/cm²) and Couillard *et al.* (2007) described a similar result for this phase (2050 nm, 100 fs, 0.8 J/cm²); Borowiec *et al.* (2003a) imaged the residual strain field resulting from laser ablation in femtosecond (800 nm, 130 fs, 2 J/cm²) and nanosecond regimes and show that areas under tension in femtosecond ablated samples are in compression in the nanosecond ablated samples and vice versa. Stach *et al.* (2003) observed defect-rich regions at the focal point of the laser pulse (800 nm, 300 fs, 123 J/cm²) in LiNbO₃, interpreted to be associated with shock-wave propagation, and Coyne *et al.* (2005) observed the presence of mechanical damage at the base of the hole in silicon (775 nm, 150 fs, 11 J/cm²). Furthermore, two other studies have clearly demonstrated elevated pressure induced by Fs-laser ablation: Ma *et al.* (2007) transformed rutile into anatase by Fs-laser ablation (800 nm, 120 fs, 191 J/cm²) and Sano *et al.* (2005) used Fs-laser ablation (800 nm, 120 fs, 12 J/cm²) to synthesize a high-pressure phase of iron (ϵ) and suggested this as method for synthesis of high-pressure phases. All these studies performed in different materials showed that the mechanical damage effects by Fs-laser ablation should not be ignored. Finally, it is important to recognise that with such a pronounced mechanical effect, large particles (micrometre sized) are likely to be created. This presents a problem for elemental and isotopic microanalysis as incomplete LA-ICP-MS ionization of such large-diameter aerosols (Kuhn *et al.*, 2004) will generate chemical and isotopic fractionation (Horn *et al.*, 2007). It is therefore essential to carefully study these effects on structures of materials for analytical or high-pressure mineral physics applications.

This initial study investigates the micro- to nano-structural changes induced by Fs-laser ablation (800 nm, 60 fs) in monazite by using electron microscopic methods [Scanning Electron Microscope (SEM) and Transmission Electron Microscope (TEM) coupled with Focused Ion Beam (FIB)]. Comparable studies dealing with Fs-laser ablation induced damages in materials, and in particular in geoscience, are not so widespread. As mentioned above, most of the studies concern semi conductors (Si, InP, LiNbO₃, AlGaIn/GaN) and, to our knowledge, there are very few such studies on minerals. Only Gorelik *et al.* (2003) present a brief report of a TEM study where the laser was focused inside the quartz below the surface. Ma

et al. (2007) followed the phase transformation from rutile into anatase induced by Fs-laser ablation by using micro-Raman spectrometry. Finally, Kosler *et al.* (2005) observed thermal decomposition of zircon with TEM in sample prepared with FIB perpendicularly to the surface and adjacent to the laser pit ablated with a nanosecond laser.

The aim of the present work has been to characterize the effects induced by Fs-laser ablation on micro-nano-structures of monazite. Single and multiple pulses Fs-laser ablation were conducted on monazite crystals and resulting craters were observed using SEM and TEM coupled with FIB sample preparation. Results demonstrate that mechanical effects cannot be neglected during fs-laser and dominate thermal ones.

2. Experimental procedure

2.1. Laser ablation

Pulses were obtained with a commercial femtosecond Ti:sapphire laser system (Pulsar 10, Amplitude Technologies, Evry, France) based on the chirped-pulse amplification (CPA) technique (for details see Freydier *et al.*, 2008). The laser operates at a centre wavelength of 800 nm, 5 Hz repetition rate and pulse duration of 60 fs. The laser beam was focused on the sample surface by a 15 × Cassegrain-type reflective objective, which induced a loss of energy; the energy arriving at the sample surface is therefore reduced to 17 % from the initial energy of laser (500 µJ/pulse, injected in the 15 × objective), *i.e.* 85 µJ/pulse. The diameter of the ablation crater is ~30 µm (measured by SEM); this measurement allows a calculation of average laser fluence of ~12 J/cm². This value is significantly above the threshold fluence, measured experimentally at ~1 J/cm² in monazite (d'Abzac *et al.*, in press) with the method seen in Bonse *et al.* (2001); for this value possible LA-ICP-MS analyses would be optimized (Freydier *et al.*, 2008). Craters were produced by single and multiple pulses (10, 20, 50, 150 and 300) irradiations in order to follow the evolution of the crater geometry and the micro-nanostructure modifications induced (*e.g.*, bubbles, cracks, crystallinity). Randomly oriented monazite crystals (2–4 mm large), mounted in epoxy and polished, were placed in an ablation cell. Ablated particles were transferred from the cell via He carrier gas flowing through the cell at a fixed flow rate (He, 0.4–0.5 L/min). In order to observe the deposited ejectas on the sample surface single-pulse experiment was carried out without the use of a carrier gas (Fig. 1A-SEM and 2A-TEM).

2.2. Sample

The Moacyr monazite sample (Seydoux-Guillaume *et al.*, 2002a, 2002b, 2004) was used for this study. This standard monazite is very well characterized by a large variety of techniques such as SEM, electron microprobe analysis

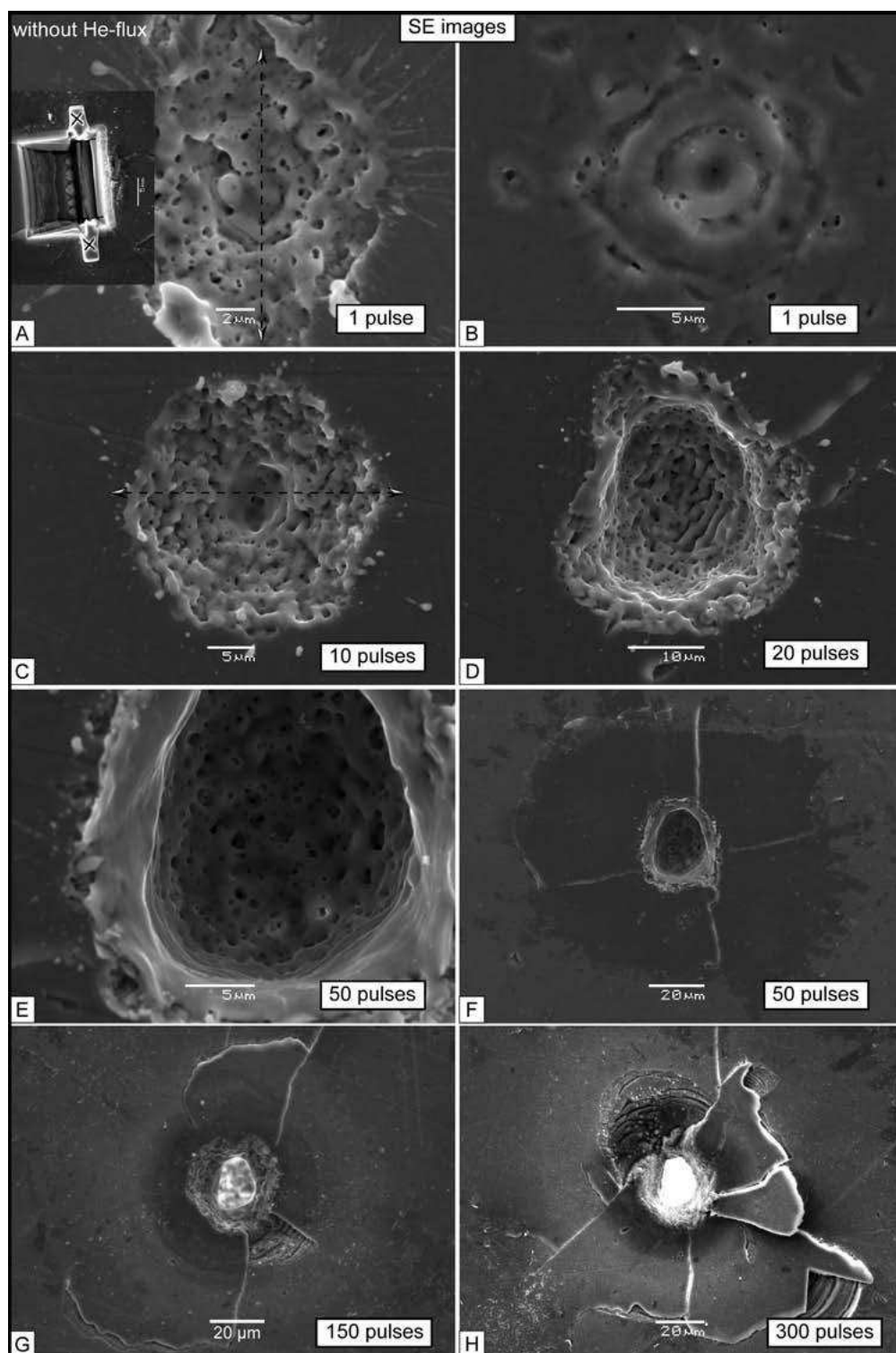


Fig. 1. Scanning electron microscope (SEM) images in secondary-electron mode (SE) showing morphologies of craters ablated with fs-laser for various numbers of pulses (1–300 pulses). In particular the diameter evolution (from 14 to 34 μm), presence of radial cracks (D–F) intense fracturation (G–H) and voids (A–E) can be noticed. The difference between A and B comes from the absence (A) or the presence (B) of a helium-flux during ablation; from that follows the presence in high quantity (A) or limited amount (B) of ejectas on the surface of the sample. Two transmission electron microscope (TEM) foils were prepared by focused-ion-beam (FIB) milling across crater shown in A (Fig. 2A) and in C (Fig. 2I). Inset in A corresponds to the trace within crater after FIB milling. See text for details.

(EPMA), TEM, Raman, cathodoluminescence (CL), X-ray diffraction (RXD), and Isotope Dilution Thermo Ionization Mass Spectrometry (ID-TIMS) (Nasdala *et al.*, 2002; Seydoux-Guillaume *et al.*, 2002a, 2002b, 2004;

Freydier *et al.*, 2008). All these techniques have demonstrated the chemical homogeneity of this monocrystal, and its low amount of irradiation damage, for which the sole evidence is lattice distortion. This background

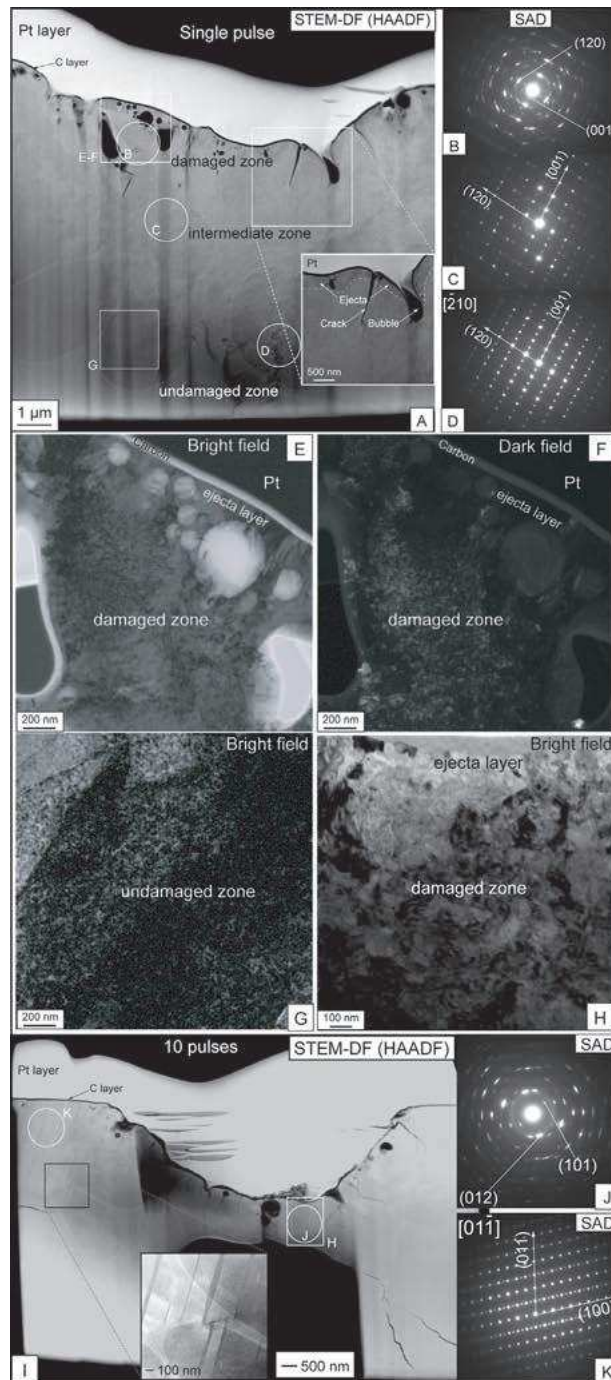


Fig. 2. TEM observations realized on two FIB foils cut across a one-pulse crater (shown in Fig. 1A) and a 10-pulse crater (shown in Fig. 1C). The long straight darker traces starting at holes and proceeding downward are an artefact from FIB preparation called “curtaining effect” (Fig. 2A and I). (A–G) TEM observations from foil cut across one-pulse crater. (A) Scanning TEM (STEM) image of a part of the FIB-foil cut across a single-pulse crater acquired with a high-angle annular dark-field (HAADF) detector showing four different zones: (i) resolidified layer (ejecta) composed of nanocrystalline material and bubbles, (ii) damaged zone with a corresponding selected-area diffraction (SAD) pattern (B) of a mosaic crystal, (iii) intermediate zone with diffuse contrasts (corresponding SAD pattern in C), and (iv) undamaged zone (corresponding SAD pattern in D). All dark contrast corresponds to holes (or light elements, *e.g.*, C-layer on the surface sample), and bright contrast represents heavy elements (*e.g.*, protective Pt layer deposited on the sample during the FIB-milling process). (E–F) TEM bright-field (BF) image (E) and associated dark-field (DF) image (F) from an intensively strained zone located in A. (G) TEM-BF image from undamaged zone; mottled diffraction contrasts correspond to residual strains within the lattice induced by natural irradiation damage typical for natural monazite. (H–K) TEM observation from foil cut across 10-pulse crater. (I) STEM image of a part of the FIB-foil, acquired with a HAADF; the foil was broken in the middle during FIB milling and thus a part of the foil in the axis of the laser beam and below 2 μm depth is missing, and the centre of the foil is thinner. Note that modifications induced by the accumulation of 10 pulses are the same as for one single pulse: presence of bubbles, cracks and nanocrystalline monazite in the upper part (I), damaged monazite with a mosaic crystal structure below (BF image and associated SAD pattern J); however, the mechanical effects are several orders of magnitude higher, as demonstrated by cracks propagated up to 8 μm deep, and the presence of twins (I). Note that, in contrast, the number or size of the bubbles (thermal effect) remains constant (even reduced).

characterisation was done before investigating laser-ablation effects on the sample structure. Two main reasons were at the origin of the choice of monazite for this study. Firstly, monazite is, after zircon, the most often analyzed mineral by using LA-ICP-MS for U-Pb dating. Secondly, a more indirect reason is linked to the ability of monazite to heal its irradiation damage at low temperature (Meldrum *et al.*, 1997). This last point makes it an efficient tracer of thermal occurrences within the crystal.

2.3. Electron microscopy (SEM-FIB/TEM)

The SEM images were acquired using the JEOL 6360 equipped with a Sahara detector from PGT at LMTG-Toulouse.

The TEM samples were prepared using the FIB technique that allows cutting site-specific TEM foils, $\sim 15\text{--}20\text{ }\mu\text{m}$ by $10\text{--}15\text{ }\mu\text{m}$, and $\sim 100\text{ nm}$ thick (for technical details, see Wirth, 2004) perpendicular to the surface of the sample and across the laser ablation craters (Fig. 1 and 2). The samples, coated with a protective Pt layer, were milled using gallium ions accelerated to 30 keV. After milling, foils were cut free, lifted out and placed on a holey carbon coated grid for TEM observations. The site-specific specimens were prepared with the FEI FIB200 instrument at the GeoForschungsZentrum (GFZ)-Potsdam. One TEM-foil was cut across a crater formed after single pulse irradiation (Fig. 1A and 2A) in order to observe structures modifications under the laser beam and to determine characteristic depths. A second foil was cut across a crater formed after 10 pulses (Fig. 1C and 2I) in order to observe the effect of cumulative pulses on the sample structure.

The TEM studies were carried out both with a JEOL JEM 2010 operating at 200 kV, equipped with a LaB₆ filament as electron source, and installed at the TEMSCAN lab in Toulouse, and a FEI TecnaiTMG² F20 X-Twin, operating at 200 kV, equipped with a FEG electron source, a high-angle annular dark-field (HAADF) detector, and an EDX (Energy dispersive X-ray) analyzer system from EDAX, and installed at GFZ-Potsdam.

3. Results

3.1. Scanning electron microscopy

The craters are lightly elliptical, due to a little tilting of the sample against the orthogonal path of the laser beam. Surface diameters increase from $14\text{--}15\text{ }\mu\text{m}$ for the single pulse crater (Fig. 1A and B) up to $30\text{--}34\text{ }\mu\text{m}$ for 150 and 300 pulses (Fig. 1G and H).

The single-pulse crater shows two rings (the “Airy ring”: Fig. 1B), corresponding to diffraction interferences from the laser beam associated with a heterogeneous energy distribution (80 % in the centre) in the laser beam. Furthermore, voids were observed within the crater: only a few, when ejectas were transported by He-flux (Fig. 1B),

and more when He-flux was absent (Fig. 1A). This indicates that voids are more concentrated in ablated (ejectas) material and limited within the sample.

For more than one pulse, the morphology of the craters is “ripple”-like (see the 20 pulses crater, Fig. 1D), but the ripples are not as regular as those in craters described in the literature (Bonse *et al.*, 2002; Couillard *et al.*, 2007; Guillermin *et al.*, 2007; Varlamova *et al.*, 2007). At greater than 50 pulses, crater bottoms show a “bubbled” morphology (Fig. 1E). Amongst the most intense modifications of the samples relate to increased density of fracturing with the pulse number. Monazite shows radial cracks on the surface after 20 pulses (Fig. 1D), and intense fracturing at greater than 50 pulses (Fig. 1F), up to conchoidal breaking from 150 pulses (Fig. 1G and H). This suggests high strain fields in the vicinity of craters. Ablated particles are ejected and re-deposited on the sample surface when no He flux is used (Fig. 1A). Even when He flux is efficient, a broad ring-shaped layer ($100\text{--}180\text{ }\mu\text{m}$ in radius) of ejectas forms around the crater after 50 pulses (Fig. 1F–H).

3.2. Focused ion beam/transmission electron microscope

The FIB foils were prepared perpendicular to the sample surface on single pulse (Fig. 1A) and 10 pulses (Fig. 1C) craters.

3.2.1. Single-pulse crater

Figure 2A shows part of the FIB-foil cut across a $2.1\text{ }\mu\text{m}$ deep, single-pulse crater (Fig. 1A). Images in this STEM mode acquired with a high-angle annular dark-field (HAADF) detector contain predominantly information on chemical composition of the sample (atomic number *Z*). Moreover, HAADF signals strongly depend on the thickness of the sample: thinner areas of the foil with the same composition appear darker (*e.g.*, Fig. 2I; middle of the foil). This is why uniform foil thickness is essential to facilitate interpretation, and is made possible by cutting the sample with FIB (Wirth, 2004). Given a uniform thickness foil it is valid to conclude that all black zones in the image corresponds to holes (or light elements, *e.g.*, C-layer on the surface sample), and bright zones represent heavy elements (*e.g.*, protective Pt layer deposited on the sample during the FIB-milling process). Moreover, “diffuse or milky contrasts” in the intermediate zone (Fig. 2A) are most likely due to different crystallographic orientations of the area (confirmed by selected area diffraction pattern, Fig. 2C).

Four different zones, more or less clearly delimited, can be distinguished from the surface of the sample (top of Fig. 2A) under the Pt-layer, downwards the deeper portions of the crystal. The first one is an ejecta layer, $\sim 200\text{--}300\text{ nm}$ thick, composed of nanocrystalline ($50\text{--}100\text{ nm}$) material (observe diffraction contrasts in the Bright Field image, Fig. 2E) and bubbles (Fig. 2A and E); the latter were already observable using SEM (Fig. 1A). The particularity of this zone is that the

nanocrystalline monazite (Fig. 2E and F) does not show the mottled diffraction contrasts that are characteristic of natural monazites (Seydoux-Guillaume *et al.*, 2002a, 2003, 2004, 2007). This implies that the material initially composing this layer was completely transformed during ablation. Cracks are dispersed within this layer and propagate into the second zone, which corresponds to the damaged zone (Fig. 2A, B, E and F). This 1 μm -thick zone shows the structure of a mosaic crystal (Fig. 2E and F) as demonstrated by the corresponding electron diffraction pattern (SAD), whose spots show streaking into arcs (Fig. 2B), consistent with a spread in the grain orientation. TEM-Bright Field (BF, Fig. 2E) and Dark Field (DF, Fig. 2F) images confirmed that the zone is intensely strained, in particular, contrasts revealed by DF image (Fig. 2F) indicate that large number of small domains are slightly tilted with respect to each other, *i.e.* the lattice is distorted. These observations are consistent with a response of monazite to high shock pressure. Furthermore, this zone does not contain any amorphous material; the monazite is still crystalline. Below this damaged zone and up to 7 μm deep there is an intermediate (or less damaged) zone ("diffuse or milky contrasts"), where the monazite crystal is less distorted (no spotty rings on the SAD pattern, Fig. 2C), but still strained enough so that the diffraction pattern lacks spots associated with specific crystallographic directions [*e.g.*, (001), (003) directions] and shows the appearance of diffraction spots other than those seen in undistorted monazite (Fig. 2D). Finally, beyond depths of 7–8 μm the monazite is undamaged and corresponds to the original crystal not affected by laser beam. The SAD pattern corresponds to a well-crystallized undistorted monazite single crystal. The unique evidence of a defective lattice in this zone is revealed by mottled diffraction contrasts visible in the BF mode (Fig. 2G) that correspond to residual strains within the lattice induced by natural irradiation damage (Seydoux-Guillaume *et al.*, 2002a, 2004).

Finally, no significant chemical variation, *i.e.* higher than 1–2 wt% variation, was observed in any of these zones; all analyses correspond approximately (within the TEM-EDX precision, *i.e.* 5–10 wt% depending on the concentration) to the initial Moacyr monazite composition (Seydoux-Guillaume *et al.*, 2002b).

3.2.2. The 10-pulse crater

This crater is 3.2 μm deep. The foil was broken in the middle (Fig. 2I) during FIB milling and thus a part of the foil in the axis of the laser beam and below 2 μm depth is missing. Furthermore, the centre (appears darker in Fig. 2I) of the foil is thinner so that direct comparison of TEM contrasts (Fig. 2I) between the rim and the centre of the foil cannot be made. Modifications induced by the accumulation of 10 pulses are the same as for one single pulse: presence of bubbles, cracks and nanocrystalline monazite in the upper part (Fig. 2I), and damaged monazite with a mosaic crystal structure at deeper levels (Fig. 2J and H). However, the mechanical effects that induced cracks are

several orders of magnitude greater: (i) more cracks are created by ablation and some have propagated down to the lower edge ($\sim 8 \mu\text{m}$ deep) of the TEM foil (Fig. 2I) monazite twins are induced by laser ablation (Fig. 2I and K) – the (100) twin visible on Fig. 2I, with lenticular form, corresponds to the most frequent twins found in monazite (Hay & Marshall, 2003). These twins are only present on the left side of the crater (Fig. 2I), whereas cracks are more penetrative on the other side of the crater. In contrast to the number of cracks that increase with increasing pulse number (mechanical effect), the number or size of the bubbles (thermal effect?) or cavitation remains constant. Because the foil was broken during FIB-milling, it is not possible to evaluate the full depth to which the laser beam affected the monazite crystal. However, on the rim of the crater, monazite is still monocrystalline as shown by SAD pattern (Fig. 2K).

4. Discussion

4.1. Evolution of the craters morphology: the cumulative effect

Crater diameters change significantly during the first 20 laser pulses (from 14 to 26 μm). For pulse numbers between 20 and 50, diameters increase from 26 to 30 μm and remain constant up to 50 pulses at a value of 35 μm . Moreover, depth measurements of single and 10-pulse craters with FIB foils demonstrate that monazite ablation rate is not linear; it is very high from the first pulse (2 μm) but after 10 pulses, the crater is only 3.2 μm deep, hence with a 0.32 $\mu\text{m}/\text{pulse}$ ablation rate. Because we were only able to measure these two craters, it is difficult to extrapolate these measurements to subsequent pulses. However, it is interesting to consider two phenomena that could influence the ablation rate. The first one concerns the beam focus on the sample. When the second pulse is hitting the sample, the beam is still focused on the primary sample surface (2 μm above the material). The resulting defocused laser beam will be less efficient to ablate the material, because of a lower effective fluence. However, up to this point the efficiency of this effect has not been proven. A second and more important phenomenon concerns the modifications of physical properties of the ablated monazite induced after the first pulse. As shown above, the structure of ablated monazite is modified after the first pulse. Monazite is slightly distorted (up to 7 μm in depth), and it has the features of a mosaic crystal down to 1 μm deep (Fig. 2A–D), and fractured, with cracks propagating down to 2 μm depths in the crystal. This means that only a part of the energy contained in the first pulse was used for ablation; the rest of the energy was deposited and accumulated within the monazite crystal and is responsible for the defect creation within it, *i.e.* deformation of the monazite into a so called mosaic crystal. Subsequent pulses will therefore interact with a modified monazite. One can suggest that this

modified monazite should be ablated in the same way as an unaffected one or perhaps more easily ablated, unless the energy deposited through subsequent pulses within the sample is released, *e.g.* through cracks, or used to create other defects. This is precisely what happens after 10 pulses (Fig. 2I): intense fracturing (cracks propagated over 8 μm) and twin formation are observed within the monazite crystal. We therefore infer that a large fraction of the laser energy that was received by the monazite was used to create these features rather than for efficient ablation. This cumulative effect was explained by Yong *et al.* (1988) via an incubation mechanism, and was, in their work, related to energy accumulation via plastic stress-strain of the crystalline metals. For other authors and other materials, the possibility of energy consumption by phase transformation, such as amorphization/re-crystallization or chemical changes also has been proposed (Bonse *et al.*, 2001; Borowiec *et al.*, 2004; Couillard *et al.*, 2007).

4.2. Dominance of mechanical over thermally induced damage

Femtosecond laser ablation is of high interest essentially because of its limited heat-affected zone (Le Harzic *et al.*, 2002). This is a critical factor for elemental fractionations, which should be limited in comparison to nanosecond laser ablation when coupling femtosecond laser ablation with ICP-MS (Poitrasson *et al.*, 2003). In this section we will discuss these effects and also evaluate other effects, such as the mechanical processes observed.

4.2.1. Thermal effects: presence of resolidified material, *i.e.* ejecta

On the basis of SEM images (Fig. 1), one would expect the ejecta (resolidified material on the sample surface) to be composed of molten material, *i.e.* to be amorphous material. However, our TEM observations reveal that ejecta consist of nanocrystals embedded together with bubbles (Fig. 2A, E and F). Nanocrystalline (~ 50 nm) ejecta were already described in Borowiec *et al.* (2003b) in InP and GaAs materials, for energies between 18 and 52 nJ, from the first pulse. As described above, these monazite nanocrystals do not show mottled diffraction contrasts characteristic for irradiation damage in natural monazite (Seydoux-Guillaume *et al.*, 2002a, 2003, 2004, 2007). This implies a complete transformation of this layer during ablation. From literature it is known that monazite completely heals its irradiation damage for temperature higher than 900 $^{\circ}\text{C}$ (Seydoux-Guillaume *et al.*, 2002b), nevertheless for longer duration than those occurring during a femtosecond laser ablation (Ben-Yakar *et al.*, 2007). As example, Ladieu *et al.* (2002) report direct local thermal measurements carried out on a quartz sample at the millisecond scale and measured a temperature $\sim 3000^{\circ}\text{C}$ in the vicinity (50 μm) of the crater. Annealing of irradiation damage and the presence of bubbles in the layer suggest a thermal effect occurring during fs ablation. Lorazo *et al.* (2003) used

Monte Carlo and molecular-dynamic modelling of 500 fs-laser ablation of silicon substrate, to demonstrate that 1 ps after the first pulse, a hot (~ 8000 K) and highly pressurized (~ 10 GPa) liquid layer has formed at the surface by isochoric heating; the incoming laser energy being transferred to the ions in 1 ps. The pressure is then released via mechanical and adiabatic expansion and therefore without heating the substrate under the “liquid layer”. This rapid expansion causes material ejection, *i.e.* ablation occurs, eventually with void nucleation (=gas bubbles). Ben Yakar *et al.* (2007), in an experimental study on borosilicate glass ablated using single IR femtosecond laser pulses, demonstrate that a small portion of the incoming energy (from the high-pressure, high-temperature plasma) is deposited on the sample surface and used to form a thin melted zone below the surface. Ladieu *et al.* (2002) measured that $\sim 8\%$ of the incoming energy was thermalized and transmitted to the undamaged part of a quartz crystal irradiated with a 100 fs laser pulse for fluence very close to the threshold fluence (1.2 times higher). These results are consistent with our study; some of the ablated material (ejecta) resolidified on the monazite surface was also heated at very high temperature [monazite melts at $\sim 2000^{\circ}\text{C}$ (Boatner, 2002) and vaporizes most probably above 3000°C ; temperature in agreement with those measured by Ladieu *et al.* (2002) in quartz] but not the monazite substrate below, because irradiation damage within monazite was not healed except for within this ejecta layer. This is evidence for non-thermal diffusion within the crystal, because it is known that irradiation damage is healed at low temperature in monazite (Meldrum *et al.*, 1997, 1998; Seydoux-Guillaume *et al.*, 2002a). After expulsion, monazite re-crystallizes rapidly but is not quenched enough to stay amorphous; monazite re-crystallizes as nano-crystals. In contrast Jia *et al.* (2004) observed a rapid solidification of molten silicon after femtosecond laser ablation (150 fs) of a silicon single crystal, resulting in the formation of an amorphous Si layer. Finally, in contrast to other studies on fs-laser ablation of InP (Borowiec *et al.*, 2004; Couillard *et al.*, 2007) or LiNbO_3 (Stach *et al.*, 2003), many bubbles were observed in our samples that are comparable to silicon fs-ablation (Bonse *et al.*, 2002) and demonstrate vaporization of material and void nucleation.

4.2.2. Mechanical effects: shock wave propagation

Some studies from the literature investigated the plasma pressure induced by a femtosecond laser ablation. Ben-Yakar *et al.* (2007) completed the studies from Perry *et al.* (1999), Choi & Grigoropoulos (2002) and Vidal *et al.* (2001) and precised that femtosecond laser generated plasmas exhibit very high pressures (millions of atmosphere) in the first tens of picoseconds. As the plasma expands (mainly vertically), the pressure decreases rapidly to several tens of atmosphere within a few tens of nanosecond. Sokolowski-Tinten *et al.* (1998) and Lorazo *et al.* (2003) have also estimated the pressure during a femtosecond laser ablation to be in the range of tens of GPa.

In contrast to thermal effects limited to the resolidified layer, mechanical traces seem to dominate within the crystal substrate: SEM and TEM results demonstrate the presence of intense fracturing, with cracks propagating far into the crystal, a highly strained lattice resulting in a mosaic crystal, and even the presence of twins within the monazite ablated with 10 pulses. All of these observations clearly demonstrate the extent of mechanical effects due to shock-wave propagation during femtosecond laser ablation. Observation of these defects is not restricted to this study – similar defects have been observed in numerous studies on metals or alloys (Borowiec *et al.*, 2003a, 2004; Coyne *et al.*, 2005; Couillard *et al.*, 2007). However, the presence of cracks within the monazite crystal can be explained by the low hardness (Moh hardness of 5.5) of monazite; the intense fracturing is not widespread in other materials like metals, alloys and even quartz, whereas the presence of twins, dislocation networks or strained lattice has been widely reported in numerous studies (Borowiec *et al.*, 2003a, 2004; Gorelik *et al.*, 2003; Coyne *et al.*, 2005; Couillard *et al.*, 2007).

In our study, the monazite lattice responds to shock-wave propagation within the first pulse (Fig. 2A, B, E and F) by accumulating strain within the lattice, which appears as a mosaic crystal. In contrast, Couillard *et al.* (2007) detected extended defects only for multiple-pulse craters; a difference that could be explained by a lower fluence (0.8 J/cm^2). Stach *et al.* (2003) already observed high dislocation densities for the first pulse at higher fluence (123 J/cm^2). However, such comparisons of different femtosecond laser ablation studies of various materials are difficult to evaluate. This is because the majority of investigations were conducted on metals, which have properties very different from those of monazite, and also because femtosecond laser ablation parameters, notably fluence, are also very different and often poorly defined, *e.g.* estimates based on the use of crater size instead of focal spot diameter for Gaussian beams, (Freydier *et al.*, 2008; d'Abzac *et al.* (in press)).

Finally, taking into account pressure values from literature (see above), we found interesting to make a parallel (only qualitative) between the plasma-pressure-induced damage in the monazite crystal under the craters produced after femtosecond laser ablation, and the pressure-induced damage in minerals submitted to high-pressure shock (experimentally or naturally shocked minerals, *e.g.*, impact rocks). Bell (2007) exposed siderite to 49 GPa experimental shock and revealed, by TEM, the development of extensively strained submicrometre domains of siderite. The crystal lattice was so distorted that mottled contrasts were observed in the bright-field TEM image. Dougherty *et al.* (2007) performed a 14 GPa gas gun shock loading experiment on 1018-steel. They also observed spotty ring patterns under the TEM, correlating with a highly strained lattice. Leroux *et al.* (2008) investigated micro-craters produced by hypervelocity impacts of comet dust particles on the aluminium foil of the Stardust collector and show that particles (olivine) were subjected to strong shock deformation (60–70 GPa). All these similarities with our

observations on monazite, even though only qualitative, demonstrate that pressure effects of femtosecond laser ablation are very important and can not be neglected, and that mechanisms operating in fs-laser ablation are very close to those operating in very high-pressure studies. This was already viewed by Langenhorst *et al.* (1999), who used nanosecond laser pulse to generate shock defects in minerals. In this study, we show that a femtosecond laser pulse would be even more appropriate for this application given its stronger mechanical effect.

5. Conclusions

Using microscopic (SEM) and nanometric (FIB/TEM) studies of the monazite structure, we have demonstrated that intense damage is created during femtosecond laser ablation of monazite. Mechanical effects, such as an intensively strained lattice leading to a mosaic crystal, twin formation, and crack formation and propagation within the crystal, are induced by a high-pressure (tens of GPa) shock wave associated with the femtosecond laser pulse, and largely dominate thermal effects, which are limited to a thin layer (200 nm) of resolidified nanocrystalline monazite. The mechanical defects are created because of the storage (cumulative effect) within the crystal of a part of the energy used for ablation.

Our results are in agreement with the previous suggestions that ultra-short laser pulses like fs ablate the matter so rapidly (energy deposited within a time scale of 10^{-15} s) that the process takes place without significant thermal diffusion (mean heat diffusion time on the order of 10^{-12} until 10^{-11} s) (von der Linde *et al.*, 1997; von der Linde & Sokolowski-Tinten, 2000; Laville *et al.*, 2002; Le Harzic *et al.*, 2002). Most of the incoming energy is used by the expanding plasma to move into the ambient gas whereas a small portion remains in the ablated sample as thermal energy (Ben-Yakar *et al.*, 2007).

To conclude and as perspective for this study it is now essential to evaluate implications of such high density defect formation for laser ablation-ICP-MS measurements. In particular, the fundamental question for ICP-MS measurement concerns chemical fractionation. Since most of the energy goes into producing mechanical defects in the fs laser ablation regime, the next question is to understand the cause of the remaining small chemical fractionation still observed in fs LA-ICP-MS (Poitrasson *et al.*, 2003; Freydier *et al.*, 2008). A similar issue lies with isotopic fractionation (Ikehata *et al.*, 2008) that is still observed in IR fs LA-MC-ICP-MS. For example, a potential direct effect due to a high mechanical damage of the sample may be the production of large (micrometre sized) particles that the ICP torch may not be able to completely ionize. As a consequence, chemical and isotopic fractionation may be generated (Guillong & Günther, 2002; Jackson & Günther, 2003). Analytical TEM was not adapted to detect possible elemental fractionation (*e.g.*, U and Pb were not detectable) within the resolidified and damage areas; therefore, other analytical methods must be used. The more adapted one will be the NanoSIMS (Nano

Secondary Ion Mass Spectrometry), because we will need to obtain analyses directly from FIB foils cut within craters produced by the fs laser. Doing NanoSIMS in such FIB foils will allow us to evaluate if the very localized heating and melting (observed within the first micrometre in the present study), or if the analytical artefacts observed (Poitrasson *et al.*, 2003; Freydier *et al.*, 2008) are just related to particle size effects. This is a fundamental question to address in order to perform precise and accurate dating with a fs-laser ablation ICP-MS in monazite and other minerals.

Other parameters, like the influence of energy and pulse width on ICP-MS signal of monazite correlated with characterization of ablated particles and structure modifications within the ablated craters (d'Abzac *et al.*, in press) are in progress. Two comparisons will also be tested, that could have an influence on both structure and ICP-MS signal: the wavelength (UV vs. IR) and the pulse width (nanosecond vs. femtosecond). Once these mechanisms will be understood, we will be able to link them to the elemental and/or isotopic fractionation observed, one of the most critical parameters for successful analytical geochemistry, and develop a predictive model to improve such microanalysis.

Acknowledgements: The FIB and some of the TEM analyses have been done thanks to the financial support for travels to Potsdam from PROCOPE (2005–2006) N°09638ZB. The authors want to thank Simon Harley for checking both the scientific and the English content of this paper. R. Ewing, an anonymous reviewer and Associate Editor K.J. Livi are acknowledged for their work.

References

- Bell, M.S. (2007): Experimental shock decomposition of siderite and the origin of magnetite in Martian meteorite ALH 84001. *Meteorit. Planet. Sci.*, **42**, 935–949.
- Ben-Yakar, A., Harkin, A., Ashmore, J., Byer, R.L., Stone, H.A. (2007): Thermal and fluid processes of a thin melt zone during femtosecond laser ablation of glass: the formation of rims by single laser pulses. *J. Phys. D Appl. Phys.*, **40**, 1447–1459.
- Boatner, L.A. (2002): Synthesis, structure, and properties of monazite, pretilite, and xenotime. in “Reviews in Mineralogy and Geochemistry”, P.H. Ribbe, ed. Mineralogical Society of America, Washington, DC, 87–121.
- Bonse, J., Wrobel, J.M., Kruger, J., Kautek, W. (2001): Ultrashort-pulse laser ablation of indium phosphide in air. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, **72**, 89–94.
- Bonse, J., Baudach, S., Kruger, J., Kautek, W., Lenzner, M. (2002): Femtosecond laser ablation of silicon-modification thresholds and morphology. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, **74**, 19–25.
- Borowiec, A., Bruce, D.M., Cassidy, D.T., Haugen, H.K. (2003a): Imaging the strain fields resulting from laser micromachining of semiconductors. *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 225–227.
- Borowiec, A., MacKenzie, M., Weatherly, G.C., Haugen, H.K. (2003b): Femtosecond laser pulse ablation of GaAs and InP: studies utilizing scanning and transmission electron microscopy. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, **77**, 411–417.
- Borowiec, A., Couillard, M., Botton, G.A., Haugen, H.K. (2004): Sub-surface damage in indium phosphide caused by micromachining of grooves with femtosecond and nanosecond laser pulses. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, **79**, 1887–1890.
- Choi, T.Y. & Grigoropoulos, C.P. (2002): Plasma and ablation dynamics in ultrafast laser processing of crystalline silicon. *J. Appl. Phys.*, **92**, 4918–4925.
- Couillard, M., Borowiec, A., Haugen, H.K., Preston, J.S., Griswold, E.M., Botton, G.A. (2007): Subsurface modifications in indium phosphide induced by single and multiple femtosecond laser pulses: a study on the formation of periodic ripples. *J. Appl. Phys.*, **101**, doi:10.1063/1.2407259.
- Coyne, E., Magee, J.P., Mannion, P., O'Connor, G.M., Glynn, T.J. (2005): STEM (scanning transmission electron microscopy) analysis of femtosecond laser pulse induced damage to bulk silicon. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, **81**, 371–378.
- d'Abzac, F.X., Seydoux-Guillaume, A.M., Poitrasson, F., Freydier, R., Wirth, R., Datas, L. (in press): Near infra red femtosecond laser ablation: the influence of energy and pulse width on ICP-MS signal of natural monazite. *J. Anal. At. Spectrom.*
- Dougherty, L.M., Cerreta, E.K., Pfeif, E.A., Trujillo, C.P., Gray, G.T. (2007): The impact of peak shock stress on the microstructure and shear behavior of 1018 steel. *Acta Mater.*, **55**, 6356–6364.
- Fernandez, B., Claverie, F., Pecheyran, C., Donard, O.F.X. (2007): Direct analysis of solid samples by fs-LA-ICP-MS. *Trends Anal. Chem.*, **26**, 951–966.
- Freydier, R., Candau, F., Poitrasson, F., Arbouet, A., Chatel, B., Dupré, B. (2008): Evaluation of infrared femtosecond laser ablation for the analysis of geomaterials by ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.*, **23**, 702–710.
- Gorelik, T., Will, M., Nolte, S., Tuennermann, A., Glatzel, U. (2003): Transmission electron microscopy studies of femtosecond laser induced modifications in quartz. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, **76**, 309–311.
- Guillermin, M., Garelle, F., Sanner, N., Audouard, E., Soder, H. (2007): Single- and multi-pulse formation of surface structures under static femtosecond irradiation. *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 8075–8079.
- Guillong, M. & Günther, D. (2002): Effect of particle size distribution on ICP-induced elemental fractionation in laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, **17**, 831–837.
- Hay, R.S. & Marshall, D.B. (2003): Deformation twinning in monazite. *Acta Mater.*, **51**, 5235–5254.
- Horn, I. & von Blanckenburg, F. (2007): Investigation on elemental and isotopic fractionation during 196 nm femtosecond laser ablation multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B*, **62**, 410–422.
- Ikehata, K., Notsu, K., Hirata, T. (2008): In situ determination of Cu isotope ratios in copper-rich materials by NIR femtosecond LA-MC-ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.*, **23**, 1003–1008.
- Jackson, S.E. & Günther, D. (2003): The nature and sources of laser induced isotopic fractionation in laser ablation-multicollector-inductively coupled plasma-mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, **18**, 205–212.
- Jia, J., Li, M., Thompson, C.V. (2004): Amorphization of silicon by femtosecond laser pulses. *Appl. Phys. Lett.*, **84**, 3205–3207.
- Kösler, J., Wiedenbeck, M., Wirth, R., Hovorka, J., Sylvester, P., Mikova, J. (2005): Chemical and phase composition of particles produced by laser ablation of silicate glass and zircon – implications for elemental fractionation during ICP-MS analysis. *J. Anal. At. Spectrom.*, **20**, 402–409.

- Kuhn, H.-R., Guillon, M., Günther, D. (2004): Size-related vaporisation and ionisation of laser-induced glass particles in the inductively coupled plasma. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **378**, 1069–1074.
- Ladieu, F., Martin, P., Guizard, S. (2002): Measuring thermal effects in femtosecond laser-induced breakdown of dielectrics. *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 957–959.
- Langenhorst, F., Boustie, M., Migault, A., Romain, J.P. (1999): Laser shock experiments with nanosecond pulses: a new tool for the reproduction of shock defects in olivine. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **173**, 333–342.
- Laville, S., Vidal, F., Johnston, T.W., Barthelemy, O., Chaker, M., Droffoff, B.L., Margot, J., Sabsabi, M. (2002): Fluid modeling of the laser ablation depth as a function of the pulse duration for conductors. *Phys. Rev. E*, **66**, 664151–664157.
- Le Harzic, R., Huot, N., Audouard, E., Jonin, C., Laporte, P., Valette, S., Fraczkiewicz, A., Fortunier, R. (2002): Comparison of heat-affected zones due to nanosecond and femtosecond laser pulses using transmission electronic microscopy. *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 3886–3888.
- Leroux, H., Stroud, R.M., Dai, Z.R., Graham, G.A., Troadec, D., Bradley, J.P., Teslich, N., Borg, J., Kearsley, A.T., Hoerz, F. (2008): Transmission electron microscopy of cometary residues from micron-sized craters in the Stardust Al foils. *Meteorit. Planet. Sci.*, **43**, 143–160.
- Liu, Y.F. & Niemz, M. (2007): Ablation of femoral bone with femtosecond laser pulses – a feasibility study. *Lasers Med. Sci.*, **22**, 171–174.
- Lorazo, P., Lewis, L.J., Meunier, M. (2003): Short-pulse laser ablation of solids: from phase explosion to fragmentation. *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 225502-1–225502-4.
- Ma, H.L., Guo, G.L., Yang, J.Y., Guo, Y., Ma, N.H. (2007): Femtosecond laser irradiation-induced phase transformation on titanium dioxide crystal surface. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, **264**, 61–65.
- Meldrum, A., Boatner, L.A., Ewing, R.C. (1997): Displacive radiation effects in the monazite- and zircon-structure orthophosphates. *Phys. Rev. B*, **56**, 13805–13814.
- Meldrum, A., Boatner, L.A., Weber, W.J., Ewing, R.C. (1998): Radiation damage in zircon and monazite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **62**, 2509–2520.
- Nasdala, L., Lengauer, C.L., Hanchar, J.M., Kronz, A., Wirth, R., Blanc, P., Kennedy, A.K., Seydoux-Guillaume, A.M. (2002): Annealing radiation damage and the recovery of cathodoluminescence. *Chem. Geol.*, **191**, 121–140.
- Neev, J., Da Silva, L.B., Feit, M.D., Perry, M.D., Rubenchik, A.M., Stuart, B.C. (1996): Ultrashort pulse laser system for hard dental tissue procedures. Lasers in dentistry II: San Jose CA, 28–29 January 1996. *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.*, 210–221.
- Niemz, M.H. (1998): Ultrashort laser pulses in dentistry: advantages and limitations. Applications of ultrashort-pulse lasers in medicine and biology: San Jose CA, 29–30 January 1998. *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.*, 84–91.
- Niemz, M.H., Kasenbacher, A., Strassl, M., Backer, A., Beyertt, A., Nickel, D., Giesen, A. (2004): Tooth ablation using a CPA-free thin disk femtosecond laser system. *Appl. Phys. B Lasers Opt. Print.*, **79**, 269–271.
- Paquette, J.L. & Tiepolo, M. (2007): High resolution (5 μm) U-Th-Pb isotope dating of monazite with excimer laser ablation (ELA)-ICPMS. *Chem. Geol.*, **240**, 222–237.
- Perry, M.D., Stuart, B.C., Banks, P.S., Feit, M.D., Yanovsky, V., Rubenchik, A.M. (1999): Ultrashort-pulse laser machining of dielectric materials. *J. Appl. Phys.*, **85**, 6803–6810.
- Poitrasson, F., Chenery, S., Shepherd, T.J. (2000): Electron microprobe and LA-ICP-MS study of monazite hydrothermal alteration: Implications for U-Th-Pb geochronology and nuclear ceramics. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **64**, 3283–3297.
- Poitrasson, F., Mao, X.L., Mao, S.S., Freydier, R., Russo, R.E. (2003): Comparison of ultraviolet femtosecond and nanosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry analysis in glass, monazite, and zircon. *Anal. Chem.*, **75**, 6184–6190.
- Sano, T., Mori, H., Sakata, O., Ohmura, E., Miyamoto, I., Hirose, A., Kobayashi, K.F. (2005): Femtosecond laser driven shock synthesis of the high-pressure phase of iron. *Appl. Surf. Sci.*, **247**, 571–576.
- Seydoux-Guillaume, A.M., Paquette, J.L., Wiedenbeck, M., Montel, J.M., Heinrich, W. (2002a): Experimental resetting of the U-Th-Pb systems in monazite. *Chem. Geol.*, **191**, 165–181.
- Seydoux-Guillaume, A.M., Wirth, R., Nasdala, L., Gottschalk, M., Montel, J.M., Heinrich, W. (2002b): An XRD, TEM and Raman study of experimentally annealed natural monazite. *Phys. Chem. Minerals*, **29**, 240–253.
- Seydoux-Guillaume, A.M., Goncalves, P., Wirth, R., Deutsch, A. (2003): Transmission electron microscope study of polyphase and discordant monazites: site-specific specimen preparation using the focused ion beam technique. *Geology*, **31**, 973–976.
- Seydoux-Guillaume, A.M., Wirth, R., Deutsch, A., Schärer, U. (2004): Microstructure of 24–1928 Ma concordant monazites; implications for geochronology and nuclear waste deposits. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **68**, 2517–2527.
- Seydoux-Guillaume, A.M., Wirth, R., Ingrin, J. (2007): Contrasting response of ThSiO₄ and monazite to natural irradiation. *Eur. J. Mineral.*, **19**, 7–14.
- Sokolowski-Tinten, K., Bialkowski, J., Cavalleri, A., von der Linde, D., Oparin, A., Meyer-ter-Vehn, J., Anisimov, S.I. (1998): Transient states of matter during short pulse laser ablation. *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 224–227.
- Stach, E.A., Radmilovic, V., Deshpande, D., Malshe, A., Alexander, D., Doerr, D. (2003): Nanoscale surface and subsurface defects induced in lithium niobate by a femtosecond laser. *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 4420–4422.
- Varlamova, O., Costache, F., Ratzke, M., Reif, J. (2007): Control parameters in pattern formation upon femtosecond laser ablation. *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 7932–7936.
- Vidal, F., Laville, S., Johnston, T.W., Barthélemy, O., Chaker, M., Le Droffoff, B., Margot, J., Sabsabi, M. (2001): Numerical simulations of ultrashort laser pulse ablation and plasma expansion in ambient air. *Spectrochim. Acta Part B*, **56**, 973–986.
- von der Linde, D. & Sokolowski-Tinten, K. (2000): The physical mechanisms of short-pulse laser ablation. *Appl. Surf. Sci.*, **154**, 1–10.
- von der Linde, D., Sokolowski Tinten, K., Bialkowski, J. (1997): Laser-solid interaction in the femtosecond time regime. Laser processing of surfaces and thin films. *Appl. Surf. Sci.*, 1–10.
- Wirth, R. (2004): Focused Ion Beam (FIB): a novel technology for advanced application of micro- and nanoanalysis in geosciences and applied mineralogy. *Eur. J. Mineral.*, **16**, 863–876.
- Yong, J.E.E., Becker, M.F., Walser, R.M. (1988): Laser-induced damage on single-crystal metal surfaces; Dommage induit par laser sur les surfaces monocristallines métalliques. *J. Opt. Soc. Am. B Opt. Phys.*, **5**, 648–659.

Received 24 July 2009

Modified version received 13 October 2009

Accepted 4 November 2009

Performances of Infra Red femtosecond laser ablation on natural and synthetic quartz

Courtieu Clément¹, d'Abzac François-Xavier¹, Chmeleff Jérôme¹, Guillaume Damien¹, Seydoux-Guillaume Anne-Magali¹

¹ Laboratoire des Mécanismes et Transferts en Géologie, LTMG, Université de Toulouse III-CNRS-IRD-OMP, 14 Avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France (clement.courtieu@lmtg.obs-mip.fr, dabzac@lmtg.obs-mip.fr, chmeleff@lmtg.obs-mip.fr, damien.guillaume@lmtg.obs-mip.fr, seydoux@lmtg.obs-mip.fr)

Corresponding author: E-mail: clement.courtieu@lmtg.obs-mip.fr

Keywords: Femtosecond laser ablation, infra-red, quartz, ablation rates, ablation thresholds

Abstract: We used a commercial femtosecond system operating at its fundamental wavelength ($\lambda = 800$ nm, near Infra-Red) to ablate both synthetic and natural quartz on polished and unpolished surfaces. Ablation rates and maximum depths were determined using two distinct optical setups, a 25 mm focal length - Cassegrain objective, and a 50 mm length - convergent coated lens. All samples were ablated with the same laser beam at $E_0 = 1$ mJ, $\tau = 60$ fs, $f = 5$ Hz and $N = 10$ to 8000 shots. Lens created - craters depth showed a linear increase until $N = 2000$ shots followed by a rapid decrease until crater stopped developing after $N = 3000$ shots. Ablation rates were close to $0.58 \mu\text{m} / \text{shot}$ during the first 1000 shots. Maximum depth was close to $1300 \mu\text{m}$ for $N = 3000$ shots. Using the Cassegrain objective, ablation rate starts from $0.42 \mu\text{m} / \text{shot}$ and decreases rapidly to $0.02 \mu\text{m}/\text{shot}$ at a maximum depth of $350 \mu\text{m}$ for $N = 1500$ shots. Ablation thresholds (F_{th}) were calculated for 1 and 10 consecutive shots with energy increasing from $E_0 = 0.1$ to 2 mJ/pulse. Threshold values varies from $F_{th}=0.1 \text{ J.cm}^{-2}$ (unpolished, 10 shots) to $F_{th} = 2.9 \text{ J.cm}^{-2}$ (polished, single shot). The energy penetration of IR-femtosecond laser pulses in quartz has been calculated at $\lambda = 271$ nm. The low absorption of IR wavelengths in quartz affects the ablation efficiency in the first shots. The associated non-linear effects are visible on a crater FIB foil observed with TEM as progressive high pressure photomechanical damage developing under the ablation pit. The present study emphasizes the potential of IR-femtosecond laser for ablation of highly

transparent material, and provides reliable data for LA-ICP-MS applications in Earth Sciences for example *in-situ* studies of fluid inclusions compositions.

1. Introduction

Laser ablation has become a very versatile technique for direct *in-situ* solid sampling since the first tests in 1985 (Gray, 1985). It is nowadays widely used in different industrial and scientific fields associated with Material Science and more recently with Earth Sciences. In that case, the laser ablation system is often coupled to a mass spectrometer in order to directly measure chemical or isotope composition of natural geological samples. The first systems used infrared (IR) laser beam ($\lambda = 1064$ nm), providing nanosecond pulses, but they had outcomes ablating highly transparent, IR transmitting, material such as quartz, mostly because of catastrophic ablation (Shepherd and Chenery, 1995). Unfortunately, a lot of common geological studies use transparent materials like quartz, fluorite or calcite (Shepherd, *et al.*, 1985). For fluid inclusions studies, the ablation problem has been solved in the first place by using the 4th harmonic of the fundamental wavelength of the Nd-YAG creating ultraviolet (UV) light ($\lambda = 266$ nm). Nowadays, laser sources directly producing fundamental wavelength (Ar:F, 193 nm) are commonly used in the Earth Science for LA-ICP-MS studies of geological materials (Heinrich, *et al.*, 2003).

In the same time, lasers devices producing femtosecond pulses have been developed. They greatly reduce thermal effects (Le Harzic, *et al.*, 2002) and fractionation during ablation compared to nanosecond lasers in LA-ICP-MS (Poitrasson, *et al.*, 2003). This is mainly due to ablation mechanism in the femtosecond regime which is deeply different from nanosecond regime. Photomechanical rather than thermal processes are involved (Lorazo, *et al.*, 2003), which are potentially able to ablate any kind of geological material, independently from the transmittivity of the laser wavelength. Very few papers report studies using infrared femtosecond systems for ablation of transparent sample (Ben-Yakar and Byer, 2004, Jia, *et al.*, 2003, Xu, *et al.*, 2007). We propose to evaluate the efficiency of a commercial IR Ti:sapphire (800 nm) for ablation of quartz. This work aims at providing analytical results on basic ablation characteristic of the material, such as ablation rates and ablation thresholds. Both informations are useful for the optimisation of LA-ICP-MS protocols using quartz matrices as a base for Earth Science researches.

2. Experimental setup

2.1. Laser

Laser ablation has been performed using an IR femtosecond system (Pulsar 10, Amplitude Technologies, Evry sur Seine, France) for which a more complete and detailed description can be found in Freydier *et al.* (2008). Femtosecond scale pulses are produced by a Ti:Sapphire crystal and amplified by the chirped pulse amplification (CPA) technique (ref Strickland, 1985). The laser is operated at its fundamental wavelength ($\lambda=800\text{nm}$) and provides ultra short pulses ($\tau\leq 100\text{fs}$) at a maximum energy of $E_0=12\text{mJ/pulse}$ and a maximum repetition rate of $f=10\text{Hz}$. The latter has been set at $f=5\text{Hz}$ throughout the whole study, using a mechanical shutter. E_0 is controlled *via* an optical attenuation device, composed of a rotative half-wave plate followed by two successive polarizers.

The beam goes through a modified optical microscope (BX51, Olympus, Hamburg, Germany) and can be focused on the sample by various optical equipments. Two different optics were used during this study:

- a 50 mm focal length IR-coated convergent lens with an aperture large enough for the laser beam (9mm in diameter) to travel without any energy loss.
- a 25 mm focal length wave front corrected Cassegrain objective. The aperture is much smaller and only 17% of the initial energy is transferred by the mirrors (Freydier, *et al.*, 2008). This loss is taken into account in all calculations.

The aiming is achieved optically through the microscope or via a CCD video camera, by moving a XYZ motorized sample stage. Samples are placed in a home made cylindrical ablation cell (25 cm^3) mounted with a transparent quartz window. Helium is used to wash the cell off from laser induced aerosols during ablation, with a constant flow of $0.46\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ and is then mixed with an Ar flow for aerosols transportation onto the plasma. All specifications are reported in Table 1.

The beam goes through a modified optical microscope (BX51, Olympus, Hamburg, Germany) and can be focused on the sample by various optical equipments. Two different optics were used during this study:

- a 50 mm focal length IR-coated convergent lens with an aperture large enough for the laser beam (9mm in diameter) to travel without any energy loss.

- a 25 mm focal length wave front corrected Cassegrain objective. The aperture is much smaller and only 17% of the initial energy is transferred by the mirrors. This loss is taken into account in all calculations.

The aiming is achieved optically through the microscope or via a CCD video camera, by moving a XYZ motorized sample stage. Samples are placed in a home made cylindrical ablation cell (25 cm³) mounted with a transparent quartz window. Helium is used to wash the cell off from laser induced aerosols during ablation, with a constant flow of 0.46 L.min⁻¹ and mixed with an Ar flow for aerosols transportation onto the plasma, All specifications are reported in Table 1.

Laser	Pulsar 10, Amplitude Technologies
Wavelength	800 nm
Repetition Rate	5 Hz
Pre-ablation Laser warm up	45 min
Pulse duration	60 fs
Apertured beam diameter/Iris setting	10 mm
Focusing lens	3,5X, focal length = 50mm
Focusing objective	15X, focal length = 25mm
Crater diameter	25 µm (objective), 90 µm (lens)
Ablation cell	25 cm ³ , cylindrical
Carrier gas	Helium 0.46 L/min
<i>Ablation rates</i>	
Pulse energy	1 mJ/pulse
Number of shots	10 20 40 60 80 100 200 300 400 600 800 1000 1300 1600 2000 3000 4000 6000 8000
<i>Ablation thresholds</i>	
Pulse energy	0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9 1.0 2.0 mJ/pulse
Number of shots	1 10

Table 1: Laser system and ablation specifications

2.2. Calculation of the threshold fluence (F_{th}) and the effective fluence (F_0):

The calculation of the threshold fluence (F_{th}) has been made experimentally by measuring the laser induced crater surface (S) as a function of the pulse energy (E_0) (Liu, 1982). According to the calculations of Bonse *et al.* (2001), the fluence (F_0) has a linear dependence to the pulse energy E_0 (Eq.1):

$$F_0 = \frac{2E_0}{\pi \phi^2} \quad (1)$$

wherein (ω_0) represents the radial distribution ($1/e^2$) of the Gaussian beam energy. In consequence, and according to the established law (Eq.2):

$$S = 2\omega_0^2 \ln \left(\frac{F_0}{F_{th}} \right) \quad (2)$$

According to Eq.1, the crater surface can be described by (Eq.3):

$$S = 2\omega_0^2 \ln \left(\frac{F_0}{F_{th}} \right) \quad (3)$$

where E_{th} refers to the threshold pulse energy, determined by extrapolation of the experimental data. Eq.3 allows a calculation of ω_0 , itself allowing a calculation of the effective (F_0) and threshold (F_{th}) fluences when back to Eq.1.

2.3. Calculation of the thermal penetration (l^{-1})

Nolte *et al.* (1997) has showed that the irradiated surface (S) and the ablated depth per pulse (z) are related to F_0 and F_{th} and the laser thermal penetration (l^{-1} (nm)):

$$z = l^{-1} \ln \left(\frac{F_0}{F_{th}} \right) \quad (4)$$

The experimental determination of the ablation rate (z) gives access to l^{-1} and thus to the thermal absorption coefficient l for quartz in IR-femtosecond regime (Nolte *et al.* 1997).

In this study, values of fluences will be used as described above and also as:

$$F'_0 = E_0/S \quad (5)$$

Values of F'_0 will logically be lower than F_0 , because of the surface of reference ($\omega_0 \ll S$).

2.4. Sample preparation and microscopy

An Olympus BX 51 mineralogical microscope has been used for optical recognition, sample surface checking and crater diameter and depth measurements. It is equipped with a X-Y-Z manual stage and 3 optics (magnification x4, x10 and x40). Pictures were taken with a Pax-Cam camera mounted on the microscope, using the Pax-it! software.

All three directions were calibrated in relation to the optics magnification.

X and Y directions were calibrated using a stage micrometer. Z direction was calibrated by comparing the thickness of a thin section measured with a palmer and the micrometer divisions on the focusing block of the microscope. A systematic error of 5% has been found and carried throughout the equations.

Both natural and synthetic samples were used in this study. Slices were cut perpendicularly and parallel to the c-axis in quartz from Camperio, Swiss Alps (Poty and Stalder, 1974) and from the Talc-Chlorine deposit of Trimouns (Ariège, France) (De Parseval, *et al.*, 1993). A standard diamond sawing blade has been used for cutting. Synthetic, hydrothermal pure quartz (Crystal Laser ®) was also cut using the same setup. Polished samples were doubly polished using silicon carbide powder to primary abrade the sample. Fine polishing was then performed using Al₂O₃ powders until a grain size of 0.3 micrometers. Unpolished samples were directly used after the diamond-saw cutting.

2.5. FIB / TEM

Transmission Electron Microscope (TEM) samples were prepared using the Focused Ion Beam (FIB) technique that allows cutting site-specific TEM foils, ~ 15–20 µm by 10–15 µm, and ~ 100 nm thick (for technical details, see Wirth (2004; 2009)) perpendicular to the surface of the sample and across the laser ablation craters (Fig. 1). Samples were coated with a protective Pt layer, and then milled using gallium ions accelerated to 30 keV. After milling, foils were cut free, lifted out and placed on a holey carbon coated grid for TEM observations. The site-specific specimens were prepared with the FEI FIB200 instrument at the CP2M in Marseille (France). The choice of the sampling site has been made in order to observe the in-depth laser induced damage directly under the crater surface, following the same protocol as Seydoux-Guillaume *et al.* (2010). As the crater diameter (~ 40µm) is much larger than the maximum achievable foil length (~ 15µm), the sampling has been performed inside the crater, in a relative flat part of the crater bottom.

Transmission Electron Microscope (TEM) studies were carried out with a JEOL 2100F, operating at 200 keV, equipped with a field emission gun (FEG) as electron source, a high annular dark field (HAADF) detector, a STEM (Scanning Transmission Electron Microscope) mode, an Energy Dispersive X-Ray analyzer (EDX) system from PGT, and a CCD camera Gatan (1Kx1K) and installed at the TEMSCAN service of the University of Toulouse.

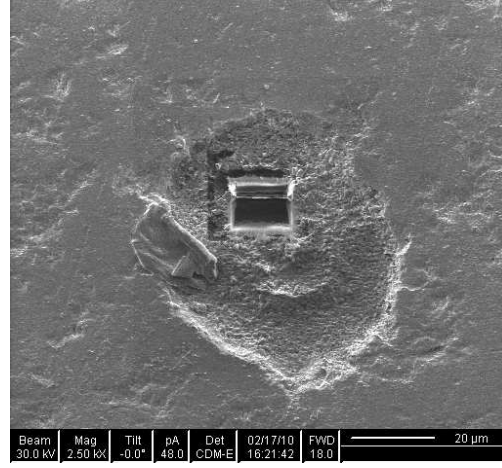


Fig1: Image provided during FIB-milling process from trace leaved by FIB-cut within a 10 pulses crater.

2.6. Ablation protocols

Ablation rates were calculated for natural and synthetic quartz samples. Energy was set to 1.0 mJ, and samples were ablated with different N values from 10 to 8000 shots, with increasing steps (see table 1). Analyses were carried out with both optical setups (lens and Cassegrain objective), on the two different doubly polished samples (synthetic and natural quartz) (fig 2), and in two different crystalline axis (c-axis [001] and perpendicularly to the c-axis [100]). Each ablation has been replicated two times, with a total number of 16 series. Crater depths, as well as crater surface diameter were measured with the calibrated optical microscope.

Ablation threshold have been determined for $N=1$ and 10 shots. Polished and unpolished samples have been ablated with different laser energies E_0 from 0.1 to 2 mJ (see table 1). Energy stability was controlled by a calorimeter with a constant 15 μJ / pulse uncertainty. Three series were performed for each energy step. Crater diameters were measured with the microscope and used to calculate the thresholds.



Fig 2: A. side view of an ablation serie from $N=100$ to $N=3000$ using the long focal lens. B. Side view from an ablation serie produced by the short focal objective ($N=100$ to $N=3000$)

3. Results

3.1. Ablation efficiency and rates

Figure 3 shows crater depth as a function of number of laser shots (N) for all experiments using the 5cm focal length lens optical setup. In the first 2000 shots, a rapid increase of depth is observed until $1050 \pm 50 \mu\text{m}$. In the remaining shots (from 2000 to 8000), the deepening stabilizes and the maximum depth reached was $1800 \mu\text{m}$, whereas the average maximum depth was $1300 \mu\text{m}$ for most conditions. Scattering of the depth data increases critically after 1000 shots. No difference is noticed when comparing data from either natural or synthetic quartz samples or ablating along $[100]$ and $[001]$ crystalline axes.

Figure 4 reports data obtained with the similar protocol using the Cassegrain 25 mm focal length objective. The increase in depth follows a smoother trend and reaches the maximum depth of $\sim 350 \mu\text{m}$ after only 1500 shots. Once again, no clear difference can be observed between natural and synthetic quartz or different crystalline axes.

Figure 5 is a zoom in the 1 - 1000 shots area of figure 3 and 4 which is the common maximum range of use in Laser-Ablation – ICP-MS (200 seconds analyses with $f = 5 \text{ Hz}$). Both results for the objective and the lens are reported in table 2. The average value and the standard

deviation have been calculated from the whole data set (16 ablation series covering all different settings). The data obtained with lens fit a linear trend within 99 % of correlation. Data from the objective fit to a 2nd degree polynomial function with 99% correlation also. On this range, we report maximum ablation depths of 250 μm and 600 μm for objective and lens respectively. Good correlation coefficients for both optical devices enable to directly determine an ablation rate by establishing the derivative functions of the two trends. Hence, the ablation using the lens is characterized by a constant ablation rate of 0.58 $\mu\text{m}/\text{pulse}$. The ablation rate of the objective setup varies as a function of N following:

$$\frac{d(z)}{d(N)} = r_a = -4.10^{-4} N + 0.4204 \quad (6)$$

In this case, the ablation rate decreases from a maximum value of $r_a = 0.4204 \mu\text{m}/\text{pulse}$ ($N = 1$ pulse) to $r_a = 0.0204 \mu\text{m}/\text{pulse}$ for $N = 1000$ pulses.

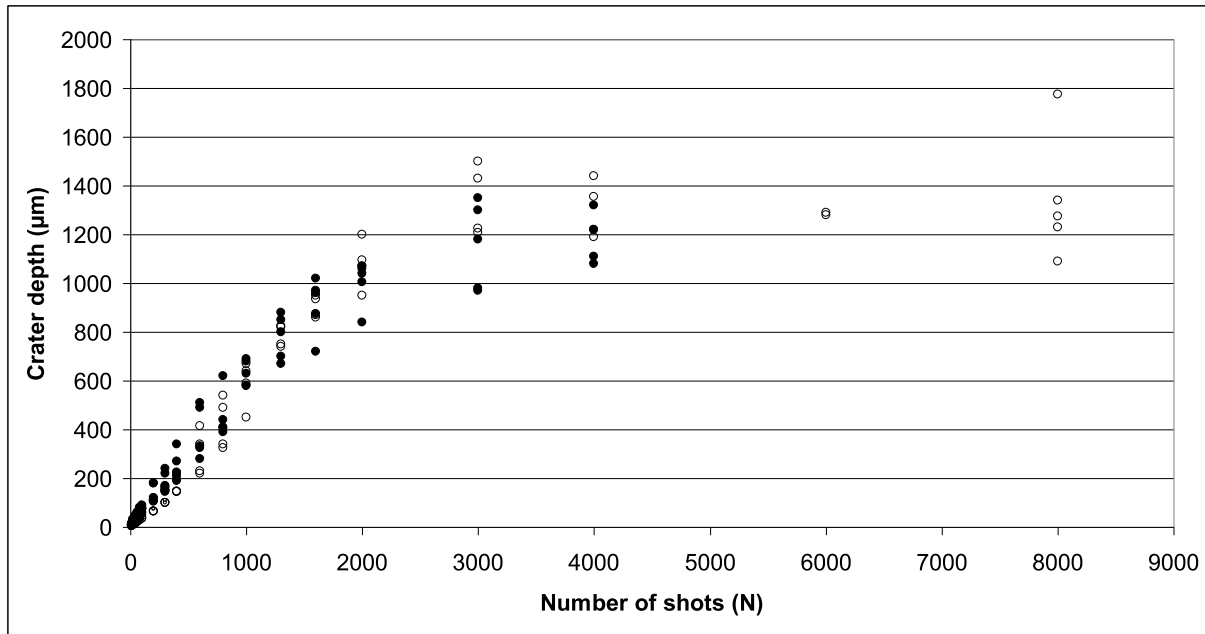


Fig3 : Crater depth (μm) as a function of N using the lens. Black dots are craters in the [001] axis and white dots, in the [100] axis.

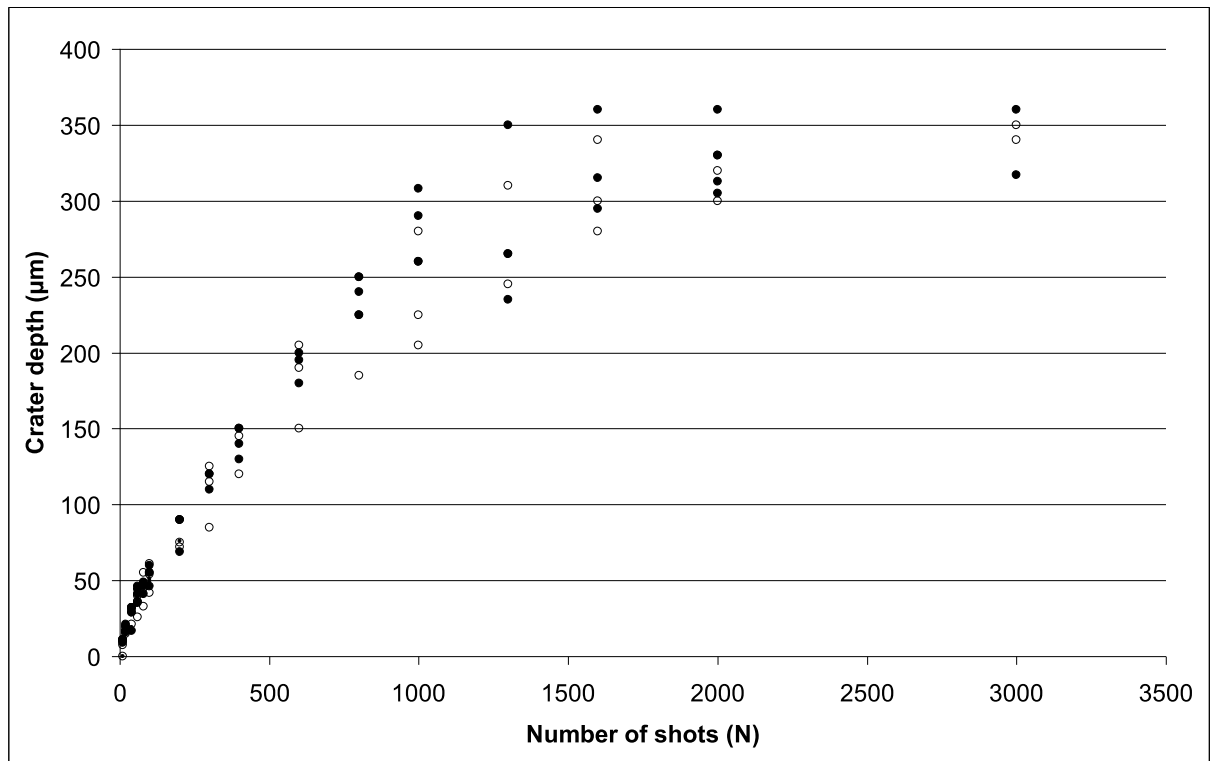


Fig 4 : Crater depth (μm) as a function of N using the objective.. Black dots are craters in the $[001]$ axis and white dots, in the $[100]$ axis.

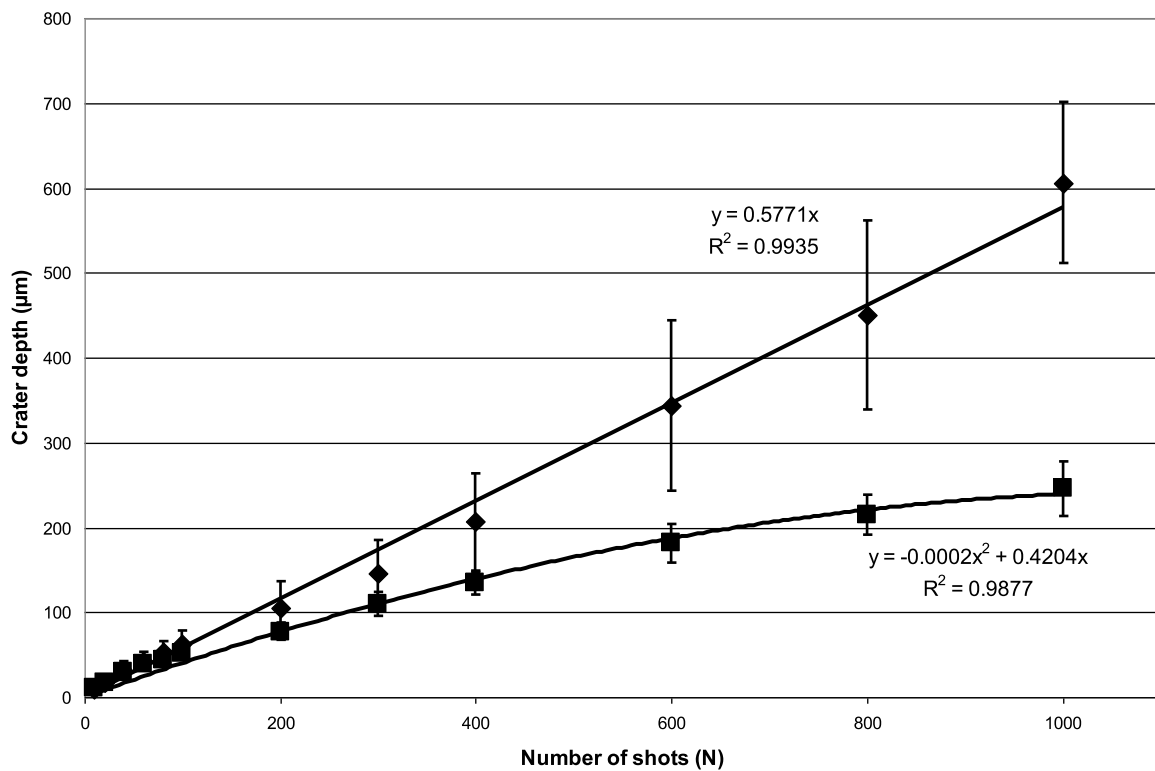


Fig 5: Zoom on the 0-1000 area of figure 3 and 4. Black squares are the average values of crater depth as a function of N with the objective and the black diamonds with the lens.

3.2. Ablation threshold (F_{th} and F'_{th})

Figure 6 shows crater surface (μm^2) as a function of fluence ($\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$) as calculated with Eq.1. Data are fitted following logarithmic trends and numerical values of ablation thresholds for 1 and 10 shots are reported in table 3. Due to the high roughness of the unpolished sample surface, some craters could not be properly measured. Nevertheless, enough data points remain to determine F_{th} following the protocol established by Liu (1982). As a result, the low amount of data on unpolished quartz ($N = 1$) are sufficient to calculate the associated threshold as long as the fitting trend remains parallel to the 10 shots trend (Bonse, *et al.*, 2002). Table 3 also reports ablation threshold (F'_{th}) when calculated using the simple calculation of: $F'_0 = E_0/S$. Based on F'_{th} and F'_0 , we have determined the energy penetration (l) for $N=10$ shots on polished quartz. In this case, $E_0 = 1 \text{ mJ/pulse}$ and $z = 8,6 \mu\text{m}$. Calculations lead to a result as follow : $l = 0.271 \mu\text{m}$.

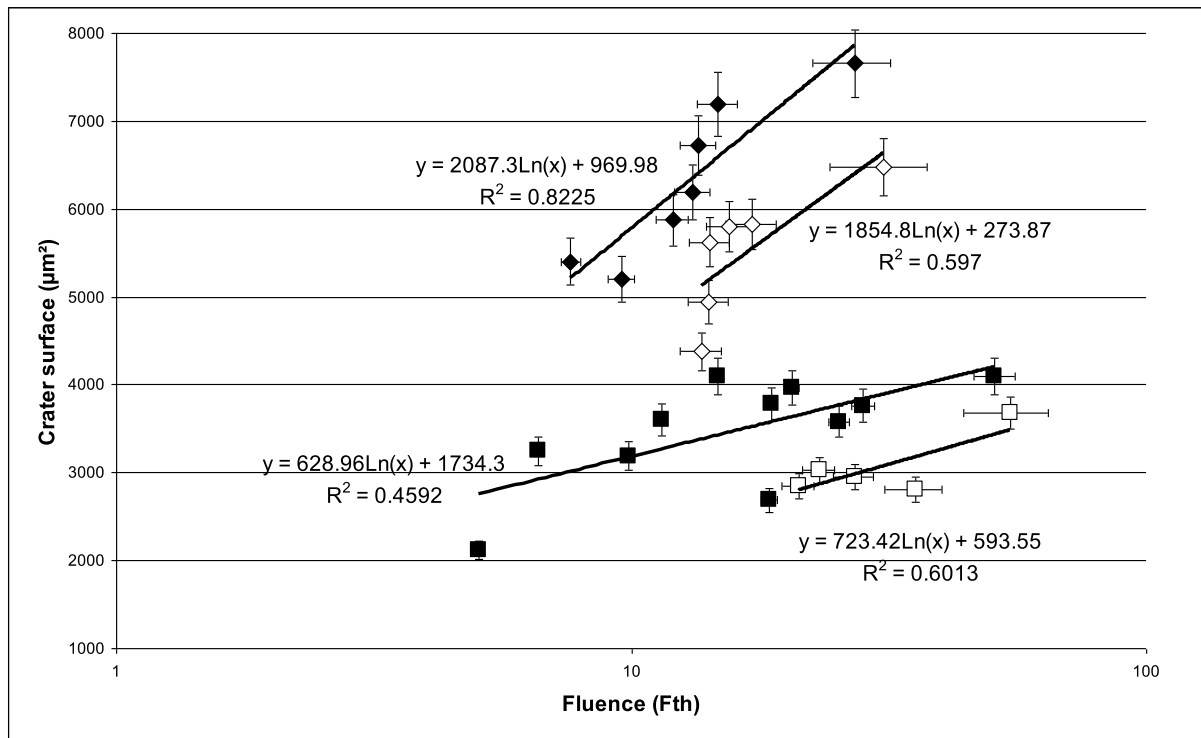


Fig 6 : Craters surface (μm^2) as a function of fluence (J/cm^2). Black diamonds: polished sample, 10 shots. White diamonds: polished 1 shot. Black squares: Unpolished, 10 shots. White squares: unpolished, 1 shot.

3.3. FIB/TEM

Fig 7 shows part of the FIB-foil cut across a 10 pulses crater. Just under the surface of the sample, delimited by a platinum (Pt) layer (Fig 7-A) deposited during the milling process to protect the FIB foil (Wirth, 2004, Wirth, 2009), the sample is composed of crystalline (presence of Bragg diffraction contrasts) and amorphous (no diffraction contrasts; homogeneous grey colour) parts; the latter are clearly visible in Fig 7-B (labelled A). The entire foil is composed of remnants of quartz crystalline minerals embedded in amorphous SiO₂. Gradation within the entire sample (10 µm long) was not observed, as in previous studies on other minerals (D'Abzac, *et al.*, submitted, Seydoux-Guillaume, *et al.*, 2010). In contrast, voids (B in fig 7-A) as well as Planar Deformation Features (PDF; arrow in fig 7-B) were pointed out.

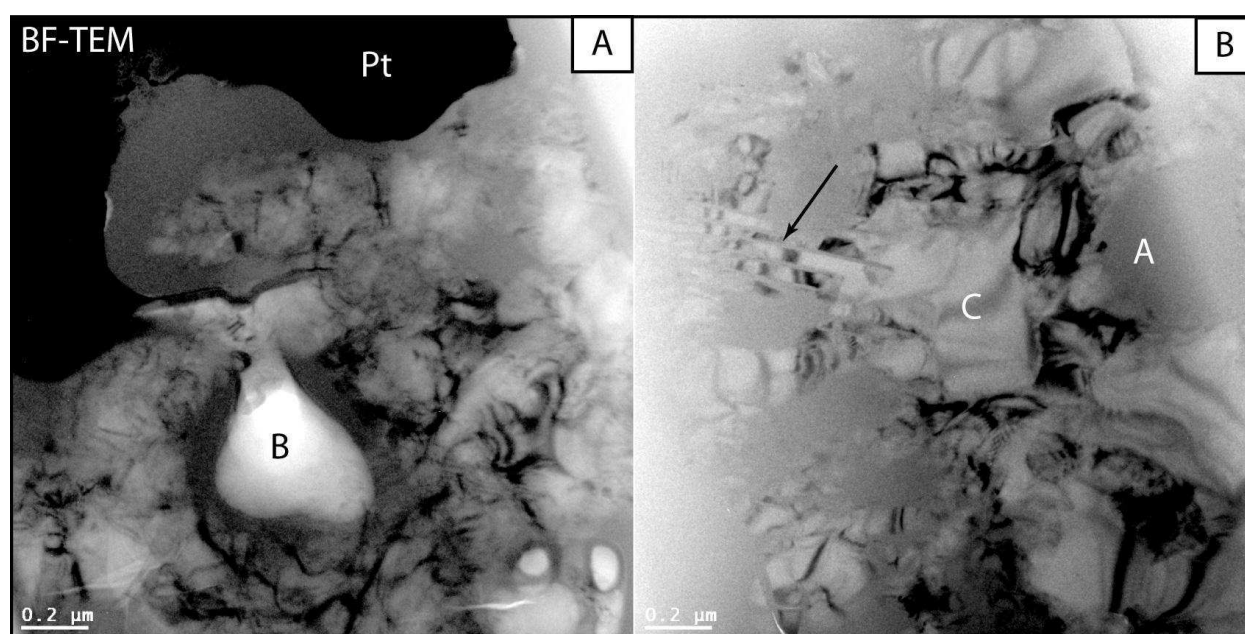


Fig 7: Bright Field Transmission Electron Microscope (TEM-BF) images from part of FIB foil cut across a 10 pulses crater.

TEM observation show presence of cavitation or bubbles (e.g. B in image A) within the sample, and remnants of crystalline pieces of quartz (C in image B) mixed in amorphous areas (A in image B) visible thanks to absence of Bragg diffraction contrasts in BF mode (image B). Furthermore, note the presence of planar deformation features (PDF) of quartz (arrow) that demonstrates high mechanical effect due to fs-laser ablation.

Pt: platinum layer deposited on the sample surface during the FIB-milling process, in order to protect the foil.

4. Discussion

4.1. Ablation efficiency, ablation rates

This study shows that neither the nature of the sample (synthetic or natural) nor the ablation axis [100] or [001] have a clear influence on the maximum depth achieved, and thus, the ablation rate of the quartz with this infra-red ablation setup. But it appears that the optical setups have a strong impact on the maximum depth of the crater. Ablating with a long focal length lens leads to a deeper crater compared to the short focal length objective. This can be explained by a rapid fluence decrease due to the fast defocusing of short focal length optics, combined with the increase of the effective irradiated surface of the developing crater. Maximum depths reached ($> 1\text{ mm}$ with the lens and $\sim 350\text{ }\mu\text{m}$ with the objective) are far above the need for LA-ICP-MS studies in the Earth Sciences. Uncertainties related to the depth increase with each optical setup can be explained by non-linear effects, associated with the beam transmission in the sample, such as filamentation which is defined by a punctual variation of the refractive index of the material (Yamada, *et al.*, 2001). Calculations were limited to the 1 to 1000 shots range to fit with needs in most of applications related to laser ablation. Ablation rates allow predicting the crater depth as a function of the number of shots, for the two optical setups. However, these trends do not fit results for a small number of shots (< 60 shots). There is an obvious gap between the ablation rates measured directly from the crater depth as a function of N and those deduced from the equation. This can be explained by incubation mechanism (Bonse, *et al.*, 2002, Seydoux-Guillaume, *et al.*, 2010). The sample undergoes an ablation increase during the first shots ($R_a \sim 1\text{ }\mu\text{m}/\text{shot}$). The ablation rate is stabilized in any case after 60 shots and follows the trends described by the established equation (6).

4.2. Ablation thresholds

Ablation thresholds obtained with the IR-fs system on natural quartz are lower than those previously measured using UV-ni laser system in amorphous fused silica (Awazu, 2004), according to the most simple way to calculate fluence (F'_0). The minimum value is found using the roughest surface with the largest number of shots (unpolished sample, 10 shots). The highest value corresponds to the polished sample when performing a single shot. This result is in clear agreement with incubation mechanisms (Bonse, *et al.*, 2002, Liu, 1982) and

experiments showing that surface defects greatly favour the cascade ionization (von der Linde, *et al.*, 1997) . The poor correlation for the fits (fig 6) can be explained by the high transparency of quartz, especially for infra-red wavelengths. The non-linear effects mentioned induce fluctuation in the energy absorption and affect the ablation mechanism efficiency (Perez and Lewis, 2003). Nevertheless, the calculation of ablation thresholds (F'_{th}) and energy penetration (l) can be compared to those found by Nolte *et al.* (1997) for copper samples. In fact, the value given for copper is 0.46 J.cm^{-2} , which is twice lower than our single shot polished quartz threshold of 0.86 J.cm^{-2} and related to the fact that quartz is much more transparent than copper. This is confirmed by comparing l for copper (80 nm) and for quartz (this study, 271 nm). The low absorbance of infrared wavelengths in quartz has visible effects on ablation performances even in femtosecond regime (this effect is hard to evaluate precisely because of the fluctuant non-linear effects within samples, as observed with the scatter around the trends in Figure 6). Moreover, it has little influence on the ablation rate and efficiencies reported above.

4.3. IR - femtosecond – laser induced damages

Structures revealed by Transmission Electron Microscopy (voids, PDF) are in agreement with known femtosecond laser ablation mechanisms (Perez and Lewis, 2003). Those features were previously described in quartz experimentally shocked at 26 GPa (Langenhorst, 1994). In contrast to numerous previous studies (Borowiec, *et al.*, 2004, Couillard, *et al.*, 2007, Seydoux-Guillaume, *et al.*, 2010) no clear limit between irradiated zones and unaffected sample was observed. Damage is progressive in the observed range of depth, suggesting that the pulse energy is not absorbed within a small volume, but rather propagates deeper in the crystal.

Hence, the transmission of infra-red wavelength may play a visible role in matter removal for transparent materials. The above evoked non-linear processes (filamentation) probably incubate the irradiated material in depth before it is ablated by the cumulated shots.

4.4. Implications

Reported results combine good ablation efficiency with the other advantages of femtosecond laser ablation, such as minimal thermal effects (Le Harzic, *et al.*, 2002) and reduced chemical fractionation (Poitrasson, *et al.*, 2003). This study emphasizes on the reliability of infrared

femtosecond laser ablation of transparent materials for LA-ICP-MS purposes. The 1 - 1000 shot range is precisely constrained and most of the LA-ICP-MS analyses in Earth Sciences corresponding to an average 3 minutes long analysis. For instance, fluid inclusions studies are often limited to the first 100 microns (300 shots, i.e. 1 minute with $f=5$ Hz) below the sample surface (in order to maximize the signal-to-noise ratio (Courtieu, *et al.*, 2010)). Knowing the ablation rate and the inclusion depth enables to predict the number of shots needed to reach the inclusion. As a result, an optimization of the ICP-MS signal can, for instance, be performed during the analysis.

5. Conclusion

Reproducible ablations on quartz using an infra-red femtosecond laser device have been performed. We were able to provide accurate values for ablation rates and ablation threshold of the quartz. Ablation thresholds are in good agreement with existing studies on fused silica. Threshold values are mainly controlled by the sample surface conditions, as well as previously described non-linear phenomena, highlighted by TEM observations. Using our experimental setup ($E_0 = 1$ mJ, $f = 5$ Hz), we could create ablation craters until an average maximum value of 1300 μm . Sample characteristics such as crystalline orientation, or nature (synthetic or natural) show no influence on the ablation rate. These results are far beyond the needs for typical LA-ICP-MS studies. When focusing on the 1-1000 shots range, we provided ablation rates values and equations to predict the depth as a function of the number of shots depending on the optical setup. LA-ICP-MS applications such as fluid inclusions analyses may take advantage in the present data to establish more accurate ablation protocols.

6. Acknowledgements

The Authors would like to thank Lucien Datas for his help with TEM analyses and CP2M Marseille for providing the FIB foil. We are very grateful to Amplitude technologies for developing the femtosecond ablation setup we are using. Special thanks go to Jannick Ingrin and Frank Poitrasson for fruitful discussions. This work is provided by a PPF French Ministry of Research.

Références bibliographiques

A

Arrowsmith, P., **1987**. Laser ablation of solids for elemental analysis by Inductively Coupled Plasma Mass-Spectrometry *Analytical Chemistry*, 59(10): 1437-1444.

Awazu, K., **2004**. Ablation and compaction of amorphous SiO₂ irradiated with ArF excimer laser. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 337: 247-253.

B

Barnes, I. L., Garner, E. L., Gramlich, J. W., Moore, L. J., Murphy, T. J., Machlan, L. A. and Shields, W. R., **1973**. Determination of Lead, Uranium, Thorium, and Thallium in Silicate Glass Standard Materials by Isotope Dilution Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, 46(6): 880-885.

Barthélémy, O., **2004**. Caractérisation d'un plasma d'aluminium créé par interaction Laser-Matière à bas flux sous environnement atmosphérique. Thesis, Université de Montréal, Montréal, 150 pp.

Barthelemy, O., Margot, J., Chaker, M., Sabsabi, M., Vidal, F., Johnston, T. W., Laville, S. and Le Droff, B., **2005**. Influence of the laser parameters on the space and time characteristics of an aluminum laser-induced plasma. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 60(7-8): 905-914.

Barthelemy, O., Margot, J., Laville, S., Vidal, F., Chaker, M., Le Droff, B., Johnston, T. W. and Sabsabi, M., **2005**. Investigation of the state of local thermodynamic equilibrium of a laser-produced aluminum plasma. *Applied Spectroscopy*, 59(4): 529-536.

Becker, J. S., Pickhardt, C. and Dietze, H.-J., **2000**. Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry for Determination of Trace Elements in Geological Glasses. *Microchimica Acta*, 135(1): 71-80.

Ben-Yakar, A. and Byer, R. L., **2004**. Femtosecond laser ablation properties of borosilicate glass. *Journal of Applied Physics*, 96(9): 5316-5323.

Ben-Yakar, A., Harkin, A., Ashmore, J., Byer, R. L. and Stone, H. A., **2007**. Thermal and fluid processes of a thin melt zone during femtosecond laser ablation of glass: the formation of rims by single laser pulses. *Journal of Physics D-Applied Physics*, 40(5): 1447-1459.

Bian, Q., Garcia, C. C., Koch, J. and Niemax, K., **2005**. Non-matrix matched calibration of major and minor concentrations of Zn and Cu in brass, aluminium and silicate glass using NIR femtosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 21(2): 187-191.

Bian, Q., Garcia, C. C., Koch, J. and Niemax, K., **2006**. Non-matrix matched calibration of major and minor concentrations of Zn and Cu in brass, aluminium and silicate glass using NIR femtosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 21(2): 187-191.

Bleiner, D. and Günther, D., **2001**. Theoretical description and experimental observation of aerosol transport processes in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 16(5): 449-456.

Bleiner, D., Lienemann, P. and Vonmont, H., **2005**. Laser-induced particulate as carrier of analytical information in LA-ICPMS direct solid microanalysis. *Talanta*, 65(5): 1286-1294.

Bonse, J., Baudach, S., Krüger, J., Kautek, W. and Lenzner, M., **2002**. Femtosecond laser ablation of silicon—modification thresholds and morphology. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 74(1): 19-25.

Bonse, J. and Kruger, J., Probing the heat affected zone by chemical modifications in femtosecond pulse laser ablation of titanium nitride films in air. *Journal of Applied Physics*, 107(5): 5.

Bonse, J., Wrobel, J. M., Krüger, J. and Kautek, W., **2001**. Ultrashort-pulse laser ablation of indium phosphide in air. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 72(1): 89-94.

Borisov, O. V., Mao, X. and Russo, R. E., **2000**. Effects of crater development on fractionation and signal intensity during laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 55(11): 1693-1704.

Borowiec, A., Couillard, M., Botton, G. A. and Haugen, H. K., **2004**. Sub-surface damage in indium phosphide caused by micromachining of grooves with femtosecond and nanosecond laser pulses. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 79(8): 1887-1890.

Bulgakov, A. V., Ozerov, I. and Marine, W., **2004**. Cluster emission under femtosecond laser ablation of silicon. *Thin Solid Films*, 453-454: 557-561.

Bulgakova, N. M. and Bulgakov, A. V., **2001**. Pulsed laser ablation of solids: transition from normal vaporization to phase explosion. *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, 73(2): 199-208.

C

Camata, R. P., Hirasawa, M., Okuyama, K. and Takeuchi, K., **2000**. Observation of aerosol formation during laser ablation using a low-pressure differential mobility analyzer. *Journal of Aerosol Science*, 31(4): 391-401.

Carr, J. W. and Horlick, G., **1982**. Laser vaporization of solid metal samples into an inductively coupled plasma. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 37(1): 1-15.

Chenery, S. P. and Cook, J. M., **1993**. Determination of rare earth elements in single mineral grains by laser ablation microprobe—inductively coupled plasma mass spectrometry: preliminary study. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 8: 299-303.

Chmeleff, J., Horn, I., Steinhoefel, G. and von Blanckenburg, F., **2008**. In situ determination of precise stable Si isotope ratios by UV-femtosecond laser ablation high-resolution multi-collector ICP-MS. *Chemical Geology*, 249(1-2): 155-166.

Couillard, M., Borowiec, A., Haugen, H. K., Preston, J. S., Griswold, E. M. and Botton, G. A., **2007**. Subsurface modifications in indium phosphide induced by single and multiple femtosecond laser pulses: A study on the formation of periodic ripples. *Journal of Applied Physics*, 101(3): 033519-8.

Courtieu, C., d'Abzac, F.-X., Chmeleff, J., Guillaume, D. and Seydoux-Guillaume, A.-M., **submitted**. Performances of Infra Red femtosecond laser ablation on natural and synthetic quartz. *European Journal of Mineralogy*.

Courtieu, C., Guillaume, D., Salvi, S., Poitrasson, F., Freydier, R. and Chmeleff, J., **2010**. Infrared femtosecond analysis of fluid inclusions : method evaluation. *Geostandards and Geoanalytical Research*, submitted.

Coyne, E., Magee, J. P., Mannion, P., O'Connor, G. M. and Glynn, T. J., **2005**. STEM (scanning transmission electron microscopy) analysis of femtosecond laser pulse induced damage to bulk silicon. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 81(2): 371-378.

Cromwell, E. F. and Arrowsmith, P., **1995**. Fractionation effects in Laser-Ablation Inductively-Coupled Plasma-Mass Spectrometry. *Applied Spectroscopy*, 49(11): 1652-1660.

D

D'Abzac, F. X., Poitrasson, F., Freydier, R. and Seydoux-Guillaume, A. M., **2010**. Near Infra Red femtosecond Laser Ablation: the influence of energy and pulse width on ICP-MS signal of natural Monazite. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 25(5): 681-689.

D'Abzac, F. X., Seydoux-Guillaume, A. M., Chmeleff, J., Datas, L. and Poitrasson, F., **submitted**. In-situ characterization of Infra Red femtosecond laser ablation in geological samples. Part A: the laser induced damage. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*.

D'Abzac, F. X., Seydoux-Guillaume, A. M., Chmeleff, J., Datas, L. and Poitrasson, F., **submitted**. In-situ characterization of Infra Red femtosecond laser ablation in geological samples. Part B: the laser induced particles. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*.

D'Abzac, F. X., Seydoux-Guillaume, A. M., Chmeleff, J., Datas, L. and Poitrasson, F., **submitted**. Transmission Electron Microscopy study of sample damage and particles produced by Infra Red femtosecond laser ablation.

De Parseval, P., Moine, B., Fortuné, J. P. and Ferret, J., **1993**. Fluid-mineral interactions and the origin of the Trimouns talc and chlorite deposit (Pyrénées France). In: P. Fenoll Hach-Ali, J. Torres-Ruiz and F. Gervilla (Editor)^(Editors), Current research in geology applied to ore deposits. *Granada*, pp. 205-208.

DeCarlo, P. F., Slowik, J. G., Worsnop, D. R., Davidovits, P. and Jimenez, J. L., **2004**. Particle morphology and density characterization by combined mobility and aerodynamic diameter measurements. Part 1: Theory. *Aerosol Science and Technology*, 38(12): 1185-1205.

Denoyer, E. R., Fredeen, K. J. and Hager, J. W., **1991**. Laser solid sampling for inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 63(8): 445A-457A.

Dickin, A. P., **1997**. Radiogenic isotope geology. Cambridge, 490 pp.

Dreyfus, R. W., **1991**. Cu⁰, Cu⁺, and Cu²⁺ from excimer-ablated copper. *Journal of Applied Physics*, 69(3): 1721-1729.

Du, D., Liu, X., Korn, G., Squier, J. and Mourou, G., **1994**. Laser-induced breakdown by impact ionization in SiO₂ with pulse widths from 7ns to 150fs. *Applied Physics Letters*, 64(23): 3071-3073.

E

F

Fliegel, D., Klementova, M. and Kosler, J., Phase and composition changes of titanite during laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry analysis. *Anal Chem*, 82(10): 4272-7.

Förster, H. J., **1998a**. The chemical composition of REE-Y-Th-U-rich accessory minerals in peraluminous granites of the Erzgebirge-Fichtelgebirge region, Germany, Part I: The monazite-(Ce)-brabantite solid solution series. *American Mineralogist*, 83: 259-272.

Freydier, R., Candaudap, F., Poitrasson, F., Arbouet, A., Chatel, B. and Dupré, B., **2008**. Evaluation of infrared femtosecond laser ablation for the analysis of geomaterials by ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 23: 702-710.

Fryer, B. J., Jackson, S. E. and Longerich, H. P., **1993**. The application of laser ablation microprobe-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LAM-ICP-MS) to in situ (U)---Pb geochronology. *Chemical Geology*, 109(1-4): 1-8.

Fryer, B. J., Jackson, S. E. and Longerich, H. P., **1995**. The design, operation and role of the laser-ablation microprobe coupled with an inductively coupled plasma; mass spectrometer (LAM-ICP-MS) in the earth sciences. *Canadian Mineralogist*, 33(2): 303-312.

G

Gacek, S. and Wang, X., **2008**. Secondary shock wave in laser-material interaction. *Journal of Applied Physics*, 104(12): 126101-3.

Garcia, C. C., Lindner, H., Bohlen, A. v., Vadla, C. and Niemax, K., **2008**. Elemental fractionation and stoichiometric sampling in femtosecond laser ablation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 23(4): 470-478.

Garcia, C. C., Lindner, H. and Niemax, K., **2007**. Transport efficiency in femtosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry applying ablation cells with short and long washout times. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 62(1): 13-19.

Garcia, C. C., Wälle, M., Lindner, H., Koch, J., Niemax, K. and Günther, D., **2008**. Femtosecond laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry: Transport

efficiencies of aerosols released under argon atmosphere and the importance of the focus position. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 63(2): 271-276.

Gasquet, D., Bertrand, J. M., Paquette, J. L., Lehmann, J., Ratzov, G., De Ascensão Guedes, R., Tiepolo, M., Scaillet, S. and Boullier, A. M., **in press**. Miocene to Messinian deformation and hydrothermalism in the Lauzière massif (French Western Alps): New U-Th-Pb and Argon ages. *Bulletin Société Géologique de France*.

Glaus, R., Kaegi, R., Krumeich, F. and Gunther, D., Phenomenological studies on structure and elemental composition of nanosecond and femtosecond laser-generated aerosols with implications on laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 65(9-10): 812-822.

Gomes, A., Aubreton, A., Gonzalez, J. J., Vacqui, eacute and S, **2004**. Experimental and theoretical study of the expansion of a metallic vapour plasma produced by laser. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 37: 689-696.

Gonzalez, J., Mao, X. L., Roy, J., Mao, S. S. and Russo, R. E., **2002**. Comparison of 193, 213 and 266 nm laser ablation ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 17(9): 1108-1113.

Gonzalez, J. J., Liu, C., Wen, S.-B., Mao, X. and Russo, R. E., **2007**. Metal particles produced by laser ablation for ICP-MS measurements. *Talanta*, 73(3): 567-576.

Gray, A. L., **1985**. Solid sample introduction by laser ablation for inductively coupled plasma source mass spectrometry. *Analyst*, 110: 551-556.

Guillermin, M., Garrelie, F., Sanner, N., Audouard, E. and Soder, H., **2007**. Single- and multi-pulse formation of surface structures under static femtosecond irradiation. *Applied Surface Science*, 253(19): 8075-8079.

Guillong, M. and Gunther, D., **2002**. Effect of particle size distribution on ICP-induced elemental fractionation in laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 17(8): 831-837.

Günther, D., Frischknecht, R., Heinrich, C. A. and Kahlert, H. J., **1997**. Capabilities of an Argon Fluoride 193 nm Excimer Laser for Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Microanalysis of Geological Materials. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 12: 939-944.

Günther, D. and Hattendorf, B., **2005**. Solid sample analysis using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Trends in Analytical Chemistry*, 24(3): 255-265.

H

Heinrich, C. A., Pettke, T., Halter, W. E., Aigner-Torres, M., Audétat, A., Günther, D., Hattendorf, B., Bleiner, D., Guillong, M. and Horn, I., **2003**. Quantitative multi-element analysis of minerals, fluid and melt inclusions by laser-ablation inductively-coupled-plasma mass-spectrometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(18): 3473-3497.

Hergenröder, R., **2006a**. Laser-generated aerosols in laser ablation for inductively coupled plasma spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 61(3): 284-300.

Hergenröder, R., **2006b**. Hydrodynamic sputtering as a possible source for fractionation in LA-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 21(5): 517-524.

Hergenröder, R., **2006c**. A model for the generation of small particles in laser ablation ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 21(10): 1016-1026.

Hergenröder, R., Samek, O. and Hommes, V., **2006**. Femtosecond laser ablation elemental mass spectrometry. *Mass Spectrometry Reviews*, 25(4): 551-572.

Hermann, J., Boulmer-Leborgne, C. and Hong, D., **1998**. Diagnostics of the early phase of an ultraviolet laser induced plasma by spectral line analysis considering self-absorption. *Journal of Applied Physics*, 83(2): 691-696.

Hermann, J., Thomann, A. L., Boulmerleborgne, C., Dubreuil, B., Degiorgi, M. L., Perrone, A., Luches, A. and Mihailescu, I. N., **1995**. Plasma diagnostics in pulsed-laser TiN layer deposition. *Journal of Applied Physics*, 77(7): 2928-2936.

Herrmann, R. F. W., Gerlach, J. and Campbell, E. E. B., **1998**. Ultrashort pulse laser ablation of silicon: an MD simulation study. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 66(1): 35-42.

Hirata, T., **2007**. Development of an On-line Low Gas Pressure Cell for Laser Ablation-ICP-Mass Spectrometry. *Analytical Sciences*, 23(10): 1195-1201.

Hirata, T. and Kon, Y., **2008**. Evaluation of the Analytical Capability of NIR Femtosecond Laser Ablation–Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Analytical Sciences*, 24: 345-353.

Hirata, T. and Miyazaki, Z., **2006**. High-Speed Camera Imaging for Laser Ablation Process: For Further Reliable Elemental Analysis Using Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, 79(1): 147-152.

Hirata, T. and Ohno, T., **2001**. In-situ isotopic ratio analysis of iron using laser ablation-multiple collector-inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-MC-ICP-MS). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 16(5): 487-491.

Hola, M., Konecna, V., Mikuska, P., Kaiser, J., Palenikova, K., Prusa, S., Hanzlikova, R. and Kanicky, V., **2008**. Study of aerosols generated by 213 nm laser ablation of cobalt-cemented hard metals. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 23(10): 1341-1349.

Horn, I., Guillong, M. and Günther, D., **2001**. Wavelength dependant ablation rates for metals and silicate glasses using homogenized laser beam profiles -- implications for LA-ICP-MS. *Applied Surface Science*, 182(1-2): 91-102.

Horn, I. and von Blanckenburg, F., **2007**. Investigation on elemental and isotopic fractionation during 196 nm femtosecond laser ablation multiple collector inductively coupled

plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 62(4): 410-422.

Horn, I., von Blanckenburg, F., Schoenberg, R., Steinhoefel, G. and Markl, G., **2006**. In situ iron isotope ratio determination using UV-femtosecond laser ablation with application to hydrothermal ore formation processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(14): 3677-3688.

Horstwood, M. S. A., Foster, G. L., Parrish, R. R., Noble, S. R. and Nowell, G. M., **2003**. Common-Pb corrected in situ U-Pb accessory mineral geochronology by LA-MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 18(8): 837-846.

I

Ishizuka, T. and Uwamino, Y., **1983**. Inductively coupled plasma emission spectrometry of solid samples by laser ablation. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 38(3): 519-527.

J

Jackson, S. E., Longerich, H. P., Dunning, G. R. and Fryer, B. J., **1992**. The application of Laser-Ablation Microprobe - Inductively Coupled Plasma - Mass-Spectrometry (LAM-ICP-MS) to in situ trace-element determinations in minerals. *Canadian Mineralogist*, 30: 1049-1064.

Jackson, S. E., Pearson, N. J., Griffin, W. L. and Belousova, E. A., **2004**. The application of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry to in situ U-Pb zircon geochronology. *Chemical Geology*, 211(1-2): 47-69.

Jedynski, M., Hoffman, J., Mroz, W. and Szymanski, Z., **2008**. Plasma plume induced during ArF laser ablation of hydroxyapatite. *Applied Surface Science*, 255(5, Part 1): 2230-2236.

Jee, Y., Becker, M. F. and Walser, R. M., **1988**. Laser-induced damage on single-crystal metal surfaces. *Journal of the Optical Society of America*, 5(3): 648-659.

Jeffries, T. E., Pearce, N. J. G., Perkins, W. T. and Raith, A., **1996**. Chemical fractionation during infrared and ultraviolet laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry - Implications for mineral microanalysis. *Analytical Communications*, 33(1): 35-39.

Jia, T. Q., Xu, Z. Z., Li, X. X., Li, R. X., Shuai, B. and Zhao, F. L., **2003**. Microscopic mechanisms of ablation and micromachining of dielectrics by using femtosecond lasers. *Applied Physics Letters*, 82(24): 4382-4384.

K

Kirk, E. C. G., Williams, D. A. and Ahmed, H., **1989**. Cross-sectional Transmission Electron Microscopy of precisely selected regions from semiconductor-devices. *Institute of Physics Conference Series*, (100): 501-506.

Koch, J., Bohlen, A. v., Hergenröder, R. and Niemax, K., **2004**. Particle size distributions and compositions of aerosols produced by near-IR femto- and nanosecond laser ablation of brass. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19(2): 267-272.

Koch, J., Feldmann, I., Jakubowski, N. and Niemax, K., **2002**. Elemental composition of laser ablation aerosol particles deposited in the transport tube to an ICP. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 57(5): 975-985.

Koch, J., Lindner, H., Bohlen, A. v., Hergenröder, R. and Niemax, K., **2005**. Elemental fractionation of dielectric aerosols produced by near-infrared femtosecond laser ablation of silicate glasses. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 20(9): 901-906.

Koch, J., Schlamp, S., Rösigen, T., Fliegel, D. and Günther, D., **2007**. Visualization of aerosol particles generated by near infrared nano- and femtosecond laser ablation. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 62(1): 20-29.

Koch, J., Wälle, M., Schlamp, S., Rösigen, T. and Günther, D., **2008**. Expansion phenomena of aerosols generated by laser ablation under helium and argon atmosphere. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 63(1): 37-41.

Koch, J., We, M., Dietiker, R. and Günther, D., **2008**. Analysis of laser-produced aerosols by inductively coupled plasma mass spectrometry: Transport phenomena and elemental fractionation. *Analytical Chemistry*, 80(4): 915-921.

Kosler, J., **2007**. Laser ablation ICP-MS - a new dating tool in Earth science. *Proceedings of the Geologists' Association*, 118(1): 19-24.

Kosler, J., Wiedenbeck, M., Wirth, R., Hovorka, J., Sylvester, P. and Mikova, J., **2005**. Chemical and phase composition of particles produced by laser ablation of silicate glass and zircon-implications for elemental fractionation during ICP-MS analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 20(5): 402-409.

Krüger, J., Kautek, W., Lenzner, M., Sartania, S., Spielmann, C. and Krausz, F., **1998**. Laser micromachining of barium aluminium borosilicate glass with pulse durations between 20 fs and 3 ps. *Applied Surface Science*, 127-129: 892-898.

Kuhn, H.-R., Guillon, M. and Günther, D., **2004**. Size-related vaporisation and ionisation of laser-induced glass particles in the inductively coupled plasma. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 378(4): 1069-1074.

Kuhn, H.-R., Koch, J., Hergenröder, R., Niemax, K., Kalberer, M. and Günther, D., **2005**. Evaluation of different techniques for particle size distribution measurements on laser-generated aerosols. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 20(9): 894-900.

L

Langenhorst, F., **1994**. Shock experiments on pre-heated α - and β -quartz: II. X-ray and TEM investigations. *Earth and Planetary Science Letters*, 128: 683-698.

Laville, S., Vidal, F., Johnston, T. W., Barthélemy, O., Chaker, M., Drogoff, B. L., Margot, J. and Sabsabi, M., **2002**. Fluid modeling of the laser ablation depth as a function of the pulse duration for conductors. *Physical Review E*, 66(6): 066415.

Le Blanc, C., **1994**. Principes et réalisation d'une chaîne laser femtoseconde haute intensité basée sur le saphir dopé au titane. *Ann. Phys. Fr.*, 19(1): 1-157.

Le Drogoff, B., Margot, J., Chaker, M., Sabsabi, M., Barthelemy, O., Johnston, T. W., Laville, S., Vidal, F. and von Kaenel, Y., **2001**. Temporal characterization of femtosecond laser pulses induced plasma for spectrochemical analysis of aluminum alloys. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 56(6): 987-1002.

Le Drogoff, B., Margot, J., Vidal, F., Laville, S., Chaker, M., Sabsabi, M., Johnston, T. W. and Barthelemy, O., **2004**. Influence of the laser pulse duration on laser-produced plasma properties. *Plasma Sources Science & Technology*, 13(2): 223-230.

Le Harzic, R., Huot, N., Audouard, E., Jonin, C., Laporte, P., Valette, S., Fraczekiewicz, A. and Fortunier, R., **2002**. Comparison of heat-affected zones due to nanosecond and femtosecond laser pulses using transmission electronic microscopy. *Applied Physics Letters*, 80(21): 3886-3888.

Lee, C. S., Koumvakalis, N. and Bass, M., **1982**. Spot-size dependence of laser-induced damage to diamond-turned Cu mirrors. *Applied Physics Letters*, 41(7): 625-627.

Lenzner, M., Krüger, J., Sartania, S., Cheng, Z., Spielmann, C., Mourou, G., Kautek, W. and Krausz, F., **1998**. Femtosecond Optical Breakdown in Dielectrics. *Physical Review Letters*, 80(18): 4076.

Liu, C., Mao, X. L., Mao, S., Zeng, X., Greif, R. and Russo, R. E., **2004**. Nanosecond and Femtosecond Laser Ablation of Brass: Particulate and ICPMS Measurements. *Analytical Chemistry*, 76(2): 379-383.

Liu, C. Y., Mao, X. L., Gonzalez, J. and Russo, R. E., **2005**. Study of particle size influence on laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry using an in-line cascade impactor. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 20(3): 200-203.

Liu, J. M., **1982**. Simple technique for measurements of pulsed Gaussian-beam spot sizes. *Optics Letters*, 7(5): 3.

Liu, P. L., Yen, R., Bloembergen, N. and Hodgson, R. T., **1979**. Picosecond laser-induced melting and resolidification morphology on Si. *Applied Physics Letters*, 34(12): 864-866.

Lorazo, P., Lewis, L. J. and Meunier, M., **2003**. Short-Pulse Laser Ablation of Solids: From Phase Explosion to Fragmentation. *Physical Review Letters*, 91(22): 225502.

M

Mank, A. J. G. and Mason, P. R. D., **1999**. A critical assessment of laser ablation ICP-MS as an analytical tool for depth analysis in silica-based glass samples. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 14: 1143-1153.

Mao, X., Mao, S. S. and Russo, R. E., **2002**. Imaging femtosecond laser-induced electronic excitation in glass. *Journal: Applied Physics Letters*; *Journal Volume: 82*; *Journal Issue: 5*; *Other Information: Journal Publication Date: Feb 3 2003; PBD: 1 Jun 2002*; Size: vp.

Margetic, V., Ban, T., Samek, O., Leis, F., Niemax, K. and Hergenröder, R., **2004**. Shock-wave velocity of a femtosecond-laser-produced plasma. *Czechoslovak Journal of Physics*, 54(4): 423-429.

Margetic, V., Pakulev, A., Stockhaus, A., Bolshov, M., Niemax, K. and Hergenröder, R., **2000**. A comparison of nanosecond and femtosecond laser-induced plasma spectroscopy of brass samples. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 55(11): 1771-1785.

Martynyuk, M., **1977**. Phase explosion of a metastable fluid. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 13(2): 178-191.

Meldrum, A., Boatner, L. A., Weber, W. J. and Ewing, R. C., **1998**. Radiation damage in zircon and monazite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(14): 2509-2520.

Miclea, M., Garcia, C. C., Exius, I., Lindner, H. and Niemax, K., **2006**. Emission spectroscopic monitoring of particle composition, size and transport in laser ablation inductively coupled plasma spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 61(3): 361-367.

Moenke, H., Moenke-Blankenburg, L. and translated by Auerbach, R., **1974**. Laser Micro-Spectrochemical Analysis. Crane, Russak & Company, Inc., New York, 253 pp.

Montel, J.-M., Foret, S., Veschambre, M., Nicollet, C. and Provost, A., **1996**. Electron microprobe dating of monazite. *Chemical Geology*, 131(1-4): 37-53.

N

Nedialkov, N. N., Atanasov, P. A., Amoroso, S., Bruzzese, R. and Wang, X., **2007**. Laser ablation of metals by femtosecond pulses: Theoretical and experimental study. *Applied Surface Science*, 253(19): 7761-7766.

Ni, Y., Hughes, J. M. and Mariano, A. M., **1995**. Crystal chemistry of the monazite and xenotime structures. *American Mineralogist*, 80: 21-26.

Niemax, K., **2001**. Laser ablation - reflections on a very complex technique for solid sampling. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 370(4): 332-340.

Nolte, S., Momma, C., Jacobs, H., Tünnermann, A., Chichkov, B. N., Wellegehausen, B. and Welling, H., **1997**. Ablation of metals by ultrashort laser pulses. *J. Opt. Soc. Am. B*, 14(10): 2716-2722.

O

Oelkers, E. H. and Poitrasson, F., **2002**. An experimental study of the dissolution stoichiometry and rates of a natural monazite as a function of temperature from 50 to 230 [degree sign]C and pH from 1.5 to 10. *Chemical Geology*, 191(1-3): 73-87.

P

Panchatsharam, S., Tan, B. and Venkatakrishnan, K., **2009**. Femtosecond laser-induced shockwave formation on ablated silicon surface. *Journal of Applied Physics*, 105(9): 093103-4.

Paquette, J. L. and Tiepolo, M., **2007**. High resolution (5 μ m) U-Th-Pb isotope dating of monazite with excimer laser ablation (ELA)-ICPMS. *Chemical Geology*, 240(3-4): 222-237.

Parrish, R. R., **1990**. U-Pb dating of monazite and its application to geological problems. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 27: 1431-1450.

Pearce, N. J. G., Perkins, W. T., Westgate, J. A., Gorton, M. P., Jackson, S. E., Neal, C. R. and Chenery, S. P., **1997**. A compilation of New and Published Major and Trace Element Data for NIST SRM 610 and NIST SRM 612 Glass Reference Materials. *geostandards newsletters*, 21(1): 115-144.

Perez, D. and Lewis, L. J., **2002**. Ablation of Solids under Femtosecond Laser Pulses. *Physical Review Letters*, 89(25): 255504.

Perez, D. and Lewis, L. J., **2003**. Molecular-dynamics study of ablation of solids under femtosecond laser pulses. *Physical Review B*, 67(18): 184102.

Perez, D. and Lewis, L. J., **2004**. Thermodynamic evolution of materials during laser ablation under pico and femtosecond pulses. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 79(4): 987-990.

Perry, M., **1995**. Multilayer dielectrics gratings: Increasing the power of light. *Science & Technology Review*, september 1995: 24-33.

Poitrasson, F., **2001**. Principe d'utilisation du LA-ICP-MS en Sciences de la Terre. *Bulletin de liaison S.F.M.C.*, 13: 9-24.

Poitrasson, F., Chenery, S. and Shepherd, T. J., **2000**. Electron microprobe and LA-ICP-MS study of monazite hydrothermal alteration:: Implications for U-Th-Pb geochronology and nuclear ceramics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(19): 3283-3297.

Poitrasson, F., Mao, X., Mao, S. S., Freydier, R. and Russo, R. E., **2003**. Comparison of Ultraviolet Femtosecond and Nanosecond Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Analysis in Glass, Monazite, and Zircon. *Analytical Chemistry*, 75(22): 6184-6190.

Poitrasson, F., Oelkers, E., Schott, J. and Montel, J.-M., **2004**. Experimental determination of synthetic NdPO₄ monazite end-member solubility in water from 21°C to 300°C: implications for rare earth element mobility in crustal fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(10): 2207-2221.

Poty, B. and Stalder, H. A., **1974**. Fluid inclusions studies in quartz from fissures of Western and Central Alps *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen* 54: 717-752.

Povarnitsyn, M. E., Khishchenko, K. V. and Levashov, P. R., **2009**. Phase transitions in femtosecond laser ablation. *Applied Surface Science*, 255(10): 5120-5124.

Putnis, A., **1992**. Introduction to Mineral Sciences. Cambridge University Press, 457 pp.

R

Roeterdink, W. G., Juurlink, L. B. F., Vaughan, O. P. H., Diez, J. D., Bonn, M. and Kleyn, A. W., **2003**. Coulomb explosion in femtosecond laser ablation of Si(111). *Applied Physics Letters*, 82(23): 4190-4192.

Russo, R. E., Mao, X. and Borisov, O. V., **1998**. Laser ablation sampling. *Trends in Analytical Chemistry*, 17(8-9): 461-469.

Russo, R. E., Mao, X., Gonzalez, J. J. and Mao, S. S., **2002**. Femtosecond laser ablation ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 17(9): 1072-1075.

Russo, R. E., Mao, X., Liu, H., Gonzalez, J. and Mao, S. S., **2002**. Laser ablation in analytical chemistry-a review. *Talanta*, 57(3): 425-451.

Russo, R. E., Mao, X. L., Borisov, O. V. and Liu, H., **2000**. Influence of wavelength on fractionation in laser ablation ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 15(9): 1115-1120.

S

Saetveit, N. J., Bajic, S. J., Baldwin, D. P. and Houk, R. S., **2008**. Influence of particle size on fractionation with nanosecond and femtosecond laser ablation in brass by online differential mobility analysis and inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 23(1): 54-61.

Sano, T., Mori, H., Sakata, O., Ohmura, E., Miyamoto, I., Hirose, A. and Kobayashi, K. F., **2005**. Femtosecond laser driven shock synthesis of the high-pressure phase of iron. *Applied Surface Science*, 247(1-4): 571-576.

Scott, D. J. and Gauthier, G., **1996**. Comparison of TIMS (U-Pb) and laser ablation microprobe ICP-MS (Pb) techniques for age determination of detrital zircons from Paleoproterozoic metasedimentary rocks from northeastern Laurentia, Canada, with tectonic implications. *Chemical Geology*, 131(1-4): 127-142.

Seydoux-Guillaume, A.-M., Goncalves, P., Wirth, R. and Deutsch, A., **2003**. Transmission electron microscope study of polyphase and discordant monazites: Site-specific specimen preparation using the focused ion beam technique. *Geology*, 31(11): 973-976.

Seydoux-Guillaume, A.-M., Wirth, R., Deutsch, A. and Scharer, U., **2004**. Microstructure of 24-1928 Ma concordant monazites; implications for geochronology and nuclear waste deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(11): 2517-2527.

Seydoux-Guillaume, A. M., Freydier, R., Poitrasson, F., D'Abzac, F. X., Wirth, R. and Datas, L., **2010**. Dominance of mechanical over thermally induced damage during femtosecond laser ablation of monazite. *European Journal of Mineralogy*, 22(2): 235-244.

Seydoux-Guillaume, A. M., Freydier, R., Poitrasson, F. and Wirth, R., **2006**. Effects of femtosecond laser ablation on monazite micro- and nano-structure. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(18, Supplement 1): A574.

Seydoux-Guillaume, A. M., Paquette, J. L., Wiedenbeck, M., Montel, J. M. and Heinrich, W., **2002a**. Experimental resetting of the U-Th-Pb systems in monazite. *Chemical Geology*, 191: 165-181.

Seydoux-Guillaume, A. M., Wirth, R., Nasdala, L., Gottschalk, M., Montel, J. M. and Heinrich, W., **2002b**. An XRD, TEM and Raman study of experimentally annealed natural monazite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 29(4): 240-253.

Shaikh, N. M., Hafeez, S., Kalyar, M. A., Ali, R. and Baig, M. A., **2008**. Spectroscopic characterization of laser ablation brass plasma. *Journal of Applied Physics*, 104(10): 7.

Shepherd, T. J. and Chenery, S. R., **1995**. Laser ablation ICP-MS elemental analysis of individual fluid inclusions: An evaluation study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(19): 3997-4007.

Shepherd, T. J., Rankin, A. H. and Alderton, D. H. M., **1985**. A Practical Guide to Fluid Inclusion Studies. 239 pp.

Sobral, H., Villagran-Muniz, M., Navarro-Gonzalez, R. and Raga, A. C., **2000**. Temporal evolution of the shock wave and hot core air in laser induced plasma. *Applied Physics Letters*, 77(20): 3158-3160.

Stach, E. A., Radmilovic, V., Deshpande, D., Malshe, A., Alexander, D. and Doerr, D., **2003**. Nanoscale surface and subsurface defects induced in lithium niobate by a femtosecond laser. *Applied Physics Letters*, 83(21): 4420-4422.

Stirling, C. H., Lee, D. C., Christensen, J. N. and Halliday, A. N., **2000**. High-precision in situ ²³⁸U-²³⁴U-²³⁰Th isotopic analysis using laser ablation multiple-collector ICPMS. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(21): 3737-3750.

Stoian, R., Rosenfeld, A., Ashkenasi, D., Hertel, I. V., Bulgakova, N. M. and Campbell, E. E. B., **2002**. Surface charging and impulsive ion ejection during ultrashort pulsed laser ablation. *Physical Review Letters*, 88(9): 4.

Strickland, D. and Mourou, G., **1985**. Compression of amplified chirped optical pulses. *optical communications*, 56: 219-221.

Stuart, B. C., Feit, M. D., Herman, S., Rubenchik, A. M., Shore, B. W. and Perry, M. D., **1996**. Nanosecond-to-femtosecond laser-induced breakdown in dielectrics. *Physical Review B*, 53(4): 1749-1761.

T

Thompson, M., Chenery, S. and Brett, L., **1989**. Calibration studies in Laser Ablation Microprobe - Inductively Coupled Plasma Atomic Emission-Spectroscopy. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 4(1): 11-16.

Thompson, M., Goulter, J. E. and Sieper, F., **1981**. Laser Ablation for the Introduction of Solid Samples into an Inductively Coupled Plasma for Atomic-emission Spectrometry. *Analyst*, 106: 32-39.

Thomson, M., Chenery, S. and Brett, L., **1990**. Nature of Particulate Matter Produced by Laser Ablation -Implications for Tandem Analytical Systems. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 5: 49-55.

Tiepolo, M., **2003**. In situ Pb geochronology of zircon with laser ablation-inductively coupled plasma-sector field mass spectrometry. *Chemical Geology*, 199(1-2): 159-177.

Trebinio, R., DeLong, K. W., Fittinghoff, D. N., Sweetser, J. N., Krumbugel, M. A., Richman, B. A. and Kane, D. J., **1997**. Measuring ultrashort laser pulses in the time-frequency domain using frequency-resolved optical gating. *Review of Scientific Instruments*, 68(9): 3277-3295.

Tsantilis, S. and Pratsinis, S. E., **2004**. Soft- and Hard-Agglomerate Aerosols Made at High Temperatures. *Langmuir*, 20(14): 5933-5939.

U

V

Varlamova, O., Costache, F., Ratzke, M. and Reif, J., **2007**. Control parameters in pattern formation upon femtosecond laser ablation. *Applied Surface Science*, 253(19): 7932-7936.

von der Linde, D. and Sokolowski-Tinten, K., **2000**. The physical mechanisms of short-pulse laser ablation. *Applied Surface Science*, 154-155: 1-10.

von der Linde, D., Sokolowski-Tinten, K. and Bialkowski, J., **1997**. Laser-solid interaction in the femtosecond time regime. *Applied Surface Science*, 109-110: 1-10.

W

Weiner, A. M., Heritage, J. P. and Kirschner, E. M., **1988**. High-resolution femtosecond pulse shaping. *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics*, 5(8): 1563-1572.

Wiedenbeck, M., Allé, P., Corfu, F., Griffin, W. L., Meier, M., Oberli, F., Von Quadt, A., Roddick, J. C. and Spiegel, W., **1995**. Three natural zircon standards for U-Th-Pb, Lu-Hf, trace element and REE analyses. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 19(1): 1-23.

Wirth, R., **2004**. Focused Ion Beam (FIB): A novel technology for advanced application of micro- and nanoanalysis in geosciences and applied mineralogy. *European Journal of Mineralogy*, 16(6): 863-876.

Wirth, R., **2009**. Focused Ion Beam (FIB) combined with SEM and TEM: Advanced analytical tools for studies of chemical composition, microstructure and crystal structure in geomaterials on a nanometre scale. *Chemical Geology*, 261(3-4): 217-229.

X

Xu, S., Qiu, J., Jia, T., Li, C., Sun, H. and Xu, Z., **2007**. Femtosecond laser ablation of crystals SiO₂ and YAG. *Optics Communications*, 274(1): 163-166.

Xu, X., **2002**. Phase explosion and its time lag in nanosecond laser ablation. *Applied Surface Science*, 197-198: 61-66.

Y

Yamada, K., Watanabe, W., Toma, T., Itoh, K. and Nishii, J., **2001**. In situ observation of photoinduced refractive-index changes in filaments formed in glasses by femtosecond laser pulses. *Optics Letters*, 26(1): 19-21.

Yoshida, T., Takeyama, S., Yamada, Y. and Mutoh, K., **1996**. Nanometer-sized silicon crystallites prepared by excimer laser ablation in constant pressure inert gas. *Applied Physics Letters*, 68(13): 1772-1774.

Z

Zeng, X., Mao, X. L., Greif, R. and Russo, R. E., **2005**. Experimental investigation of ablation efficiency and plasma expansion during femtosecond and nanosecond laser ablation of silicon. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 80(2): 237-241.

Abstract

Effects of Infra Red femtosecond laser pulses on micro and nano structures of minerals. Implications for in-situ LA-ICP-MS analysis

In Earth Sciences, coupling Laser Ablation to Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) allows fast in-situ sampling for analysis of trace elements, radioactive and stable isotopes. Femtosecond lasers have eliminated the major part of parasitic phenomena during solid sampling, persistent in nanosecond regime, illustrated by matrix dependant inhomogeneous ablations, inducing important chemical fractionation. Nevertheless, limitations still exist. The present study aims at a better understanding of physics of laser/matter interactions in various experimental conditions in order to make the link with LA-ICP-MS analysis, in the case of an Infra Red femtosecond laser. Our system delivers, at $\lambda=800\text{nm}$, pulses of $\tau=60\text{fs}$ with a maximum energy of $E_0=12\text{mJ/pulse}$, at low repetition rate ($\leq 10\text{Hz}$). Various matrices of samples are used, but LA-ICP-MS analysis are focused on “Moacyr” Monazite, calibrated using both non-matrix-matched NIST SRM610 and matrix-matched “Manangotry” Monazite. First results show that accuracy and repeatability of LA-ICP-MS measurements are independent of E_0 and τ . Matrix effects are undetectable, but a slight chemical fractionation appearing during ablation must be studied in a more fundamental way: the ablation processes and the generation of particles, by sampling the ablated crater and collecting the produced aerosols. Characterization is performed using transmission electron microscopy (TEM). For monazite, results show that ablation is governed by photo-mechanical mechanisms of vaporization and fragmentation. Morphologies and compositions of particles show the complex processes of condensation and chemical segregation from ionized matter. Ablation parameters (E_0 , τ , ablation time, transport length) influence the final characteristics of particles, and so the LA-ICP-MS measurements. Femtosecond laser ablation can be considered as stoichiometric, and chemical fractionation is probably confined to the mechanisms of particles generation in the plasma. We are able to provide hints of improvements of LA-ICP-MS analysis and we can define the optimal characteristics of a laser system dedicated to LA-ICP-MS.