

TABLE DES MATIÈRES

	Page
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 MISE EN CONTEXTE ET PLAN DE TRAVAIL	3
1.1 Mise en contexte et problématique	3
1.2 Cahier des charges	6
1.3 Gestion de l'innovation	8
1.3.1 Pourquoi la gestion de cette innovation	9
1.3.2 La gestion stratégique d'innovation	10
1.4 Synthèse et plan de travail	15
CHAPITRE 2 TECHNOLOGIE	17
2.1 Environnement technologique	18
2.2 Technologie de rupture et axe de technologie	21
2.3 Réseau de Bragg volumique	24
2.3.1 Propagation d'un faisceau et diffraction dans un Réseau volumique	27
2.3.2 Efficacité de diffraction, largeur de bande et acceptante angulaire	30
2.3.3 Comportement sous contraintes thermique	36
2.4 Synthèse du chapitre	39
CHAPITRE 3 PRODUIT	40
3.1 Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)	40
3.1.1 Plasma LIBS	44
3.1.2 Montage expérimental	47
3.1.2.1 Laser	48
3.1.2.2 Système de focalisation du laser	48
3.1.2.3 Système de collection de la lumière	49
3.1.2.4 Spectromètre	52
3.1.2.5 Synchronisation et acquisition	55
3.1.3 Calibration en concentration	56
3.1.4 Les avantages et inconvénients de cette technique	59
3.2 Prototype de détecteur multibande LIBS	60
3.2.1 Conception optomécanique	61
3.2.1.1 Conception optique	62
3.2.1.2 Conception mécanique	68
3.2.2 Assemblage, essais expérimentaux et caractérisation	74
3.2.3 Preuve de concept avec le prototype de détecteur multibande LIBS complet	79
3.2.4 Compensation en température	81
3.3 Axe de produit	87
3.4 Synthèse du chapitre	88

CHAPITRE 4 STRATÉGIE ET MARCHÉ	89
4.1 Chaîne d'innovation du produit	91
4.2 Positionnement stratégique d'affaires	94
4.2.1 Axe principal de marché	99
4.3 Exploitation de la propriété intellectuelle	100
4.3.1 Alliance stratégique	102
4.3.1.1 Caractéristique du partenaire recherché (alliance stratégique)	103
4.3.2 Alliance tactique	105
4.3.2.1 Caractéristique du partenaire recherché (alliance tactique)	107
4.3.3 Partenaires d'application subséquente (alliances tactiques génériques)	108
4.3.4 Partenariat en cours	108
4.4 Synthèse du chapitre	109
CONCLUSION	110
RECOMMANDATIONS	112
BIBLIOGRAPHIE	127

LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableau 2.1 Comparatif générique des technologies compétitrices.....	18
Tableau 3.1 Jalons du développement du LIBS comme technique analytique.....	43
Tableau 3.2 Spécifications théoriques des réseaux volumiques à fabriquer.....	65
Tableau 3.3 Étendues géométriques comparées	67
Tableau 3.4 Spécifications théoriques du produit.....	67
Tableau 3.5 Spécifications optomécaniques réelles comparées du prototype de détecteur multibande LIBS utilisant une source lumineuse simulée par un laser supercontinuum.....	79
Tableau 4.1 Segmentation technologique pour les applications LIBS	95
Tableau 4.2 Facteurs organisationnels des entreprises de l'alliance stratégique.....	104
Tableau 4.3 Facteurs organisationnels des entreprises de l'alliance tactique	107

LISTE DES FIGURES

	Page
Figure 1.1	5
Figure 1.2	5
Figure 1.3	7
Figure 1.4	11
Figure 1.5	12
Figure 1.6	13
Figure 1.7	14
Figure 2.1	22
Figure 2.2	23
Figure 2.3	23
Figure 2.4	24
Figure 2.5	26
Figure 2.6	28
Figure 2.7	28
Figure 2.8	32
Figure 2.9	33
Figure 2.10	35
Figure 2.11	38
Figure 3.1	42

Figure 3.2	Intensité lumineuse typique en fonction du temps des plasmas LIBS.....	45
Figure 3.3	Modèle atomique de Rutherford-Bohr.....	46
Figure 3.4	Montage expérimental typique LIBS.....	47
Figure 3.5	Système de focalisation du faisceau laser.....	49
Figure 3.6	Système de collection de la lumière du plasma.....	50
Figure 3.7	Illustration de l'ouverture numérique d'une fibre optique.....	51
Figure 3.8	Agencement de fibre optique circulaire à linéaire.....	52
Figure 3.9	Spectromètre de type Czerny-Turner.....	53
Figure 3.10	Courbe de calibration (exemple).....	57
Figure 3.11	Principe de base du détecteur multibande.....	62
Figure 3.12	Conception optique du produit.....	64
Figure 3.13	Efficacité de diffraction théorique des réseaux conçus.....	65
Figure 3.14	Conception optomécanique du produit.....	68
Figure 3.15	Système optomécanique complet.....	70
Figure 3.16	Sous-groupe optomécanique L1-L2-Barillet.....	71
Figure 3.17	Monture ajustable en angles pour réseaux de Bragg volumiques.....	72
Figure 3.18	Support pour réseaux de Bragg en volume.....	72
Figure 3.19	Monture pour miroir.....	73
Figure 3.20	Barillet pour lentilles achromatique.....	73
Figure 3.21	Spectre typique de calibration du Néon.....	75
Figure 3.22	Spectre optique mesuré aux bandes (Photodiode 1 et 2).....	77
Figure 3.23	Spectre optique en transmission sur la photodiode 3.....	78
Figure 3.24	Montage expérimental pour la preuve de concept avec le prototype de détecteur multibande LIBS complet.....	80
Figure 3.25	Principe de compensation passive en température par l'angle.....	83

Figure 3.26	Compensation idéale en température d'un VBG réflectif	85
Figure 3.27	Mécanisme de base du GIMBALL	86
Figure 3.28	Pièces de base du GIMBALL	87
Figure 3.29	Axe du potentiel de développement du produit	88
Figure 4.1	Position du détecteur multibande LIBS par rapport à sa chaîne d'innovation.....	92
Figure 4.2	Cycle de vie du LIBS	93
Figure 4.3	Positionnement stratégique d'affaires	95
Figure 4.4	Degré de nouveauté des marchés et des technologies.....	100
Figure 4.5	Exploitation de la PI par le biais d'alliances	102
Figure 4.6	Positionnement stratégique d'affaires visé par l'alliance stratégique	103
Figure 4.7	Positionnement stratégique d'affaires visées pas l'alliance tactique.....	105

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

AOTF	Acousto-Optic Tunable Filter
CCD	Charge-Coupled Device
CNRC-IMI	Conseil National de Recherche du Canada, Institut des Matériaux Industriel
CREOL	Center for Research and Education in Optics and Lasers
FWHM	Full Width at Half Maximum
HWFZ	Half Width at First Zero
ICP	Inductively Coupled Plasma
LCTF	Liquid Cristal Tunable Filter
LIBS	Laser-Induced Breakdown Spectroscopy
LIF	Laser-Induced Fluorescence
LOD	Limit of Detection
NA	Numerical Aperture
NIR	Near Infrared
PI	Propriété Intellectuelle
PCT	Patent Cooperation Treaty
PTRG	Photo-Thermo-Refractive Glass
PGNAA	Pulsed Gamma Neutron Activation Analysis
SG	Surface Grating
TRL	Technology Readiness Level
VBG	Volume Bragg Grating
VUV	Vacuum Ultraviolet

XRF X-Ray Fluorescence

LISTE DES SYMBOLES

θ_{in}	L'angle d'incidence du faisceau polychromatique entrant par rapport à la normale du réseau,
θ_{dif}	Angle de diffraction
m	Ordre de diffraction
λ_m	Longueur d'onde diffractée pour un ordre de diffraction m donné
λ_B	Longueur d'onde de résonance (de Bragg)
p	Période d'un réseau surfacique de diffraction
t	Épaisseur d'un réseau de Bragg en volume
T	Température
n_0	Indice de réfraction moyen du PTRG
Δn	Amplitude de la modulation d'indice de réfraction d'un réseau de Bragg en volume
\vec{n}	Indice de réfraction d'un réseau de Bragg en volume
n	Indice de réfraction d'un matériau
Λ	Période d'un réseau de Bragg en volume
f	Fréquence spatiale
\vec{N}	La normale de la surface d'entrée d'un réseau de Bragg en volume
\vec{N}_{ex}	La normale de la surface de sortie d'un réseau de Bragg en volume
\vec{K}_g	Vecteur de réseau d'un réseau de Bragg en volume
\vec{K}_i	Vecteur d'onde d'un faisceau incident à un réseau de Bragg en volume
\vec{K}_d	Vecteur d'onde d'un faisceau diffracté par un réseau de Bragg en volume

φ	Angle d'inclinaison des plans de Bragg par rapport à \vec{N} et \vec{K}_g
θ_i	Angle que décrit un faisceau incident par rapport à la normale \vec{N}
θ_m	Angle que décrit un faisceau incident dans le milieu d'indice n_0 par rapport à la normale \vec{K}_g
θ_m'	Angle dans le milieu d'indice n_0 entre θ_m et φ
θ_d	Angle que décrit un faisceau diffracté par rapport à la normale \vec{N}_{ex}
η	Efficacité de diffraction d'un réseau de Bragg en volume
ν	Efficacité de diffraction maximale d'un réseau de Bragg en volume en réflexion
ξ	Paramètre de déphasage d'un réseau de Bragg en volume
j	Nombre imaginaire
F_φ	Facteur d'inclinaison
$f\#$	F number
n_c	Densité électronique critique pour un solide
λ_{exc}	Longueur d'onde d'excitation
E	Niveau d'énergie de l'orbitale
ν	Fréquence du photon émis
h	Constante de Planck 6.626×10^{-34} (J·s)
T_i	Taille de l'image
T_o	Taille de l'objet
$\Delta\lambda$	Résolution spectrale d'un monochromateur
λ_{mono}	Longueur d'onde de résonance d'un monochromateur

m	L'ordre de diffraction d'un monochromateur
N	Le nombre de lignes d'un réseau surfacique éclairé
F	Longueur focale
σ	Déviatiion standard
RSD	Déviatiion standard relative
x_i	Une mesure de l'échantillon
M	La moyenne de l'échantillon
n	La grandeur de l'échantillon
λ	Symbole générique pour la longueur d'onde
θ	Symbole générique pour un angle
s	Longueur d'un arc de cercle
α	Coefficient de dilatation thermique d'un matériau
L	Longueur de l'actuateur
ΔT	Différentiel de température
d^2G	Étendue géométrique
dS	Élément de surface
$d\Omega_s$	Angle solide

INTRODUCTION

Le LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy) est une technique d'analyse des matériaux entièrement optique qui parfois requiert de l'instrumentation spécifique et dédiée, dépendamment de l'application à laquelle elle est vouée. Généralement pour les besoins de recherche et de développement, tout l'arsenal d'équipement standard (laser, spectromètre, détecteur CCD (Charge-Coupled Device)) actuellement disponible sur le marché suffit à la tâche. Malheureusement lorsque vient le temps de dédier le LIBS à une application particulière, c'est généralement ces mêmes équipements ayant servi à la R&D qui se retrouvent déployés en usine ou sur site, même si toute l'information fournie par cesdits instruments n'est pas entièrement utile et/ou utilisée. Ces systèmes « adaptés » sont donc plus complexes, plus coûteux et plus volumineux que nécessaire. Le coût par ligne spectrale à analyser peut ainsi devenir rapidement très élevé, comparé à un système multibande dédié où seulement les lignes spectrales utiles sont analysées.

Les sous-composantes d'un système complet de mesure LIBS où le potentiel de gain technique et économique est le plus probant en les dédiant à une application spécifique sont le système d'analyse spectrale (séparation des lignes spectrales d'intérêt du spectre complet), et le système de détection (mesure de l'intensité de ces lignes spectrales d'intérêts). Un détecteur multibande ne regardant que les quelques lignes spectrales utiles à une application donnée sera ici présenté. Le coût par ligne spectrale analysé se veut ainsi réduit par le fait que toute la discrimination spectrale et la détection se retrouvent parfaitement intégrées dans un seul et unique instrument. Jumelée à la technologie des réseaux holographiques épais photo-inscrits dans un verre photothermoréfractif (PTRG), la solution ici présentée se veut donc simple, très sensible, configurable et économique. Toute la démarche de conception optomécanique, de prototypage et de test de fonctionnalité de ce projet à vocation commerciale sera ici décrite. De plus, une proposition de démarche visant à commercialiser cette invention sera présentée avec comme prémisses la gestion de l'innovation appliquée à la thématique des alliances.

Plus précisément, la valorisation commerciale de cette innovation sera faite en effectuant un positionnement stratégique d'affaires structurées selon les trois axes Technologie-Produit-Marché. La structure même de ce mémoire calque cette approche systémique appliquée au paradigme de l'innovation ouverte. C'est ainsi en fonction de ce positionnement tridimensionnel qu'une stratégie de valorisation et de mise en marché sera enfin dressée.

CHAPITRE 1

MISE EN CONTEXTE ET PLAN DE TRAVAIL

1.1 Mise en contexte et problématique

Fondée en 2002, Photon etc.¹ est une entreprise montréalaise de recherche et développement, ainsi qu'un manufacturier offrant des solutions en spectroscopie, en imagerie spectrale et en télédétection pour une grande variété d'applications scientifiques et industrielles. Plus spécifiquement, elle développe et met en marché des imageurs hyperspectraux pour la caractérisation de matériaux avancés, l'imagerie biomédicale et la biophotonique. Voulant donner suite à certaines opportunités commerciales, l'entreprise a décidé d'utiliser sa technologie basée sur les réseaux de Bragg en volume² (VBG) pour la déployer dans les applications LIBS. Photon etc. possède déjà toute l'expertise nécessaire à la mesure et à l'analyse de données multibandes et hyperspectrales, mais n'est aucunement spécialisée en spectroscopie laser-plasma. C'est donc pour cette raison qu'un partenariat avec un joueur possédant cette connaissance a été considéré.

L'Institut des Matériaux Industriels du Conseil National de Recherche du Canada (IMI-CNRC) a été approché pour avoir accès à des spécialistes de ce type particulier de spectroscopie. Cet institut du CNRC abrite un groupe de recherche³ spécialisé en LIBS qui s'applique à donner aux utilisateurs finaux des solutions méthodologiques et instrumentales pour les champs d'application du LIBS.

Le LIBS quant à lui est une technique d'analyse des matériaux entièrement optique (David A. Cremers, 2006). Cette technique d'analyse spectroscopique permet d'analyser la matière, qu'elle soit solide, liquide ou gazeuse. Outre le fait que cette technique permet l'analyse

¹ www.photonetc.com

² Introduction on VBG technology, www.photonetc.com

³ Spectroscopie Laser-Plasma, <http://www.nrc-cnrc.gc.ca/fra/programmes/imi/spectrosopie-laser.html>

atomique de la matière, peu importe son état, elle est sans contact, instantané et quasi non destructif. Cette technique est donc tout indiquée pour le contrôle de la qualité, en temps réel et in situ, sur des lignes de production par exemple.

La technique LIBS utilise un laser pulsé pour exciter le matériau à analyser. Suite à cette excitation, un plasma est créé et un rayonnement lumineux caractéristique du matériau est ainsi émis. Ce rayonnement caractéristique de l'échantillon est par la suite analysé à l'aide d'un spectromètre⁴. La signature spectrale sous forme de spectre d'émission atomique et propre à l'échantillon mesuré peut ainsi être obtenue. Cette technique d'analyse de matériau, dont les prémisses ont été élaborées dans les années 60 avec l'apparition du premier appareil laser, en est encore qu'au stade de recherche et développement aujourd'hui, et n'utilise principalement que de l'appareillage standard non dédié spécifiquement. Ainsi, les chercheurs, ingénieurs et utilisateurs finaux de système LIBS tentent constamment d'adapter les lasers, l'optique de collection et le spectromètre commerciaux à ce type très particulier de spectroscopie atomique.

Les systèmes LIBS actuels utilisent des spectromètres classiques à réseaux métalliques dispersifs qui nécessitent l'acquisition d'un spectre optique relativement large (Figure 1.1). Ce spectre contient toute l'information nécessaire dans le cadre de la recherche et développement de système de détection et de mesure pour un matériau donné, mais pour les applications dédiées ou seulement quelques lignes spectrales sont nécessaires, toute cette information est superflue. Les spectromètres classiques à réseaux métalliques sont aussi limités quant au flux optique entrant dans l'appareil. La fente d'entrée servant de filtre spatial, et permettant l'ajustement fin de la largeur de bande de l'appareil, limite la quantité de lumière entrant dans l'appareil. Ainsi, autant les fentes d'entrées circulaires utilisées avec une fibre optique que celles rectangulaires limitent le flux optique entrant dans l'appareil (Figure 1.2). Les dimensions typiques des fentes d'entrées allant de quelques dizaines de

⁴ <http://en.wikipedia.org/wiki/Spectrograph>

microns de largeur par 3 millimètres de hauteur maximale ont pour effet d'augmenter considérablement le temps d'intégration du signal lors des mesures.

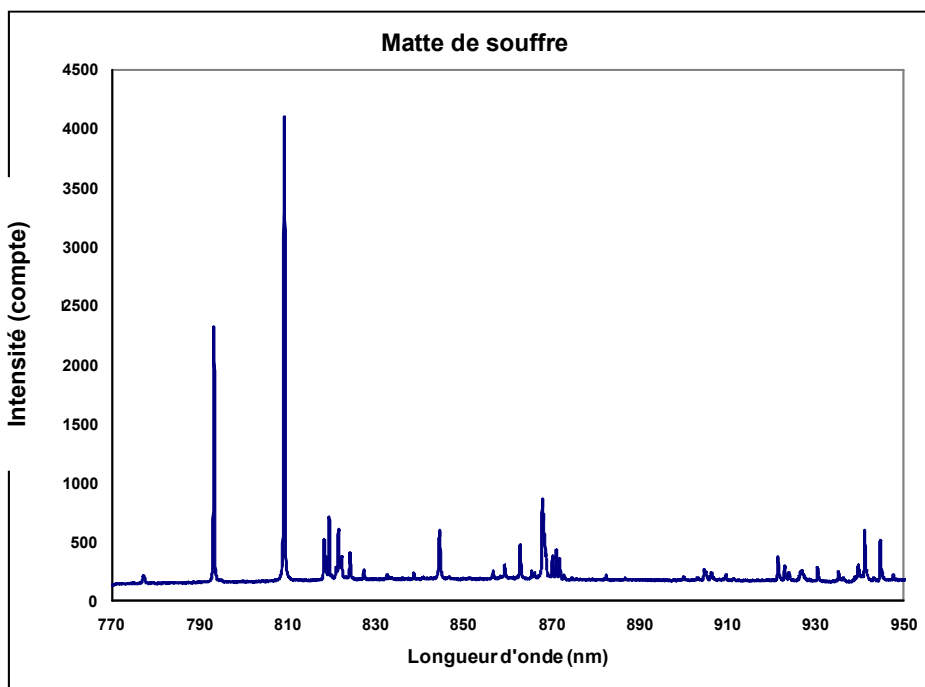


Figure 1.1 Spectre LIBS typique d'une matte⁵ de soufre pris au CNRC-IMI

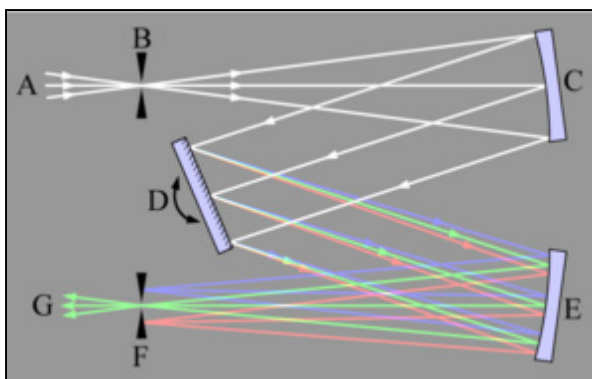


Figure 1.2 Schémas de principe d'un monochromateur de type Czerny-Turner⁶. Faisceau lumineux polychromatique (A), fente d'entrée (B), miroir incurvé (C), réseau de diffraction (D), miroir incurvé (E), fente de sortie (F), faisceau monochromatique (G).

⁵ La matte désigne une matière semi-métallique, résultat de la première fusion, calcination ou premier grillage d'un minerai sulfuré, [fr.wikipedia.org/wiki/Matte \(métallurgie\)](http://fr.wikipedia.org/wiki/Matte_(m%C3%A9tallurgie))

⁶ Monochromateur, <http://fr.wikipedia.org/wiki/Monochromateur>

Pour palier à toutes les faiblesses et inconvénients imposés par l'utilisation des spectromètres à réseaux dispersifs dans le cadre de mesure LIBS, le détecteur multibande LIBS ici proposé se veut plus limitatif spectralement, tout en augmentant le flux optique d'entrée. Des VBG judicieusement conçus pourront ainsi discriminer seulement les quelques lignes atomiques à analyser et permettront du même coup une plus grande densité de flux optique détectable. De par la taille et l'efficacité des VBG utilisés, le système multibande proposé pourra être significativement plus compact et moins coûteux que les spectromètres classiques utilisés actuellement. Il s'agit ici du premier détecteur multibande LIBS dédié à une application particulière.

1.2 Cahier des charges

Le mandat donné par l'IMI comme preuve de concept du détecteur multibande proposé est la détection du soufre par LIBS. La détection du soufre est importante pour les analyses de procédés, l'environnement, l'exploration géologique (incluant la Mission mars) (Sallé et al., 2004), pour la sécurité et le médico-légal (DeLucia et al., 2005) ou l'investigation de matériel historique (Bicchieri et al., 2001). Les applications d'analyses de procédés se retrouvent dans l'industrie pharmaceutique (St-Onge et al., 2002), de l'acier (Hemmerlin et al., 2001; Peter, Sturm et Noll, 2003; Radivojevic et al., 2004; Sturm, Peter et Noll, 2000), des polymères, du recyclage, et minière (Kaski, Häkkänen et Korppi-Tommola, 2003). La capacité de détecter et d'identifier le soufre avec la technique du LIBS pour différents matériaux et sous plusieurs conditions différentes a déjà été explorée. (Asimellis, Giannoudakos et Kompitsas, 2006; Burakov et al., 2009; Dyar et al.; Gaft et al., 2009; Noll et al., 2001; Weritz et al., 2005) La majorité utilise soit les lignes spectrales du soufre situées dans l'ultra-violet sous vide (VUV) entre 125nm et 185nm, ou celle dans le proche infrarouge (NIR) dans la zone de 920nm.

Il est connu que la détection du soufre par spectroscopie optique présente généralement des difficultés parce que les lignes spectrales les plus intenses sont dans la région VUV en dessous de 185 nm (Figure 1.3), et qu'elles sont autoabsorbées par les molécules d'oxygène contenues dans l'air. La détection du soufre à partir de ses lignes spectrales VUV requiert

ainsi un montage expérimental complexe avec atmosphère contrôlée (azote, argon ou un autre gaz transparent pour les lignes spectrales VUV). Pour des raisons de simplicité, de robustesse contre la contamination et les vibrations, il est ici proposé d'utiliser les lignes d'émission du soufre situées dans le NIR pour en faire la détection. Ces raies d'émission situées dans le proche infrarouge constituent le triplet atomique 921.286 nm, 922.809 nm et 923.754 nm. Elles sont très faibles en intensité et sont relativement peu séparées spectralement l'une de l'autre. Obtenir une mesure quantitative du soufre dans un matériau donné à partir de ces raies, à des coûts relativement bas, représente un défi de taille. Plus spécifiquement, c'est la raie 921.286 nm qui sera utilisé, en comparaison au signal du bruit de fond à 900 nm, pour déterminer la présence et la concentration de soufre dans l'échantillon.

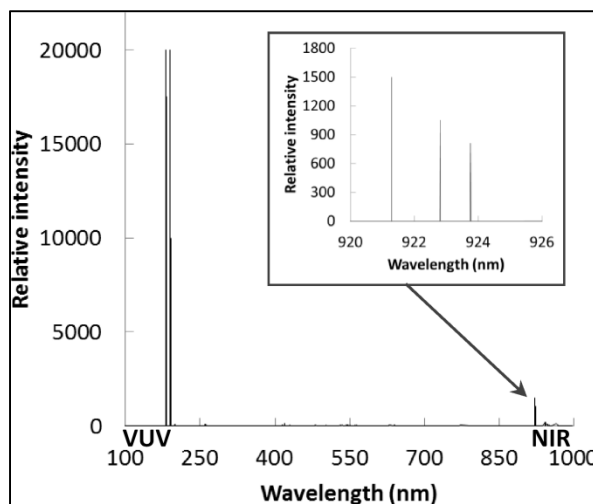


Figure 1.3 Spectre d'émission atomique du soufre de 150nm à 1µm
Tirée de Ralchenko et al. (2008)

À cause du temps de vie relativement court du plasma, toute l'électronique de contrôle et d'acquisition du signal devra être très rapide. La vitesse minimale de la section numérique du circuit de détection doit être de l'ordre de 200 MHz, pour pouvoir bien résoudre temporellement l'intensité optique du plasma à intégrer. Le cahier des charges général se rattachant aux spécifications optomécanique et électronique du détecteur multibande est en ANNEXE I. Il est relativement succinct, mais renferme tout de même les charges nécessaires à la réalisation de la preuve de concept. D'un point de vue technique, seulement les aspects

optomécaniques du produit seront traités, l'électronique de contrôle et d'acquisition n'étant pas une expertise développée dans le cadre de ce mémoire.

1.3 Gestion de l'innovation

Le concept de gestion de l'innovation peut être défini comme étant le processus permettant aux entreprises de maintenir ou d'accroître leurs compétitivités. L'innovation est essentiellement régie par la capacité des entreprises à identifier des liens, à découvrir des opportunités et à en tirer profit. Quatre grandes catégories générales d'innovation sont possibles, soient : l'innovation de produit, l'innovation de procédé, l'innovation de position et l'innovation de modèle (Tidd Joe 2006). Pour le détecteur multibande, il s'agit clairement d'un cas d'innovation de produit par lequel l'introduction d'une nouvelle technologie à un produit lui confère des caractéristiques techniques inédites. L'avantage concurrentiel qui en découle permet ainsi d'atteindre de nouveaux marchés, et de se positionner fortement en tant que fournisseur spécialisé.

De façon plus générale, cette gestion de l'innovation se veut idéalement systémique et appliquée à toute la chaîne de valeur de l'entreprise (Porter, 1998). Dans un contexte de développement de technologie, la gestion de l'innovation s'appliquera à transformer une invention ou une idée en une source de valeur, en la faisant progresser dans la chaîne d'innovation qui lui est associée. Passant ainsi par toutes les étapes de recherche, de développement technologique, de vitrine technologique, d'industrialisation et de fabrication, pour finir par la commercialisation et l'utilisation finale, la chaîne d'innovation définit de façons systématiques le processus d'innovation associé à une technologie. Initialement développée par la NASA, et redéfinie par l'Institut National d'Optique (INO), l'approche du niveau de maturité technologique (TRL) permet également la définition, le contrôle et le passage fluides d'un projet de développement de produit des phases initiales de recherche fondamentale à la production « *implementation of this new methodology generates significant benefits, notably in terms of project and risk management, business development*

and intellectual property strategies, project portfolio balancing, and more efficient resource allocation. » (Deutsch et al., 2010).

1.3.1 Pourquoi la gestion de cette innovation

« *Ici, voyez-vous, il faut courir vite pour rester au même endroit. Si vous voulez aller autre part, vous devez courir au moins deux fois plus vite.* » (Lewis Carroll, Alice de l'autre côté du miroir). La réalité actuelle des entreprises est telle qu'une grande partie des efforts et de ses ressources (humaine, matérielle et financière) sont mis à contribution uniquement pour maintenir leurs positions face à la concurrence. Être compétitif est donc un enjeu majeur pour la survie et la croissance d'une entreprise. La définition de la compétitivité selon Michael Porter est la capacité de concevoir, de fabriquer et de commercialiser un ensemble cohérent de produits et services dont le prix et les qualités techniques forment un ensemble plus attrayant que celui des concurrents, et ce, à l'échelle internationale. Un modèle d'affaires visant à être compétitives devra ainsi équilibrer cinq principaux facteurs qui sont la qualité, les coûts, la disponibilité, l'adaptabilité et l'exclusivité du produit commercialisé. L'innovation agit donc comme le liant servant à relier, à coordonner et à pondérer ces facteurs du modèle d'affaires compétitif.

Les deux principales sources de compétitivité sont la maîtrise de la technologie et l'accès à la commercialisation (Deschamps, 2008). Elles procurent un avantage concurrentiel soit par la différenciation soit par les coûts. La maîtrise du lien entre ces deux sources de compétitivité est plus importante que chacune d'entre elles prise séparément. L'arrimage entre tous les choix d'affaires et techniques doit être fait au bon moment et de façon fluide. De plus, toutes les considérations de protection et d'exploitation de la propriété intellectuelle (PI), en plus des partenariats possibles, doivent être intégrées à la stratégie globale de gestion de l'innovation. Mise dans le contexte de ce mémoire, la raison première de la gestion stratégique de cette innovation est pour éviter que le prototype de détecteur multibande LIBS ici développé reste sur une tablette, et tombe dans l'oubli. Cette invention doit être traduite en innovation et mise en marché afin qu'elle puisse être valorisée. Elle doit être un outil de

compétitivité. L'innovation est le nerf de la guerre pour les entreprises, et toutes leurs activités doivent être efficaces et articulées autour de ce but. « *Innover, innover dans toutes les fonctions de l'entreprise, gérer stratégiquement ces innovations en tenant compte de la vision de l'organisation, transformer l'organisation en entreprise apprenante, voilà les exigences des nouvelles conditions de marché auxquelles doivent désormais répondre les dirigeants d'entreprises. Ils n'ont pas d'autre choix pour tirer leur épingle du jeu.* » (Conseil de la science et technologie, Québec, novembre 2006)

Le 11^e bilan annuel du Conference Board du Canada (2007) faisait état des piètres résultats du Canada dans six domaines : l'économie, l'innovation, l'environnement, l'éducation et les compétences, la santé et la société, ainsi que les performances socioéconomiques. « *Derrière ce bilan se cache un manque d'innovation généralisé. L'innovation est le pivot dont dépendent la compétitivité et la prospérité durable du Canada... Or, notre rendement dans ce domaine est malheureusement très insuffisant. Cette faible performance est en grande partie responsable de la peine qu'éprouve le Canada à suivre les pays les plus performants dans les domaines de la santé et de la société, et de notre 14^e position dans le domaine de l'environnement.*» Dans le tout dernier bilan annuel de ce même organisme, le 13^e relatant l'année 2009, le Canada s'est hissé de la note « B » à la note « A » dans le domaine de l'éducation et a maintenu sa note « B » au chapitre de l'économie, de la santé et de la société. Le Canada a par ailleurs reçu la note « C » pour son rendement environnemental et maintenu « D » en innovation⁷. Pour que les entreprises canadiennes restent compétitives, la gestion de leurs innovations doit donc être systématique, réfléchie, et mise en œuvre de façon stratégique.

1.3.2 La gestion stratégique d'innovation

La chaîne de valeur (Figure 1.4) est l'ensemble des étapes déterminant la capacité d'une organisation à obtenir un avantage concurrentiel (Porter, 1998) . Ces étapes correspondent

⁷ <http://www.conferenceboard.ca/hcp/Details/Innovation.aspx>

aux services, au sens large, de l'entreprise ou à toutes les activités complexes imbriquées qui constituent l'entreprise.

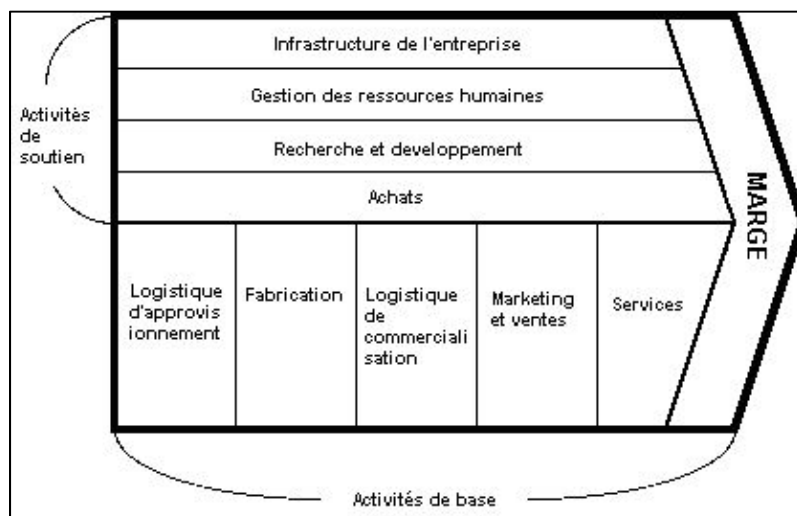


Figure 1.4 Chaîne de valeur⁸

Pour que ces entreprises soient productives et compétitives, l'innovation, au sens large, doit être intégrée à la chaîne de valeur et y inclure tous les changements possibles d'activité de base et de soutien dans un plan global de gestion de l'innovation. Appliquée au développement de nouvelle technologie, la chaîne d'innovation (Figure 1.5) répond à ce besoin en traduisant ainsi toutes les considérations techniques, d'affaires, de protection de la PI et de partenariat.

⁸ http://fr.wikipedia.org/wiki/Fichier:Porter_Chaîne_de_valeur.jpg

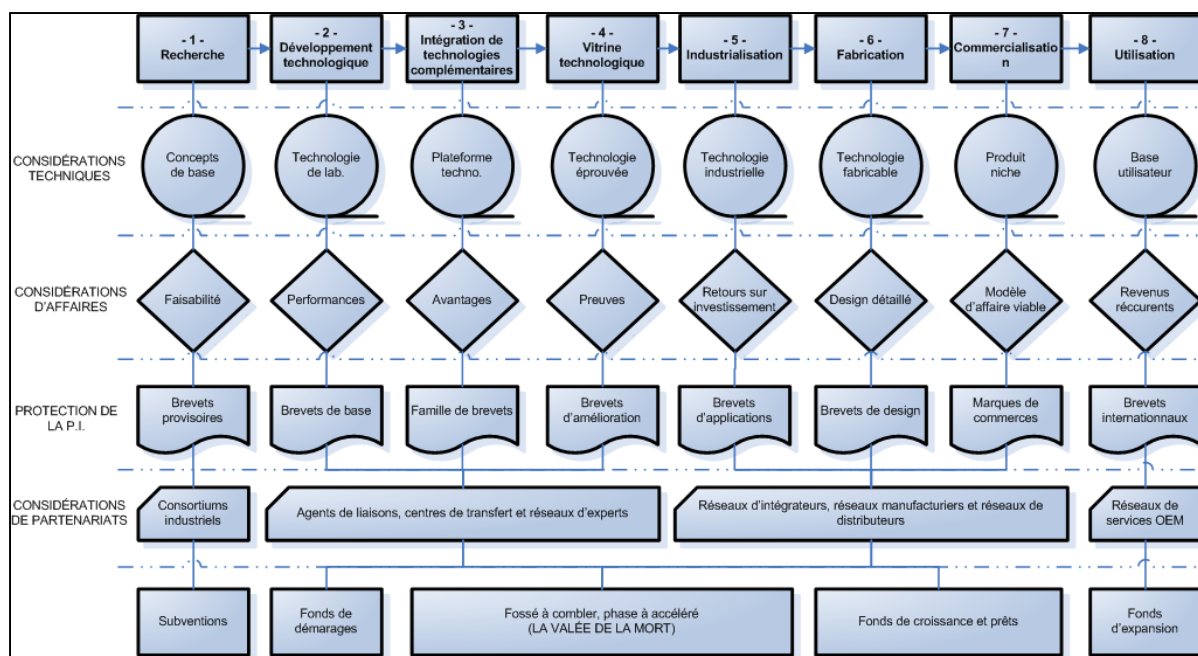


Figure 1.5 Chaîne d'innovation

Le positionnement stratégique d'affaires structuré selon les axes de la technologie, du produit et du marché est à la fois une étape cruciale et un enjeu stratégique dans la gestion d'une innovation technologique (Figure 1.6). Travaillant de concert avec la chaîne d'innovation, ce positionnement caractérise la situation en qualifiant le degré d'innovation technique et commerciale, l'adéquation stratégique de l'innovation et la marge de manœuvre liée au projet. Ces axes définissent ainsi les principales décisions (risque et potentiel) à intégrer à la démarche, à savoir les risques techniques, commerciaux et stratégiques selon :

- la recherche & développement, et le cycle de vie technologique (**axe de technologie**);
- l'ingénierie, le design et la production (**axe du produit**);
- la stratégie de mise en marché, le marketing, la distribution, les normes et le « branding » (**axe de marché**).

C'est ainsi qu'en fonction du positionnement de l'innovation par rapport à ses trois axes, qu'une stratégie de commercialisation et d'exploitation de la PI appropriée peut être élaborée.

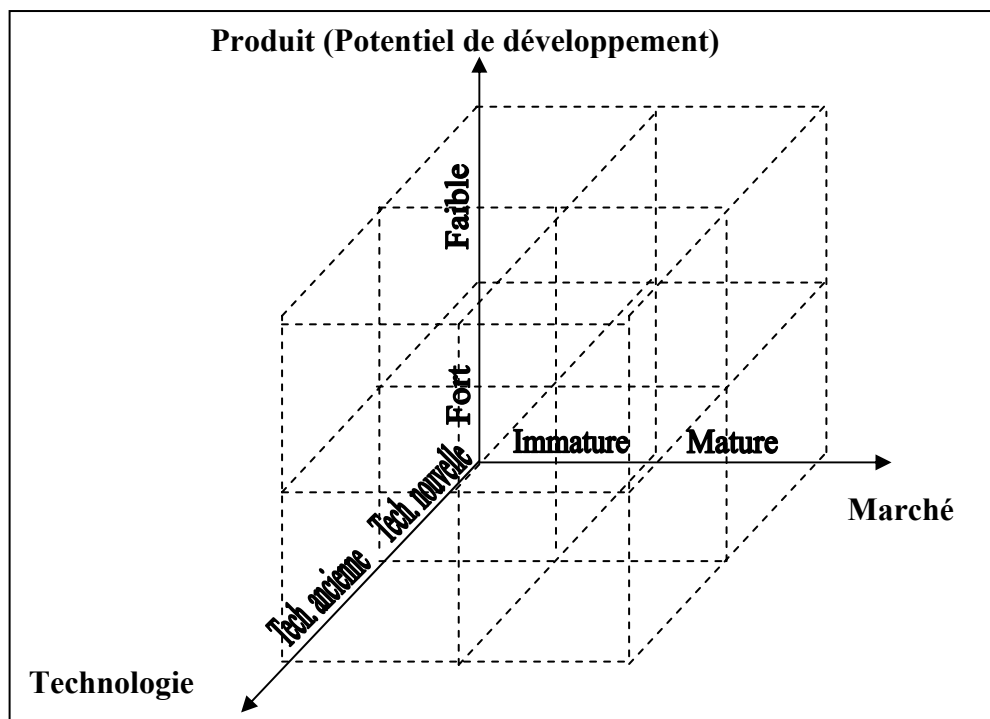


Figure 1.6 Positionnement stratégique d'affaires

L'innovation ouverte est le paradigme à garder en tête pour mener à terme un projet d'innovation de façon efficiente. Ayant préalablement forgé une stratégie de mise en valeur à partir du positionnement stratégique d'affaires voulant faire progresser une technologie à travers sa chaîne d'innovation, le paradigme de l'innovation ouverte (Chesbrough, 2003) ouvre l'esprit du gestionnaire aux technologies génériques pouvant être utilisées, ainsi qu'au partenariat possible à établir. Cette approche prône le décloisonnement des entreprises en intégrant à son propre travail celui des autres, en créant des partenariats internes et externes, et en achetant ou licenciant de la PI utile (Figure 1.7). N'étant pas seul dans ce monde technologique, tous ont avantage à mettre en commun et diffuser leurs besoins, ainsi qu'à offrir leurs solutions à ceux qui en ont besoin.

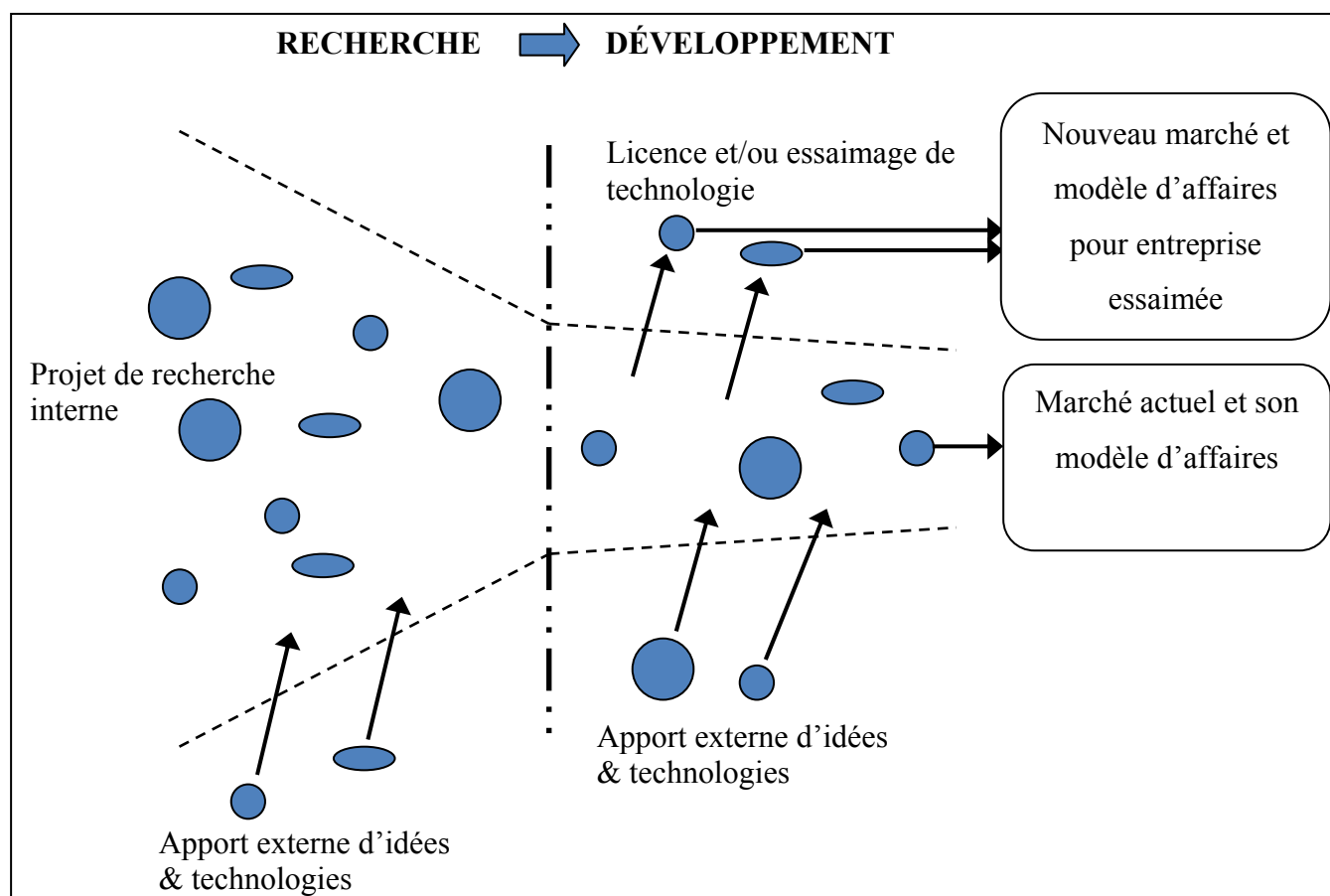


Figure 1.7 Paradigme de l'innovation ouverte
Version adaptée inspirée de Chesbrough (2003)

L'innovation ouverte repose sur quelques principes de base qui veulent que :

- les entreprises ne puissent pas avoir tous les gens brillants à leur emploi, et elles doivent travailler avec les gens brillants tant à l'interne qu'à l'externe de la compagnie ;
- la recherche et le développement externe peuvent significativement créer de la valeur pour les entreprises, tandis que la recherche interne est nécessaire pour exploiter une portion de cette valeur ;
- les entreprises n'ont pas besoin d'être le point d'origine de la recherche pour en tirer profit ;
- mettre en place un modèle d'affaires efficient et performant est préférable au fait d'être les premiers sur un marché;
- si nous faisons la meilleure utilisation des idées internes et externes, nous vaincrons;

- les entreprises ont intérêt à utiliser la PI des autres et devraient en acheter à toutes les occasions où cette dernière améliore son modèle d'affaires.

1.4 Synthèse et plan de travail

De façon globale, le projet consiste à concevoir un détecteur multibande dédié aux applications LIBS. Le détecteur utilisera la technologie des réseaux holographiques épais pour filtrer spectralement la lumière émise du plasma LIBS. Plus précisément, c'est la détection du soufre qui est visée à cause du défi de sensibilité exigé lorsque la mesure est effectuée à partir de sa raie d'émission atomique à 921.287nm. L'expertise nécessaire à la mesure et à l'analyse de données multibandes et hyperspectrales est déjà acquise, mais celle liée à la spectroscopie plasma laser ne l'est pas. Un partenariat avec l'IMI-CNRC où des spécialistes du LIBS y travaillent a été considéré. L'utilisation de réseaux de Bragg en volume dans le produit ici développé offre un potentiel d'augmentation de la sensibilité jumelé à une réduction des coûts. La détection de soufre de façon relativement peu coûteuse avec les systèmes LIBS actuels constitue un réel défi. Ce projet s'attaque à cette problématique en réalisant la conception, la fabrication et la caractérisation d'un prototype de détecteur multibande LIBS commercialisable.

La valorisation commerciale de cette innovation sera faite en y effectuant un positionnement stratégique d'affaires structurées selon les 3 axes Technologie-Produit-Marché. La structure même de ce mémoire calque cette approche systémique appliquée au paradigme de l'innovation ouverte. C'est ainsi, en fonction de ce positionnement tridimensionnel, qu'une stratégie de valorisation et d'exploitation de la PI sera faite. La valorisation et mise en marché de cette innovation ne dépend pas juste de l'atteinte des objectifs techniques reliée au détecteur multibande, mais aussi de l'efficacité de la stratégie utilisée. Une approche systémique basée sur l'élaboration d'alliances stratégiques et tactiques articulée autour de la chaîne d'innovation industrielle du détecteur multibande LIBS sera proposée.

Plus spécifiquement, la première étape de cette démarche sera donc de bien circonscrire les principaux éléments stratégiques liés à la technologie utilisée. Cette étape constitue le

CHAPITRE 2 de ce mémoire. L'environnement technologique, le fait que nous sommes en présence d'une technologie de rupture, une description technique de la technologie elle-même, et de son positionnement par rapport à son axe seront donc revus et détaillés dans ce chapitre.

La seconde grande étape de la démarche consistera à donner un portrait le plus juste possible du produit développé, ici appelé détecteur multibande LIBS. Cette seconde étape constitue le CHAPITRE 3 de ce mémoire. Une section portant sur les fondements techniques généraux du LIBS sera utilisée pour approfondir la mise en contexte et positionner le produit par rapport aux solutions LIBS actuellement offertes sur le marché. Toute la démarche de conception optomécanique ainsi que la réalisation et les essais d'un prototype de détecteur multibande LIBS seront aussi détaillées dans ce chapitre. Pour finir, le positionnement du produit par rapport à son axe sera revu et détaillé.

La troisième et dernière grande étape, ici illustrée au CHAPITRE 4, sera une courte analyse des marchés, suivis d'une proposition de stratégie de valorisation de l'innovation. La chaîne d'innovation, le positionnement stratégique d'affaires, et l'exploitation de la PI par le biais d'alliance stratégique et tactique seront ici utilisés comme outil de valorisation du détecteur multibande LIBS.

CHAPITRE 2

TECHNOLOGIE

Le noyau technologique sur lequel repose le produit ici développé est celui des réseaux holographiques épais, ou réseaux de Bragg en volume. Cette technologie émergente est connue depuis les années 60 (Kogelnik, 1969), mais il faudra attendre la venue du PTRG (Efimov, 2003) pour pouvoir fabriquer et utiliser pleinement toute la puissance de ces réseaux de Bragg à haute résolution spectrale (L. B. Glebov, 2002) compétitionnant directement avec le même type de réseau, mais photo-inscrit dans d'autres matériaux tels les gélatines dichromatées et les photopolymères, les réseaux volumiques photo inscrits dans du PTRG constituent des hologrammes volumiques extrêmement efficaces et robustes. Leurs efficacités de diffraction est supérieures à 99%, ils sont pratiquement insensibles à la polarisation comparée aux réseaux métalliques, et sont thermiquement et optomécaniquement stables. Ils ont un seuil de dommage (sous fluence laser) comparable à celui du verre borosilicate de type crown N-BK7. Par contre, leurs principales limitations sont leur taille ((35mm x 25mm x 10mm max), et leur faible amplitude de modulation de l'indice de réfraction.

Comparée aux technologies concurrentes (Tableau 2.1), l'utilisation des réseaux de Bragg en volume est le choix le plus judicieux pour la réalisation d'un détecteur multibande dédié aux applications LIBS. Son coût est relativement faible, l'efficacité de diffraction est excellente, l'isolation spectrale (rapport entre le signal résonnant et le signal non résonnant) est parmi les meilleures, la largeur de bande est très faible, et le vieillissement (physique et thermique) de cette technologie est très faible.

Tableau 2.1 Comparatif générique des technologies compétitrices

Technologie	Efficacité de diffraction	Densité optique	Largeur de bande	Vieillessement	Coûts approximatifs	
VBG	Excellent ($\geq 99\%$)	$\geq OD6$	$\geq 0.1nm$	Inexistant	\$ 3 000,00	Réseau seul, sans détection
AOTF	Faible	$\leq OD3$	$\geq 2.000nm$	Moyen	\$ 30 000,00	1 bande accordable
LCTF	Faible	$\leq OD3$	$\geq 7.000nm$	Rapide	\$ 20 000,00	1 bande accordable
SG	Moyen	$\geq OD6$	$\geq 0.300nm$	Lent	\$ 25 000,00	Spectromètre seul, sans détection

Légende :
VBG : Réseau de Bragg en volume
AOTF : Filtre accordable acousto-optique
LCTF : Filtre accordable à Cristaux Liquide
SG : Réseau surfacique dispersif

L'environnement technologique dans lequel évoluent les réseaux de Bragg en volume est très complexe, mais aussi très dynamique. Cet environnement est principalement dominé par les géants des hautes technologies, les centres de recherche gouvernementaux et les universités. Cet environnement technologique et le fait que ces réseaux volumiques constituent une technologie de rupture seront détaillés dans ce chapitre.

Enfin, pour mieux comprendre techniquement le fonctionnement de ce type particulier de réseau, l'explication sera faite dans un premier temps en suivant le trajet d'un faisceau lumineux se propageant dans un réseau de Bragg en volume. Par la suite, les principales caractéristiques recherchées seront illustrées et élaborées. Le comportement sous contraintes thermiques de ces réseaux volumiques sera finalement abordé.

2.1 Environnement technologique

L'environnement technologique dans lequel évoluent les réseaux de Bragg en volume est celui de l'optique-photonique. L'optique fait référence à la définition classique que nous lui attribuons (optique géométrique, optique physique, imagerie...)⁹. La photonique, elle, est

⁹ <http://fr.wikipedia.org/wiki/Optique>

l'un des domaines des technologies de l'information et des communications et elle est généralement associée à l'étude de composants permettant la génération, la transmission, le traitement ou la conversion de signaux optiques. Le terme photonique se rapporte à la lumière, c'est-à-dire au photon, qui est le pendant de l'électron pour l'électronique, et désigne souvent de nouvelles sciences ou technologies utilisant la lumière telles la nanophotonique et la biophotonique. L'optique-photonique constitue donc en soi une technologie générique utilisant la lumière à la fois comme sonde, comme signal, ou médium de transport. Appliquée aux principaux secteurs économiques, elle s'impose de plus en plus comme étant une technologie de base pour des champs d'application extrêmement variés : télécommunications, informatique, équipements biomédicaux, procédés industriels, domaine militaire, industrie aérospatiale, secteur automobile, astronomie, etc.¹⁰

L'effervescence des activités liées à cet environnement qu'est l'optique-photonique a incité les principales régions du monde impliquées dans cette industrie à s'organiser selon différentes bases. Nous retrouvons ainsi des regroupements régionaux d'entreprises, dits « clusters », mais également d'étroites relations de réseautage entre plusieurs regroupements régionaux d'entreprises, dits « corridors ». La collaboration via de tels réseaux formels ou informels s'avère être cruciale pour le développement des affaires dans ce secteur. Les trois principaux « cluster » canadiens sont le Réseau photonique du Québec, l'Ottawa Photonic Cluster, et le Consortium photonique du Canada. Quant à lui, le principal corridor dit photonique au Canada est celui liant les villes de Québec, Montréal et Ottawa.

Située au cœur du couloir photonique canadien, la ville de Québec continue d'être un joueur principal au Canada dans la recherche, le développement et l'innovation en photoniques. Comptant sur des établissements de recherche tels que l'Institut national optique (INO) qui est le plus important centre d'expertise en optique et photonique au Canada, le Centre d'Optique-Photonique Laser (COPL) de l'Université Laval, le Centre de Recherche pour la

¹⁰ L'industrie québécoise de la photonique, septembre 2003, <http://www.mdeie.gouv.qc.ca>

Défense de Val-Cartier (CRDV), et le Technopôle Défense et Sécurité (TDS), Québec a joué un rôle essentiel au plan national dans l'avancement de cette industrie, et accueille régulièrement des événements internationaux liés à l'optique-photonique. Montréal contribue également à cet essor avec l'École Polytechnique, affilié au COPL, l'École de technologie supérieure (ÉTS), le Conseil National de recherche du Canada, l'Institut national de la recherche scientifique (INRS), le Centre de recherche industrielle du Québec (CRIQ), et le Centre collégial de transfert technologique en optique-photonique (OPTECH).

Selon le *Mémoire sur l'industrie québécoise de l'optique et de la photonique : Ses enjeux, ses opportunités et ses défis*, réalisés par le Réseau photonique du Québec avec la collaboration de ADESSE en mai 2007, en 2006 le nombre d'emplois reliés à la photonique au Québec serait situé entre 4500 et 5000, et les revenus générés par cette industrie établie à environ 600 millions de dollars canadiens. Ce nombre d'emplois n'inclurait pas les emplois à l'intérieur des centres de recherche qui devraient se situer à environ 800. Toujours selon ce mémoire, au Québec en 2007, plus de 104 entreprises œuvraient dans les divers marchés de la photonique. Plus de 69% des entreprises québécoises œuvrant dans le secteur de la photonique comptait moins de 50 employés, et les entreprises québécoises de plus de 100 employés contribuaient à hauteur de 65% de tous les emplois reliés à la photonique.

Un autre « cluster » mondialement reconnu lié à l'optique-photonique est celui du Florida Photonic Cluster auquel est affilié au Center for Research and Education in Optics and Lasers (CREOL) du University of Central Florida. Ce centre est à la fois un complexe de recherche, d'enseignement supérieur et de transfert technologique. Innovant à tous les points de vue, le collègue voit graviter autour de lui plus d'une soixantaine de partenaires industriels membres affiliés, sénior et à vie, en plus d'avoir son propre incubateur photonique. Ce centre possède tout un portefeuille de PI et de nombreuses entreprises essaimées et des octrois de licences ont vu le jour. Le CREOL possède et délivre, entre autres, de la P.I. liée à la technologie des réseaux de Bragg en volume.

Depuis la chute en 2000 des titres boursiers liés aux technologies de l'information, l'économie du savoir sur laquelle repose l'optique-photonique a su se réinventer. Ayant majoritairement délaissé les applications liées aux télécommunications pour se rediriger vers d'autres créneaux plus prometteurs tels le biomédical, les sciences des matériaux ainsi que différentes applications industrielles, les entreprises, centres de recherche et regroupements industriels tentent ainsi de tirer profit de la lumière. Propulsées par un potentiel technologique quasi infini, de nouvelles applications de la lumière voient le jour. Étant une particule élémentaire, le photon est à l'optique ce que l'électron est à l'électronique. Jeune et peu connue, la technologie des réseaux de Bragg en volume arrive juste à temps pour profiter de la nouvelle vague qui pousse l'optique-photonique à s'imposer comme étant une des voies d'avenir.

2.2 Technologie de rupture et axe de technologique

Les réseaux de Bragg en volume constituent réellement une technologie de rupture selon sa définition classique (Christensen, 1997). Une technologie de rupture, par opposition à une technologie de continuité, est une innovation technologique qui a trait, dans notre cas, à un produit qui finit par remplacer une technologie dominante sur un marché. Cette disparition de la technologie existante se fera bien que la technologie de rupture soit radicalement différente et qu'elle soit souvent moins performante à l'origine, selon les critères de performances liées à la technologie existante. Les réseaux de Bragg en volume constituent ainsi une technologie de rupture dans la seconde mesure où elle permet de créer de nouveaux produits s'adressant à des marchés encore inexistantes.

Un réseau de Bragg en volume peut être utilisé dans un premier cas d'utilisation, seul, et sans système électromécanique complexe pour le faire fonctionner. Un conditionnement minimal est quand même requis afin de pouvoir le manipuler et le protéger (Figure 2.1). Le type de dispositif ainsi créé offre des performances importantes, mais avec des possibilités limitées. Nous pouvons reconnaître ici des produits distincts utilisant cette technologie, dans cette configuration simple, tels les filtres supprimeurs fixes (Blais-Ouellette, 2010; D.Gagnon,

2007) , les stabilisateurs de pompe laser, et des filtres multibandes. Il s'agit ici de produits existants, mais l'introduction des réseaux de Bragg en volume augmente leurs performances, leur fiabilité liée au vieillissement et diminue leurs coûts. Le détecteur multibande développé dans le cadre de ce mémoire appartient à cette catégorie d'utilisation de la technologie.

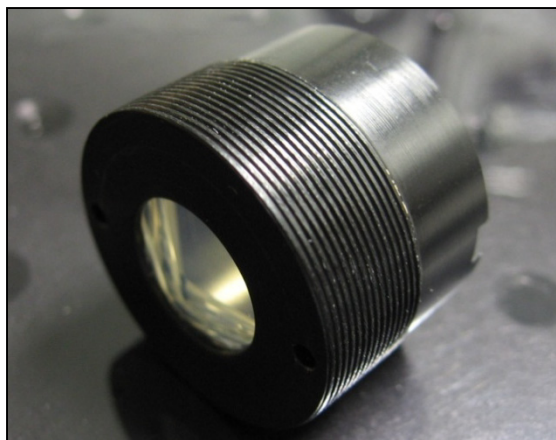


Figure 2.1 Filtre supprimeur fixe

Dans un deuxième cas d'utilisation, intégré à un système optomécanique et électromécanique plus complexe, ce même réseau peut s'avérer extrêmement puissant en offrant la possibilité d'intégrer des capacités d'accordabilité spectrale très importante à de l'imagerie dans un même et seul instrument. Dépendamment de l'utilisation et du contexte, le système pourra être non imageur et agir uniquement à titre de filtre accordable (Figure 2.2). Nous pouvons reconnaître ici des produits distincts utilisant cette technologie tels les filtres supprimeurs accordables ainsi que les monochromateurs. Encore une fois il s'agit ici de produits existants, mais l'introduction des réseaux de Bragg en volume augmente leurs performances, leurs fiabilités liées au vieillissement et diminue leurs coûts.



Figure 2.2 Filtre supprimeur accordable (Photon etc. www.photonetc.com)

Dans un troisième cas d'utilisation, pour les applications nécessitant l'imagerie, le dispositif accordable couplé à une caméra offrira la possibilité d'obtenir le spectre optique complet à chaque pixel d'une image. Nous reconnaitrons ici un produit distinct, inédit, utilisant cette technologie tels les imageurs hyperspectraux (Figure 2.3), les systèmes de cartographie imageurs pour la photoluminescence ainsi que la caméra hyperspectrale rétinienne. C'est réellement dans ce dernier cas d'utilisation que les réseaux de Bragg en volume permettent de créer de nouveaux produits s'adressant à des marchés encore inexistantes. La cartographie en photoluminescence de matériaux, l'imagerie hyperspectrale de la rétine et l'analyse minéralogique de carotte de forage par imagerie hyperspectrales sont toutes des applications nées d'une solution qui, au départ, étaient vouées au domaine de l'astronomie.

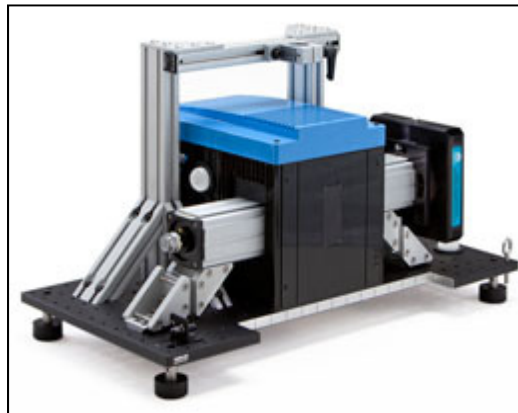


Figure 2.3 Imageur hyperspectral grand champ (Photon etc. www.photonetc.com)

Dans tous les cas, la technologie au centre de ces innovations est celle des réseaux de Bragg en volume. Adaptative, robuste et performante, cette technologie constitue une réelle plateforme technologique qui peut être déployée dans de multiples dispositifs et systèmes, appliquée à diverses problématiques, et dédiée à divers marchés existants ou encore inconnus. Tous les produits utilisant cette technologie bénéficient des avantages intrinsèques que nous reconnaissons aux réseaux de Bragg en volume : technologie non dispersive, robuste, extrêmement efficace, compacte et qui ne vieillit pas. Par rapport son axe de nouveauté (Figure 2.4), les réseaux de Bragg en volume se situent relativement au début. Ces composantes optiques sont peu connues, les processus de photo-inscription s'améliorent continuellement, les volumes de production tendent à augmenter, l'éventail de spécification augmente et de plus en plus d'innovations utilisant cette technologie apparaissent. Étant donné la relativement faible maturité de cette technologie, elle est présentement surtout appliquée aux produits technologiques et complexes (Tidd Joe 2006). Ces types de produits ont tous été associés à un moment ou à un autre à des technologies de rupture, mais ne sont pas nécessairement toujours issus de telle technologie.

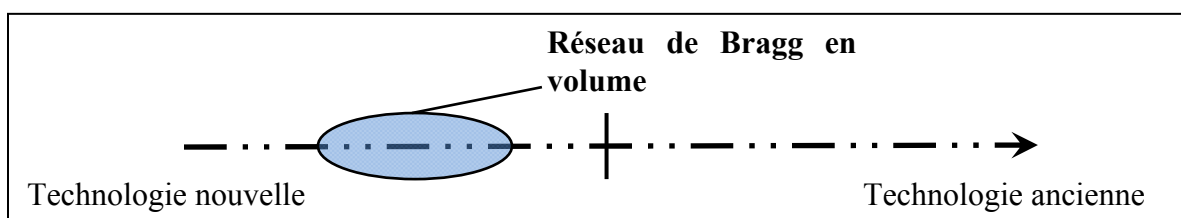


Figure 2.4 Axe du degré de nouveauté de la technologie

2.3 Réseau de Bragg volumique

Un réseau classique est un élément optique qui est principalement utilisé pour séparer angulairement les composantes d'un spectre optique. Un réseau fonctionne donc essentiellement comme un prisme en séparant angulairement chacune des couleurs, à la différence que son principe de fonctionnement est basé sur le phénomène de la diffraction de la lumière, alors que celui du prisme est basé sur le phénomène de la réfraction de la lumière. Les réseaux sont connus depuis plus de deux siècles et c'est l'astronome Américain David Rittenhouse qui fabriqua le tout premier réseau de diffraction en 1785 (Rittenhouse, 1786). Aujourd'hui, la technologie des réseaux de diffraction est très bien comprise et a atteint sa

maturité. De multiples ouvrages et articles scientifiques traitent du sujet. D'autres ouvrages sont à caractère plus académique et expliquent clairement le fonctionnement de cette technologie (Palmer et Loewen, 2005). De par son faible degré de nouveauté technologique et la grande maturité de ses marchés, cette technologie différenciée est utilisée dans de multiples instruments appliqués à divers domaines où l'analyse spectrale de la lumière est nécessaire. Les réseaux de diffraction sont donc la référence pour la plupart des applications spectroscopiques.

Les réseaux de diffraction classiques (Figure 2.5) dispersent spatialement les composantes d'un spectre optique selon l'Équation 1 présentée ci-dessous, qui donne la relation angulaire entre des différentes longueurs d'onde diffractées d'un faisceau polychromatique incident, et les paramètres du réseau. Par contre, les réseaux de Bragg en volume (ou réseaux holographiques en volume) sont des éléments qui diffractent une gamme réduite de longueurs d'onde en résonance avec le réseau, alors que les longueurs d'onde non résonnantes subissent simplement l'effet de réfraction. Les plans de Bragg photo-inscrits dans le volume agissent comme des miroirs monochromatiques, et un seul ordre de diffraction est ainsi réfléchi ou transmis, à condition que la modulation périodique d'indice photo-inscrite soit sinusoïdale. Le simple fait que ce type de réseau ne soit pas dispersif permet donc une miniaturisation des instruments à vocation spectroscopique.

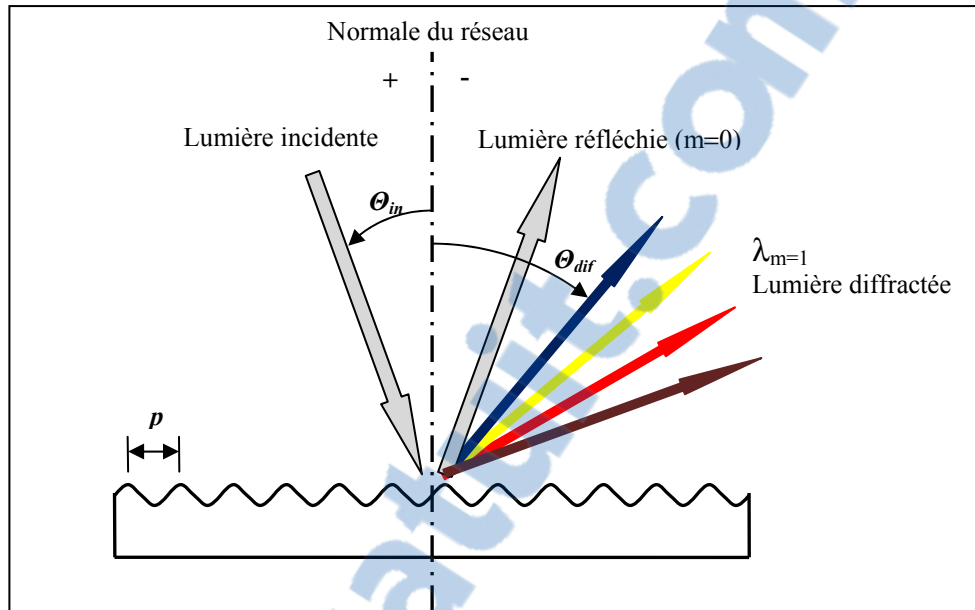


Figure 2.5 Principe de base des réseaux de diffraction en réflexion : géométrie de diffraction pour un front d'onde plan avec profil surfacique sinusoïdal

$$(\sin \theta_i + \sin \theta_d) = \frac{m \cdot \lambda_m}{p}$$

Équation 1: Équation de base des réseaux de diffraction

Où θ_i est l'angle d'incidence du faisceau polychromatique entrant par rapport à la normale du réseau, θ_d l'angle de diffraction pour une longueur d'onde λ_m donnée est fonction du pas p du réseau et de son ordre de diffraction m .

Plusieurs publications théoriques portant sur l'étude des réseaux de Bragg en volume existent (Moharam et Gaylord, 1981; Yevick et Thylén, 1982). La plus utilisée servant de base à la description de tels réseaux est celle de la théorie des modes couplés (Kogelnik, 1969) développée par Herwig Kogelnik en 1969. Cette publication formule les premières équations théoriques appliquées aux réseaux holographiques épais, et c'est à partir de cette dernière que la fonctionnalité des réseaux de Bragg en volume sera ici établie.

2.3.1 Propagation d'un faisceau et diffraction dans un Réseau volumique

Un réseau de phase uniforme sinusoïdale (Réseau de Bragg) est une structure volumique produite par une modulation de son indice de réfraction. Une telle structure est enregistrée dans le volume d'une plaque plane-parallèle d'un matériau photothermoréfractif à base de silice dopée à l'argent, au cérium et au fluor (Glebov, 2002). Cette structure peut être considérée comme étant un réseau de Bragg en transmission ou en réflexion, dépendamment de son orientation (Ciapurin, Glebov et Smirnov, 2005). Ces réseaux peuvent être entièrement décrit par les quelques paramètres de base suivants : l'épaisseur t du réseau, l'indice de réfraction moyen n_0 du verre, l'amplitude de la modulation d'indice de réfraction Δn , la période du réseau Λ (ou fréquence spatiale $f = 1/\Lambda$), et l'angle d'inclinaison des plans de Bragg φ par rapport à la normale \vec{N} de la surface d'entrée du réseau et le vecteur de réseau \vec{K}_g .

Considérant un réseau de Bragg en volume, un faisceau I_i peut être incident à la surface d'entrée du réseau avec un angle θ_i par rapport à la normale \vec{N} de cette surface (Figure 2.6 et 2.7). Ce faisceau pénètre alors le milieu d'indice n et subit une réfraction qui définit son orientation angulaire θ_m par rapport au vecteur du réseau $|\vec{K}_g| = \frac{2\pi}{\Lambda}$. Lorsque le vecteur d'onde $|\vec{K}_i| = \frac{2\pi \cdot n_0}{\lambda}$ du faisceau incident atteint l'accord de phase de Bragg, il est diffracté selon la condition de cet accord de phase $\vec{K}_i - \vec{K}_d = \vec{K}_g$. Le vecteur d'onde $|\vec{K}_d| = |\vec{K}_i| = \frac{2\pi \cdot n_0}{\lambda}$ du faisceau diffracté est par la suite transmis ou réfléchi dépendamment du type de réseau. Une dernière réfraction du faisceau diffracté I_d sortant du milieu redirige le faisceau à un angle θ_d par rapport à la normale \vec{N}_{ex} de la surface de sortie. Le faisceau incident I_i qui était polychromatique à l'entrée est maintenant monochromatique à la sortie.

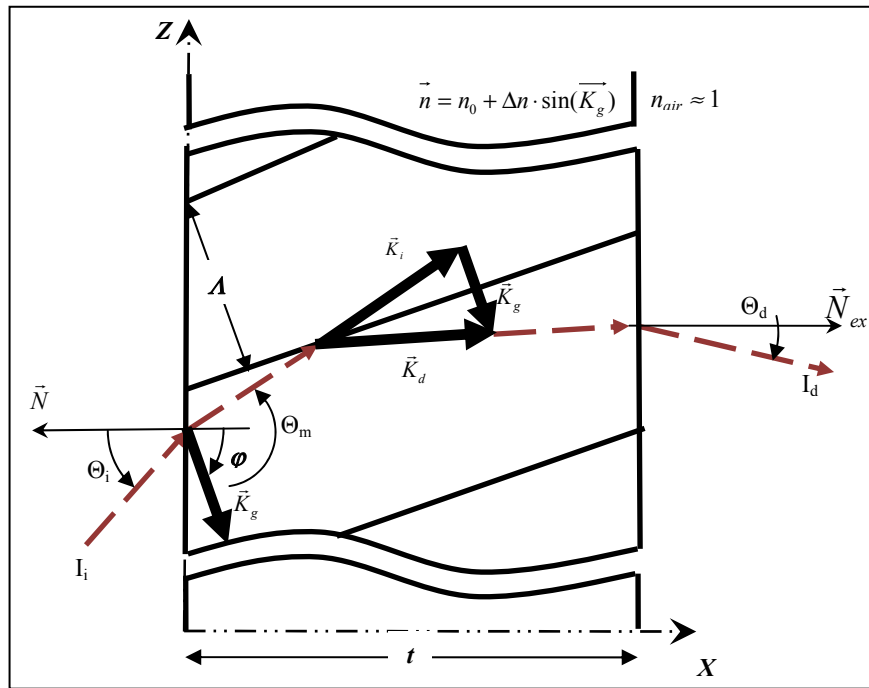


Figure 2.6 Propagation d'un faisceau lumineux traversant un réseau de Bragg en transmission

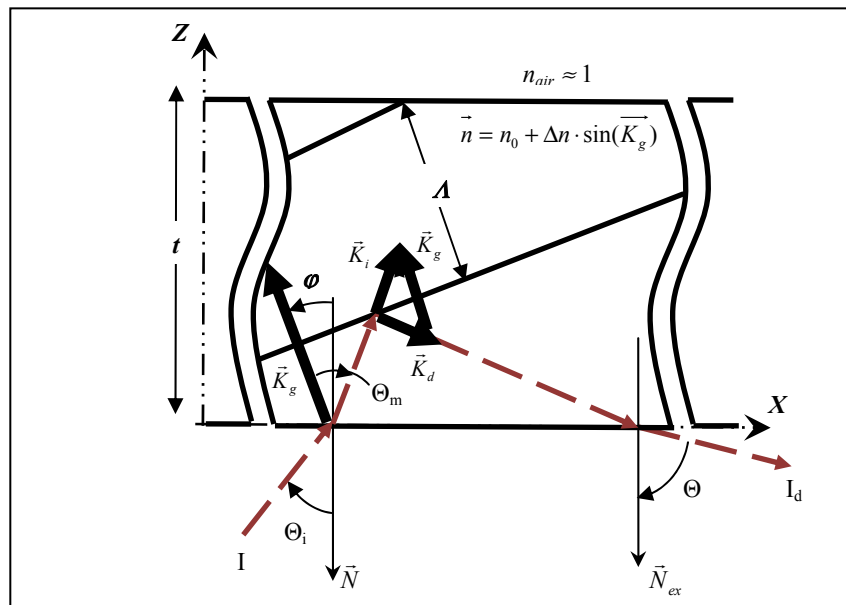


Figure 2.7 Propagation d'un faisceau lumineux traversant un réseau de Bragg en réflexion

Les plans de Bragg agissent comme un miroir monochromatique, par conséquent une symétrie de quant à l'orientation du vecteur du réseau \vec{K}_g existe. Un réseau de Bragg en volume sera donc en transmission aux courtes longueurs d'onde ayant un vecteur d'onde $|\vec{K}_i| = \frac{2\pi \cdot n_0}{\lambda}$ relativement grand, et ayant un faisceau incident tel qu'illustré à la Figure 2.6. Ce même réseau sera en réflexion aux grandes longueurs d'onde ayant un vecteur d'onde $|\vec{K}_i| = \frac{2\pi \cdot n_0}{\lambda}$ relativement petit, et ayant un faisceau incident tel qu'illustré à la Figure 2.7. De ce fait, l'angle d'inclinaison des plans de Bragg φ par rapport à la normale de la surface d'entrée du réseau \vec{N} et le vecteur de réseau \vec{K}_g sera toujours compris entre $+\frac{\pi}{2}$ et $-\frac{\pi}{2}$ afin de respecter cette symétrie.

Pour un réseau de Bragg en volume, la diffraction d'un faisceau lumineux à une longueur d'onde précise se produit à un angle précis selon l'Équation 2. En respectant la nomenclature du principe de la conservation de la quantité de mouvement illustrée aux Figure 2.6 et 2.7, l'accord de phase pour un réseau de Bragg en volume se produit lorsque :

$$\cos(\theta_m) = \frac{K_g / 2}{K_i}$$

Équation 2: Condition d'accord de phase

En substituant les valeurs des modules du vecteur du réseau \vec{K}_g et du vecteur d'onde \vec{K}_i dans ces équations, et en définissant $\theta_m' = \theta_m - \varphi$ comme étant l'angle dans le milieu d'indice n_0 , il est ainsi possible de formuler l'équation générale des réseaux de Bragg en volume :

$$\lambda_B = 2n_0\Lambda \cos(\theta_m' + \varphi)$$

Équation 3: Équation générale des réseaux volumiques

Pour des réseaux qui n'ont aucune inclinaison de leurs plans de Bragg φ , l'Équation 3 devient alors :

$$\lambda = 2n_0\Lambda \sin(\theta_m')$$

Équation 4: Équation générale des réseaux en transmission

$$\lambda = 2n_0\Lambda \cos(\theta_m')$$

Équation 5: Équation générale des réseaux en réflexion

2.3.2 Efficacité de diffraction, largeur de bande et acceptante angulaire

Les réseaux de Bragg en volume peuvent être caractérisés par trois principaux paramètres ou critères. Leur efficacité de diffraction, leur largeur de bande, et leur acceptante angulaire. Tout en approfondissant le fonctionnement des réseaux de Bragg, ces trois paramètres seront expliqués. Comme hypothèse, il est considéré un réseau de Bragg en volume sans perte ayant une modulation d'indice de réfraction sinusoïdale. L'onde se propageant dans le volume est plane et monochromatique. Les effets de polarisation sont négligés.

Efficacité de diffraction

L'efficacité de diffraction est un des trois paramètres les plus importants lors de la conception et la caractérisation des performances d'un réseau de Bragg en volume. Elle est définie comme étant la portion de la lumière qui est diffractée, à une longueur d'onde donnée. En accord avec la théorie de Kogelnik (Ciapurin, Glebov et Smirnov, 2005), une solution à l'équation scalaire d'une onde se propageant dans un réseau de Bragg en réflexion donne l'efficacité de diffraction d'un tel réseau :

$$\eta = \left(1 + \frac{1 - \frac{\xi^2}{v^2}}{\sinh^2 \sqrt{v^2 - \xi^2}} \right)^{-1}$$

Équation 6: Efficacité de diffraction d'un réseau volumique en réflexion

Où la force du réseau ν détermine l'efficacité de diffraction maximale d'un réseau en fonction de ses paramètres de base, et le paramètre de déphasage ξ décrit la déviation de la condition d'accord de phase de Bragg en fonction de l'orientation angulaire θ_m' du faisceau par rapport au vecteur du réseau \vec{K}_g et de la longueur d'onde de Bragg λ_b . La force d'un réseau en réflexion peut être décrite comme :

$$\nu = \frac{j\pi\Delta n}{\lambda_b \sqrt{F_\varphi}}$$

Équation 7: Force d'un réseau en réflexion

Où j est le nombre imaginaire, et le paramètre de déphasage ξ est défini comme :

$$\xi = \frac{\pi f t}{\cos(\vartheta - \theta_m') - \frac{f\lambda_b}{n_0} \cos(\varphi)} \left(-\Delta\theta_m' \sin(\theta_m') + \frac{f}{2n_0} \Delta\lambda \right)$$

Équation 8: Paramètre de déphasage d'un réseau en réflexion

Le facteur d'inclinaison F_φ utilisé dans l'Équation 7 est utilisé pour décrire le chemin optique additionnel d'un faisceau incident diffracté résultant d'une inclinaison des plans de Bragg par rapport à la normale N de la surface d'entrée du réseau et le vecteur de réseau \vec{K}_g . Ce facteur d'inclinaison est décrit comme :

$$F_\varphi = -\cos(\vartheta - \theta_m') \cos(\vartheta + \theta_m')$$

Équation 9: Facteur d'inclinaison des plans de Bragg

Considérant un réseau en réflexion n'ayant aucune inclinaison de ses plans de Bragg $\vartheta = 0$, le facteur d'inclinaison devient alors $|F_\varphi| = |\cos(\theta_m')|^2$, et la force du réseau ν maximale. Si ce réseau réfléchit parfaitement selon l'accord de Bragg, le déphasage devient nul $\xi = 0$ et l'efficacité de diffraction maximale peut alors être simplifiée à :

$$\eta_0 = \tanh^2 \frac{\pi \cdot t \cdot \Delta n}{\lambda_b |\cos(\theta_m')|}$$

Équation 10: Efficacité de diffraction maximale d'un réseau en réflexion

À l'aide de cette dernière équation, il est ainsi mis en évidence que l'efficacité de diffraction maximale est une fonction monotone croissante de l'épaisseur t du réseau, de la modulation d'indice sinusoïdale Δn , et de l'inverse de $|\cos(\theta_m')|$, ou $|\theta_m'|$ est l'angle du faisceau dans le milieu.

Considérant ainsi un réseau tel que décrit précédemment ayant une modulation d'indice $\Delta n = 2 \times 10^{-4}$, une épaisseur $t = 3 \text{ mm}$, une longueur d'onde de Bragg $\lambda_b = 900 \text{ nm}$ et un angle d'incidence $\theta_m' = 0$, l'efficacité de diffraction maximale est alors de 94%. La Figure 2.8 illustre l'efficacité de diffraction d'un tel réseau décrite par l'Équation 6 et l'efficacité de diffraction maximale de ce même réseau décrite selon l'Équation 10.

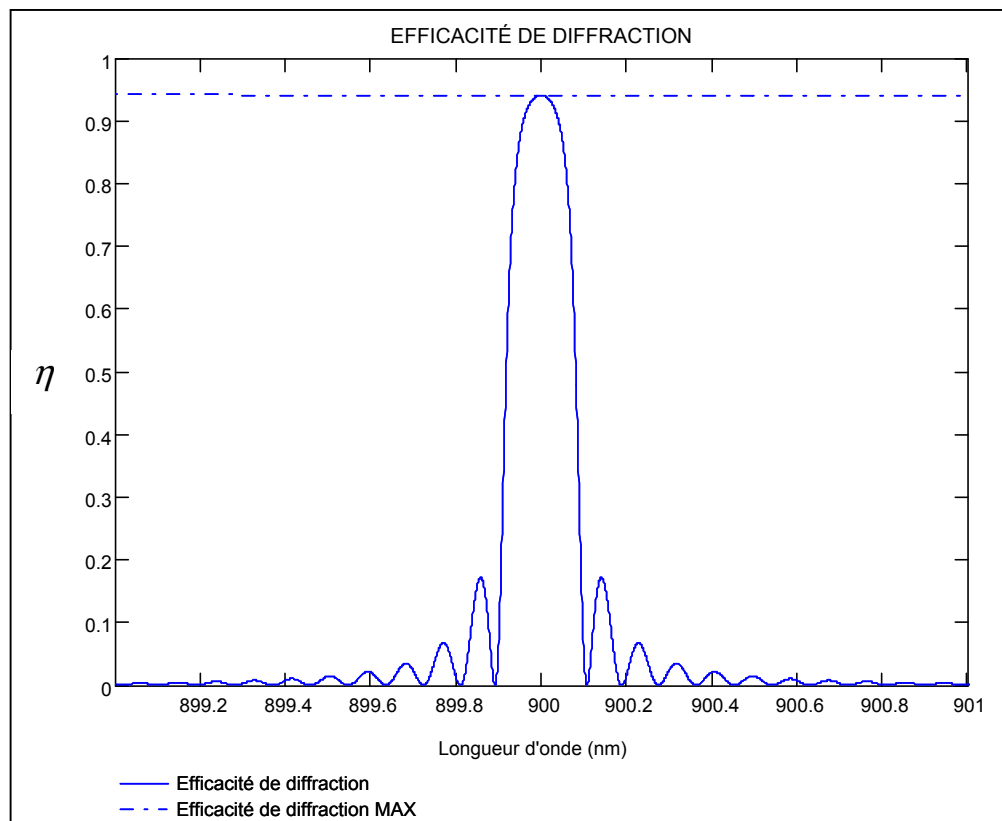


Figure 2.8 Efficacité de diffraction

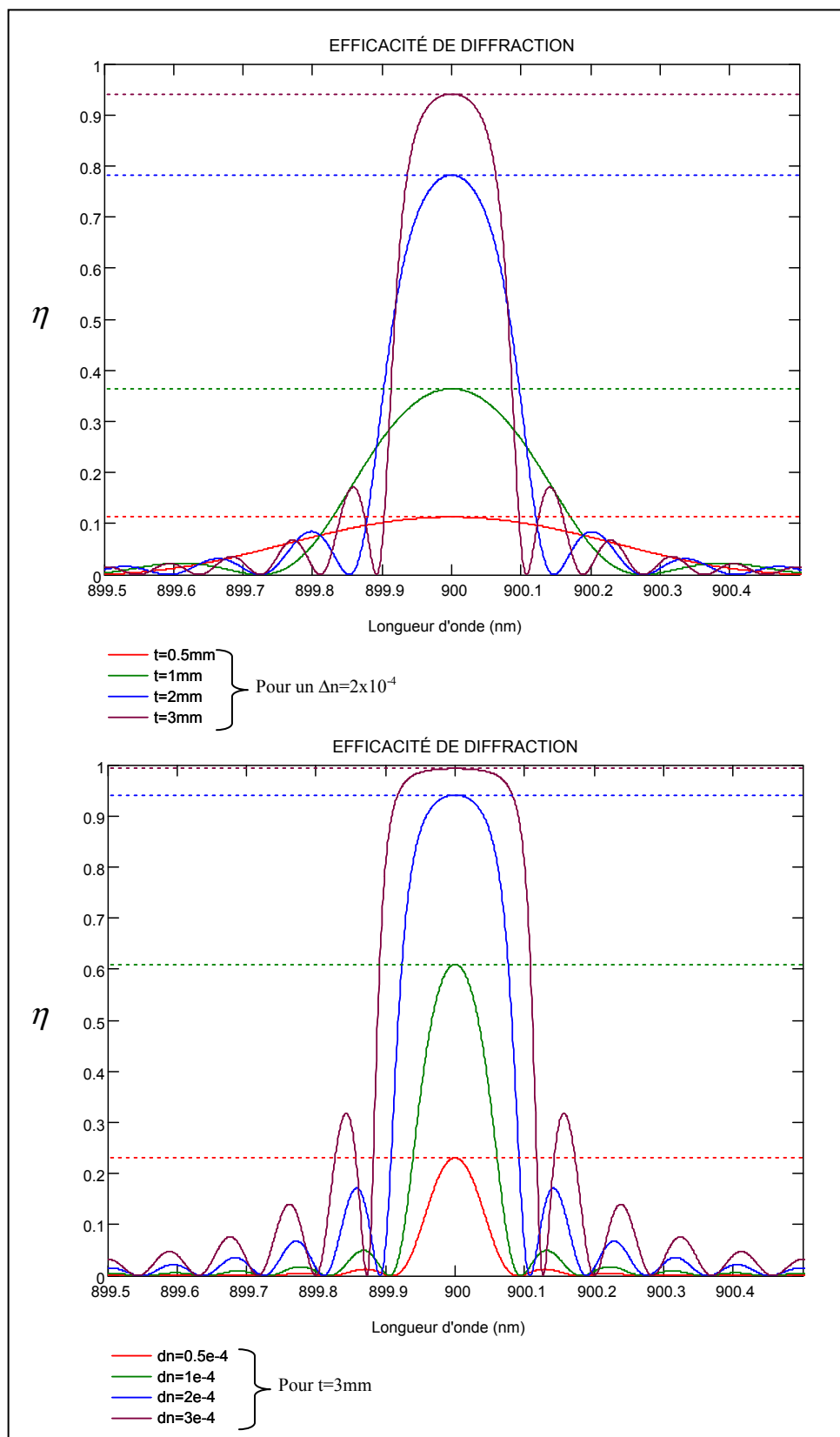


Figure 2.9 Variation de l'efficacité de diffraction en fonction de l'épaisseur du réseau (figure du haut) et de l'amplitude de la modulation d'indice (figure du bas)

En faisant varier indépendamment l'amplitude de la modulation d'indice Δn et l'épaisseur t du réseau, il est possible de visualiser et quantifier l'impact de ces paramètres sur l'efficacité de diffraction (Figure 2.9). Ainsi comme décrit précédemment, plus l'amplitude de la modulation d'indice est élevée, plus l'efficacité de diffraction est grande. Il en va de même pour l'épaisseur du réseau.

Largeur de bande

Un autre paramètre très important dans la caractérisation de la performance d'un réseau de Bragg en volume est la largeur de bande. Cette largeur de bande peut être définie comme étant la largeur spectrale du pic d'efficacité aux premiers zéros (Figure 2.10). Étant donné l'application qui requiert d'isoler séparément des bandes discrètes, la traditionnelle largeur à mi-hauteur, ou Full Width at Half Maximum (FWHM), sera remplacée par la demi-largeur au premier zéro Half Width at First Zero (HWFZ). Ce critère est plus sévère que le FWHM, mais minimise le bruit induit par de possibles bandes adjacentes spectralement proche. Pour ce faire, il faut déterminer les zéros de l'équation de l'efficacité de diffraction. Selon (Ciapurin, Glebov et Smirnov, 2005), dans le cas simplifié de réseau en réflexion n'ayant aucune inclinaison de leurs plans de Bragg $\vartheta = 0$, cette HWFZ est égale à :

$$HWFZ = \frac{\lambda_b \left((a \tanh \sqrt{\eta_0})^2 \right)^{0.5}}{\pi f t}$$

Équation 11: Demi-largeur au premier zéro d'un réseau en réflexion

Cette équation met en évidence la proportionnalité directe du HWFZ avec la longueur d'onde de Bragg λ_b , et qu'elle est inversement proportionnelle à l'épaisseur du réseau t et à la fréquence spatiale f de la modulation d'indice. Considérant toujours le même réseau tel que décrit précédemment ayant une modulation d'indice $\Delta n = 2 \times 10^{-4}$, une épaisseur $t = 3 \text{ mm}$, une longueur d'onde de Bragg $\lambda_b = 900 \text{ nm}$ et un angle d'incidence $\theta_m' = 0$, la largeur de bande est donc de $2 \times HWFZ = 0.218 \text{ nm}$.

Tout comme pour l'efficacité de diffraction, en faisant varier indépendamment l'amplitude de la modulation d'indice Δn et l'épaisseur t du réseau, il est possible de visualiser et quantifier l'impact de ces paramètres sur la largeur de bande (Figure 2.9). Ainsi tel que décrit, plus l'amplitude de la modulation d'indice est élevée, plus la largeur de bande sera grande. C'est par compte l'inverse pour l'épaisseur du réseau, plus l'épaisseur est importante, plus la largeur de bande sera petite.

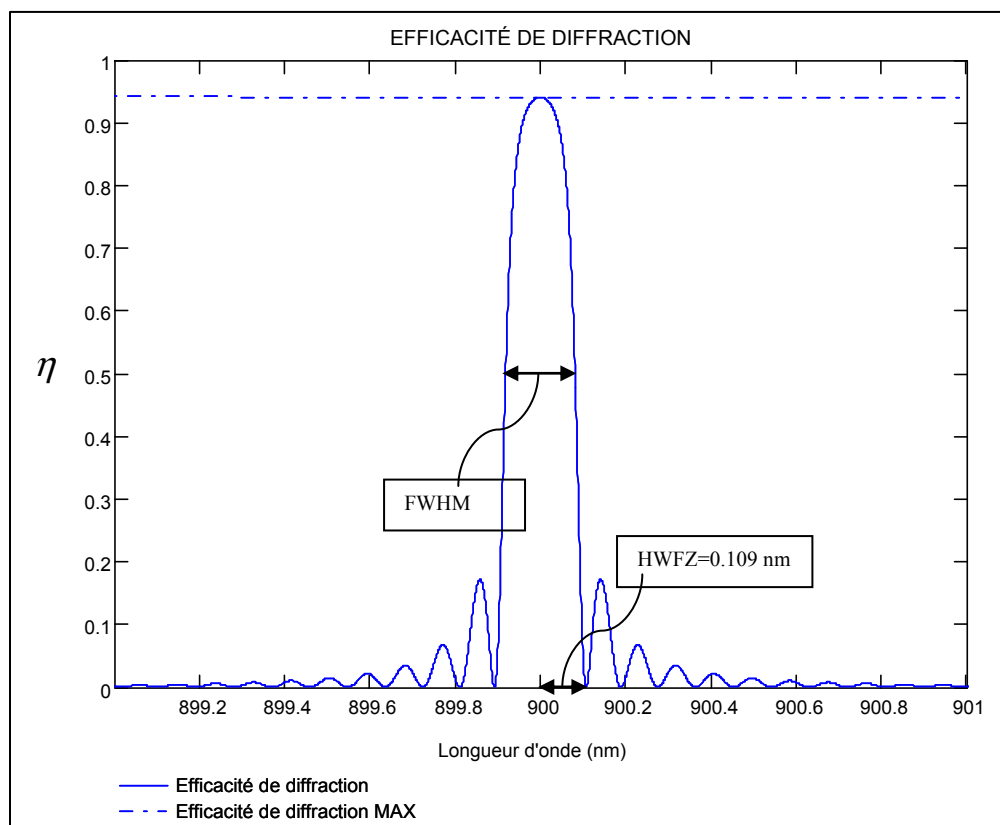


Figure 2.10 Largeur de bande

Acceptance angulaire

L'acceptance angulaire est le dernier des trois principaux critères à considérer lors de la caractérisation d'un réseau de Bragg en volume. Cette acceptance peut être définie comme étant la divergence maximale qu'un faisceau collimé incident au réseau de Bragg peut avoir, sans perturber l'efficacité de diffraction de façon significative. Étant donné la très grande

sensibilité des réseaux volumiques à l'angle d'incidence d'un faisceau lumineux, tout étalement angulaire d'un faisceau peut engendrer un décalage équivalent de ses performances. En dérivant l'Équation 5 par rapport à l'angle, il est possible de déterminer la sensibilité angulaire d'un réseau en réflexion :

$$\frac{d\lambda}{d\theta} = 2n_0\Lambda \sin(\theta_m')$$

Équation 12: Sensibilité angulaire des réseaux en réflexion

Partant de cette dernière équation, il est possible de déterminer l'angle équivalent produisant un certain décalage en longueur d'onde. Ayant comme critère la conservation de la largeur au premier zéro, l'acceptance angulaire pour un réseau en réflexion donné est :

$$d\theta = 2HWFZ \cdot (2n_0\Lambda \sin(\theta_m'))^{-1}$$

Équation 13: Acceptance angulaire des réseaux en réflexion

2.3.3 Comportement sous contraintes thermique

Les réseaux de Bragg volumique sont des dispositifs optiques dont les performances changent en fonction des conditions environnementales. Ses paramètres internes seront donc influencés par toute variation de sa température, ainsi que par toute contrainte mécanique exercée. Les paramètres de base c'est-à-dire l'épaisseur t du réseau, l'indice de réfraction moyen n_0 dans le verre et la période du réseau Λ se verront donc affectés. Dans le cas d'un chargement thermique ou mécanique uniformément distribué sur le réseau, c'est donc principalement la longueur d'onde de résonance qui sera ainsi affectée par ces chargements. L'efficacité de diffraction, la largeur de bande ainsi que l'acceptance angulaire ne seront que faiblement affectées.

Dans les réseaux de Bragg fibrés, les variations de performance du dispositif sont justement utilisées comme outils de mesure de la température et de l'élongation (Kersey et al., 1997;

Mastro, 2005; Meltz, 1996). Des réseaux de Bragg fibrés sont placés dans des structures civiles telles des ponts et des bâtiments pour en mesurer précisément la température et la déformation à des endroits spécifiques. Cette technologie est utilisée, entre autres, pour la surveillance non destructive, à distance et en temps réel de l'effort sollicité ou du vieillissement de ces structures civiles. La littérature regorge d'études, d'articles et de thèses portant sur l'utilisation des réseaux de Bragg fibrés comme capteurs de température, pression, élongation et de contraintes.

La variation de la température d'un réseau de Bragg volumique a pour effet de le dilater (ou le contracter), et de varier l'indice de réfraction du milieu de propagation de la lumière. La

dilatation thermique s'exprime par le coefficient de dilatation thermique $\alpha = \frac{\Delta l}{l \Delta T}$, et la variation d'indice en fonction de la température par le coefficient thermo-optique $\frac{dn}{dT}$. En dérivant les Équation 4 et 5 en fonction de la température, pour les deux variables indépendantes n et α , nous obtenons ainsi la variation de la longueur de résonance de Bragg pour des réseaux en transmission et en réflexion.

$$\frac{d\lambda}{dT} = 2n\Lambda \cos(\theta) \left[\frac{dn}{dT} \frac{1}{n} + \alpha_{PTRG} \right]$$

Équation 14: Dépendance en température des réseaux de Bragg volumique en réflexion

$$\frac{d\lambda}{dT} = 2n\Lambda \sin(\theta) \left[\frac{dn}{dT} \frac{1}{n} + \alpha_{PTRG} \right]$$

Équation 15: Dépendance en température des réseaux de Bragg volumiques en transmission

Les Équation 14 et 15 illustrent clairement que la dépendance en température d'un réseau de Bragg volumique est étroitement liée à l'angle d'incidence. La résultante de ces deux équations est illustrée à la Figure 2.11 pour un réseau ayant un pas de 300 nm, un indice moyen de 1.49 et une dépendance en température hypothétique similaire au BK7

$\frac{dn}{dT} = 7 \text{ ppm}$. Tel que décrit analytiquement, la fonction sinus des Bragg en transmission fait en sorte de n'avoir qu'une faible dépendance en température par rapport au Bragg en réflexion. En fait, les réseaux en transmission auront toujours une dépendance en température plus faible que celle des réseaux en réflexion.

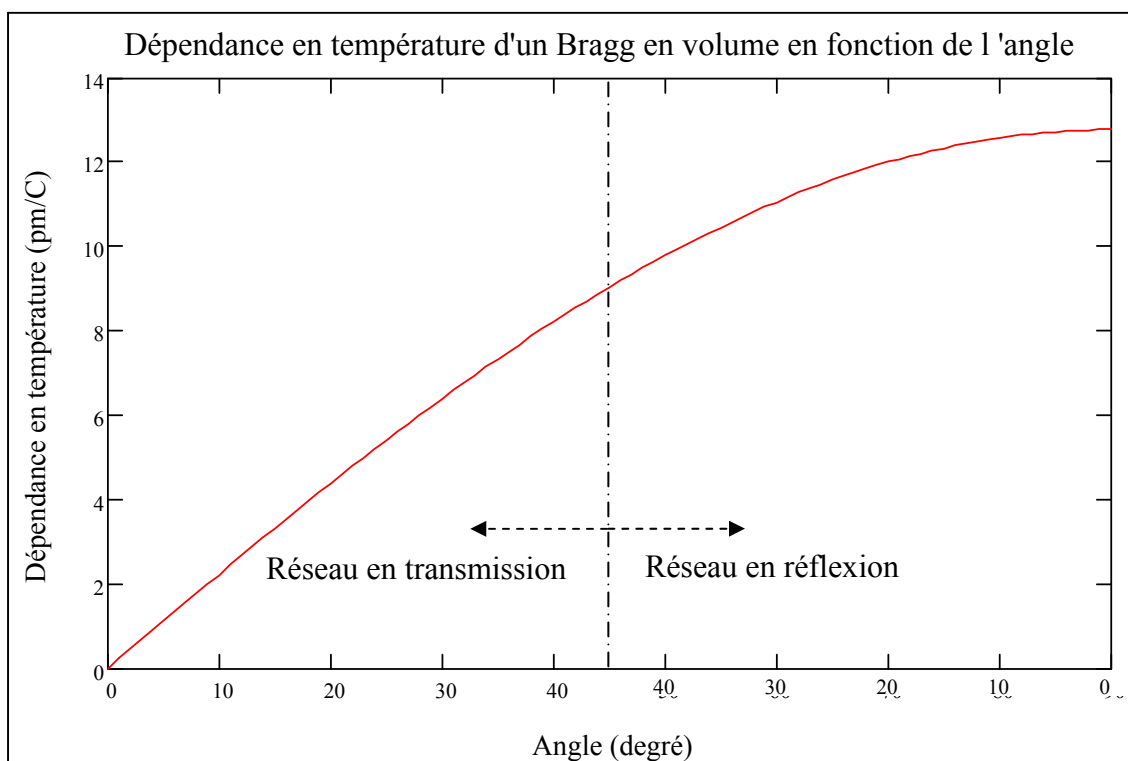


Figure 2.11 Dépendance en température typique des Bragg en volume

Pour une application dans laquelle de faibles variations de la température ambiante ($\Delta T \leq 40^\circ\text{C}$) sont rencontrées, un dispositif rendant insensible en température des réseaux en transmission est à toute fin inutile si la précision absolue en longueur d'onde n'est pas critique à quelques dizaines de pm près. Pour les autres applications plus exigeantes, le besoin d'une compensation thermique active ou passive doit être évalué au cas par cas.

Le même exercice est à faire au cas par cas pour les réseaux de Bragg en réflexion. Comme leurs largeurs de bande sont plus faibles et leur sensibilité en température plus grande, ils seront plus sujets à être compensés en température, activement ou passivement.

2.4 Synthèse du chapitre

Dans ce chapitre, l'environnement technologique, et le fait que nous sommes en présence d'une technologie de rupture, ont été élaborés. Un portrait des technologies compétitrices aux réseaux de Bragg en volume a aussi été dressé. L'axe du degré de nouveauté de la technologie a permis d'illustrer le fait que les réseaux de Bragg en volume forment une technologie relativement jeune, encore en évolution. Enfin, le cœur du chapitre a permis de mettre en lumière les différents aspects techniques fondamentaux liés à ces réseaux holographiques épais à savoir la propagation et la diffraction d'un faisceau dans un VBG, l'efficacité de diffraction, la largeur de bande et l'acceptance angulaire des VBG, ainsi que son comportement sous contraintes thermiques.

La prochaine étape (CHAPITRE 3) sera de positionner le produit par rapport à son axe de nouveauté. Pour ce faire, un portrait le plus juste possible du produit développé ainsi que de son domaine d'utilisation LIBS sera fait. Une section portant sur les fondements techniques généraux du LIBS sera utilisée pour approfondir la mise en contexte et positionner le produit par rapport aux systèmes LIBS complets. Toute la démarche de conception optomécanique ainsi que la réalisation et les essais d'un prototype de détecteur multibande LIBS seront aussi détaillés.

CHAPITRE 3

PRODUIT

Le produit ici développé est un prototype de détecteur multibande LIBS configurable utilisant la technologie des réseaux de Bragg en volume entièrement dédié aux applications LIBS. Le LIBS quant à lui est une technique d'analyse émergente qui utilise l'émission atomique générée par le plasma d'échantillon à l'état initial solide, liquide ou gazeux. Cette technique permet de déterminer la composition atomique de la matière. Sa capacité d'analyser autant la matière solide, liquide que gazeuse en fait donc une technologie extrêmement versatile.

Dans ce chapitre, toute une section traitant du LIBS sera premièrement utilisée pour expliquer les fondements généraux de cette technique spectroscopique, illustrer les montages expérimentaux typiques et aborder les questions de la calibration d'instruments. Ensuite, la conception optomécanique et la validation d'un prototype de détecteur multibande LIBS dédié à la détection du soufre sera illustrée. Enfin, pour bien situer le produit par rapport à sa maturité et sa vocation LIBS, l'axe du produit sera établi.

3.1 Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)

Le LIBS utilise la lumière émise d'un plasma afin d'en extraire ses composantes spectrales. Le plasma lui, est créé à l'aide d'une source d'énergie lumineuse externe telle qu'un laser. La focalisation d'un laser générant une densité de puissance suffisamment élevée (10^8 - 10^{10} W/cm²) sur un échantillon, crée donc un plasma qui à son tour réémet de la lumière avec un spectre caractéristique du matériau. Cette lumière est par la suite analysée à l'aide d'un spectromètre, et le spectre atomique caractéristique de l'échantillon peut être alors obtenu.

Cette forme particulière de spectroscopie d'émission atomique provient de la découverte du laser en 1960, et a été rapportée pour la première fois dans la littérature en 1962 (Brech et Cross, 1962). Au début, l'ablation générée par l'impulsion laser focalisée sur la surface d'un

échantillon était utilisée comme méthode d'échantillonnage, car n'importe quels matériaux pouvaient alors être vaporisés finement. Cette nouvelle technique de microéchantillonnage tout optique était alors une application dérivée triviale du laser au domaine analytique. Par la suite, les scientifiques et ingénieurs réalisèrent que le plasma généré durant l'ablation pouvait servir de source d'excitation à une émission atomique ou ionique quelconque. Le LIBS tel qu'il est connu voyait alors le jour. Plus tard, avec la venue de techniques d'analyse haute performance telle la spectroscopie d'émission plasma couplé par induction (ICP), le LIBS fut temporairement relayé au rang de « curiosité scientifique ». La littérature découlant du LIBS à cette époque portait alors plus sur l'étude fondamentale des plasmas induits par un laser, que de ses capacités analytiques réelles.

Plus récemment, l'intérêt du LIBS comme méthode analytique fut renouvelé, avec comme résultat un accroissement important du nombre de publications scientifiques portant sur le sujet (Figure 3.1). Cet intérêt s'explique de plusieurs manières :

- 1) Le besoin d'une nouvelle méthode d'analyse des matériaux sous conditions environnementales qui rendent impossible l'utilisation des méthodes existantes (Barrette et al., 2004), (Michaud, Leclerc et Proulx, 2007), (Clegg et al., 2007);
- 2) Les nouvelles réglementations requièrent un contrôle de produit et de procédé plus rigoureux afin de pallier à certains problèmes de santé et sécurité (Jean-Francois, Anda et Elizabeth, 2005);
- 3) Le besoin d'un contrôle industriel de la qualité plus efficient et moins coûteux (Barrette et al., 2004), (Jean-Francois, Anda et Elizabeth, 2005), (Michaud, Leclerc et Proulx, 2007),;
- 4) Le besoin d'instruments analytiques plus performant, portable et fiable (Thompson et al., 2005), (Clegg et al., 2007) .

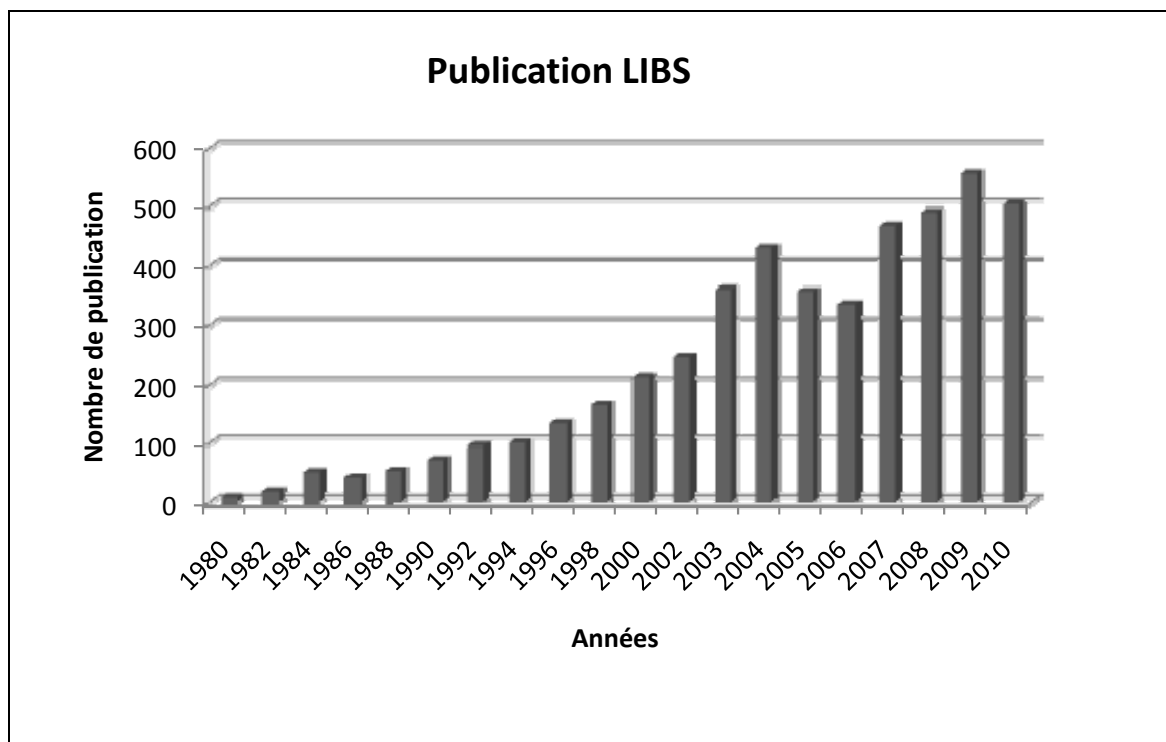


Figure 3.1 Nombre de publications relié au LIBS¹¹

Depuis la démonstration du premier laser en 1960 jusqu'à l'approbation du LIBS sur la mission spatiale MARS¹², plusieurs étapes cruciales ont dû être franchies. Les grandes lignes de l'historique de cette technique analytique émergente peuvent être synthétisées par l'accomplissement de ces principaux jalons illustrés au Tableau 3.1.

¹¹ Recherche avec mots clés « LIBS » sur base de données Compendex et Inspec.

¹² Chemistry & Camera (ChemCam), Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, <http://msl-seicomer.jpl.nasa.gov/Instruments/ChemCam/>

Tableau 3.1 Jalons du développement du LIBS comme technique analytique
Inspiré de Cremers et Radziemski (2006)

- 1960) Première démonstration du laser.
- 1963) F. Brech et L. Cross démontrent le premier plasma induit par un laser sur une Surface, qui est utilisable.
- 1963) Premier rapport d'un plasma laser dans un gaz.
- 1963) Analyse microspectrale laser avec excitation croisée.
- 1964) Introduction de la résolution temporelle dans la spectroscopie des plasmas laser.
- 1966) Étude des caractéristiques des plasmas induits par laser dans l'air.
- 1966) Analyse directe de métal fondu par étincelle laser.
- 1970) Utilisation comparée de laser Q switched et pulsé normalement.
- 1971) Exploration du LIBS pour matériaux biologiques.
- 1972) Analyse de l'acier effectué avec laser Q-switched.
- 1978) Analyse spectrochimique laser sur les aérosols.
- 1980) Utilisation du LIBS pour le diagnostic de la corrosion dans un réacteur nucléaire.
- 1984) Démonstration de l'analyse d'échantillons liquide et d'aérosols dangereux.
- 1989) Détection de métaux dans les sols en utilisant une méthode de plasma laser.
- 1992) Développement d'une unité portable LIBS pour l'échantillonnage des contaminants de surfaces.
- 1992) Démonstration d'une Stand-off LIBS pour applications aérospatiales.
- 1993) Démonstration du LIBS sous-marin d'échantillons solide par double pulse.
- 1995) Démonstration de l'acheminement par fibre optique d'un pulse laser.
- 1995) Rapport du LIBS multi pulse sur l'acier.
- 1998) Utilisation d'un spectromètre échelle couplé à un détecteur CCD.
- 1999) Observation par LIBS de l'accumulation de métaux sur les dents.
- 1999) Amélioration des performances LIBS par utilisation de pulses provenant de différents lasers.
- 1999) Introduction du LIBS sans calibration.
- 2000) Rapport d'un instrument commercial pour l'analyse de charbon
- 2000) Démonstration du LIBS sur un NASA Mars rover
- 2000) Première conférence internationale sur le LIBS – Pisa, Italy
- 2002) Deuxième conférence internationale sur le LIBS – Orlando, FL
- 2004) Troisième conférence internationale sur le LIBS – Malaga, Spain
- 2004) Approbation du LIBS pour la mission mars 2009
- 2004) Premier rapport d'un système Raman – LIBS combiné
- 2006) Quatrième conférence internationale sur le LIBS – Montréal, Canada
- 2007) Première conférence nationale sur le LIBS, NASLIBS 2007 – New Orleans, USA
- 2008) Cinquième conférence internationale sur le LIBS – Berlin, Allemagne
- 2009) Deuxième conférence nationale sur le LIBS, NASLIBS 2007 – New Orleans, USA
- 2010) Sixième conférence internationale sur le LIBS – Memphis, USA
- 2011) Conférence nationale sur le LIBS NASLIBS 2011 – Floride, USA
- 2011) Rapport de la première utilisation des VBG en PTRG dans un détecteur LIBS.

3.1.1 Plasma LIBS

Un plasma est un assemblage local d'atomes, d'ions et d'électrons libres, électriquement neutre dans son ensemble, dans lequel les espèces chargées électriquement réagissent collectivement. C'est le quatrième état de la matière. Un plasma utilisé pour le LIBS est extrêmement chaud (8000-12000 K), mais refroidi aussi extrêmement rapidement. Il peut être caractérisé par une multitude de paramètres, mais le plus fondamental est son degré d'ionisation. Un plasma faiblement ionisé présente un ratio électron libre / autres espèces inférieures à 10%. Les plasmas utilisés dans le LIBS entrent dans la catégorie de ceux faiblement ionisés.

Les plasmas utilisés sont transitoires, c.-à-d. que leurs durées de vie sont relativement courtes et que leur degré d'ionisation varie beaucoup au cours de leur durée de vie (Figure 3.2). Au temps 0, une impulsion laser (typiquement Nd :YAG) est envoyée sur un échantillon pour le chauffer, le vaporiser et initier le plasma. Pour que le développement du plasma laser se fasse adéquatement sur la surface d'un solide par exemple (David A. Cremers, 2006), une certaine densité d'électrons libres doit être atteinte, sinon le « breakdown », ou atomisation n'a pas lieu, et le plasma n'est pas utilisable. Dans le cas d'un solide par exemple, cette densité électronique critique est typiquement de :

$$n_c \approx \frac{10^{21}}{\lambda_{exc}} \text{ cm}^{-2}$$

Équation 16: Densité électronique critique pour un solide

Où λ_{exc} est la longueur d'onde d'excitation en micron. L'illumination nécessaire pour atteindre ce seuil avec un laser infrarouge à 1.064µm toujours pour un échantillon solide est de l'ordre de 10^{10} W/cm^2 .

Durant les premiers instants suivant la création du plasma, le degré d'ionisation est extrêmement élevé et la température du plasma l'est aussi. À ce moment il y a recombinaison d'électron-ion, et la création d'atomes neutres et de molécules. Le continuum optique associé

au plasma, durant cette période, décroît plus rapidement que les lignes spectrales. Ce continuum est principalement dû au rayonnement de freinage (bremsstrahlung¹³) et aux recombinaisons électron-ions. Tout le temps durant lequel le signal du continuum prédomine, défini par t_c , le signal optique est inutilisable. Il vient ensuite un temps où le degré d'ionisation est relativement faible, où le continuum est pratiquement éteint et où les lignes spectrales sont clairement définies et de bonne intensité. Ce temps est défini par t_u et constitue l'unique fenêtre d'intégration du signal. Suite au déclenchement du laser, il faut ainsi attendre typiquement un temps $t_c \sim 0.1\mu\text{s}$ à $1\mu\text{s}$ pour l'extinction du continuum, et procéder ensuite à l'intégration du signal optique durant un temps typique $t_u \sim 1\mu\text{s}$ à $100\mu\text{s}$.

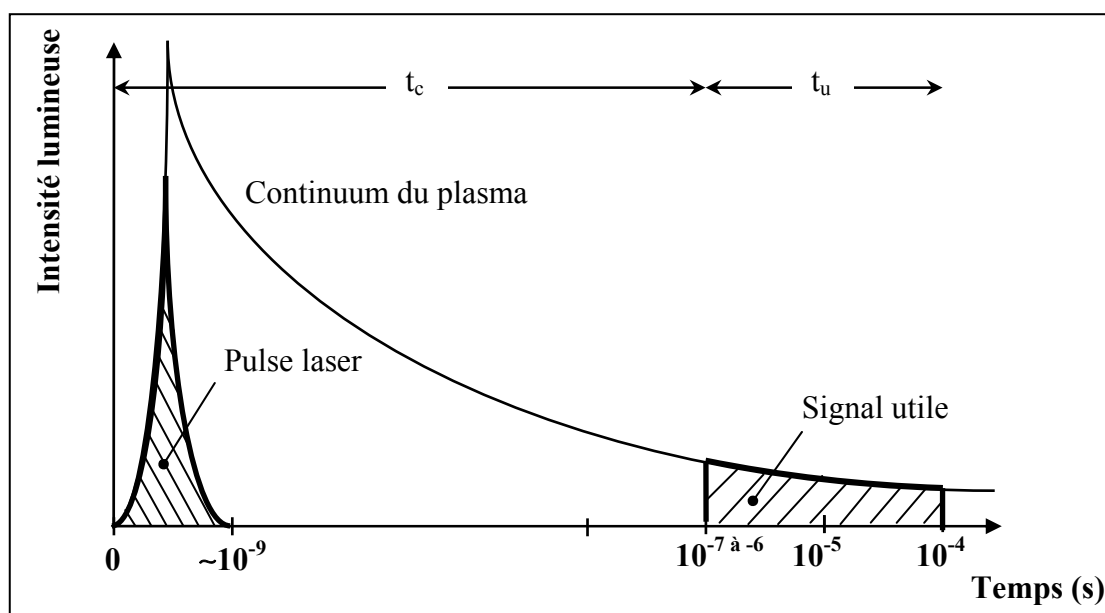


Figure 3.2 Intensité lumineuse typique en fonction du temps des plasmas LIBS

La lumière émise du plasma vient de deux sources principales soit les recombinaisons électron-espèce et le bremsstrahlung. Selon le modèle de Rutherford-Bohr (Figure 3.3), lorsqu'un électron passe d'un niveau d'énergie E à un autre, il émet ou absorbe cette énergie sous forme électromagnétique. Dans notre cas, l'énergie du photon ainsi émis par une recombinaison électron-ion est donc égale à :

¹³ <http://en.wikipedia.org/wiki/Bremsstrahlung>

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$$

Équation 17: Relation de Planck

Où $\nu = \frac{c}{\lambda}$ sont la fréquence du photon émis et h la constante de Planck.

Les différentes longueurs d'onde d'un spectre caractéristique d'un matériau donné correspondent donc à des raies d'émission atomique propres aux différentes transitions électroniques du matériau. La largeur de ces raies est liée à la température et à la densité électronique du plasma. Un des principaux buts du LIBS est donc de créer un plasma optiquement transparent, en équilibre thermodynamique dans lequel la composition atomique est représentative de celle de l'échantillon. Puisque la réalité est beaucoup plus complexe, ces conditions ne sont atteintes que de façon approximative.

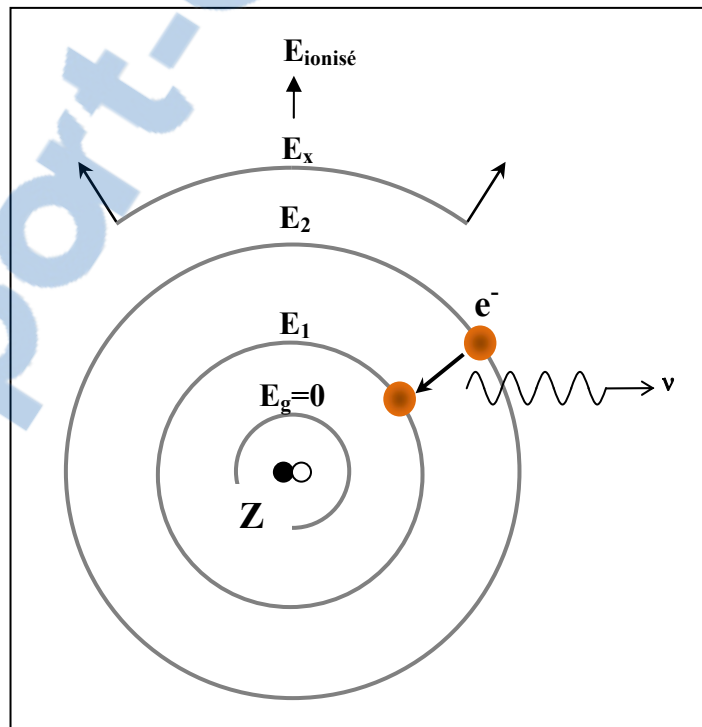


Figure 3.3 Modèle atomique de Rutherford-Bohr

3.1.2 Montage expérimental

Un montage expérimental typique (Figure 3.4) pour faire du LIBS inclut premièrement un laser pulsé ayant des pulses suffisamment énergétiques pour créer le micro plasma et de suffisamment courte durée pour ne pas interférer avec le signal LIBS émis. Il inclut aussi l'optique nécessaire à la focalisation du faisceau laser sur l'échantillon. Un système pour la collection de la lumière émise du plasma est aussi nécessaire. Ce système peut être un agencement de lentilles (téléscope ou microscope) ou tout simplement une fibre ou un groupe de fibre optique. Il faut ensuite un système de détection et d'analyse du flux optique émis par le plasma. Ce système est typiquement composé d'un spectromètre et d'un détecteur CCD pour mesurer le signal. Enfin, un ordinateur et de l'électronique de synchronisation du système sont nécessaires. Cette électronique sert à envoyer le signal du déclenchement au laser, à envoyer le signal du délai avant acquisition t_c au détecteur CCD, et à envoyer le signal du temps d'acquisition t_a à ce même détecteur CCD.

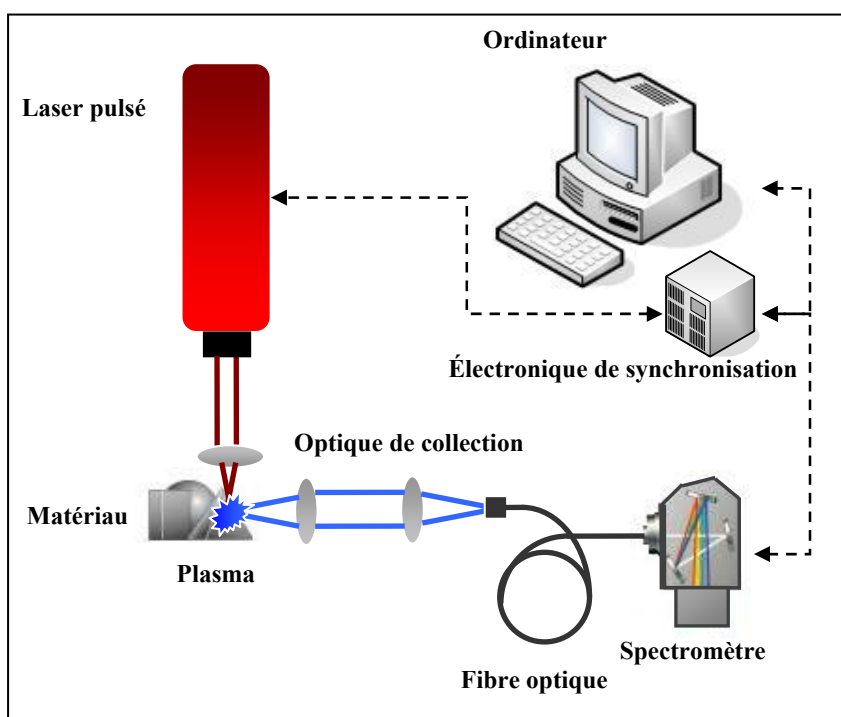


Figure 3.4 Montage expérimental typique LIBS

3.1.2.1 Laser

Les lasers les plus utilisés dans les applications LIBS sont les Nd :YAG¹⁴ pompés par lampe flash (ou par diodes). Ces lasers sont pulsés par Q-switch¹⁵ et utilisent un milieu de gain composé d'yttrium et d'aluminium dopé au néodyme (Nd ion dans une matrice cristalline YAG; Yttrium Aluminum Garnet). Les autres types de laser, moins appréciés, mais tout aussi utilisables, sont les Excimers¹⁶, les lasers CO₂¹⁷ et les lasers microchips. Avec un laser Nd :YAG, il est facile d'obtenir des impulsions de 5MW. De plus, la durée du pulse peut être assez courte et atteindre 5 à 10 ns dans le cas d'un laser Nd :YAG Q-switch. La longueur d'onde fondamentale de ce type de laser est de 1064 nm, et il est facile d'obtenir les harmoniques 532 nm, 355 nm et 266 nm pour ainsi étendre la plage d'utilisation de ce laser du proche infrarouge aux visible et proche UV. Compte tenu de leurs leur importante puissance optique, les principaux avantages des lasers Nd :YAG sont leur fiabilité, leur relative petite taille et leur facilité d'utilisation.

3.1.2.2 Système de focalisation du laser

Le système de focalisation du faisceau laser sur l'échantillon se veut généralement simple (Figure 3.5). L'idée est de recréer l'image du faisceau à la sortie du laser (objet) sur un échantillon. Comme cet objet est situé approximativement à l'infini (faisceau laser parallèle), qu'il est de petite taille ($T_o \sim 5$ à 10mm), et qu'il est pratiquement monochromatique, il est relativement facile de recréer l'image de cet objet intégralement, ou en le déformant. Donc dépendamment de la taille de l'image T_i désirée, de la forme de l'image et du profil en intensité recherché, une simple lentille convergente pourrait être utilisée par exemple.

¹⁴ http://en.wikipedia.org/wiki/Nd:YAG_laser

¹⁵ <http://en.wikipedia.org/wiki/Q-switching>

¹⁶ http://en.wikipedia.org/wiki/Excimer_laser

¹⁷ http://en.wikipedia.org/wiki/CO2_laser

Le système de focalisation du faisceau laser peut être caractérisé par son grandissement $M = \frac{T_i}{T_o}$, et par son ratio de focale en sortie $f\# = \frac{f}{D}$. Dans tous les cas, les paramètres à prendre en compte pour les composantes d'un système de focalisation réfractif sont la longueur focale f , le diamètre D , le matériau et les revêtements anti réfléchissants des lentilles. Il est possible d'utiliser un système de focalisation qui utilise un ou des miroirs sphériques ou paraboliques pour imager l'objet. Ces systèmes sont par définition achromatiques, mais beaucoup plus sensibles à tout désalignement ou écart de température. De façon générale, les systèmes réfractifs seront ainsi préférés à ceux réfléchitifs pour leur plus grande tolérance thermique et mécanique, et leur bas coût.

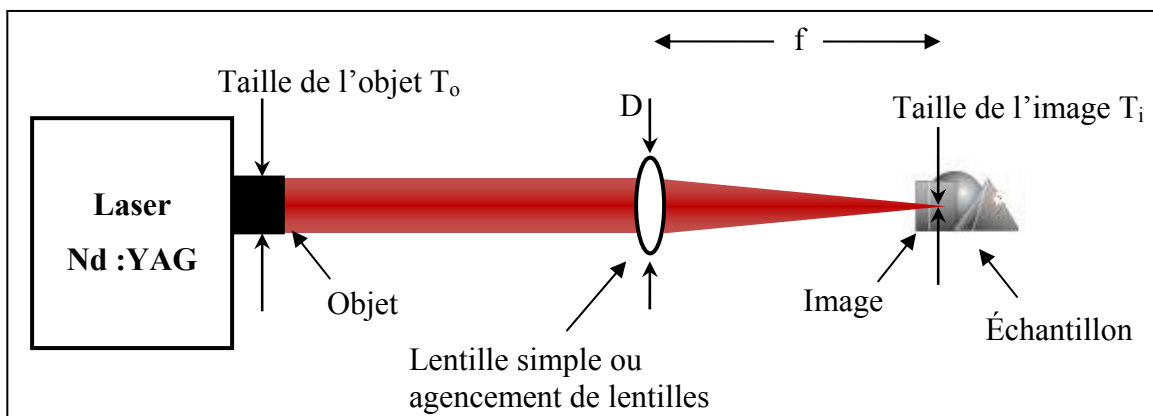


Figure 3.5 Système de focalisation du faisceau laser

3.1.2.3 Système de collection de la lumière

L'idée du système de collection de la lumière provenant du plasma est la même que celle du système de focalisation du faisceau laser. Il faut faire l'image, à un endroit bien précis, d'un objet. Dans un premier cas (Figure 3.6), l'objet est le plasma et il faut l'imager sur la fente du spectromètre. Pour ce faire, il faut d'abord optimiser le $f\#$ à l'entrée afin de capturer le plus de photons possible. En d'autres termes, il faut que l'angle solide décrit par le cône lumineux

intercepté par la pupille d'entrée¹⁸ (première lentille dans ce cas) soit le plus grand possible. Cela a pour principal effet, et avantage d'augmenter le flux optique à analyser. Comme les plasmas LIB sont de petite taille (quelques mm de diamètres), que la fenêtre d'acquisition possible t_u es relativement courte, et que l'intensité du signal optique dans cette fenêtre d'acquisition relativement faible, toute augmentation du flux optique à l'entrée du spectromètre est souhaitable. Par la suite, il faut que le $f\#$ de la sortie du système optique soit supérieur ou égal à celui du spectromètre.

Dans un second cas (Figure 3.6), la lumière peut être transportée par une fibre optique. Les fibres optiques ont l'avantage d'être relativement robustes, relativement transparentes optiquement, et de pouvoir être très longues. Il est donc possible d'imager directement l'objet sur la fente d'entrée du spectromètre en utilisant une fibre optique.

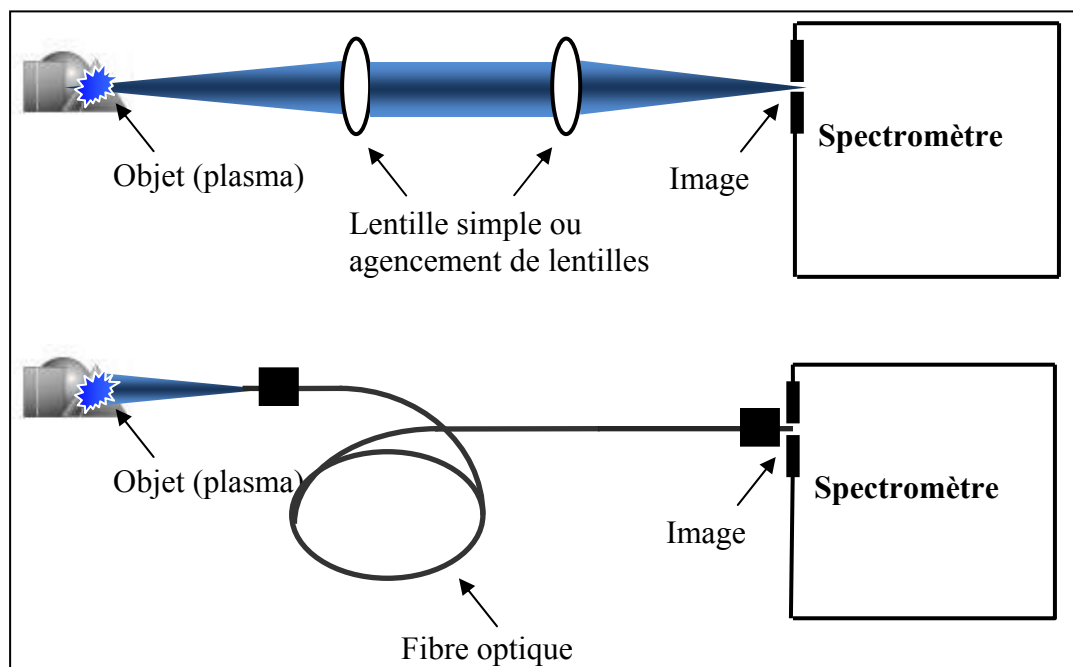


Figure 3.6 Système de collection de la lumière du plasma

¹⁸ http://en.wikipedia.org/wiki/Entrance_pupil

Lors de l'utilisation d'une fibre optique pour transporter le signal, il faut quand même considérer le $f\#$ à l'entrée et à la sortie du système optique. Pour une fibre optique, le $f\#$ est le même à l'entrée qu'à la sortie et est remplacé par l'ouverture numérique¹⁹. Cette ouverture numérique est uniquement fonction des conditions de propagation de la lumière dans la fibre (Figure 3.7) et est égale à :

$$NA = \sqrt{n_1^2 - n_2^2} = n \sin(\theta_{\max}) \approx \frac{1}{2f\#}$$

Équation 18: Ouverture numérique

Où n_1 est l'indice du cœur de la fibre et n_2 est l'indice de la gaine.

L'ouverture numérique décrite est en fait l'angle solide créé par le cône lumineux qui est intercepté par la fibre optique. Elle décrit le cône lumineux maximal qui peut être injecté ou qui sort d'une fibre optique. Plus l'ouverture numérique est grande, plus ce cône lumineux est grand.

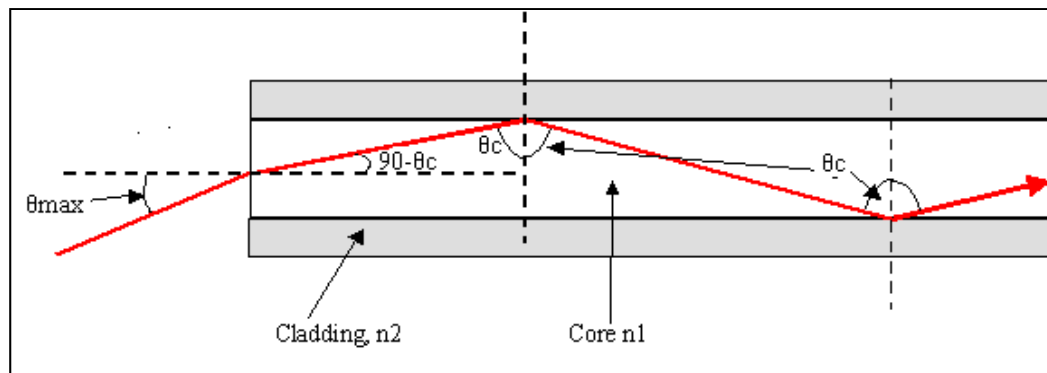


Figure 3.7 Illustration de l'ouverture numérique d'une fibre optique

Dans un dernier cas, il est possible de combiner les deux premiers systèmes de collection ensemble. Dans le cas hypothétique où le plasma LIBS se trouve physiquement dans un endroit impossible d'accès, mais optiquement accessible, et que le spectromètre est dans un boîtier industriel compensé en température par exemple, un petit télescope peut être envisagé

¹⁹ http://en.wikipedia.org/wiki/Numerical_aperture

afin d'imager le plasma à l'entrée d'une fibre optique, qui à son tour, réimagera le même plasma sur la fente d'entrée d'un spectromètre (Figure 3.4). C'est d'ailleurs ce qui est fait dans le cas d'analyse LIBS à distance des matières dangereuses (Whitehouse, 2006).

L'agencement de plusieurs fibres optiques dans un même câble est aussi chose commune (Figure 3.8). L'agencement des fibres à l'entrée du câble est circulaire et à la sortie linéaire, pour mieux épouser la forme de la fente d'entrée du spectromètre.

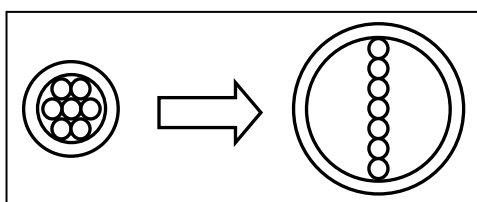


Figure 3.8 Agencement de fibre optique circulaire à linéaire

3.1.2.4 Spectromètre

Plusieurs produits existent pour filtrer spectralement la lumière émise du plasma. Nous retrouvons les filtres spectraux (passe haut, passe bas, passe bande et coupe-bande) qui sont fixes, les filtres accordables acousto-optiques (AOTF), les filtre accordable à cristaux liquides (LCTF), les spectromètres classiques combinant monochromateurs et détecteurs (photodiode, barrette CCD, caméra CCD). L'instrument le plus utilisé servant à séparer les différentes composantes spectrales du flux lumineux émis par le plasma LIBS reste le spectromètre classique. Ce spectromètre fonctionne sur le principe de la dispersion angulaire des différentes composantes spectrales d'un faisceau lumineux incident, en utilisant les réseaux de diffraction illustrés au début de la section 2.3 de ce mémoire. Plusieurs montages internes à l'appareil existent quant à l'agencement et à la géométrie du réseau et des miroirs composant le spectromètre. Ainsi, nous retrouvons des designs de type Littrow, Abert-Fastie, Czerny-Turner, Paschen-Runge, et le célèbre spectromètre Échelle.

Dans tous les cas, le principe de fonctionnement est le même (Figure 3.9). Un faisceau incident entrant passe premièrement par la fente d'entrée du spectromètre. Ensuite, suivant le

trajet décrit par un certain agencement de composantes optiques, le faisceau est dirigé vers le réseau de diffraction qui sépare angulairement les différentes composantes du spectre lumineux (Équation 1). Suivant un dernier trajet décrit par un autre agencement de composantes optiques, le faisceau est finalement redirigé vers un détecteur. Ce détecteur est typiquement une barrette CCD qui permet d'afficher directement le spectre lumineux via un ordinateur.

Pour obtenir le maximum de lumière sur le réseau, il est important que le $f\#$ du système optique avant le réseau soit le même que celui du spectromètre lui-même. Ce $f\#$ est généralement déterminé par la focale et le diamètre D du premier élément optique à l'entrée du spectromètre, ou m_1 dans l'exemple illustré à la Figure 3.9.

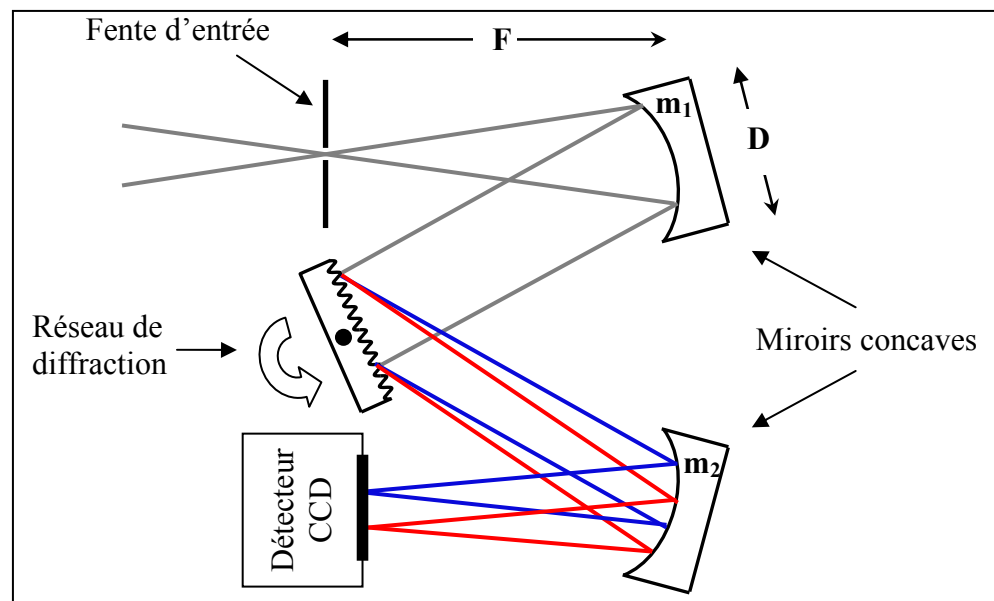


Figure 3.9 Spectromètre de type Czerny-Turner

Un des paramètres importants d'un spectromètre est son pouvoir de résolution chromatique \mathfrak{R} (Palmer et Loewen, 2005). Ce pouvoir illustre la résolution spectrale $\Delta\lambda$ de l'appareil à une longueur d'onde donnée. Il est égal à :

$$\mathfrak{R} = \frac{\lambda_{mono}}{\Delta\lambda} = mN$$

Équation 19: Pouvoir de résolution chromatique

Où m est l'ordre de diffraction et N le nombre de lignes sur le réseau éclairé par le faisceau.

Un autre paramètre important est la dispersion linéaire du spectromètre. Cette dispersion décrit la relation spatiale entre les différentes longueurs d'onde qui seront focalisées sur le détecteur. Cette dispersion linéaire est directement dérivée de l'Équation 1 et est égale à :

$$\frac{d\lambda}{dx} = p \frac{\cos(\theta_i)}{mF}$$

Équation 20: Dispersion linéaire d'un spectromètre

Où p est le pas du réseau, θ_i est l'angle d'incidence du faisceau sur le réseau et F la focale de l'optique de focalisation (ou m_2 dans le cas d'un spectromètre Czerny-Turner).

Prenons par exemple un spectromètre ayant un réseau de 1500 lignes / mm, de 5 cm de haut, d'un miroir de 30 cm de focale et utilisant le premier ordre de diffraction. Aux longueurs d'onde située entre 350 et 400 nm, l'angle de diffraction sera d'environ 45° pour un angle d'incidence de 8° . Dans ces conditions, la dispersion linéaire du spectromètre sera de $\frac{d\lambda}{dx} = 666 \text{ nm} \frac{\cos 45}{300 \text{ nm}} = 1.6 \frac{\text{nm}}{\text{mm}}$. Ayant un détecteur CCD de 1024 x 1024 pixels de $15 \mu\text{m}$ carré chacun, il sera possible d'avoir un plan focal de $1024 \times 15 \mu\text{m} \sim 15 \text{ mm}$. Considérant la dispersion linéaire calculée précédemment, environ $1.6 \text{ nm/mm} \times 15 \text{ mm} \sim 24 \text{ nm}$ pourront être mesuré dans ces conditions. De plus, la résolution spectrale pourrait être de $24 \text{ nm} / 1024 \sim 23 \text{ pm}$.

Comme il vient d'être démontré, pour qu'un spectromètre ait une excellente résolution spectrale (14 pm), il faut qu'il soit relativement long ($f = 30 \text{ cm}$) et que sa plage spectrale d'utilisation soit restreinte (14 nm). Un autre désavantage des spectromètres classique est la faible étendue géométrique de l'optique qui limite le flux optique entrant dans le système.

Cette limitation vient de la fente d'entrée qui agit comme filtre spatial et qui permet l'ajustement de la divergence du faisceau à l'entrée. Ces fentes sont typiquement d'environ 10 μm de large pour des systèmes de haute résolution, et d'environ 100 μm pour ceux de basse résolution.

3.1.2.5 Synchronisation et acquisition

Plusieurs signaux de déclenchements peuvent être émis par les différents instruments constituant le montage d'analyse LIBS. Ces signaux servent essentiellement à synchroniser l'expérience avec l'extinction du continuum du plasma. Tout un mécanisme électronique est donc mis en place afin de pouvoir intégrer le signal seulement dans la fenêtre temporelle utile du signal (Figure 3.2). Dépendamment du détecteur et du laser utilisé, le signal de déclenchement peut provenir soit du laser, soit du détecteur ou soit d'un générateur de pulse externe.

La mesure du signal des différentes composantes du spectre optique est faite par un détecteur photosensible travaillant de concert avec le spectromètre. L'ordinateur lui, fait foi de console centrale. Il contrôle l'expérience et acquiert le signal provenant du détecteur. Dépendamment du type d'expérience (longue décharge, imagerie de plasma, mesure spatiale en une dimension...), du nombre d'éléments atomique à mesurer et de la technologie utilisée pour filtrer spectralement la lumière émise du plasma, différents types de détecteurs peuvent être utilisés. Nous retrouvons donc ainsi les photodiodes au Silicium, les photodiodes à effet avalanche, les tubes photomultiplicateurs, les barrettes de photodiodes, les barrettes de photodiodes intensifiées, les CCD et les CCD intensifiés. Le principe de fonctionnement, les avantages ainsi que les désavantages de chacun de ces types de photodétecteur sont traités dans de multiples ouvrages. Ces aspects ne seront donc pas traités ici.

Les photodétecteurs les plus couramment utilisés pour le LIBS sont les barrettes CCD, les CCD deux dimensions et les CCD intensifiés. Le photodétecteur de choix dans plusieurs

applications LIBS reste de loin le CCD intensifié. Son accessibilité est par contre limitée par l'énorme coût d'achat de ce type de détecteur.

3.1.3 Calibration en concentration

La calibration des systèmes LIBS est faite à l'aide d'échantillons de référence, de différentes concentrations, servant à ultimement établir la courbe comparée du signal en fonction de la concentration. Il faut par contre être conscient que ces systèmes sont complexes et utilisent plusieurs appareils et instruments ayant leur propre sensibilité spectrale. La courbe de réponse du système (ou d'efficacité), en fonction de la longueur d'onde, est donc fonction de la sensibilité individuelle de tous les éléments optiques et électroniques utilisés pour la mesure du signal. La réponse spectrale peut donc être définie comme étant :

$$R_{sys}(\lambda) = R_{optique}(\lambda) \times R_{spectro}(\lambda) \times R_{détecteur}(\lambda)$$

Équation 21: Réponse spectrale d'un système LIBS

Dans le cas le plus simple, plusieurs mesures sont faites d'un échantillon donné ayant une concentration donnée d'espèce atomique. Cette mesure est répétée pour plusieurs concentrations et la courbe de calibration peut alors être construite à partir des moyennes mesurées (Figure 3.10). Plusieurs facteurs expérimentaux, dont la réponse spectrale du système, font en sorte que pour de très faibles ou de très grandes concentrations, la réponse du système ne varie plus linéairement avec la concentration. À basse concentration c'est un rapport signal sur bruit trop faible qui prédomine, alors qu'à forte concentration c'est la saturation du détecteur qui limite la réponse. Une certaine zone de linéarité peut ainsi être déterminée, et les mesures subséquentes devront donc être faites pour les concentrations avec lesquelles le système donne des résultats significatifs.

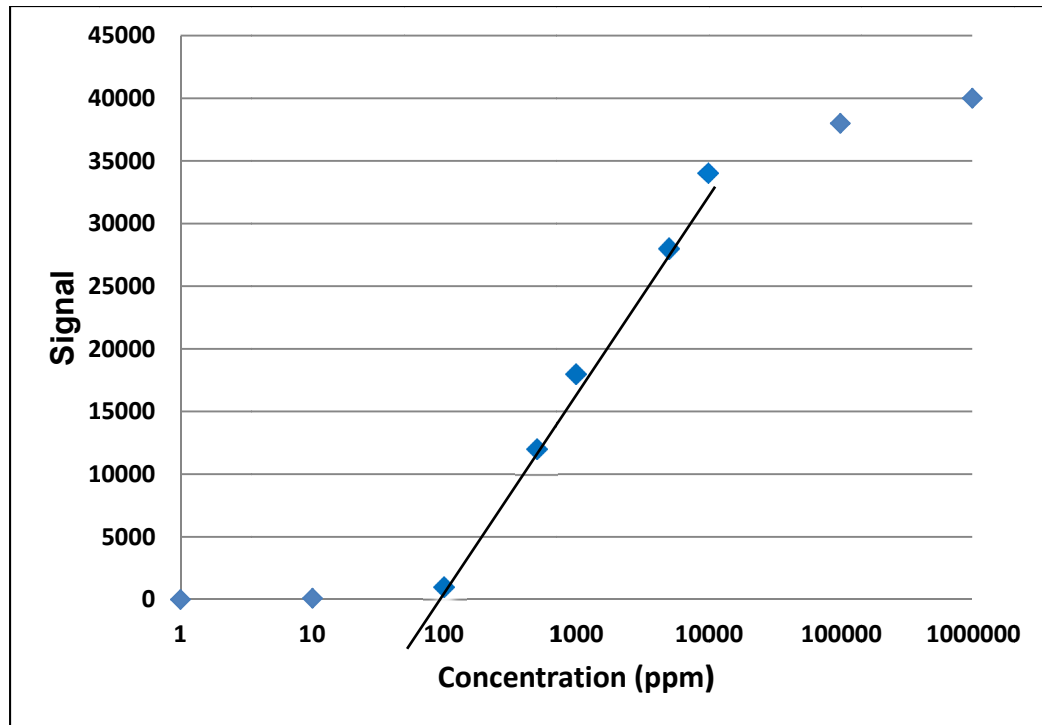


Figure 3.10 Courbe de calibration (exemple)

À partir des données utilisées pour la construction de la courbe de calibration, la déviation standard du système peut être déterminée. Cette déviation standard, généralement identifiée par la lettre σ , illustre la déviation d'un échantillon à l'intérieur d'un intervalle de confiance 68.23%, pour une distribution normale. Cette déviation standard est égale à :

$$\sigma = \sqrt{\left[\frac{\sum (x_i - M)^2}{n-1} \right]}$$

$$RSD = \% \sigma = \frac{\sigma}{M} \times 100\%$$

Équation 22: Déviation standard

Où x_i est une mesure, M la moyenne de l'échantillon et n la grandeur de l'échantillon

À partir des données de la courbe de calibration, la précision du système peut être déterminée. Cette précision illustre l'écart entre la mesure et la « vraie valeur acceptée » qui

lui est associée. La précision est généralement exprimée en % d'erreur de précision et est égale à :

$$\%erreur = \left| \frac{x_m - x_{vva}}{x_{vva}} \right| \times 100\%$$

Équation 23: Précision de la mesure

Où x_m est la valeur de la mesure, et x_{vva} est la vraie valeur acceptée.

Un dernier aspect à considérer dans la calibration de l'instrument est sa limite de détection (LOD). L'International Union of Pure and Applied Chemistry²⁰ propose une définition de la LOD (IUPAC, 1997) qui est généralement acceptée et utilisée par la communauté du LIBS. Elle exprime la concentration C_L , ou la quantité Q_L dérivée de la plus petite mesure X_L , qui peut être détectée avec une certitude raisonnable. Cette plus petite valeur est égale à $X_L = \bar{X}_b + k \cdot \sigma_b$, où \bar{X}_b est la moyenne d'une mesure à vide, σ_b la déviation standard d'une mesure à vide et k le facteur déterminant l'intervalle de confiance désiré ($k = 1 \rightarrow 68.27\%$, $k = 2 \rightarrow 95.45\%$, $k = 3 \rightarrow 99.73\%$...). Dans le cas du LIBS, la relation liant la concentration C ou la quantité Q avec la mesure du signal X est donnée par la pente de la courbe de calibration $m = \frac{\Delta C}{\Delta X}$. La limite de détection de la concentration par exemple devient $C_L = \bar{C}_b + k \cdot \sigma_b \cdot m$. Typiquement, la concentration moyenne dans le cas d'un échantillon ayant une concentration nulle est de zéro, donc $\bar{C}_b \approx 0$. Avec un intervalle de confiance de 99%, ou $k = 3$, la limite de détection d'un système LIBS devient :

$$LOD = 3 \cdot \sigma_b \cdot m$$

Équation 24: Limite de détection

²⁰ IUPAC <http://www.iupac.org/>

Cette limite de détection doit donc être considérée comme étant la quantité minimale d'espèces qui peut être présente et déterminée comme étant présente. Pour des besoins de quantification, la limite de quantification (LOQ) utilise un facteur $k = 10$ qui donne $LOQ = 3.3LOD$.

La limite de détection peut être affectée par de multiples paramètres expérimentaux telles la puissance et la répétabilité des impulsions laser, de même que la synchronisation de l'expérience (t_b et t_u). Les caractéristiques de l'échantillon telles que sa composition et sa qualité de surface influencent aussi la limite de détection du système.

3.1.4 Les avantages et inconvénients de cette technique

Le LIBS comme technique analytique possède plusieurs avantages la rendant particulièrement attrayante à toutes utilisations *in situ*. Par compte elle possède aussi certains désavantages qui nécessitent d'être mentionnés.

Le LIBS permet de détecter simultanément les éléments de façon rapide, pour de faibles concentrations de l'ordre de quelques parties par millions (ppm). Tous les éléments émettent dans la région spectrale allant de 200 à 1000 nm (gamme de sensibilité des détecteurs au silicium), et ont leurs propres signatures spectrales; par conséquent, tous les éléments peuvent être théoriquement détectés par le LIBS (Michel, 2007). Une comparaison des raies d'émission atomiques obtenues aux raies d'émission atomiques standards permet donc de déterminer la composition chimique d'un échantillon donné. Le National Institute of Standard and Technology (NIST) maintient une importante base de données de ces raies d'émission standards permettant ainsi cette identification²¹.

²¹ Ralchenko, Yu., A.E. Kramida, J. Reader et NIST ASD Team. 2008. « NIST Atomic Spectra Database(version 3.1.5) ». WEB Database. < <http://physics.nist.gov/asd3> >.

Le LIBS permet l'analyse chimique d'un échantillon dans n'importe quel état de la matière (solide, liquide, et gazeux) et ce, à distance. La taille de cet échantillon est minimale et correspond à la quantité sublimée, atomisée puis ionisée utile à l'analyse. Cette quantité typique est de 0.1 μg à 0.1 mg pour un échantillon solide. Aucune préparation de l'échantillon n'est préalable à une analyse LIBS. Les quelques premières étincelles créées par le laser sur l'échantillon nettoient, préparent et exposent la matière à analyser. Un seul pulse laser créant un plasma est nécessaire à une analyse atomique, mais typiquement l'accumulation de plusieurs plasmas répétitifs est effectuée pour améliorer la statistique. L'analyse élémentaire d'échantillons en temps réel est donc possible.

Tous les aspects mentionnés précédemment font du LIBS une technique quasi non destructive et quasi non invasive. De plus, l'analyse en temps réel et *in situ* d'échantillons ou procédé est aussi possible. Malheureusement, le LIBS reste une technique semi-quantitative avec laquelle il est parfois extrêmement difficile d'obtenir des résultats absolus précis. De plus, elle n'est pas aussi sensible que certaines techniques utilisées en laboratoire comme l'ICP, et la spectroscopie en fluorescence X (SFX), ce qui peut créer un niveau de variabilité important des résultats. Jumelé aux interférences chimiques possibles, ou effet de matrice, le LIBS nécessite beaucoup d'efforts afin de dédier cette technique à une application donnée, dans un contexte donné, pour un ou des éléments à identifier donnés.

3.2 Prototype de détecteur multibande LIBS

Le prototype de détecteur multibande LIBS ici présenté constitue le produit central du projet. C'est ce produit qui sera dédié aux applications LIBS en remplacement des spectromètres classiques. Il doit pouvoir recueillir le maximum de flux lumineux à analyser, être compact, robuste et peu coûteux.

Les détails de sa conception, fabrication et test seront illustrés dans cette section. Sa conception optomécanique, sa fabrication et sa validation seront ici détaillées, en plus

d'inclure une dernière section illustrant la conception d'un mécanisme permettant l'athermalisation passive du produit.

3.2.1 Conception optomécanique

L'optique a longtemps été exclusivement considérée comme l'ensemble des phénomènes perçus par l'œil. Avec les grandes découvertes faites dans ce domaine au cours du 20^e siècle telles que le photon, les lasers, et l'optique guidée, de nombreux bouleversements sont intervenus pour faire de cette science un secteur économique de pointe. Jumelées à d'autres disciplines telles que la mécanique, l'électronique, l'informatique et la photonique, d'importantes avancées en matière de performances et de coûts ont ainsi pu être réalisées.

L'optomécanique est une discipline relativement jeune qui vient pallier au fossé technique existant entre la science de l'optique et celle de la mécanique. « *The words 'Optomechanical Engineering' can be seen everywhere now but its roots happened sometime in the early 1980's. In 1983 while at Aerojet Corporation an optical engineer was drawing on a blackboard the usual 'floating lenses' (no connection between them other than rays of light) optical system. I asked who takes care of the interconnection of the lenses, the mounting of the lenses and the physical tolerances of the optical system and his answer was, I assume the mechanical engineer (who may or may not know anything about optics) will take care of all that 'stuff'. At that point I realized that there was an engineering discipline missing between optical engineering and mechanical engineering.* » mentionne Roger S. Reiss dans son résumé *Optomechanical Engineering: Genesis of a Discipline* (Reiss, 2009). Au même titre que l'électro-optique ou la biomécanique, l'optomécanique s'acquiert principalement par des études supérieures et par un bagage d'expérience professionnelle poussée. Discipline transversale qui considère l'optique et la mécanique comme étant en étroite relation, l'optomécanique est une expertise qui requiert des connaissances avancées à la fois en optique et en mécanique. Un bon optomécanicien cumulera typiquement une formation en optique, en physique, ou en mécanique, jumelée à plusieurs années d'expérience pertinente en conception et analyse de système optomécanique. La conception optomécanique ici

présentée sera donc divisée en ces deux grandes catégories intrinsèques soit, la conception optique et la conception mécanique.

3.2.1.1 Conception optique

Le principe de base du détecteur multibande ici développé est illustré à la Figure 3.11, et est inscrit dans le brevet PCT WO 2009/10315 (Blais-Ouellette, Gagnon et Lessard, 2009). Un faisceau lumineux [24] généré par un plasma LIBS [14] est dirigé sur des réseaux de Bragg volumiques [20 et 22] qui diffractent, selon un angle précis, les différentes composantes spectrales qui sont d'intérêts [28 et 32]. Ces composantes spectrales lumineuses sont ensuite focalisées [36A et 36B] puis captées par des photodiodes [38A et 38B] qui convertissent le signal lumineux (flux de photon) en signal électrique (courant).

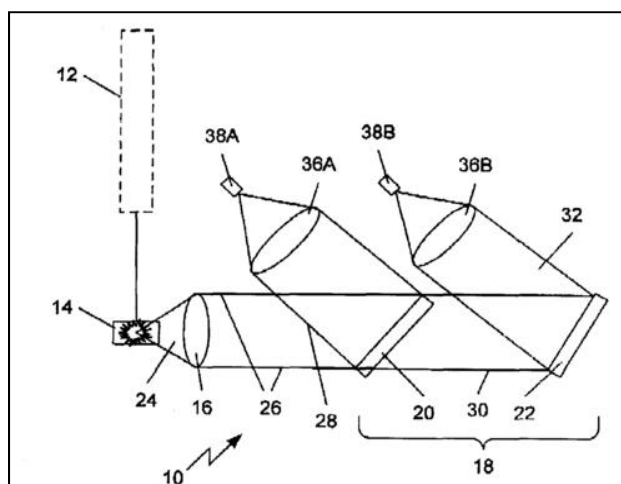


Figure 3.11 Principe de base du détecteur multibande

Pour le prototype de détecteur multibande LIBS ici développé, le flux lumineux émis du plasma est capté par un agencement de fibre optique circulaire à l'entrée, et linéaire la sortie (Figure 3.8). L'entrée du détecteur multibande est donc constituée d'un empilement linéaire de 3 mm de haut de fibre optique multimode de 100 μm de cœur chacune, et coupée par une fente pour en limiter la hauteur. L'ouverture numérique (NA) de chacune de ces fibres est d'environ 0.2. Un collimateur achromatique doit être placé à quelques millimètres de l'empilement linéaire de fibre optique pour contrôler et limiter la divergence du faisceau

(diminuer le NA). Comme l'étendue géométrique du système est conservée, tout un système ré imageur doit être placé entre le collimateur et les réseaux de Bragg, afin d'adapter la divergence angulaire du faisceau collimé à l'acceptance angulaire maximale des Braggs.

Le trajet optique complet du détecteur tel que décrit précédemment est illustré à la Figure 3.12. Il a été réalisé à l'aide du logiciel de simulation optique ZEMAX. De par le type de source utilisé à l'entrée du détecteur (empilement linéaire de fibre), le système optique a été défini comme étant télécentrique dans l'espace objet, c'est-à-dire que les rayons-chefs partant de la source sont collimés et parallèles à l'axe optique jusqu'à la pupille d'entrée (défini par la lentille L1 du collimateur). Ce faisant, le cône lumineux émis par chacune des fibres optiques de l'empilement ne crée pas d'erreur de parallaxe ni de grandissement dans les plans images subséquents, pour différentes positions de l'objet. La pupille est réimagée sur les Bragg avec un grandissement de 2 par le télescope composé de L2 et L3. Le faisceau lumineux est ensuite diffracté par les Bragg qui agissent comme miroir monochromatique. Les faisceaux ainsi diffractés retraversent la lentille L3 sont redirigés par les miroirs M1 et M2 vers les lentilles achromatiques L4 et L5, et focalisés sur les photodiodes PD1 et PD2 qui sont dans le plan de la figure.

La première lentille L1 est achromatique, car la collimation doit rester la plus constante possible, peu importe la longueur d'onde. Même si les lignes spectrales en questions (900 nm et 921 nm) sont relativement rapprochées, et que le chromatisme inter bande est faible, L1 a été laissée tel qu'illustrée pour avoir une plateforme configurable spectralement, et ne pas avoir à se limiter uniquement aux lignes spectrales demandées pour ce prototype de détecteur multibande LIBS. Il en est de même pour les lentilles L4 et L5 qui focalisent le signal sur les photodiodes.

Les deux lentilles suivantes, L2 et L3, servent à adapter l'étendue géométrique du faisceau avec les réseaux de Bragg. Une optimisation a donc été faite par rapport à la largeur de bande voulue, de l'acceptance angulaire maximale des réseaux de Bragg et de leurs tailles. Il aurait été possible d'obtenir une largeur de bande plus faible avec ce prototype de détecteur

multibande LIBS , mais il aurait fallu diminuer la divergence du faisceau collimé en augmentant le grandissement créé par le télescope L2-L3. Ce faisant, des réseaux plus gros, donc plus coûteux et plus difficiles à fabriquer, auraient été prescrits. Le système optique aurait aussi été plus volumineux. De la même manière, il aurait été possible d'augmenter la taille de la fente d'entrée (empilement linéaire de fibre) pour y laisser passer plus de flux lumineux, mais il aurait encore fallu diminuer la divergence du faisceau collimé en augmentant le grandissement créé par le télescope L2-L3. Des réseaux plus gros auraient aussi été nécessaires. C'est donc en jouant avec les paramètres d'acceptance angulaire des Bragg, de divergence angulaire du faisceau, de taille des réseaux de Bragg et de longueur du système optique que le grandissement créé par L2 et L3 a été fixé à environ 2.

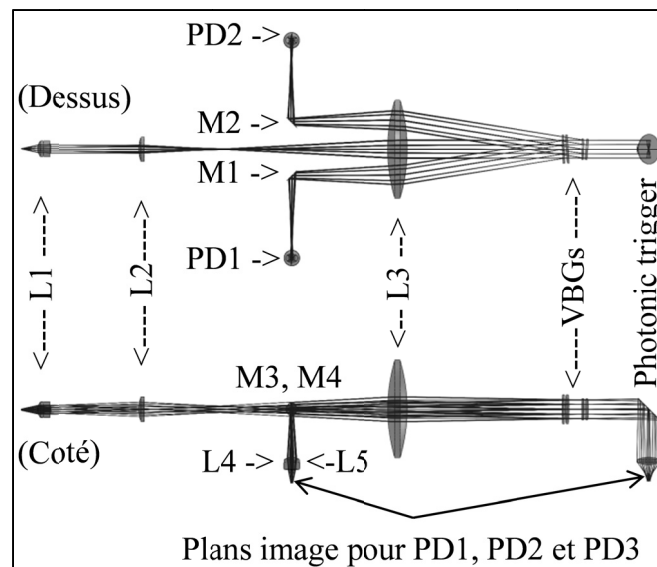


Figure 3.12 Conception optique du produit

La lentille L3 a une triple utilité. De concert avec L2, elles agissent comme télescope et adaptent l'étendue géométrique du faisceau. De par sa relative grande taille, elle permet un double passage de la lumière diminuant ainsi la taille du système optique à l'aide de ce repli. Enfin, focalisant la lumière transmise lors du deuxième passage (faisceau diffracté), elle permet l'utilisation simple de photodiode ayant une plus petite surface photosensible, donc moins bruitée.

C'est donc basé sur le cahier des charges, sur le trajet optique dans le détecteur, sur les limitations physiques et optiques des réseaux de Bragg volumiques et sur certaines hypothèses de travail que deux réseaux de Bragg volumique ayant les spécifications illustrées au Tableau 3.2 ont été conçus. Ce processus a été extrêmement itératif, car les performances optiques des Bragg et le trajet optique dans le détecteur sont intimement liés. Pour des fins de confidentialité, le détail de cette modélisation, des choix faits ainsi que des spécifications de fabrication de ces réseaux ne sera pas expliqué, ni même illustré. Le spectre de l'efficacité de diffraction théorique de ces deux réseaux en réflexion est tel qu'illustré à la Figure 3.13.

Tableau 3.2 Spécifications théoriques des réseaux volumiques à fabriquer

	Réseau 1	Réseau 2
Longueur d'onde nominale	900 nm	922.5 nm
Largeur de bande	0.22 nm	0.23 nm
Efficacité de diffraction	>90%	>90%
Acceptance angulaire	7 mrad	6 mrad

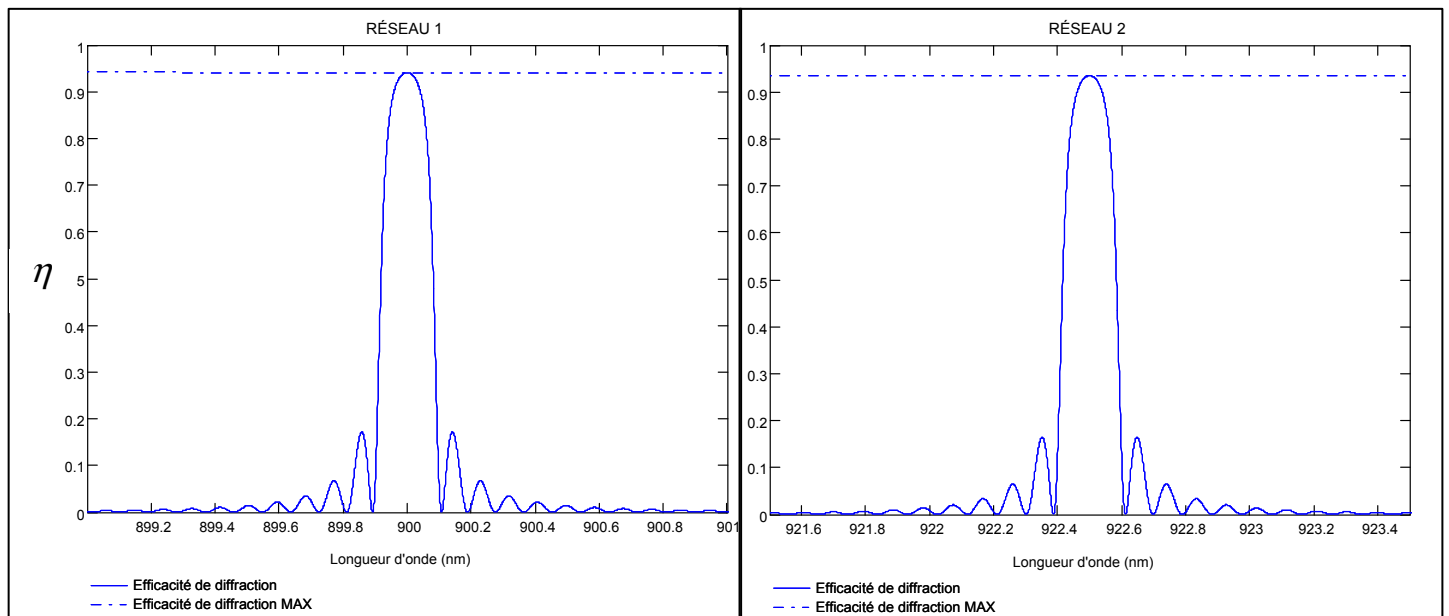


Figure 3.13 Efficacité de diffraction théorique des réseaux conçus

Il est important de mentionner que le signal transmis par les réseaux de Bragg (lumière non diffractée) est redirigé sur une photodiode PD3 qui agit à titre de déclencheur optique. Les premiers photons émis par le laser arrivant sur cette photodiode déclenchent toute la séquence de synchronisation de l'acquisition qui, traditionnellement, est déclenchée par une source externe moins précise temporellement. Cette photodiode permet ainsi d'avoir une mesure sans jitter²² (variation aléatoire temporelle électronique) du début du phénomène à mesurer, en plus d'être simple, compacte et très sensible. Le détecteur multibande est ainsi autonome temporellement.

Pour des fins de compréhension, il faut discerner les deux acceptances angulaires orthogonales possibles pour un réseau volumique : celle parallèle à l'axe de rotation du réseau, et celle perpendiculaire à cet axe de rotation. Tel que décrit dans l'Équation 13, l'acceptance angulaire d'un réseau en réflexion aura tendance à diminuer avec le sinus de l'angle. À incidence normale, l'acceptance angulaire du réseau en réflexion est donc maximale et décroît rapidement avec l'angle. L'acceptance angulaire selon l'axe perpendiculaire à l'axe de rotation du réseau suivra donc cette tendance, tandis que celle parallèle à ce même axe de rotation sera toujours maximale. L'orientation de l'empilement de fibre optique situé à l'entrée du détecteur multibande devra donc être orientée de façon à avoir le côté le plus long (hauteur de l'empilement) toujours parallèle à l'axe de rotation du Bragg.

Le gain en flux optique analysable avec la présente conception peut directement être calculé dans le rapport des étendues géométriques (Équation 33) entre un système à réseau dispersif et un autre à base de Bragg. Pour la conception ici présentée, comparée à des spectromètres commerciaux offrant la même résolution spectrale (Tableau 3.3), le gain en flux lumineux est d'environ 6.8 fois supérieures à un Triax 180, et 9 fois supérieur à un Micro HR.

²² <http://en.wikipedia.org/wiki/Jitter>

Tableau 3.3 Étendues géométriques comparées

	Multibande LIBS	Triax 180	Micro HR
Focale d'entrée	10mm	190mm	140mm
Fente d'entrée (hauteur)	0.7mm	3mm	3mm
Fente d'entrée (largeur)	100µm	25µm	25µm
Taille de la pupille d'entrée	8mm diamètre	50 x 50 mm	32 x 32 mm
Résolution spectrale maximale	0.3nm	0.3nm	0.3nm
ÉTENDUE GÉOMÉTRIQUE	$3.52 \cdot 10^{-8}$	$5.19 \cdot 10^{-9}$	$3.92 \cdot 10^{-9}$

Ce gain en flux semble impressionnant, mais il y a un choix à faire entre la taille du réseau, la taille de la fente d'entrée (empilement linéaire de fibre) et les performances du détecteur. Plus la fente d'entrée est grande, plus grand est le flux optique analysé, mais plus grand doit être le réseau et plus l'étendue géométrique doit être adaptée. Le détecteur devient donc plus volumineux et plus dispendieux. À l'exception des réseaux de Bragg qui sont fabriqués sur mesure, toutes les pièces optiques du détecteur multibande (lentilles et miroir) sont standard et disponibles rapidement. Par rapport à la conception optique, les spécifications théoriques du détecteur multibande sont illustrées au Tableau 3.4.

Tableau 3.4 Spécifications théoriques du produit

	Bande 1	Bande 2	Commentaire
Taille de la fente d'entrée	100µm x 0.7mm		Dicté par les réseaux et la conception optique
Longueur d'onde centrales	900nm	921.286	Dicté par les réseaux et la divergence du faisceau
Largeur de bande	≤ 0.3nm	≤ 0.3nm	Dicté par les réseaux
Isolation spectrale	≥ 20dB	≥ 20dB	Dicté par les réseaux et le bruit optique
Réflexivité	≥ 90%	≥ 90%	Dicté par les réseaux et la divergence du faisceau
Surface du détecteur	1mm ²		
Efficacité totale	≥ 60%		Dicté par les réseaux et les optiques non traitées antireflets (3 éléments)

3.2.1.2 Conception mécanique

La conception mécanique a été effectuée à partir de la conception optique présentée à la section précédente. Le logiciel ZEMAX a la possibilité d'exporter la conception optique dans un format neutre (STEP ou IGES) qui peut par la suite être intégré à un logiciel de conception mécanique 3D tel SolidWorks. Un des objectifs de ce prototype de détecteur multibande LIBS était d'utiliser le maximum de pièces standards. C'est donc avec cette contrainte supplémentaire que de multiples ajustements à la conception optique ont dû être faits pour tenir en compte l'encombrement, le positionnement et les degrés de liberté nécessaires à l'optomécanique standard. Une fois les éléments optiques (lentilles, miroirs...) adéquatement supportés, la conception mécanique du produit est tel qu'illustrée à la Figure 3.14.

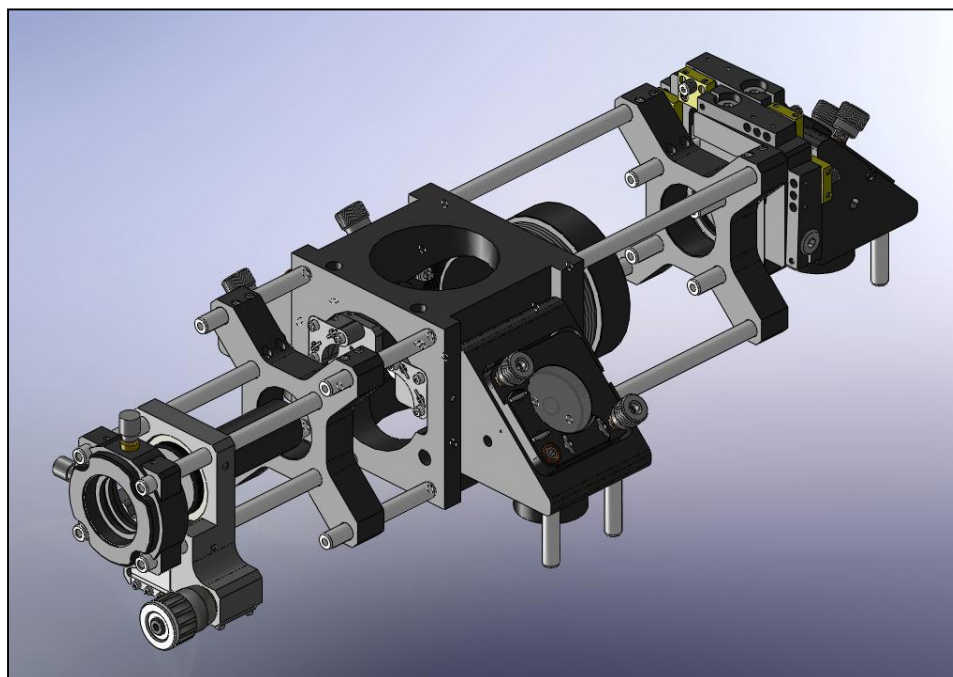


Figure 3.14 Conception optomécanique du produit

Un des éléments clés de la conception mécanique appliquée à l'optique-photonique est la conception pour la rigidité, contrairement à la conception pour la contrainte où seulement un facteur de sécurité sur la contrainte d'écoulement par exemple est considéré. Certains



systèmes optomécaniques sont plus ou moins tolérants, ainsi toute déviation radiale d'un des éléments optiques par rapport à l'axe central de propagation du faisceau optique peut être néfaste et peut gravement détériorer les performances du système. Il en est de même pour toute déviation axiale, angulaire ou contrainte thermomécanique, induite sur les éléments optiques. Comme les éléments optiques sont aussi généralement des matériaux fragiles et non ductiles, en plus des possibles diminutions de performance du système, il est possible qu'ils se brisent dans leurs manipulations ou utilisations. Tout chargement mécanique statique, vibratoire et/ou alterné doit donc aussi être considéré. Les charges vibratoires et alternées sont d'autant plus critiques pour les composantes optiques à base de fibre optique, car en plus des fortes possibilités de bris, les performances de ces dispositifs sont aussi généralement affectées. C'est à ce moment que la conception mécanique d'un bon conditionnement peut faire toute la différence. Le nombre de degrés de liberté pour chaque élément optique et leur positionnement spatial par rapport au faisceau doit aussi être considéré.

C'est principalement pour les raisons susmentionnées qu'un système de cage externe a été préconisé, en plus de sa très grande rigidité, sa flexibilité d'assemblage, la grande variété de montures commerciales disponibles avec ce standard, sa disponibilité et son faible coût. Pour diminuer les tolérances d'usinage, de positionnement des optiques, faciliter l'alignement et rendre le prototype de détecteur multibande LIBS facile à aligner, plusieurs des éléments optiques ont été installés sur des montures ajustables. Ainsi, différents miroirs, lentilles et les réseaux de Bragg ont vu leurs nombres de degrés de liberté minimum augmentés par des ajustements.

Puisque le prototype de détecteur multibande LIBS ici développé (Figure 3.15) sera utilisé dans un environnement de laboratoire, aucun chargement thermique, vibratoire ou alterné n'est anticipé. Ce cas d'utilisation est le plus simple et facilite beaucoup la conception mécanique.

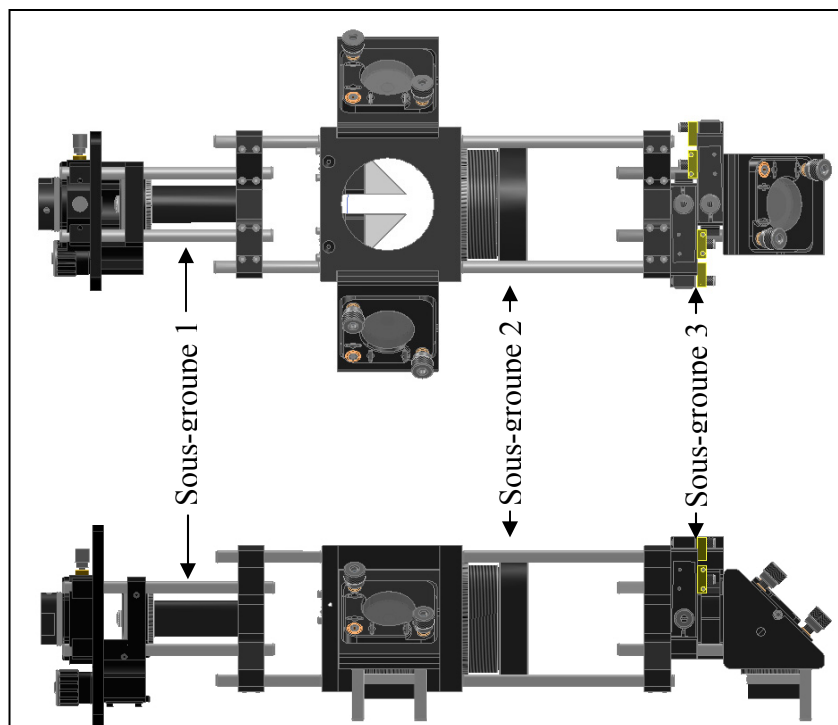


Figure 3.15 Système optomécanique complet

Le premier sous-groupe optomécanique composé de L1, L2 et du barillet n'a comme degré de liberté que l'axe Z de propagation du faisceau (Figure 3.16), l'objet du système constitué de l'empilement linéaire de fibre optique ayant été placé sur une monture procurant des translations selon les axes X, Y et Z. Le groupe optique L1 et L2 doit être concentrique et à une distance bien définie. Le tolérancement sur la concentricité et la distance L1-L2 font en sorte qu'une précision d'usinage et d'assemblage de l'ordre de $\pm 50 \mu\text{m}$ est tout à fait acceptable. La lentille L1 est collée en place, alors que L2 est maintenue en place par une bague filetée 0.505''- 40 UN standard. À l'intérieur du barillet, les faces courbes des deux lentilles sont appuyées sur des surfaces ayant un profil sphérique et non toroïdal. Ce type de profil distribue la contrainte sur une plus grande surface et est généralement utilisé dans des conditions d'utilisation et d'entreposage sévères (Yoder, 2006). Dans notre cas, ce profil est principalement utilisé pour autocentrer la lentille par rapport à l'axe central du barillet. Le barillet est fabriqué en Al6061-T6 anodisé noir pour éviter les réflexions spéculaires, et la lentille L1 est collée à l'aide d'un adhésif structural UV spécialement formulé pour adhérer aux verres et aux métaux (DYMAX OP-24 Rev.B).

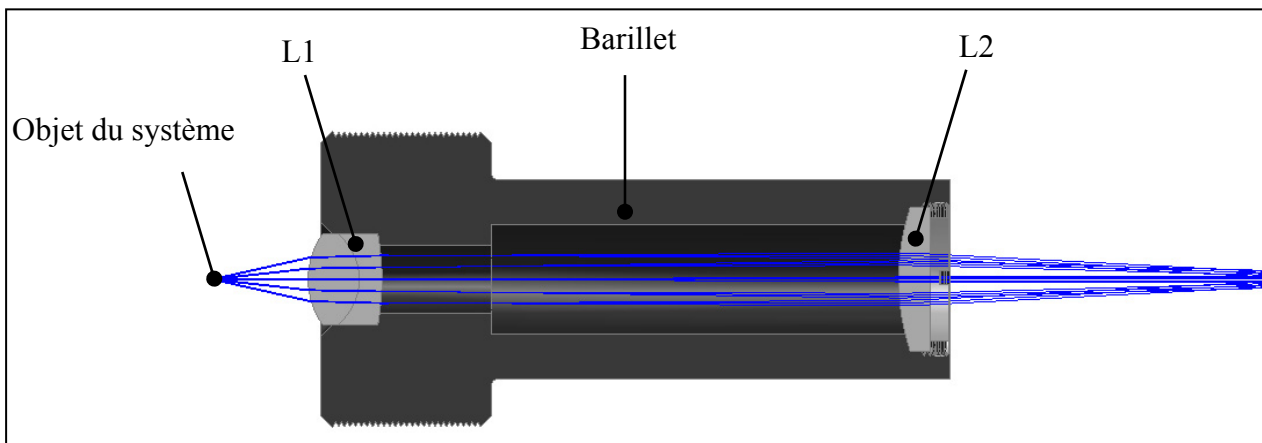


Figure 3.16 Sous-groupe optomécanique L1-L2-Barillet

Le deuxième sous-groupe optomécanique est composé de la lentille centrale L3 et de son barillet. Tout comme pour le premier sous-groupe optomécanique, celui-ci n'a comme degré de liberté que l'axe Z de propagation du faisceau. La lentille L3 de 50 mm de diamètre a été insérée dans un barillet standard n'ayant aucun profil d'appui de lentille spécifique, et est maintenue en place par une bague filetée 2.035''- 40 UN standard.

Le troisième sous-groupe optomécanique est celui composé des réseaux de Bragg en volume et de leurs montures. Deux degrés de liberté en rotation selon les axes x et y perpendiculaires à l'axe de propagation du faisceau sont nécessaires à l'alignement optique des Bragg en réflexion. Une monture standard compatible avec le système de cage externe a donc été sélectionnée (Figure 3.17). Ces montures sont très compactes, très rigides et faciles à manipuler. Les réseaux volumiques sont collés sur un support intermédiaire en forme de disque (Figure 3.18), et ensuite mis en place dans leurs montures ajustables. Le support intermédiaire est fabriqué en Al6061-T6 anodisé noir pour éviter les réflexions spéculaires, et les réseaux volumiques sont collés à l'aide du même adhésif structural UV que celui utilisé pour les lentilles.



Figure 3.17 Monture ajustable en angles pour réseaux de Bragg volumiques

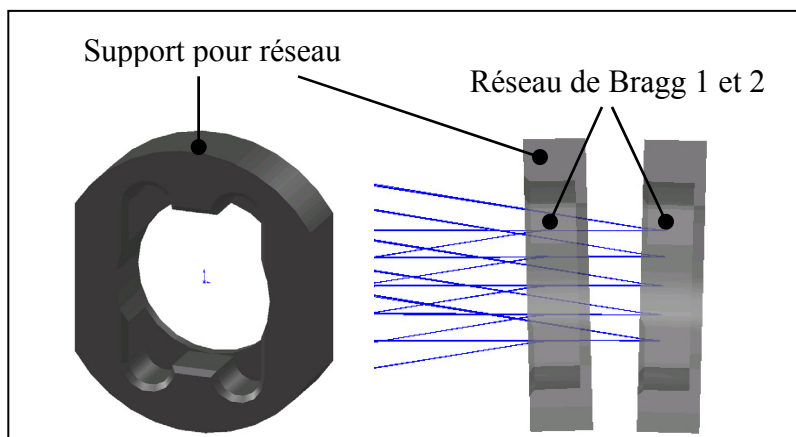


Figure 3.18 Support pour réseaux de Bragg en volume

Les différents miroirs du système ont tous deux degrés de liberté en rotation selon les axes x et y qui sont perpendiculaires à l'axe de propagation du faisceau. La monture standard illustrée à la Figure 3.19 a donc été utilisée. Le mécanisme de rotation de ces montures ne permet pas d'avoir une rotation pure du miroir. Le principe fonctionne par trois appuis placés de façon perpendiculaire et retenus par des ressorts en tensions. Deux des trois appuis servent à la rotation, tandis que le dernier est utilisé comme centre de rotation. Comme ce centre de rotation n'est pas placé au centre du miroir, il y a aussi une translation du faisceau. Dans notre cas, l'ajustement du faisceau optique avec ces miroirs se veut minime et ainsi l'impact du décalage latéral du faisceau induit devient négligeable.

Le dernier sous-groupe optomécanique est composé des trois lentilles achromatiques qui focalisent les différents faisceaux lumineux sur les photodiodes. Leurs barillets sont identiques et n'ont comme degré de liberté que l'axe Z de propagation du faisceau (Figure 3.20). Les lentilles sont collées en place à l'aide de l'adhésif structurel UV (DYMAX OP-24 Rev.B). À l'intérieur du barillet, la face courbe des lentilles est appuyée sur une surface ayant un profil sphérique. Le barillet est fabriqué en Al6061-T6 anodisé noir pour éviter les réflexions spéculaires. Une cavité a aussi été usinée à même le barillet pour englober la photodiode et ainsi diminuer le bruit induit par de la lumière parasite provenant de l'extérieur du système.

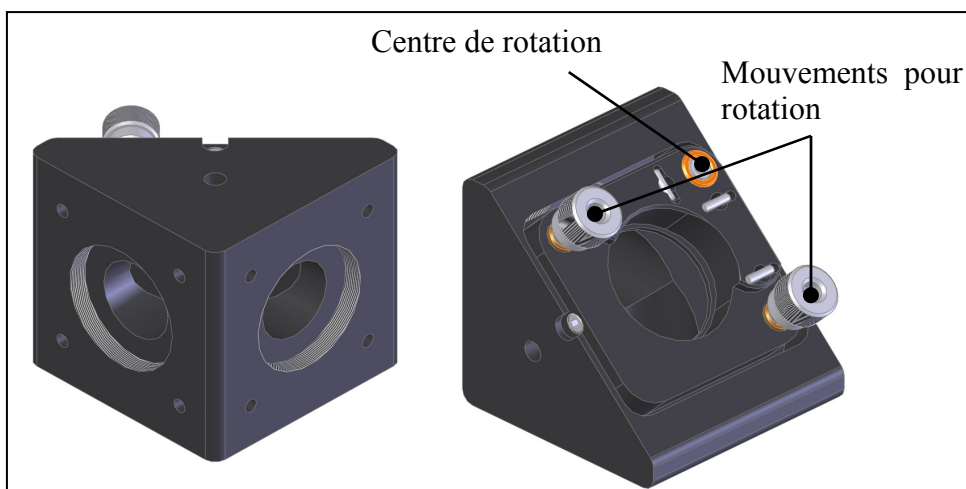


Figure 3.19 Monture pour miroir

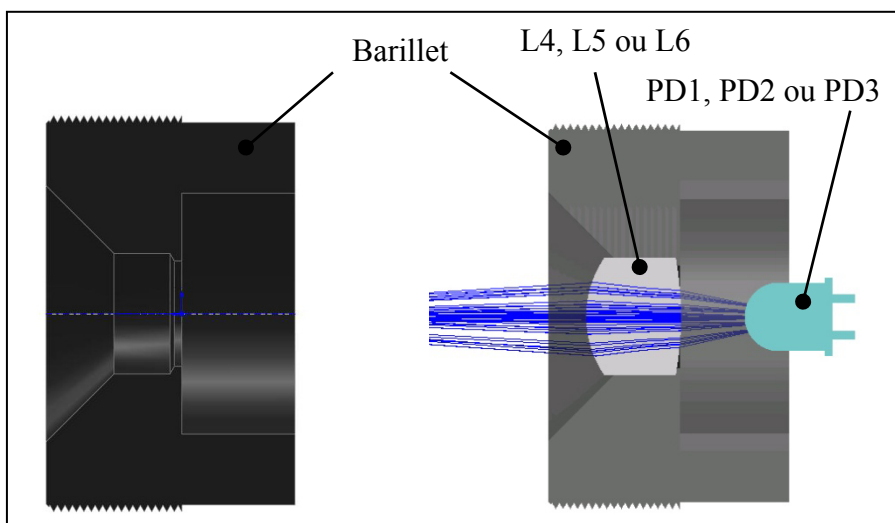


Figure 3.20 Barillet pour lentilles achromatique

C'est ainsi en faisant plusieurs itérations à la conception optique et mécanique que le prototype de détecteur multibande LIBS ici présenté a pu être réalisé. De façon théorique, la présente conception optomécanique respecte donc le cahier des charges. Cette approche systématique et rigoureuse de conception permet ainsi d'avoir une représentation virtuelle complète du prototype de détecteur multibande LIBS, diminuant ainsi le niveau de risque technique lié à sa fabrication et validation.

3.2.2 Assemblage, essais expérimentaux et caractérisation

Basé sur la conception optomécanique illustrée ci-dessus, un prototype de détecteur multibande LIBS respectant théoriquement le cahier des charges a été fabriqué. Les dessins de détails des pièces à usiner ainsi que les spécifications d'achat des montures et lentilles à acheter ont été effectués. L'assemblage du prototype de détecteur multibande LIBS s'est fait sans modification majeure et l'alignement optique du ce dernier a été fait à l'aide d'un laser supercontinuum Leukos SP-20 OEM, d'un analyseur de spectre optique (OSA ANDO63), d'un collimateur/focalisateur pour fibre optique et d'une série de fibre optique monomode et multi mode. L'injection d'un laser supercontinuum dans la fibre optique collectrice a été faite pour simuler le plasma LIBS. L'avantage d'utiliser ce type de laser est qu'il émet un signal très intense sur un continuum de longueurs d'onde allant de 370 nm à 2500 nm.

Pour l'alignement et la validation du prototype de détecteur multibande LIBS, les photodiodes ont été remplacées par des fibres optiques. Même si la surface effective de collection de lumière d'une fibre optique ($\sim 125 \mu\text{m}$ de diamètre) est beaucoup moins importante que celle des photodiodes utilisées (1 mm^2), c'est ici l'aspect spectral du système qui nous intéresse, et non pas l'intensité uniquement. De plus, pour la calibration spectrale de l'analyseur de spectre optique, ce sont les raies d'une lampe Néon (Figure 3.21) qui furent utilisées parce qu'elle possède des lignes spectrales dans la région de 900-950 nm.

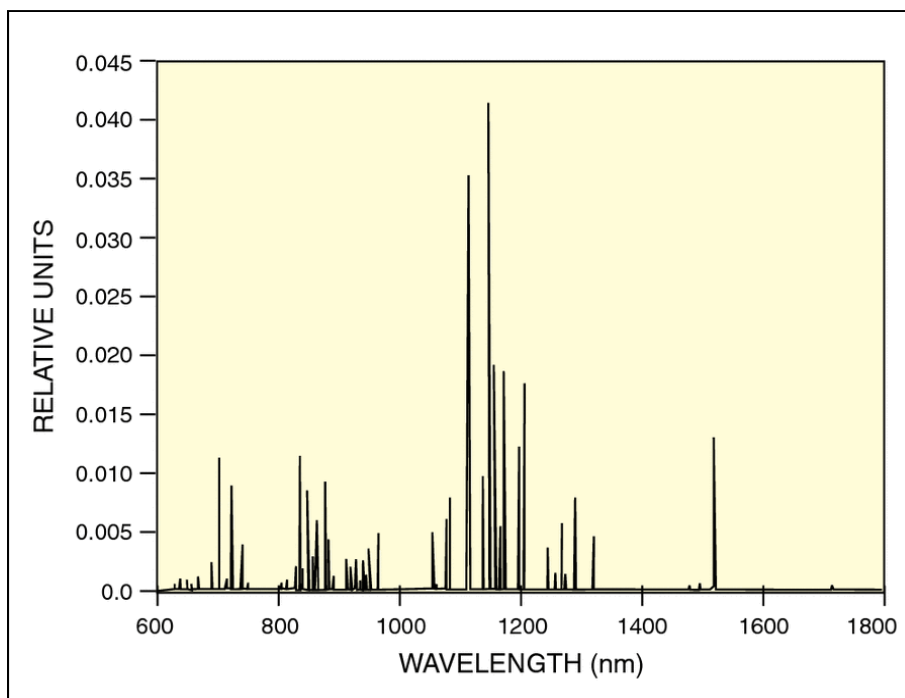


Figure 3.21 Spectre typique de calibration du Néon

La première grande étape d'alignement fut celle du trajet partant de l'alignement linéaire de fibre optique en entrée allant jusqu'à la photodiode 3. Spectralement cette photodiode voit tout le continuum, sauf les deux bandes coupées par les réseaux de Bragg. Elle reçoit donc beaucoup d'intensité et tout le trajet guidant la lumière jusqu'à elle est très facile à aligner. Cette photodiode 3 a été remplacée par un ensemble collimateur/focalisateur pour injecter la lumière dans une fibre optique afin d'utiliser l'analyseur de spectre optique. Cette approche utilisant les propriétés coupe-bande du système à cet endroit précis (photodiode 3) permet d'aligner spectralement et spatialement les réseaux de Bragg. Ce faisant, le réseau 1 a pu être ajusté à 899.5 nm et le réseau 2 à 921.28 nm. Les principales contraintes d'alignement à cette étape furent les bonnes pratiques d'alignement optique pour toute la ligne centrale partant de l'alignement linéaire de fibre optique en entrée allant jusqu'à la photodiode 3, et de viser le centre des miroirs M1 et M2 pour les signaux diffractés par les réseaux de Bragg.

La seconde grande étape d'alignement fut celle de récupérer les signaux à 899.5 nm et 921.28 nm diffractés par les deux réseaux, pour les rediriger vers leur photodiode respective 1 et 2. Encore une fois, les photodiodes 1 et 2 furent remplacées par un ensemble

collimateur/focalisateur pour injecter la lumière dans une fibre optique afin de pouvoir utiliser l'analyseur de spectre optique. Cette étape fut particulièrement difficile, car cette plage spectrale n'est pas visible à l'œil nu. Des cartes photosensibles dans l'infrarouge ainsi que des « voyeurs » infrarouges furent utilisés pour effectuer le travail. Les miroirs M1 et M3 servirent à l'alignement du trajet de la bande 1 (899.5 nm), tandis que les miroirs M2 et M4 eux, servirent à l'alignement du trajet de la bande 2 (921.28 nm). Le gros de l'alignement optique fut réalisé à l'aide de l'analyseur de spectre optique qui permit de bien maximiser le flux optique aux endroits désirés, et de valider que les spécifications fussent bel et bien atteintes. Les principales contraintes d'alignement à cette seconde étape furent les bonnes pratiques d'alignement optique pour les différents trajets optiques partant des Bragg allant jusqu'à leurs photodiodes respectives, ainsi que de maximiser le flux sur les photodiodes.

La dernière étape fut de mesurer précisément les performances optiques du prototype de détecteur multibande LIBS ainsi réalisé, aux positions des photodiodes 1, 2 et 3. Pour une dernière fois, les photodiodes furent remplacées par un ensemble collimateur / focalisateur pour injecter la lumière dans une fibre optique afin de pouvoir utiliser l'analyseur de spectre optique. Les résultats de cette caractérisation sont illustrés aux Figure 3.22 et 3.23, et comparés aux spécifications théoriques au Tableau 3.5.

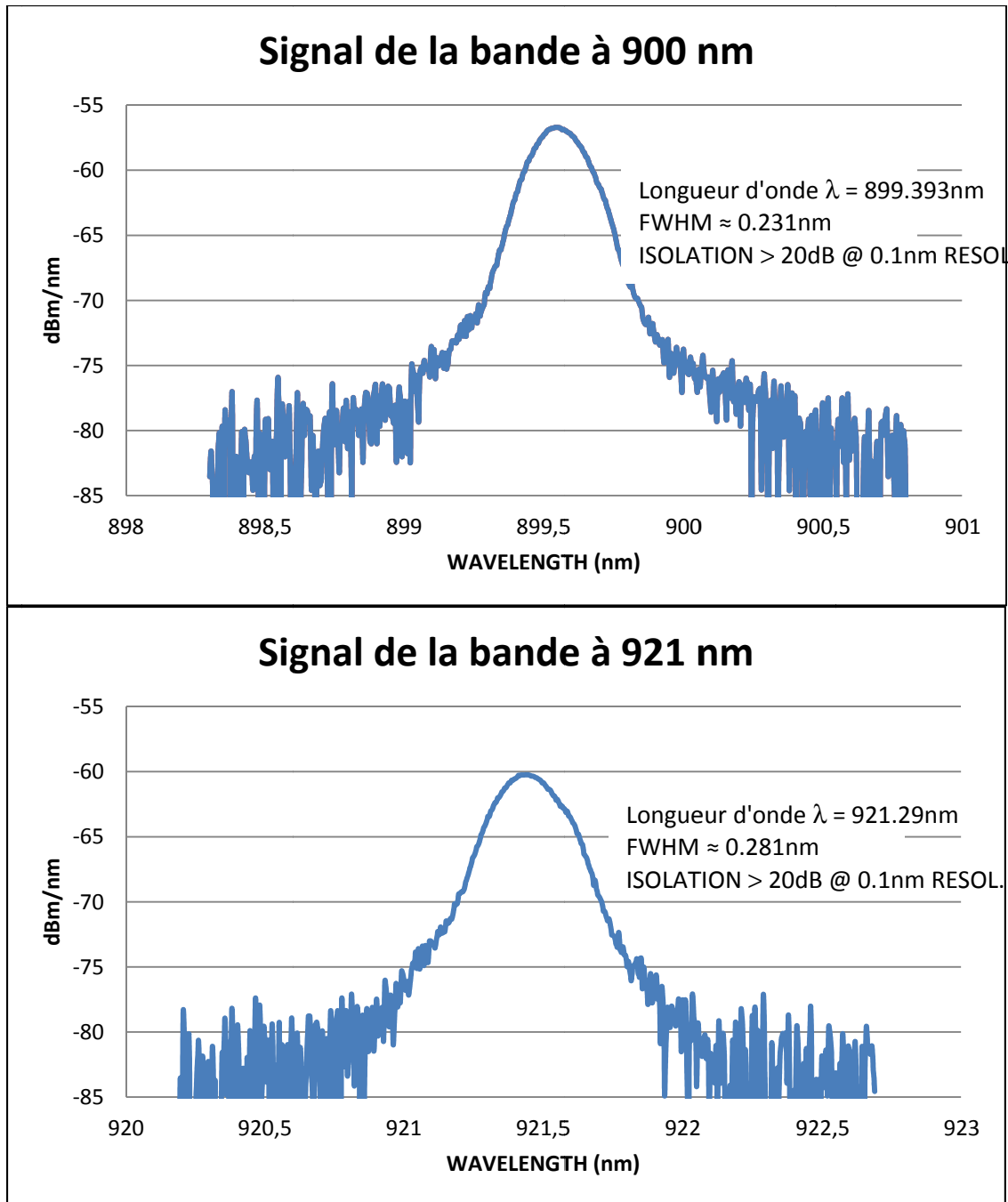


Figure 3.22 Spectre optique mesuré aux bandes (Photodiode 1 et 2)

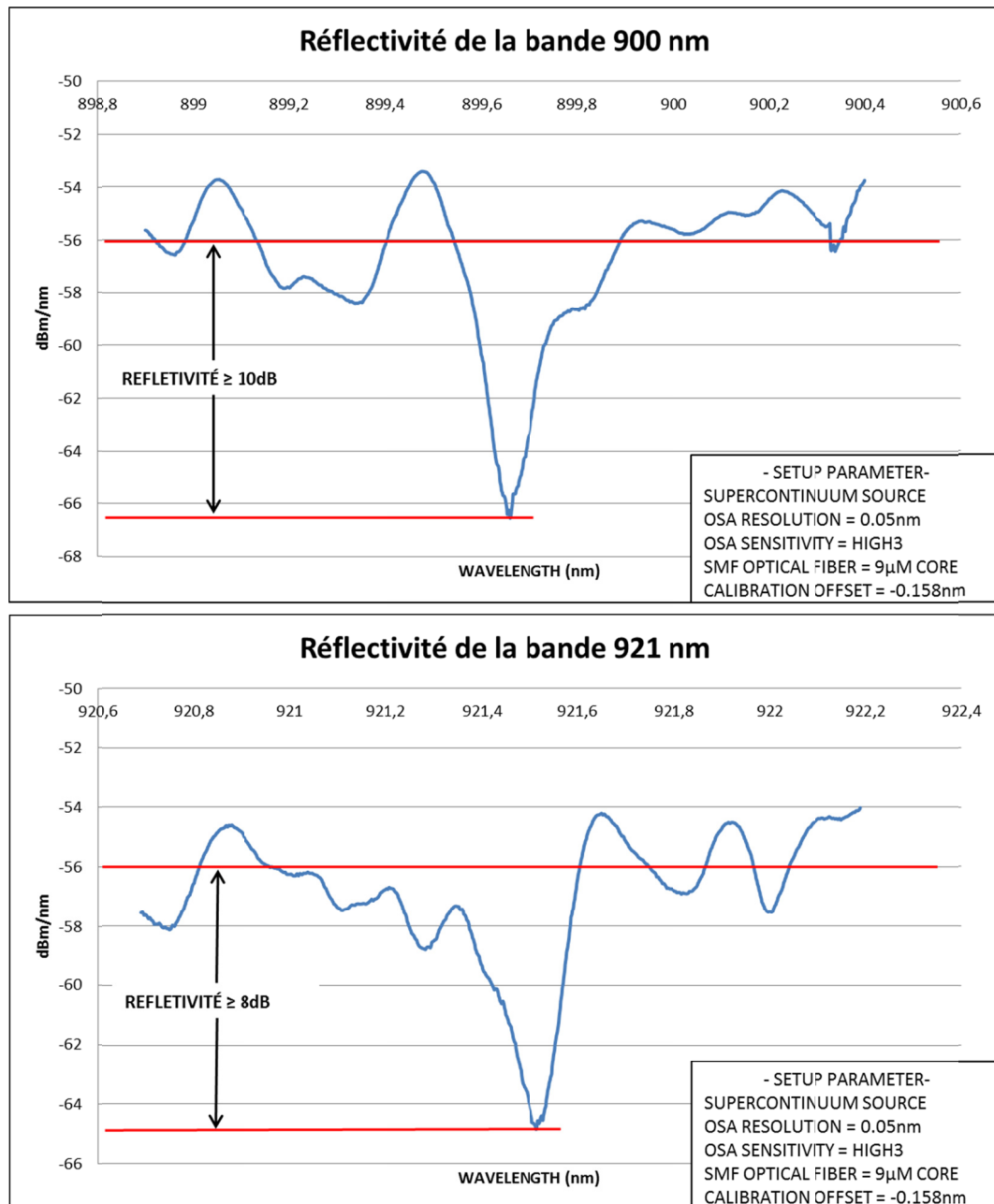


Figure 3.23 Spectre optique en transmission sur la photodiode 3

La preuve de concept optomécanique concernant la séparation spectrale des deux bandes d'intérêt a ainsi été faite pour ce prototype de détecteur multibande LIBS. La réflectivité spectrale pour chacune des bandes avoisine les 85%, l'isolation spectrale de ces bandes

d'intérêt, par rapport au bruit ambiant, est supérieure à 20dB, et la largeur de bande inférieure à 0.3 nm.

L'efficacité totale du prototype de détecteur multibande LIBS a été évaluée à partir de mesures faites sur la transmission du signal à travers le détecteur jusqu'à la photodiode 3, et en utilisant les données de réflectivité spectrale de chacune des bandes. Considérant ainsi une transmission mesurée de l'ordre de 70% dans le système à 632.8 nm, et une réflectivité minimale (efficacité de diffraction) de l'ordre de 84% à 899.5 nm, la réponse spectrale minimale du système, est ainsi évalué à environ 54%. Cette relativement faible efficacité spectrale est principalement due au fait que certaines optiques, dont les Bragg, sont non traitées contre les reflets, et qu'à chaque interface traversée (verre-air ou air-verre), le faisceau lumineux transmis perd environ 4% de son intensité. C'est ainsi que le double passage dans la grande lentille L3 et VBG2 affectent l'efficacité du détecteur. Les spécifications optomécaniques réelles comparées du prototype de détecteur multibande LIBS sont ainsi :

Tableau 3.5 Spécifications optomécaniques réelles comparées du prototype de détecteur multibande LIBS utilisant une source lumineuse simulée par un laser supercontinuum

	THÉORIQUE		PROTOTYPE	
	Bande 1	Bande 2	Bande 1	Bande 2
Taille de la fente d'entrée	100 μ m x 0.7mm		100 μ m x 1.25mm	
Longueur d'onde centrales	900nm	921.28nm	899.5nm	921.28nm
Largeur de bande	≤ 0.3 nm	≤ 0.3 nm	≈ 0.231 nm	≈ 0.281 nm
Isolation spectrale	≥ 20 dB	≥ 20 dB	≥ 20 dB	≥ 20 dB
Réflectivité	$\geq 90\%$	$\geq 90\%$	$\approx 84\%$	$\approx 90\%$
Surface du détecteur	1mm ²		1mm ²	
Efficacité totale	$\geq 60\%$		$\approx 54\%$	

3.2.3 Preuve de concept avec le prototype de détecteur multibande LIBS complet

La preuve de concept que le prototype de détecteur multibande LIBS fonctionne a été réalisée avec plasmas réels induits sur des échantillons de poudre compressés d'Avicel[®] /

lactose contenant entre 0% et 3% massiques de soufre (Gagnon et al., 2012). Le montage expérimental complet incluant la source laser, le prototype de détecteur multibande LIBS final (optomécanique et électronique de détection), la fibre optique de collection de la lumière et un ordinateur personnel est illustré à la Figure 3.24. Les essais ont démontré que le prototype de détecteur multibande LIBS a une LOD de 0,6 % pour le soufre, comparé à 0,2% pour un système commercial haut de gamme. Le concept ainsi que les résultats obtenus ont été présentés (ANNEXE III) au North American Symposium on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (NASLIBS) qui s'est tenu du 18 au 20 juillet 2011 à Clearwater en Floride. Cette conférence a permis de confirmer l'originalité de la solution proposée, ainsi que de juger de la pertinence de cette dernière pour les applications industrielles.

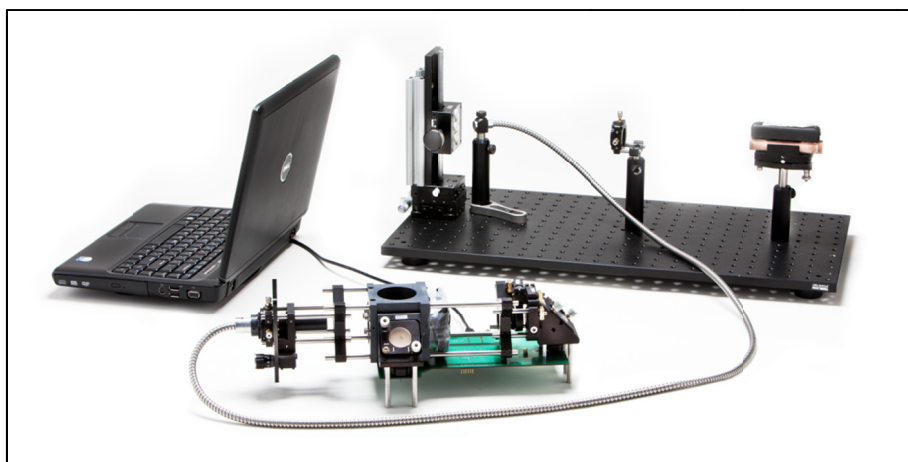


Figure 3.24 Montage expérimental pour la preuve de concept avec le prototype de détecteur multibande LIBS complet

Le prototype de détecteur multibande LIBS pourrait voir ses performances améliorées par une nouvelle version de l'électronique ainsi que par différentes améliorations apportées à certains éléments optiques. Pour améliorer la limite de détection du prototype de détecteur multibande LIBS et ainsi le rendre encore plus sensible, les améliorations souhaitables seraient :

- diminuer le bruit électronique du circuit de détection;
- compenser électroniquement ou par logiciel la différence d'amplification entre les chaînes d'amplification optoélectronique pour les deux photodiodes servant à la mesure;
- que tous les éléments optiques (lentilles et VBG) soient traités contre les reflets;

- augmenter la largeur de bande des réseaux (FWHM) jusqu'à environ 0,3nm.

3.2.4 Compensation en température

En environnement réel, et non en laboratoire comme dans le cas de la preuve de concept ici présentée, les conditions d'utilisations sont beaucoup plus sévères. Température, humidité et vibrations sont toutes des charges que le système pourrait avoir à supporter. Lorsqu'exposé directement à ces charges, le système optique peut voir ses performances optiques dégradées, et une conception optomécanique appropriée peut en diminuer l'impact. Dans le cas de la température, une compensation passive des effets induits sur un Bragg peut être imaginée, et ainsi diminuer la complexité, l'impact sur le système et les coûts liés à une compensation active.

Tel que démontré au CHAPITRE 2, l'angle θ_m qu'un faisceau lumineux incident décrit par rapport au vecteur du réseau, influence la longueur d'onde de résonance d'un réseau volumique, dans le rapport des Équation 4 et Équation 5. Un autre facteur influençant la longueur d'onde de résonance est l'indice de réfraction moyen n_o dans le milieu de propagation. Le dernier facteur d'influence est le pas du réseau Λ . Toute variation de ces facteurs aura un impact direct sur les conditions d'accord de phase, et donc sur la longueur d'onde centrale de résonance du Bragg.

Cet angle θ_m qu'un faisceau lumineux incident décrit par rapport au vecteur du réseau est un paramètre qui modifie directement les conditions d'accord de phase. La variation contrôlée de ce paramètre est d'ailleurs un élément clé dans la réalisation et le contrôle de dispositif (Blais-Ouellette, 2010) ou de système (Blais-Ouellette, 2005) à base de Bragg en volume. Qu'il soit manuel ou motorisé, cette variation d'angle est essentielle à la calibration et à la bonne utilisation d'instruments à base de Bragg en volume. Dans le contexte où cette variation d'angle est utilisée pour compenser une variation de longueur d'onde causée par la température, la dérivée par rapport à la température de la longueur d'onde centrale du Bragg en volume, et de la variation d'angle causé par un conditionnement athermal qui supporterait

le Bragg, est le point de départ de la conception. Cette équation générale d'athermalisation par l'angle des réseaux de Bragg en volume est donc :

$$\frac{d\lambda}{dT} + \frac{\partial\lambda}{\partial\theta} \cdot \frac{d\theta}{dT} = 0$$

Équation 25: Équation générale d'athermalisation par l'angle

La compensation thermique par variation d'angle est une méthode très simple, dans la mesure où la rotation du réseau est motorisée. Lorsque la rotation du même réseau n'est pas motorisée, nous parlons alors d'une compensation en température passive. (Hung-Te et al., 2004) ont publié un concept de compensation thermique pour réseau holographique qui utilise une lame bimétallique générant une variation d'angle. Le concept fonctionne, mais n'est pas robuste et produit un décalage du faisceau. La solution proposée ici se veut plus robuste, sans décalage du faisceau et surtout, manufacturable. En remplaçant la sensibilité angulaire dans l'équation générale d'athermalisation par l'angle, nous obtenons :

$$\frac{d\lambda}{dT} + \frac{d\theta}{dT} \cdot 2n_0\Lambda \cos(\theta) = 0$$

Équation 26: Réseau en transmission

$$\frac{d\lambda}{dT} + \frac{d\theta}{dT} \cdot 2n_0\Lambda \sin(\theta) = 0$$

Équation 27: Réseau en réflexion

Pour une conception donnée, avec l'hypothèse d'une faible variation d'angle, il est possible de compenser passivement l'augmentation de la longueur d'onde due à une augmentation de la température (Figure 3.25). Nous savons que le coefficient de dilatation thermique est :

$$\alpha = \frac{\Delta l}{L \cdot \Delta T} \Rightarrow \Delta l = \alpha \cdot L \cdot \Delta T$$

et que pour de petits angles de rotation :

$$s = \theta \cdot R \approx \Delta l = \alpha \cdot L \cdot \Delta T \Rightarrow \theta = \alpha \cdot \frac{L}{R} \cdot \Delta T$$

Où s est la longueur d'un arc de cercle de rayon R . Alors, la fonction d'angle du système peut être décrite selon :

$$\frac{d\theta}{dT} = \alpha \cdot \frac{L}{R}$$

Équation 28: Fonction d'angle

Donc le concept ici illustré permet une compensation en température passive des réseaux de Bragg en volume selon leur type:

$$\frac{d\lambda}{dT} = 2n\Lambda \sin(\theta) \left[\frac{\partial n}{\partial T} \frac{1}{n} + \alpha_{PTRG} \right] + \alpha \frac{L}{R} \cdot 2n_0\Lambda \cos(\theta) = 0$$

Équation 29: Fonction d'athermalisation des réseaux en transmission

$$\frac{d\lambda}{dT} = 2n\Lambda \cos(\theta) \left[\frac{\partial n}{\partial T} \frac{1}{n} + \alpha_{PTRG} \right] + \alpha \frac{L}{R} \cdot 2n_0\Lambda \sin(\theta) = 0$$

Équation 30: Fonction d'athermalisation des réseaux en réflexion

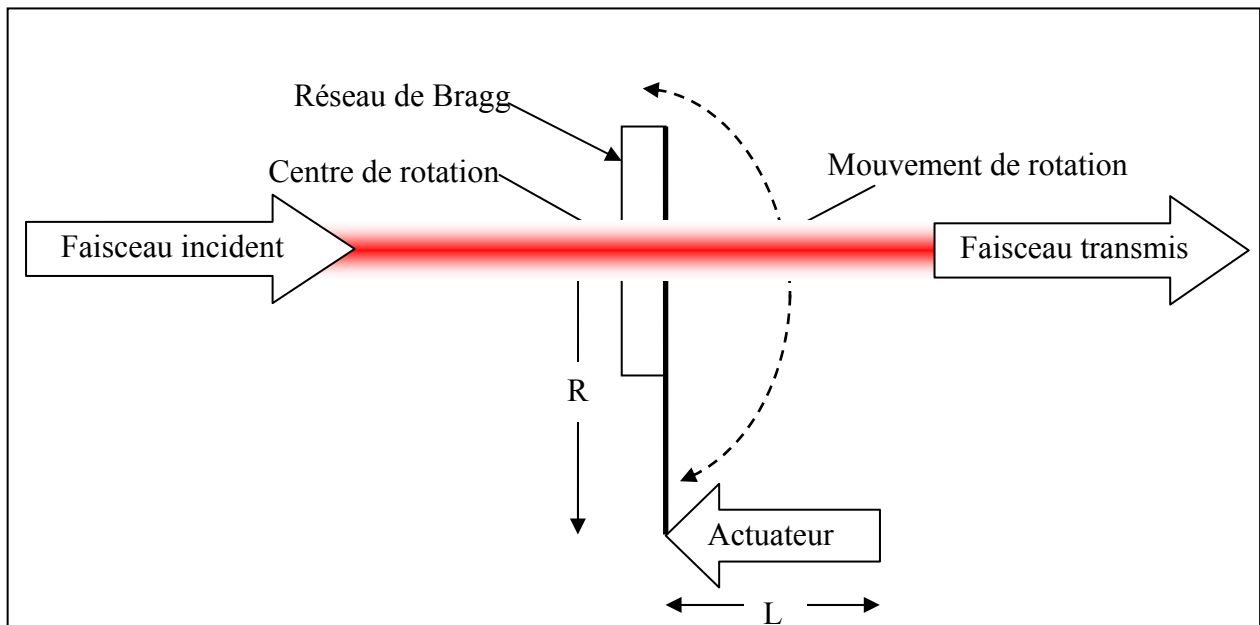


Figure 3.25 Principe de compensation passive en température par l'angle

En utilisant le concept de base ici illustré et les propriétés thermomécaniques du PTRG (Deubener et al., 2009), la dépendance en température théorique en fonction de l'angle pour un Bragg en volume serait telle qu'illustrée à la Figure 3.26. Cet exercice a été fait pour un réseau de Bragg en réflexion ayant une longueur d'onde nominale de 900 nm conditionnés dans une monture athermale ayant un rayon R de 38 mm, compensé par un actuateur en Aluminium ayant un $\alpha = 23$ ppm d'une longueur L variable. De façon évidente, ce type de dispositif est plus approprié pour la compensation en température d'instruments qui ne sont pas accordables par l'angle, car le principe de la compensation passive ici présenté a comme prémisses une faible variation angulaire ($< 10^\circ$). De plus, pour de faibles angles d'incidence, la compensation passive est inefficace, car les réseaux en réflexion sont pratiquement insensibles angulairement dans ce régime. Il faudrait donc ajuster les VBG afin qu'ils aient leurs résonances aux alentours de 10° d'angle d'incidence, ou allonger de beaucoup la longueur de l'actuateur. Un des avantages de ce design est qu'il est configurable et que son coefficient de compensation thermique, pour un rayon R et matériau d'actuateur donné, est facilement ajustable seulement en variant la longueur L de cet actuateur à l'aide d'une pièce filetée par exemple.

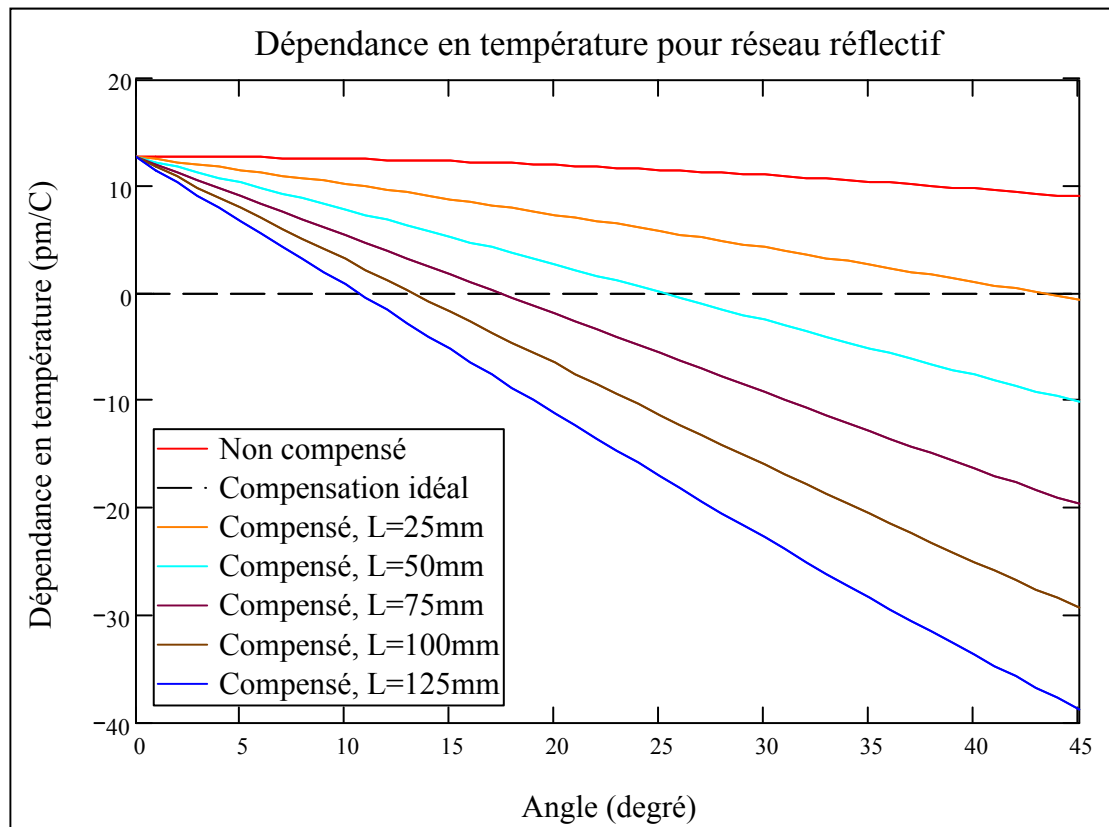


Figure 3.26 Compensation idéale en température d'un VBG réflectif

Afin de permettre une telle athermalisation, le contrôle précis des trois degrés de liberté en rotation est important. Par contre, fondamentalement, seulement un de ces degrés de liberté en rotation a besoin d'être mobile, les deux autres servant principalement à l'alignement optique du Bragg. Un « GIMBALL » est justement un mécanisme qui procure une rotation pure en un point bien précis d'une sphère virtuelle et permet un tel ajustement. Dans notre cas, la rotation pure est localisée au centre du Bragg. Le mécanisme de base du GIMBALL, illustré à la Figure 3.27, est très semblable aux rotules. Un disque ayant une surface en profil de sphère est en contact avec un autre disque ayant une surface à profil conique. Lorsqu'un des deux disques est fixé, l'autre tourne autour du centre de rotation virtuel.

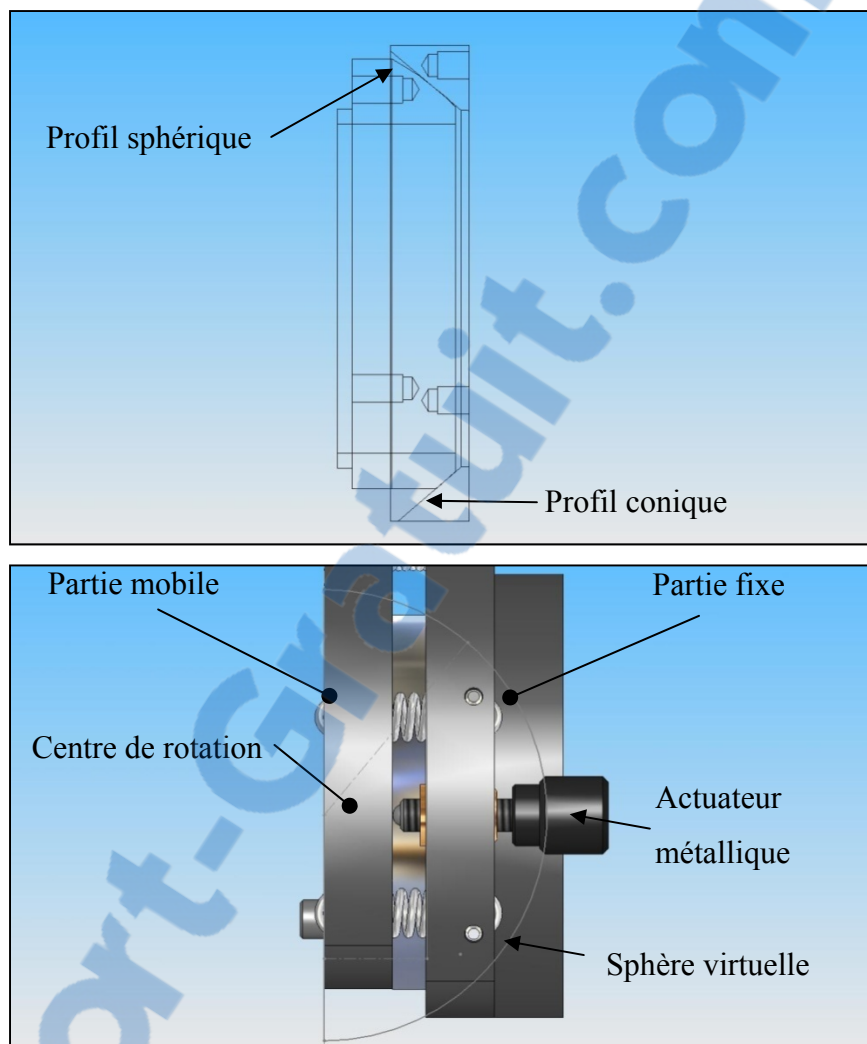


Figure 3.27 Mécanisme de base du GIMBALL

Un fini de surface d'environ 0.8 Ra sur les faces en contact avec un lubrifiant à base de silicone est idéal pour un mouvement fluide. Les disques peuvent être fabriqués en acier inoxydable martensitique SS-410. Cet acier offre une bonne dureté et des surfaces propres exemptes d'oxydation (Figure 3.28).



Figure 3.28 Pièces de base du GIMBALL

Ainsi, un mécanisme simple de compensation en température passive pour réseaux de Bragg en volume peut être réalisé. Ce mécanisme est tout indiqué pour les applications où les bandes spectrales sont connues et fixes. De plus, les différents degrés de liberté nécessaires à l'ajustement spectral et spatial des réseaux peuvent être intégrés à même la monture. L'intégration d'une telle approche de compensation en température passive au détecteur multibande y ajouterait clairement de la valeur, en plus d'être relativement compacte.

3.3 Axe de produit

Étant donné la nouveauté de la technologie utilisée dans ce produit, et l'émergence des applications LIBS qui lui sont dédiées, le produit en est un dit technologique (Tidd Joe 2006). Les produits technologiques peuvent être définis comme ayant été élaborés à partir d'une technologie inédite développée pour répondre aux besoins identifiés des consommateurs. Ces produits entrent en concurrence sur la base de leurs performances plutôt que pour leurs prix ou qualité. De façon générale, l'innovation liée aux produits technologiques est propulsée vers l'avant par leurs instigateurs, leurs créateurs. De façon plus imagée, ce sont leurs créateurs qui poussent littéralement leurs innovations vers l'avant, car personne ne la tire.

Sur l'axe du potentiel de développement (Figure 3.29), ce produit se situe à l'extrémité droite, car il n'en est qu'à ses tout premiers balbutiements. Une preuve de concept a été faite, tous les détails techniques de la conception, de la fabrication et des tests du prototype de détecteur multibande LIBS sont connus, mais le produit doit être amélioré. Il s'agit tout de même ici du premier détecteur multibande dédié à une application LIBS utilisant des VBGs.

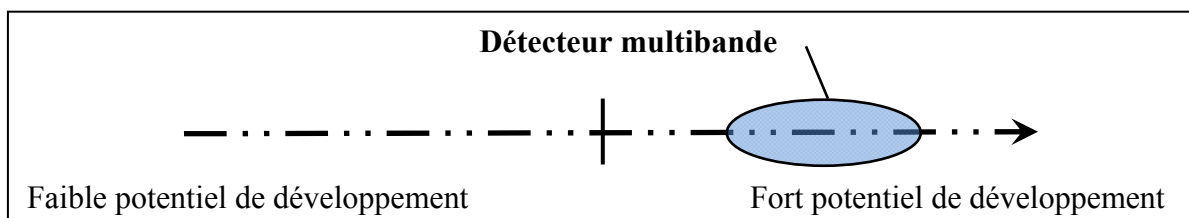


Figure 3.29 Axe du potentiel de développement du produit

3.4 Synthèse du chapitre

Dans ce chapitre, un portrait juste et complet du produit développé a été présenté. Les fondements techniques généraux du LIBS ont été utilisés pour approfondir la mise en contexte et positionner techniquement le produit par rapport aux systèmes LIBS actuels. Par la suite, toute la démarche de conception optomécanique, de fabrication et de caractérisation a été détaillée. Une preuve de concept du prototype de détecteur multibande LIBS final a aussi été faite, et les résultats ont été présentés lors de NASLIBS 2011 en Floride. Une conception inédite pour compenser passivement les possibles effets de la température sur la longueur d'onde de résonance des réseaux de Bragg en volume a aussi été présentée. Enfin, le positionnement du produit par rapport à son axe du potentiel de développement a été revu et détaillé.

La troisième et dernière grande étape de la démarche inscrite dans ce mémoire, ici illustrée au CHAPITRE 4, sera une courte analyse des marchés, suivis d'une proposition de stratégie de valorisation de l'innovation. La chaîne d'innovation, l'influence de la technologie et des marchés sur la commercialisation, et l'exploitation de la PI par le biais d'alliance stratégique et tactique seront ici utilisés comme outil de valorisation de cette innovation.

CHAPITRE 4

STRATÉGIE ET MARCHÉ

Bien que la preuve de concept présentée à la section 3.2.3 du mémoire ait été faite pour la détection du soufre, il n'en reste pas moins que le produit est configurable et que la majorité des autres matériaux sont à notre portée et pourraient être mesurés. C'est donc dans une optique plus globale que le mot produit prend un sens plus large que sa seule application pour le soufre. On entend ainsi par détecteur multibande un produit configurable qui peut être dédié à n'importe quelle application industrielle dédiée (détection du soufre, du fer, du carbone...). C'est dans cet esprit que la démarche de valorisation commerciale de cette innovation sera faite, en considérant le détecteur indépendamment de l'application à laquelle il serait potentiellement dédié.

Les technologies modernes d'instrumentation optique et de nombreuses recherches en cours visent à remplacer les composants électroniques par des composants optiques. Ceci permettrait d'obtenir des mémoires beaucoup plus importantes et une augmentation considérable de la vitesse de traitement des données par exemple. D'autres applications s'intéressent plus aux interactions lumières-matériaux jumelées à des techniques de spectroscopie optique pour caractériser les matériaux. En éclairant ainsi un échantillon donné, il est possible d'en connaître sa composition et ses particularités, et ce, à distance et sans contact. C'est d'ailleurs aux marchés analytiques des matériaux utilisant la spectroscopie optique comme méthode que le détecteur multibande LIBS s'adresse.

Selon le Réseau Photonique du Québec sur son site web, au Québec il est généralement admis la répartition suivante dans le secteur de la photonique:

- télécommunication, 36%;
- électronique, 20%;
- contrôle de procédés industriels, 18 %;
- instrumentation, test et mesures, 18 %;

- santé, 5 %;
- avionique, 3 %.

Le marché mondial de la photonique était évalué à 150 milliards de dollars américains en 1999 (Québec, 2003). Ce marché, principalement alimenté par les applications liées aux télécommunications, a enregistré une croissance extrêmement rapide jusqu'à la fin des années 2000. Depuis la chute en 2000 des titres boursiers liés aux technologies de l'information, un ralentissement marqué des investissements dans le secteur des télécommunications a forcé bon nombre d'entreprises à réorienter leurs champs d'expertise, ou tout simplement de fermer leurs portes. Ce ralentissement a encouragé l'émergence de nouveaux créneaux de marché. Ces principaux créneaux sont la biophotonique, la sécurité et la défense, l'instrumentation optique et l'informatique optique.

Aujourd'hui, le chiffre d'affaires mondial de la photonique est évalué à environ 710 milliards de dollars selon le Gouvernement du Canada²³. L'industrie canadienne de la photonique génère un chiffre d'affaires de quelque 4,5 milliards de dollars par année, et procure de l'emploi à environ 20 000 personnes. Ce secteur dominé par les « technos » est relativement jeune et en plein essor. Ce secteur se situe à l'âge de pierre en ce qui concerne le déploiement de son plein potentiel. Actuellement, la grande tendance est que tout se découvre et se développe extrêmement vite. Chaque jour de nouvelles interactions de la lumière avec les matériaux ou les organismes vivants sont découvertes. Prenons par exemple la biophotonique, il y a 10 ans à peine nous ne parlions pas de ce créneau. Aujourd'hui nous réussissons à fonctionnaliser des virus et des bactéries afin d'en détecter la présence par fluorescence (Dubowski, Voznyy et Marshall; Kim et al., 2009)²⁴. Il est clair que la lumière est de plus en plus étudiée et déployée pour sonder les différents organismes vivants connus^{25,26}.

²³ <http://investirauCanada.gc.ca/fra/publications/photonics.aspx>

²⁴ <http://www.photonics.com>

²⁵ <http://www.biophotonicsworld.org>

²⁶ <http://www.bio.org/>

Les quelques chiffres ici mentionnés ne veulent que mettre en évidence l'étendue du secteur auquel le détecteur multibande LIBS appartient. Transférer et exploiter cette innovation issue de cet univers vers un marché dédié n'est pas évident. Pour y arriver, la chaîne de valeur du produit sera premièrement illustrée et définie. Le positionnement stratégique d'affaires sera ensuite établi pour élaborer la segmentation technologique possible pour le produit, l'axe principal de marché, ainsi que les avenues d'exploitation de la PI par le biais d'alliance stratégique et tactique.

4.1 Chaîne d'innovation du produit

Le détecteur multibande développé permet d'occuper un créneau laissé vide par la compétition : aucun détecteur multibande dédié à des applications LIBS n'existe. En effet, il existe certains produits comparables, mais leurs complexités techniques, leur efficacité ou leurs coûts ressemblent plus à l'adaptation d'une technologie mature à une problématique actuelle, qu'à la réalisation d'une réelle innovation. Le détecteur multibande LIBS développé veut ainsi occuper les marchés industriels de la haute sensibilité où les bandes spectrales à analyser ont été identifiées, et ce, pour de faibles largeurs de bande, à de faibles coûts.

Par rapport à la chaîne d'innovation (Figure 4.1), le produit se situe dans la phase 4 vitrines technologiques. Cette phase où la technologie est éprouvée consiste à améliorer les performances du détecteur multibande LIBS en milieu contrôlé pour pouvoir ainsi définir les bases de l'industrialisation du produit. Du point de vue des affaires, la preuve que le prototype de détecteur multibande LIBS fonctionne a été faite. Même si la limite de détection du détecteur peut être améliorée pour le soufre, il n'en reste pas moins que cette preuve a été faite sur un élément difficile à détecter, ce qui ouvre la porte aux autres éléments nécessitant moins de sensibilité. Le coût par bande d'un tel détecteur multibande LIBS est extrêmement difficile à évaluer, car aucune compétition directe n'existe. De plus, comme le marché pour les applications LIBS dédiées est encore restreint, la valeur marchande du détecteur est encore non résolue. Enfin, pour les considérations de PI et partenariat, elles seront traitées dans la section 4.3 du mémoire.

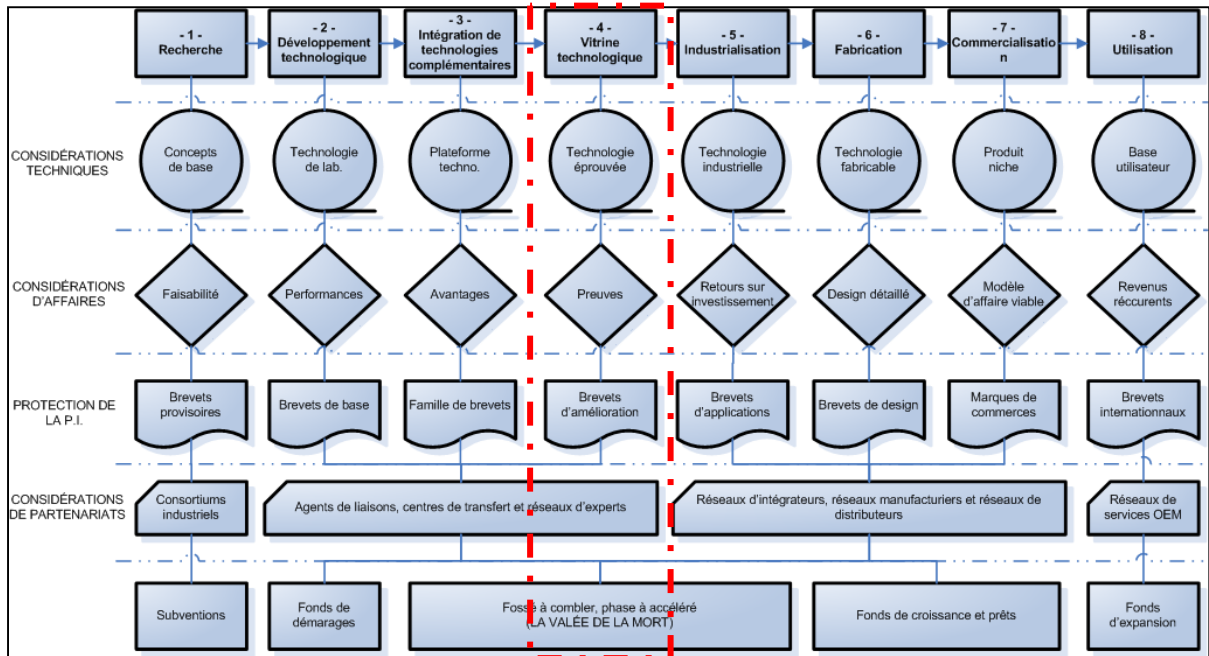


Figure 4.1 Position du détecteur multibande LIBS par rapport à sa chaîne d'innovation

La technique analytique LIBS par rapport à son cycle de vie (Figure 4.2) se situe dans la zone d'émergence. Cette technique a fait ses preuves, de plus en plus d'articles scientifiques voient le jour et chaque année de plus en plus d'applications spécifiques sont créées. Même si le détecteur multibande LIBS se situe à mi-chemin dans sa chaîne d'innovation industrielle, par rapport au cycle de vie de la technique analytique LIBS ce n'est pas un handicap. Cette position privilégiée où à la fois le produit et les marchés sont relativement immatures permet à l'innovation de croître à la fois sur les axes de produit et de marché afin de s'imposer fortement, et de permettre une diversification potentielle du portefeuille d'applications possibles des détecteurs multibande LIBS en général.

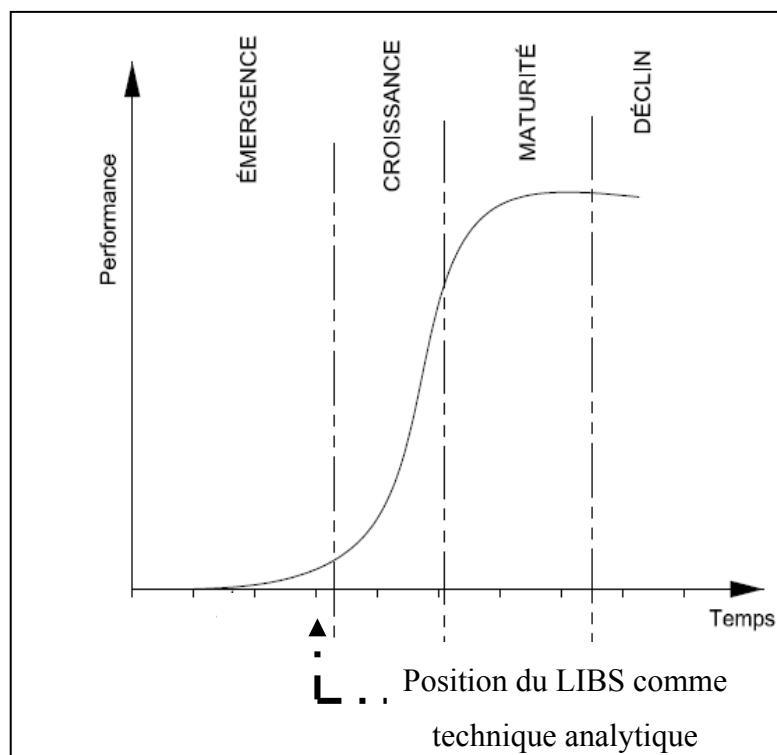


Figure 4.2 Cycle de vie du LIBS

De façon générale, la technique analytique LIBS cherche principalement à remplacer les techniques utilisés en laboratoire tel l'ICP, la spectroscopie par fluorescence X (XRF) et l'analyse d'activation de neutron par gamma pulsée (PGNAA). Les principaux chevaux de bataille du LIBS sont sa capacité analytique temps réel in-situ, le fait que cette technique soit sans contact et quasi non destructive, et ses capacités de télédétection. Là où les preuves restent encore à faire pour convaincre la communauté scientifique de l'efficacité de cette technique, résident dans sa capacité réelle de quantification d'un élément dans un matériau donné. Beaucoup d'espoir repose ainsi sur la Mission Mars²⁷ utilisant un système LIBS, le ChemCam²⁸. Cette opportunité offre le potentiel d'exposer au monde entier toute la puissance de cette technique analytique encore méconnue. C'est justement d'un « coup de circuit » que le LIBS a besoin pour passer à l'étape de croissance.

²⁷ <http://mars.jpl.nasa.gov/>

²⁸ <http://msl-scicorner.jpl.nasa.gov/Instruments/ChemCam/>

4.2 Positionnement stratégique d'affaires

Le détecteur multibande LIBS se veut dédié aux applications n'utilisant que quelques lignes spectrales prédéterminées pour l'analyse d'un échantillon donné. La majorité des applications scientifiques requièrent beaucoup de ligne spectrale, et tout le spectre optique est dans ce cas préférable. Le produit ici développé est donc mieux adapté aux applications industrielles où seulement quelques lignes spectrales (entre 1 et 6) prédéterminées sont requises. Les marchés industriels auxquels le LIBS peut s'adresser sont généralement matures, et leurs besoins bien identifiés. Les industriels savent ce qu'ils cherchent et où le bât blesse dans leur procédé. Ils savent exactement quelles mesures préventives ou correctives entreprendre pour y pallier. Les problèmes souvent rencontrés en industrie sont la capacité d'échantillonnage limitée et le temps d'analyse relativement long des techniques d'analyse chimique classiques. Tous les ingrédients sont présents avec le LIBS pour y remédier, ce qu'il faut c'est éduquer, démontrer et convaincre les différents marchés de la pertinence d'utiliser le LIBS en remplacement des analyses chimiques actuelles. Bref, il faut démontrer que le retour sur l'investissement est possible.

La faible maturité de la technologie jumelée au degré de maturité relativement élevé du marché industriel en général confère une position particulière au produit (Figure 4.3). Si nous nous référons aux données du chapitre 3.1, le LIBS ne commence à susciter de l'intérêt qu'à partir des années 90. Ce n'est par contre qu'à partir de 2000 que le premier instrument industriel est rapporté, et que la première conférence internationale portant sur le LIBS voit le jour. Quant à elle, la technologie des réseaux de Bragg en volume appliquée aux technologies LIBS est tout simplement inexistante. Le détecteur multibande LIBS présenté dans ce mémoire est donc clairement dans une zone d'extrême nouveauté. Ainsi par la jeunesse de la technologie et la relative maturité des marchés, la stratégie de développement et de commercialisation la plus appropriée serait celle des produits technologiques « *Les produits technologiques sont principalement caractérisés par l'application de nouvelle technologie à des produits existants ou à des marchés relativement matures.* » (Tidd Joe 2006). La segmentation technologique typique de ce type de commercialisation (Tableau 4.1)

permet d'identifier deux grands types d'applications divisés entre trois types de clients. Les deux types d'applications sont les matières premières et le contrôle de procédé, et les trois différents types de clients ciblés sont les pétrolières, les minières et les fonderies.

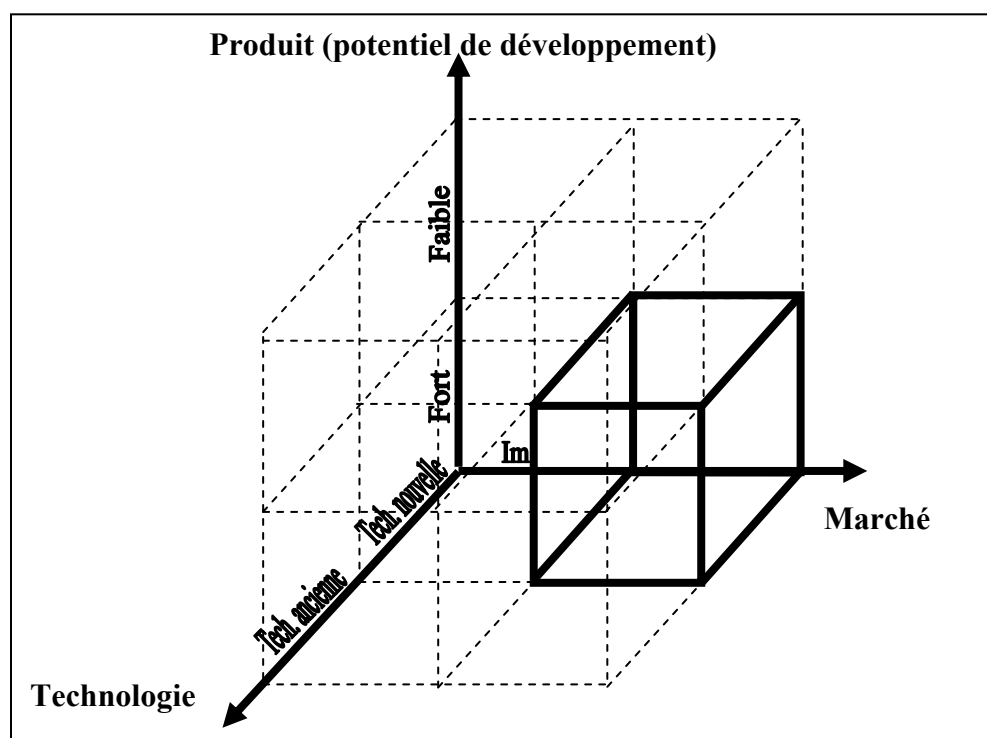


Figure 4.3 Positionnement stratégique d'affaires

Tableau 4.1 Segmentation technologique pour les applications LIBS

	APPLICATIONS		Avantage procuré par le LIBS
	Matière première	Contrôle de procédé	
Pétrolières	Prospection Extraction	Raffinage	Échantillonnage in-situ en temps réel sans contact
Minières	Prospection Extraction	Purification du minerais	Échantillonnage in-situ en temps réel sans contact
Fonderies	N/A	Transformation et purification	Échantillonnage in-situ en temps réel sans contact

Les applications liées aux matières premières sont situées dans le secteur primaire de l'économie, secteur très important pour l'économie de Canada. Le Canada est d'ailleurs considéré comme un des leaders mondiaux fournisseurs de ces matières premières. Dans ce secteur, les cibles sont la prospection et l'extraction autant pour les pétrolières que pour les minières. Pour les services de prospection, d'arpentage et de cartographie au Canada, le chiffre d'affaires annuel était de tout près de 2.8 milliards pour 2008 selon Statistique Canada²⁹. Pour ce qui est de l'extraction minière et de l'extraction de pétrole et de gaz, le produit intérieur brut aux prix de base était tout près de 55 milliards de dollars pour 2010 toujours selon Statistique Canada³⁰. Quant aux activités de soutien à l'extraction minière et à l'extraction de pétrole et de gaz, le produit intérieur brut aux prix de base était tout près de 7.5 milliards de dollars toujours pour 2010. Il est certes que ce ne sont pas toutes les activités liées à la prospection, à l'extraction et au soutien au Canada qui nécessite un tel détecteur multibande couplé à un système LIBS complet, mais il n'en demeure pas moins qu'uniquement pour le Canada, le marché potentiel est énorme et doit être considéré.

Toujours pour les applications liées aux matières premières, le LIBS appliqué à la prospection procure un avantage énorme aux utilisateurs en permettant ainsi l'analyse, in situ en temps réel, d'échantillons recueillis directement sur le terrain. Les prospecteurs n'auront plus ainsi à effectuer analyses relativement longues, coûteuses et limitées offertes par les techniques d'analyse chimique classiques. En fait, les capacités de télédétection des systèmes LIBS permettent même de ne pas recueillir d'échantillons et de faire une analyse directe des sols (pour la recherche de traces de minerais ou de bitume). C'est d'ailleurs ce qu'a fait le Fraunhofer Institute for Laser Technology en installant un système LIBS directement sur une foreuse à carotte utilisée pour la prospection³¹. Dans certains cas l'extraction de carottes reste nécessaire, mais l'analyse de ces dernières pourrait quand même être faite instantanément. Basée sur la réflectométrie et utilisant des réseaux de Bragg en volume, la compagnie

²⁹ <http://www40.statcan.gc.ca/l02/cst01/serv13a-fra.htm>

³⁰ <http://www40.statcan.gc.ca/l02/cst01/prim03-fra.htm>

³¹ <http://www.photonics.com/Article.aspx?AID=45407>

Photonic Knowledge³² s'applique à cartographier indirectement l'or dans des carottes de forage. Cette approche est une solution tout optique s'apparentant à celle proposée ici, mais n'est par compte aucunement in situ et en temps réel.

L'extraction des matières premières va aussi dans le même sens que la prospection : les équipements utilisés pour creuser (pelles mécaniques principalement) pourraient être équipés d'un tel système LIBS et pourraient ainsi optimiser leurs sites d'extraction. Une simple analyse LIBS des sols indiquerait à l'opérateur où creuser en fonction des filons (concentration du matériau recherché) de minerais ou de bitume. Cette même technique pourrait être utilisée dans les mines souterraines. En analysant à l'aide de la technique LIBS les parois d'un tunnel par exemple, la teneur en minéraux pourrait en être extraite, et indiquer l'endroit optimal où creuser. Il en va de même pour les convoyeurs transportant le minerai extrait. La compagnie Laser Distance Spectrometry³³ a justement développé un système LIBS embarqué sur convoyeur qui permet l'analyse in situ en temps réel du minerai extrait. Ce système en ligne permet, entre autres, de mesurer la teneur en minerai et de rejeter en temps réel les zones exploitées pauvres en teneur.

Les applications de contrôles de procédé se situent généralement dans le secteur secondaire, secteur où les matières premières sont transformées. Ce secteur est aussi relativement important au Canada, car il requiert un niveau d'expertise assez grand, autant pour le raffinage du bitume, pour la purification du minerai que pour la métallurgie. La taille de ces marchés est très difficile à évaluer, car les industriels gardent farouchement leurs chiffres liés à l'efficacité et au coût de leurs procédés. L'avantage majeur que le LIBS peut apporter à ce secteur est le contrôle de la qualité, in situ en temps réel, dans la transformation de la matière première. L'impact direct espéré est ainsi une augmentation du rendement et une diminution des coûts de transformation. Nous pouvons facilement imaginer, sur la ligne de production d'une fonderie par exemple, réaliser l'analyse de la teneur en Aluminium ou en Fer dans un

³² <http://www.photonicknowledge.com/>

³³ <http://www.laser-distance-spectrometry.com/>

mélange liquide. C'est exactement ce que la compagnie TECNAR³⁴ fait avec son équipement GalvaLIBS. L'analyse in situ de métaux réduit le temps d'analyse d'une chaîne de production et permet l'ajustement de la « recette » quasi instantanément.

Encore une fois, la purification du minerai et la métallurgie profiteront principalement de cet aspect in situ du contrôle de la qualité du procédé. La purification pourrait être arrêtée ou poursuivie jusqu'à l'obtention d'un certain pourcentage de minerais lors de la purification. La pureté et la détection de traces de contaminant dans les métaux et alliages pourraient aussi être détectées de façon précoce sur les convoyeurs ou dans les fonderies. Une des questions typiques à propos des aciers est de savoir quel est le taux de carbone contenu dans un certain type d'acier (ratio carbone fer). Avec un système LIBS multibande, ce ratio pourrait directement être connu lors de la fonte de l'acier, et non quelques heures après l'analyse des résultats en laboratoire des échantillons récoltés. Le même système embarqué sur convoyeur de Laser Distance Spectrometry vise aussi ces applications.

En 2009, l'Union européenne a imposé une interdiction de diesel avec un taux de soufre supérieur à 10 ppm. Pour le mazout domestique, une limite de 1000 ppm est déjà en vigueur depuis 2008³⁵. Pour le raffinage du bitume, le LIBS proposé pourrait ainsi servir à déterminer la concentration de soufre dans le diesel, in situ et en temps réel, sur la chaîne de raffinage. Les modifications aux paramètres de raffinage pourraient alors être apportées immédiatement. La qualité, le temps et les coûts au raffinage seraient ainsi optimisés.

Même si leur croissance est généralement cyclique, il est clair que ces marchés mondiaux sont gigantesques et dépassent de beaucoup les quelques chiffres présentés pour le Canada. L'implantation d'une nouvelle technique analytique doit donc se faire dans un moment haussier du cycle pour justifier un tel investissement visant à rendre obsolètes les techniques

³⁴ <http://www.tecnar.com/>

³⁵ ANTON BUYS, ExxonMobil a construit une nouvelle unité de désulfuration à Rotterdam, REFLEX, juillet 2005,

http://www.exxonmobil.nl/Benelux-French/Newsroom/Publications/20050708_ReflexHTM_FR/index.html

existantes. Les industriels sont généralement très conservateurs, et pour justifier une modification de recette ou d'équipement, il faut que les preuves soient extrêmement solides et convaincantes. Si le détecteur multibande proposé peut être implanté dans un système LIBS utilisé seulement chez un client important (pétrolière, minière, ou fonderie), et que cette implantation est satisfaisante, l'intégration verticale stratégique de ces multinationales nous donnera potentiellement accès à l'un ou l'autre des secteurs (primaire ou secondaire) ici convoités.

4.2.1 Axe principal de marché

Tel qu'illustré à la Figure 4.4, l'axe de marché principal visé s'intéresse aux applications de prospection et d'extraction des matières premières ainsi qu'aux opérations de contrôle de procédé au niveau du raffinage du bitume, de la purification des minerais et des fonderies. Cet axe a pour principal intérêt de rentabiliser les investissements faits, de déployer au maximum la technologie, de se forger une crédibilité en tant que fournisseur d'une technologie spécialisée, et de faire progresser le produit à travers sa chaîne d'innovation industriel. Le bassin énorme d'application et de clients potentiels ciblés lors de la segmentation technologique offre réellement cette possibilité. Les principaux défis résident dans le cycle de vente qui est généralement très long (voir jusqu'à deux ans pour les minières), et le très faible taux de pénétration de la technique LIBS dans tous les marchés confondus. Ces barrières d'entrée font en sorte qu'à court terme les revenus espérés pour le détecteur multibande LIBS sont relativement modestes.

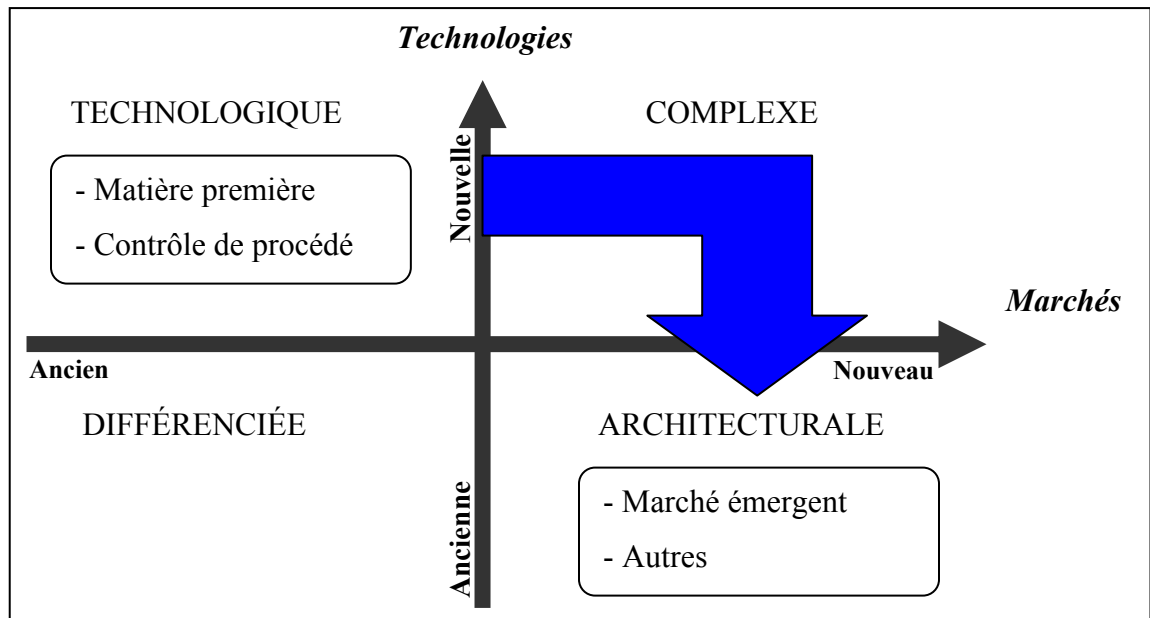


Figure 4.4 Degré de nouveauté des marchés et des technologies

Ce qui est à retenir est qu'une fois la crédibilité et la maturité du produit atteint, la trajectoire la plus naturelle serait d'appliquer cette même approche à des marchés non matures (émergents) qui, traditionnellement, offrent le plus grand potentiel. La technologie existante serait ainsi appliquée ou combinée afin de créer de nouveaux produits et/ou de nouvelles applications. La caractéristique principale de la commercialisation de ces produits architecturaux³⁶ serait que l'innovation serait produite en collaboration avec les utilisateurs potentiels. L'exploitation de la PI articulée autour d'alliances stratégiques et tactiques vise justement cette progression d'un marché mature vers un marché émergent.

4.3 Exploitation de la propriété intellectuelle

L'exploitation de la PI est la clé du succès et se veut par conséquent la plus efficiente possible. Outre les brevets obtenus, les marques de commerce déposées et les secrets de fabrication gardés, la vraie question est de savoir comment exploiter tout cet actif immatériel.

³⁶ Joe Tidd, John Bessant, Keith Pavitt, Management de l'innovation, De Boeck & Larcier s.a., 2006

La fabrication du produit et la commercialisation sont souvent la voie la plus directe empruntée par les entrepreneurs. Cette voie exige généralement beaucoup de ressources humaines et matérielles pour la production, ainsi qu'un fonds de roulement important pour la recherche et le développement du produit. De plus, la gestion de l'énorme risque associé à une telle entreprise peut remettre en question la viabilité même du projet. Dans tous les cas une étude de marché autorisant un développement est nécessaire.

Pour la personne (physique ou morale) qui détient la PI, l'octroi de licences est généralement un moyen d'exploitation de cette propriété qui permet d'atteindre un marché élargi, de bloquer d'éventuel développement concurrent, et de minimiser les risques. L'investissement de départ en est aussi réduit à son plus strict minimum. Dans l'éventualité d'une coentreprise, des licences exclusives peuvent être conclues avec la nouvelle entité et générer des profits, sans les risques technologiques et commerciaux associés. Même la nouvelle PI développée à l'intérieur de la coentreprise peut faire l'objet de la délivrance d'une licence d'exploitation à des utilisateurs désirant explorer de nouveaux marchés. L'octroi de licence est donc probablement le meilleur véhicule pour élargir le marché desservi par une technologie et générer des revenus récurrents.

Un autre moyen d'exploiter la PI est de négocier un pourcentage des profits générés par l'utilisation du produit. Ainsi, si une raffinerie diminue son taux de perte de 5% par exemple, une fraction des gains réalisés pourraient ainsi être payés en guise de royauté. C'est donc clairement l'octroi de licence qui sera ici privilégié afin de déployer et commercialiser le détecteur multibande LIBS.

La prémisses de base de telles licences est la capacité de tisser des alliances avec des partenaires, permettant ainsi une exploitation optimale de cet actif, à des coûts, et par conséquent risques, minimum. Au fur et à mesure que la technologie et le produit gagneront en maturité, l'approche de commercialisation ainsi que les marchés potentiels changeront. Les alliances stratégiques et tactiques (Figure 4.5) en vue d'exploiter la PI développée par le biais de licences seront donc le thème central de la démarche de commercialisation.

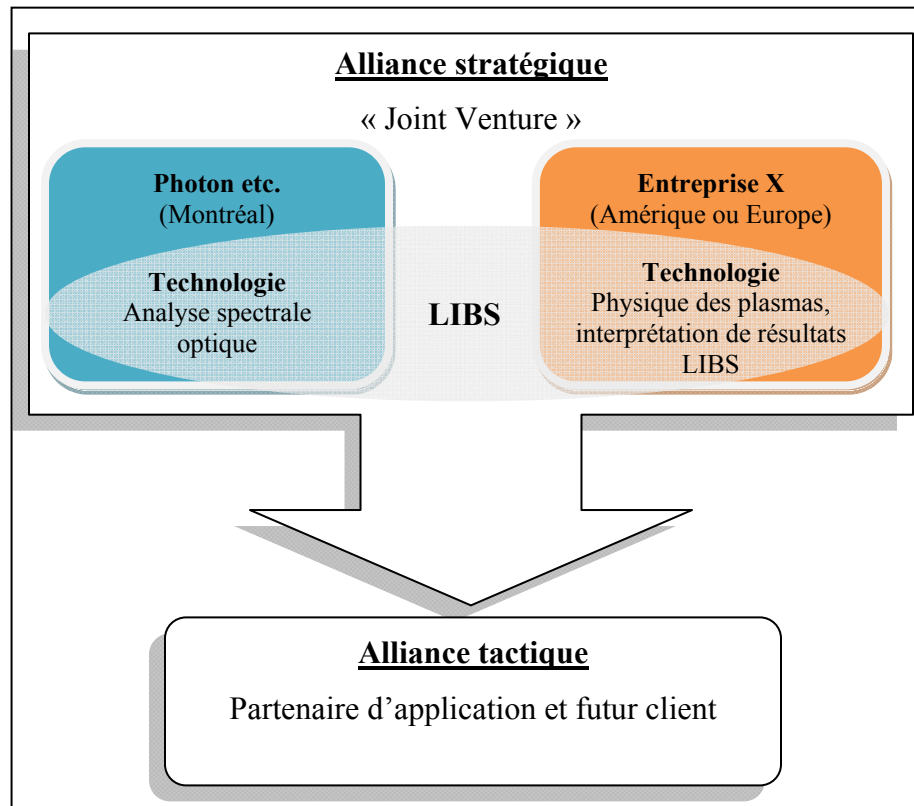


Figure 4.5 Exploitation de la PI par le biais d'alliances

4.3.1 Alliance stratégique

La recherche d'un partenaire œuvrant dans le domaine du LIBS ayant les ressources nécessaires pour fabriquer des systèmes LIBS complets à une échelle relativement importante est primordiale. Que le partenaire soit un leader ou un « deuxième joueur » dans le domaine du LIBS n'est pas un critère. Ce qui compte est ses connaissances tacites³⁷, sa crédibilité, ses capacités techniques et sa solidité financière. Cette alliance stratégique a pour principal objectif de faire progresser le détecteur multibande LIBS sur son axe technologique (Figure 4.6).

³⁷ Associé au « capital intellectuel ». Regroupe les compétences, le savoir-faire et l'expérience.

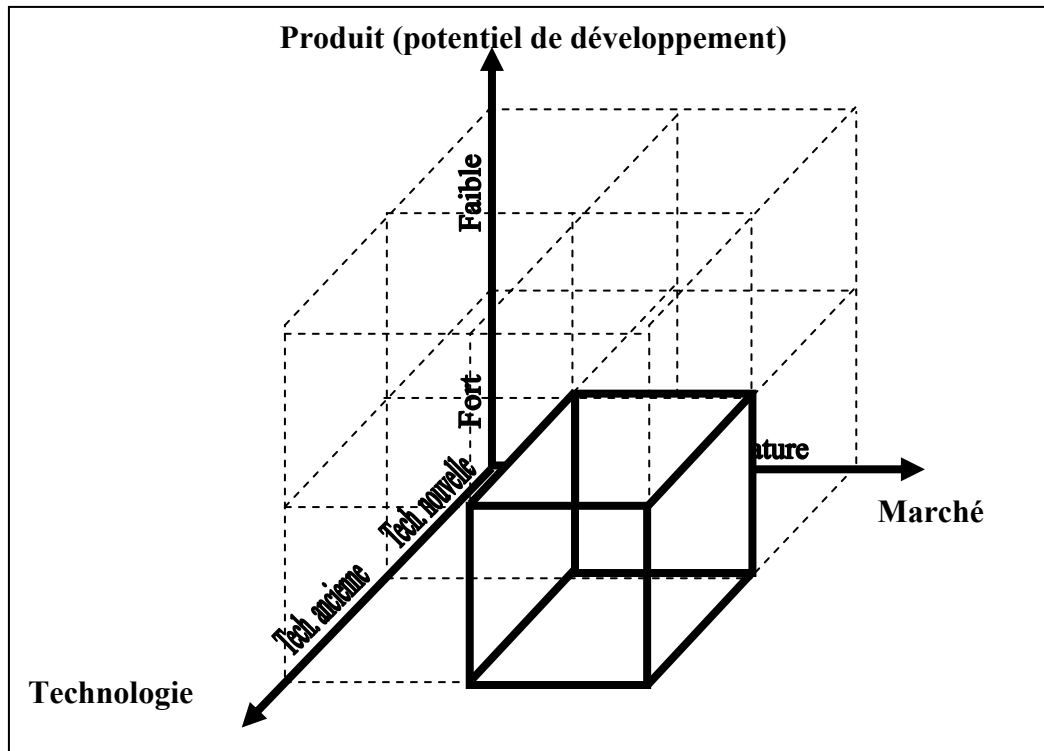


Figure 4.6 Positionnement stratégique d'affaires visé par l'alliance stratégique

Idéalement, le partenaire recherché pour cette alliance par cospécialisation ne devrait pas utiliser la même technologie dans ses systèmes LIBS que celle ici présentée. Son avantage serait de pouvoir travailler de concert avec des experts en instrumentation spectroscopique et implémenter à ces systèmes une technologie unique plus efficace et dédiée.

4.3.1.1 Caractéristique du partenaire recherché (alliance stratégique)

En plus de posséder des capacités manufacturières, le partenaire recherché devra posséder une expertise dans les 2 domaines tacites suivants nécessaires au développement d'une solution LIBS complète:

- la physique des plasmas;
- spectrochimie.

Pour l'expertise liée à la physique des plasmas, il est possible que le partenaire réponde à ce critère par le biais d'un sous-traitant (Centre de recherche ou Université). Par contre l'interprétation et l'analyse des données LIBS (spectrochimie) devront préférablement être maîtrisées directement par le partenaire.

L'évaluation sommaire des facteurs organisationnels des entreprises vouées à se lier (Tableau 4.2) permet de mieux circonscrire les requis de cette alliance stratégique.

Tableau 4.2 Facteurs organisationnels des entreprises de l'alliance stratégique³⁸

Facteurs organisationnels	Photon etc.	Partenaire recherché
Stratégie d'entreprise pour le secteur d'activité	Leader	Suiveur ou Leader
Adéquation avec les compétences (domaines tacites)	Forte	Moyenne à forte
Culture d'entreprise	Ciblage intérieur	Ciblage intérieur
Aisance avec la technologie	Élevé (Détecteur)	Élevé (LIBS)

Photon etc. souhaite faire bénéficier sa technologie aux applications LIBS pas le biais de partenariats ou d'alliances. Ses ressources internes en recherche et en développement, son brevet portant sur le détecteur multibande ainsi que les avantages de cette technologie comparativement à celle de ses concurrents, lui permettent d'avoir une forte adéquation avec les compétences nécessaires pour la maintenir. C'est principalement pour ces raisons que dans le secteur d'activité du LIBS, Photon etc. veut être identifié comme étant un fournisseur spécialisé de détecteur multibande LIBS, leader pour les applications LIBS dédiées. Il est également souhaité que les 2 entreprises aient une culture d'entreprise orientée vers le ciblage intérieur et qui, par conséquent, souhaitent vivre au travers de cette alliance une expérience d'apprentissage.

³⁸ Tidd Joe , Bessant John, Pavitt Keith. 2006. *Management de l'innovation*, De Boeck Université. De Boeck, page 329

4.3.2 Alliance tactique

Grâce à l'alliance stratégique préalablement établie (Coentreprise), la nouvelle entité formée par Photon etc. et son partenaire posséderont toute l'expertise requise au développement de solution LIBS dédiée. Cependant, sa présence et ses connaissances des marchés visés restent relativement faibles. De plus, le produit n'est pas très mature et les requis techniques spécifiques liés à de tels marchés sont inconnus.

Afin de dédier le produit à une application donnée, et de faire progresser l'innovation sur son axe de produit, une alliance tactique est envisagée. La Coentreprise se forgera ainsi un partenariat d'application avec un client utilisateur de la solution LIBS ouvrant ainsi la porte à la Coentreprise aux marchés convoités.

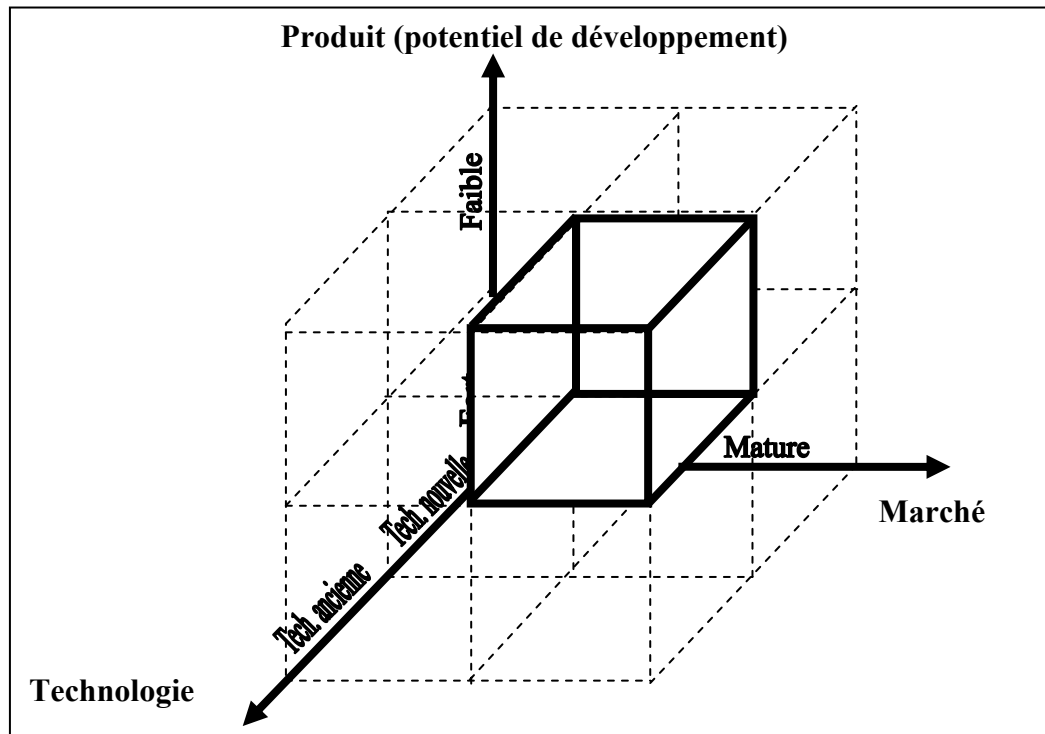


Figure 4.7 Positionnement stratégique d'affaires visées par l'alliance tactique

Avantages pour chacun des partenaires

L'alliance permettra d'abord à la nouvelle entité de profiter de l'expertise de l'utilisateur pour le développement et l'amélioration du produit. Ce partenaire d'application fera foi d'utilisateur pilote. La Coentreprise pourra alors profiter de l'expertise du client, expert de son domaine, pour innover, mieux cerner les besoins et concevoir des systèmes mieux adaptés. L'utilisateur proposera possiblement des solutions non envisagées ou même de nouvelles applications non encore imaginées. Les installations du partenaire d'application pourront servir de banc d'essai tout au long du développement. Finalement, ce partenariat permettra à la solution LIBS de faire ses preuves dans les marchés ciblés.

De manière plus spécifique, les avantages décrits ci-haut permettront:

- de diminuer les risques liés au développement de nouveau produit, par exemple, en connaissant de manière précise les besoins des utilisateurs et en le prévoyant tôt dans la conception;
- d'augmenter la rapidité de développement, en ayant accès à des installations et aux connaissances d'un partenaire d'application;
- de diminuer les coûts liés au développement en profitant de l'expertise et des réseaux de contacts du partenaire d'application.

En contrepartie, les avantages pour le partenaire d'application sont principalement :

- de faire du monitoring in situ en temps réel de son procédé;
- d'accéder à une nouvelle technique/solution analytique avant ses concurrents;
- de participer au développement d'une technologie qui répond à ses besoins;
- de profiter d'économies substantielles sur ses coûts d'exploitations grâce à la solution LIBS finale.

4.3.2.1 Caractéristique du partenaire recherché (alliance tactique)

Tel qu'il a été fait pour le partenaire stratégique, le Tableau 4.3 présente les caractéristiques organisationnelles du partenaire d'application recherché par rapport à la Coentreprise.

Le partenaire d'application recherché doit s'identifier stratégiquement comme un leader. En effet, l'utilisateur devra démontrer de l'ouverture et de l'intérêt pour l'utilisation d'une nouvelle technique analytique qu'il sera potentiellement le premier à expérimenter. Son objectif principal par rapport à ce partenariat serait d'avoir une longueur d'avance technique et économique sur la compétition. Enfin, cette entreprise devra aussi posséder un fort niveau / potentiel d'innovation afin de bien remplir son rôle d'utilisateur pilote.

Tableau 4.3 Facteurs organisationnels des entreprises de l'alliance tactique³⁹

Facteurs organisationnels	Coentreprise	Partenaire recherché
Stratégie d'entreprise pour le secteur d'activité	Leader	Leader
Adéquation avec les compétences (domaines tacites)	Forte	Faible à moyen
Culture d'entreprise	Ciblage intérieur	Ciblage extérieur
Aisance avec la technologie	Élevé	Faible à moyen

L'adéquation avec les compétences du partenaire d'application par rapport à la technique LIBS est évidemment faible, puisqu'il fera appel à la Coentreprise pour l'implantation de la solution. Cependant, le client devra avoir une compétence minimale avec la solution à la fin de l'exercice, afin de bien utiliser la technique analytique et ainsi en tirer profit.

Enfin, dans un monde idéal, le partenaire devrait avoir une intégration verticale de ses activités. Un bassin potentiel d'usine situé dans différents sous-secteurs de marché serait

³⁹ Tidd Joe , Bessant John, Pavitt Keith. 2006. *Management de l'innovation*, De Boeck Université. De Boeck, page 329

ainsi à la portée de la Coentreprise. D'autres partenariats d'applications pourraient alors être conclus, multipliant ainsi les possibilités de déploiement de la Coentreprise.

4.3.3 Partenaires d'application subséquente (alliances tactiques génériques)

Le thème des alliances utilisées pour le développement de solutions LIBS dédiées est central dans la stratégie d'affaires de la Coentreprise ici proposée. Dans les alliances tactiques génériques, la Coentreprise cherchera des partenaires d'applications qui peuvent collaborer de façon ponctuelle au déploiement de solutions dédiées à des applications industrielles porteuses.

La Coentreprise cherchera ainsi une relation du type verticale avec ses partenaires d'application subséquente. Cette relation recouvre la sous-traitance de même que des alliances avec les fournisseurs et des clients. Le motif principal de ces alliances est la réduction du risque et du temps de mise en marché. Ce faisant, la progression des solutions LIBS développées pour le secteur primaire vers le secteur secondaire se fera plus facilement et plus rapidement. Les alliances tactiques avec les partenaires correspondent à des accords à court terme et peuvent largement contribuer au développement de nouveaux produits pour un secteur donné. La Coentreprise prévoit ainsi utiliser ce réseau tentaculaire de partenariat pour s'implanter dans des secteurs où la charge de la production et la commercialisation peut être maintenue par ce réseau d'innovation ouverte ainsi formé.

4.3.4 Partenariat en cours

Outre le travail conjoint fait avec le CNRC-IMI pour le développement et la preuve de fonctionnalité du détecteur multibande LIBS proposé, des discussions sont actuellement en cours avec un partenaire d'application pour l'amélioration et l'intégration potentielle du détecteur multibande à son système LIBS industriel. Ce partenaire est présent dans le secteur minier et compte déjà quelques unités en service. Sa stratégie d'entreprise, son adéquation avec les compétences, sa culture d'entreprise et son aisance avec la technologie font en sorte

que ce partenariat peut être considéré comme stratégique et tactique. Des discussions visant la création d'une coentreprise ont déjà été entamées.

4.4 Synthèse du chapitre

Une approche systémique fondée sur l'élaboration d'alliances articulées autour des trois axes Technologie-Produit-Marché a été utilisée pour positionner et tenter de commercialiser l'innovation en cause. C'est ainsi que l'exploitation de la PI par le biais d'alliance stratégique et tactique a été utilisée comme outil de valorisation et de progression de cette innovation sur lesdits axes Technologie-Produit-Marché. Une courte analyse des marchés suivie d'une proposition de stratégie de valorisation de l'innovation a permis de mettre en relief la chaîne d'innovation du produit, et l'influence de la technologie et des marchés sur la commercialisation. Enfin, des discussions sont actuellement en cours avec un partenaire présent dans le secteur minier l'amélioration et l'intégration du détecteur multibande à son système LIBS industriel.

CONCLUSION

La problématique initiale portant sur la conception et la fabrication d'un prototype de détecteur multibande LIBS pour la détection du soufre à l'aide de ses lignes spectrales situées dans le proche infrarouge a été résolue. Il a ainsi été rapporté pour la première fois l'utilisation de la technologie des réseaux holographiques épais en verre photothermoréfractive dans un détecteur multibande dédié aux applications LIBS. Le concept unique ici développé a été breveté, et est actuellement dans sa phase nationale de dépôt pour le Canada et les États-Unis.

Des essais en laboratoire du prototype de détecteur multibande LIBS ainsi réalisé ont démontré une limite de détection de 0.6% pour le soufre, comparé à une configuration commerciale haut de gamme présentant une limite de détection de 0.2%. Le concept général du détecteur multibande LIBS ainsi que les résultats obtenus ont été présentés lors de NASLIBS 2011 aux États-Unis. Il en ressort qu'aucune approche comparable n'existe. Un article portant sur le détecteur multibande a été revu et accepté pour publication en mars 2012 dans le journal Applied Optics (Gagnon et al., 2012).

La valorisation commerciale de l'innovation (détecteur multibande LIBS) en cause a été faite en y effectuant un positionnement stratégique d'affaires structuré selon les 3 axes Technologie-Produit-Marché. Ce positionnement a permis de démontrer que par la jeunesse de la technologie et la relative maturité des marchés, la stratégie de développement et de commercialisation la plus appropriée serait celle des produits technologiques. Diverses alliances stratégique et tactique ont ainsi été proposées pour valoriser et commercialiser cette innovation, tout en la faisant progresser sur ses axes de maturité technologique, de maturité de produit, et maturité des marchés. C'est ainsi qu'une version plus évoluée de ce concept pourrait être conçue et fabriquée de manière à être encore plus sensible, et ainsi répondre aux besoins d'un partenaire potentiel désirant former un « joint-venture » avec Photon etc. Des discussions sont en cours avec un partenaire d'application pour l'amélioration et l'intégration

potentiel du détecteur multibande à son système LIBS industriel. Ce partenaire est présent dans le secteur minier et compte déjà quelques unités en service.

Les principaux défis du projet furent premièrement la priorité relativement basse de ce projet par rapport au portfolio de l'entreprise, l'alignement optique et la calibration spectrale du détecteur, ainsi que le bruit électronique du circuit de détection. Le premier défi de priorisation du projet se transforma directement en contraintes, et la réalité de l'entreprise (ressources humaines et financières limitées) a dû être intégrée au projet en cours. Le défi lié à l'alignement optique et à la calibration spectrale du détecteur fut relevé en appliquant les bonnes pratiques utilisées en laboratoire optique, ainsi qu'à beaucoup d'essais-erreur, car les longueurs d'ondes en jeux ne sont pas visibles à l'œil nu. Enfin, le bruit électronique du circuit de détection fut présent tout au long du projet. L'équipe électronique a pu le réduire, mais la solution la plus appropriée serait de faire une reconception suivie de la fabrication d'une nouvelle génération de carte d'acquisition, ce qui est actuellement en cours.

RECOMMANDATIONS

1. Réajuster finement la conception des réseaux de Bragg pour élargir la largeur de bande jusqu'à 0,3nm pour augmenter le flux lumineux.
2. Optimiser la conception optomécanique en y intégrant des caches pour bloquer toute lumière parasite, et en ajoutant des couches antireflets sur les optiques pour la plage standard proche infrarouge (650 nm-1100 nm).
3. Refaire une électronique (reconception) et une circuiterie moins sensible aux bruits électromagnétiques conduit et rayonné.
4. Voir à l'intégration potentielle (faisabilité technique et commerciale) d'un laser au détecteur multibande.
5. Poursuivre la recherche de partenaire et clients pour le développement et le déploiement du détecteur multibande LIBS.
6. Rechercher d'autres applications ou type de spectroscopie dans lesquels le détecteur multibande LIBS pourrait être utilisé, moyennant des adaptations mineures. Un détecteur multibande Raman par exemple.

ANNEXE I

CAHIER DES CHARGES

OPTOMÉCANIQUE

Longueur d'onde du soufre:	921.287 nm
Longueur d'onde du background:	900.000 nm
Full Width Half Maximum:	≤ 0.3 nm
Taille du plasma à imager:	1-2 mm

Informations supplémentaires

Ouverture numérique de la fibre collectrice utilisée	0,22
Distance lentille de collection - plasma:	50-100 mm

ÉLECTRONIQUE & LOGICIEL

Résolution temporelle:	< 100 ns ± 5 ns
Temps d'attente pour extinction du background:	$0.1 \mu\text{s}$ @ $2 \mu\text{s}$
Temps d'intégration:	$1 \mu\text{s}$ @ $15 \mu\text{s}$

Informations supplémentaires

- Besoin d'ajuster le temps d'attente
- Besoin d'ajuster le temps d'intégration
- Début de la phase d'attente donné par un déclencheur optique (OPTICAL TRIG)
- Électronique 16 bits à utiliser

DONNÉES D'ENTRÉE ET DE SORTIE DU FILTRE

Les entrées du système sont: 1) Le signal de la raie 921.287 nm
2) Le signal de la raie 900.000 nm
3) Le signal du déclencheur optique

Les sorties du système sont: 1) Le signal intégré de la raie 921.287 nm
1) Le signal intégré de la raie 900.000 nm

ANNEXE II

ÉTENDUE GÉOMÉTRIQUE

L'étendue géométrique (Équation 31) est une propriété fondamentale qui est définie comme étant la portion de faisceau émis par un élément de surface dS dans l'angle solide $d\Omega_s$. Cette étendue est égale à :

$$d^2G = dS \cdot d\Omega_s \cdot \cos(\theta_s)$$

Équation 31: Étendue géométrique

Où $d\Omega_s$ est l'angle solide sous-tendu par dS' , tel que vu du centre de dS (Figure AII-1)

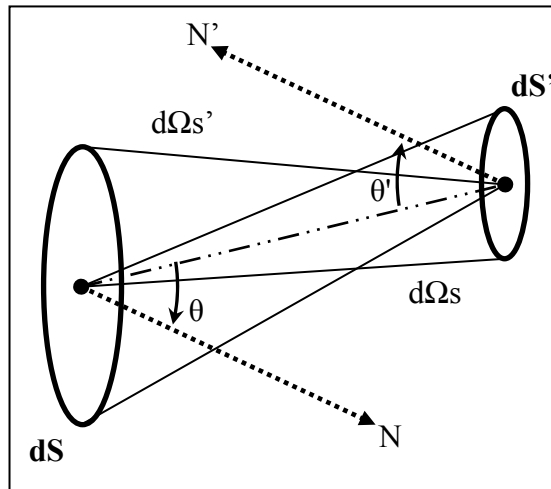


Figure AII-1 Étendue géométrique

L'étendue géométrique d'un système optique est toujours conservée. Pour un système où les surfaces sont vis à vis et leurs normales coaxiales ($\cos(\theta_s)=1$), l'étendue géométrique totale devient :

$$G = \iint_{S S'} d^2G = \frac{S \cdot S'}{d^2}$$

Équation 32: Étendue géométrique totale

Où S et S' sont les surfaces totales des éléments et d la distance qui sépare ces deux éléments.

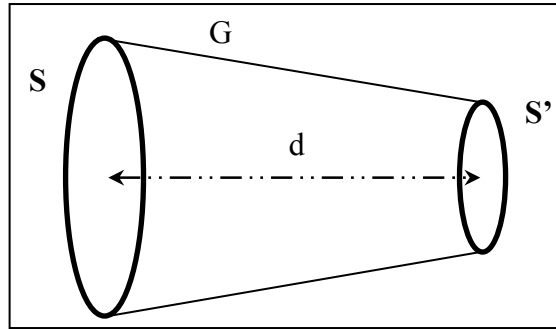


Figure AII-2 Étendue géométrique totale

L'étendue géométrique totale d'un spectromètre, tel qu'illustré à la Figure AII-2 est donc égale à :

$$G = \frac{S_{fente} \cdot S_{miroir}}{f^2} = \frac{L_{fente} \cdot H_{fente} \cdot \pi D^2 / 4}{f^2}$$

Équation 33: Étendue géométrique totale d'un spectromètre

Où L et H sont respectivement la largeur et la hauteur de la fente d'entrée, et D le diamètre du premier élément optique à l'intérieur du spectromètre.

ANNEXE III

PRÉSENTATION FAITE À NASLIBS 2011



NASLIBS 2011



MULTIBAND SENSOR USING THICK HOLOGRAPHIC GRATING FOR SULPHUR DETECTION BY LIBS

Daniel Gagnon^a, Simon Lessard^a, Sébastien Blais-Ouellette^a, Marc Verhaegen^a, Patrick Mutchmore^a,
Paul Bouchard^b, François R. Doucet^b and Mohamad Sabsabi^b

^a Photon etc. inc., 5795 Avenue de Gaspé #222, Montréal, Canada

^b Industrial Materials Institute, NRC Canada, Boucherville, Canada

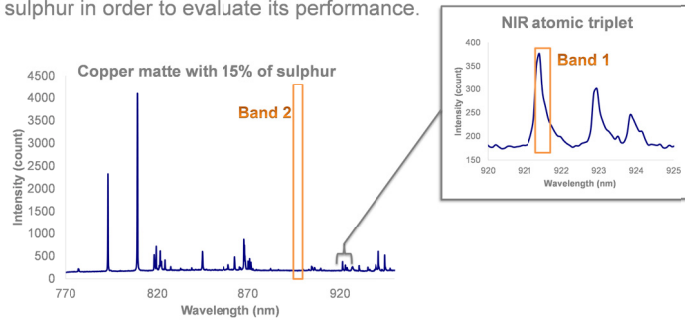
- Introduction
- Thick Holographic Grating
- Optical and Mechanical Design of LIBS Detection Sensor
- Built-in Custom Gating and Detection
- Prototyped Concept
- Proof of Concept and Conclusion

Introduction

INTRODUCTION



- Increasing need for multiband detection by LIBS
- Few predetermined bands are required
- Need for up to 6 simultaneous bands
- We propose a novel multiband sensor using thick holographic gratings
- Preliminary study on sulphur in order to evaluate its performance.

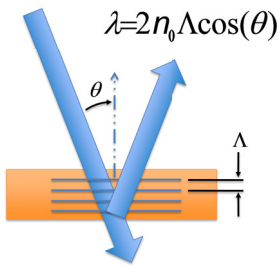




Thick Holographic Grating



- Thick holographic gratings are resonant optical elements (non dispersive)
- VBG in PTR glass used to produce high-end spectroscopy instruments



$$\lambda = 2n_0 \Lambda \cos(\theta)$$

STRENGTH & WEAKNESS OF PTR VBG	
STRENGTH	WEAKNESS
DIFFRACTION EFFICIENCY > 99 %	SPATIAL UNIFORMITY OF THE REFRACTIVE INDEX => 50mm x 50mm x 10mm max
EXTREMELY NARROWBAND > 0.1nm	
LOW POLARISATION SENSITIVITY	
OPTOMECHANICALLY STABLE (no aging, non hygroscopic, high temperature stability)	
LASER DAMAGE THRESHOLD SIMILAR TO N-BK7 GLASS	

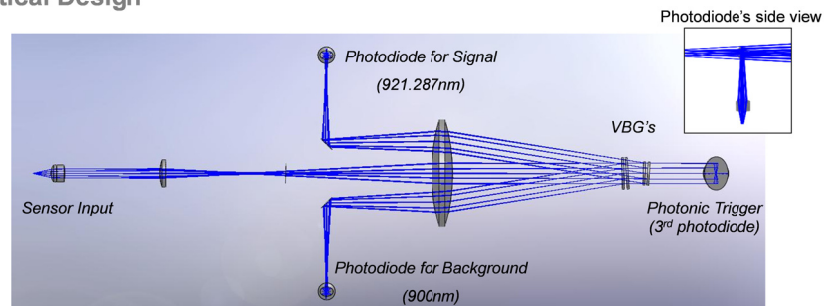
WWW.PHOTONETC.COM

Optical and Mechanical Design of LIBS Detection Sensor

OPTICAL AND MECHANICAL DESIGN OF LIBS DETECTION SENSOR



Optical Design



- Telecentric space object system: Robust optical design
- Entrance slit of 1.25 mm height by 100 μm width: Could be up to 9X more efficient than comparable standard spectrometer
- Double pass central lens and VBG's: Compact narrowband system
- Independent photodiodes for measurement gated with photonic trigger: Autonomous sensor, high S/N ratio

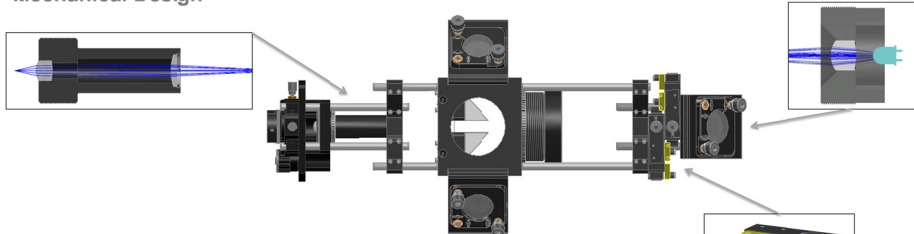
WWW.PHOTONETC.COM





OPTICAL AND MECHANICAL DESIGN OF LIBS DETECTION SENSOR

Mechanical Design



OPTICAL SENSOR SPECS		
	SIGNAL (S)	BACKGROUND (B)
ENTRANCE SLIT	100µm x 1.25mm	
BANDS WAVELENGTH	921.287 nm	899.5nm
BANDWIDTH (FWHM)	≤ 0.3 nm	≤ 0.3 nm
OUT-OF-BAND ISOLATION	≥ 20 dB	≥ 20 dB
BAND REFLECTIVITY	≥ 90 %	≥ 90 %
DETECTOR SENSITIVE SURFACE	1 mm ²	
THROUGHPUT	≥ 60 % (including Fresnel loss)	

WWW.PHOTONETC.COM

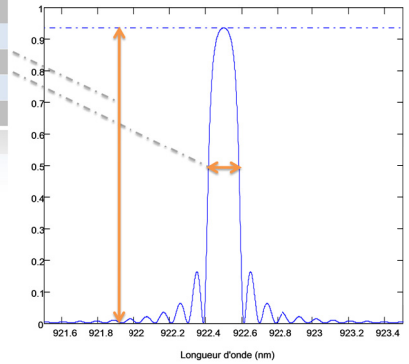
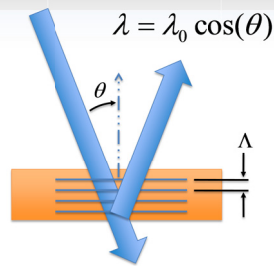




OPTICAL AND MECHANICAL DESIGN OF LIBS DETECTION SENSOR

Reflection Grating Design

VOLUME BRAGG GRATING SPECS		
	GRATING 1 (S)	GRATING 2 (B)
LAMBDA 0 (λ ₀)	921.5 nm	900 nm
DIFFRACTION EFFICIENCY	93 %	94 %
BANDWIDTH (FWHM)	0.23 nm	0.22 nm
SIZE	13 x 13 x 3 mm	13 x 13 x 3 mm



WWW.PHOTONETC.COM

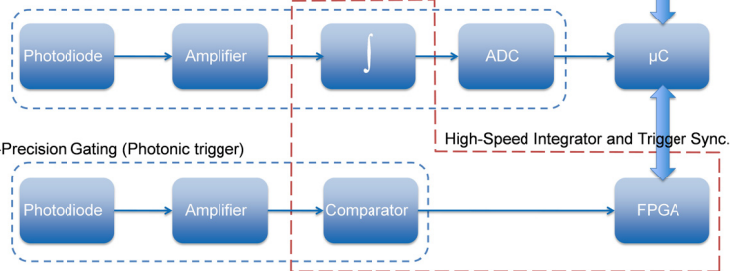
Built-in Custom Gating and Detection

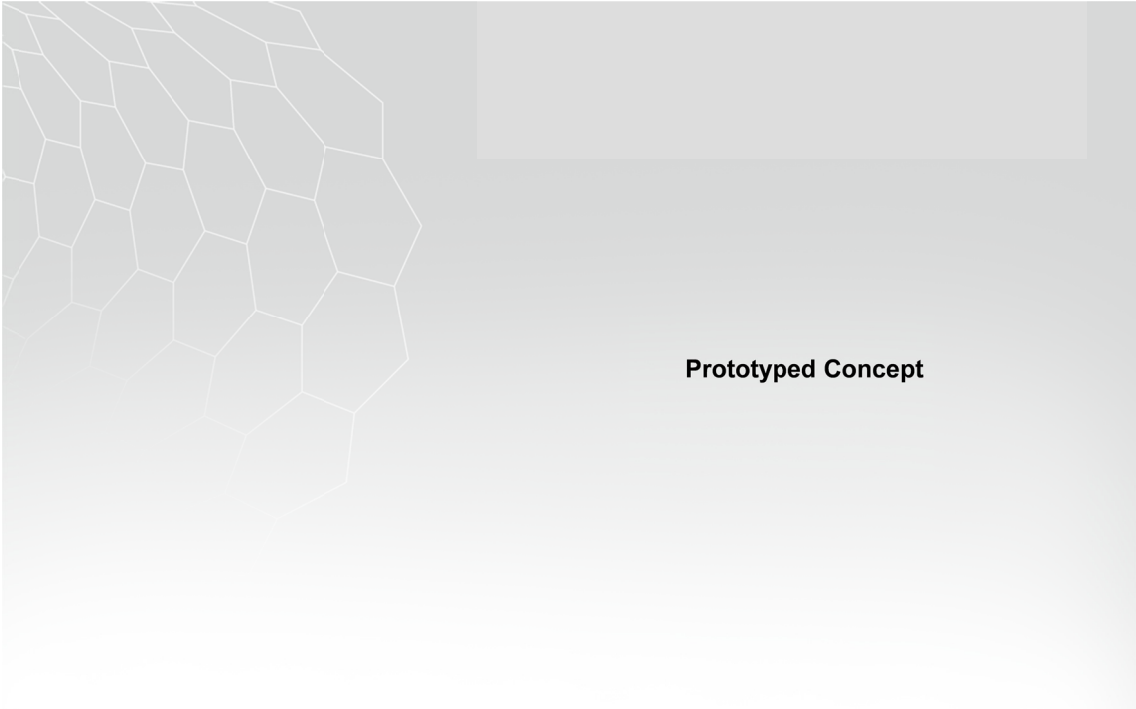
BUILT-IN CUSTOM GATING AND DETECTION



BUILT-IN ELECTRONIC SPEC	
TEMPORAL RESOLUTION / INCREMENT	10 ns
TIME DELAY RANGE	10 ns to 500 μ s
INTEGRATION TIME RANGE	10 ns to 500 μ s
MAXIMUM REPETITION RATE	1 kHz

High Sensivity Signal Acquisition and Digitization





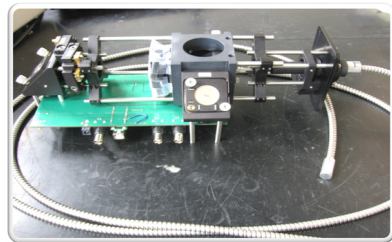
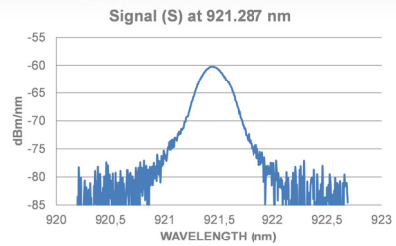
Prototyped Concept



PROTOTYPED CONCEPT



Sensor performance (using supercontinuum laser source)		
	SIGNAL (S)	BACKGROUND (B)
ENTRANCE SLIT	100µm x 1.25mm	
BANDS WAVELENGTH	921.287 nm	899.5nm
BANDWIDTH(FWHM)	0.28 nm	0.23 nm
OUT-OF-BAND ISOLATION	≥ 20 dB	≥ 20 dB
BAND REFLECTIVITY	90 %	84 %
DETECTOR SENSITIVE SURFACE	1 mm ²	
THROUGHPUT	54 %	
TEMPORAL RESOLUTION / INCREMENT	10 ns	
TIME DELAY RANGE	10 ns to 500 µs	
INTEGRATION TIME RANGE	10 ns to 500 µs	
MAXIMUM REPETITION RATE	In progress	



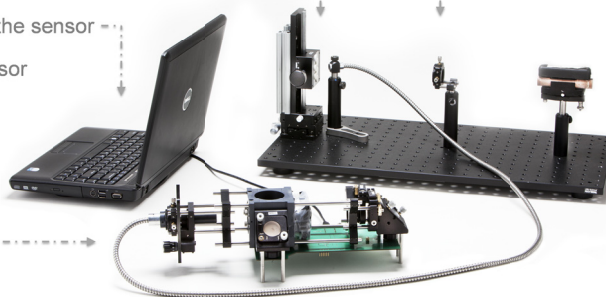
Proof of Concept and Conclusion

PROOF OF CONCEPT AND CONCLUSION





Experimental setup

- 1/3 Hz, 25 mJ Kigre Nd:YAG laser
- Standard uncoated 250 mm focal lens
- Manual X-Y-Z linear stage
- Laptop using USB link to the sensor
- Prototyped multiband sensor



WWW.PHOTONETC.COM

Photon etc



PROOF OF CONCEPT AND CONCLUSION

Experimental plan



- Samples: compressed avicel / lactose powder containing 0%, 1%, 2% 2.5% and 3% of sulphur
- Atmospheric conditions: Ambient air
- 25 laser shots on each sample
- Random sample acquisition
- Use of photonic trigger only (no external trigger)
- Direct collection of plasma light

ANALYTICAL CASES	
[S] RAW SIGNAL	[S/B] NORMALISED SIGNAL
[S-B] NET SIGNAL	[(S-B)/B] NORMALISED NET SIGNAL

Analysis method

- 5 groups of data
- Each group corresponds to the average of 5 consecutive measurements
- The calculation of LOD was performed according to the IUPAC definition
- 4 different cases

WWW.PHOTONETC.COM

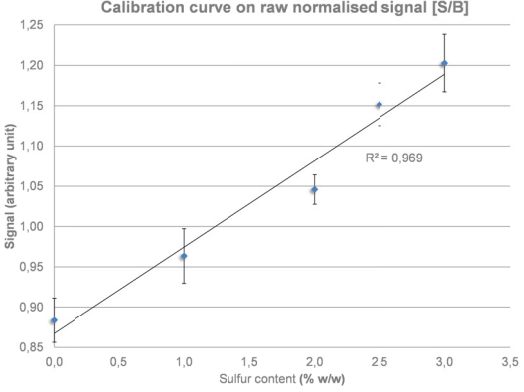
Photon etc



PROOF OF CONCEPT AND CONCLUSION

Results

LOD = 0.74%

As per IUPAC



Calibration curve on raw normalised signal [S/B]

Signal (arbitrary unit)

Sulfur content (% w/w)

$R^2 = 0,969$

WWW.PHOTONETC.COM



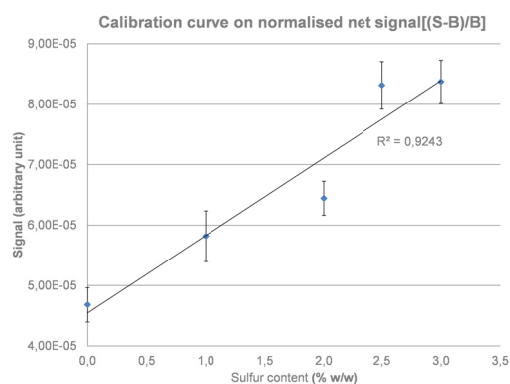
PROOF OF CONCEPT AND CONCLUSION

Results

LOD = 0.6%

As per IUPAC

Comparative measurement taken with a PharmaLIBS 250 having Czerny-Turner configuration and interline readout scientific grade CCD on the same bands shows a LOD of 0.2% (www.pharmalaser.com)



WWW.PHOTONETC.COM



PROOF OF CONCEPT AND CONCLUSION

Conclusion

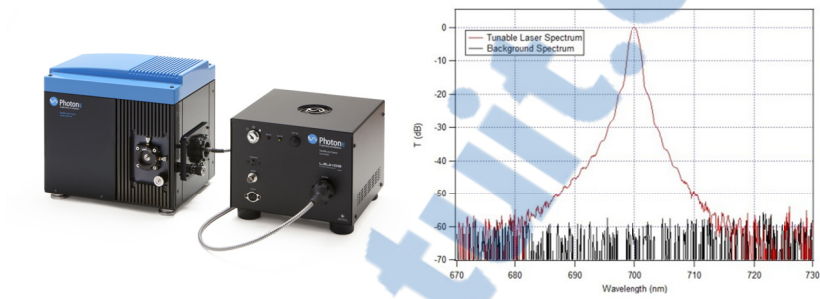
- ✔ Report uses of PTR glass VBGs in a LIBS multiband detection sensor
- ✔ Sensitive concept: LOD of 0.6 % on sulphur using NIR bands compared to 0.2% with high-end system
- ✔ Compact sensor: Non-dispersive technology and double-pass optical design on central lens
- ✔ Autonomous sensor: Built-in spectral filtering, detection and gating
- ✔ Inexpensive concept: Uses of VBG and Si photodiode
- ✔ Further improvement on LOD could be obtained : By tuning the electronics
- ✔ Prototyped concept close to deployment for sulphur detection
- ✔ Future version could use multiple VBS's for multi-elemental analysis: Each band configurable from 400nm to 2500nm

WWW.PHOTONETC.COM

THICK HOLOGRAPHIC GRATING



Out-of-Band Suppression Filter Using VBG



Tunable laser source exhibits out-of-band rejection in the order of 10^{-6}

BIBLIOGRAPHIE

- Andrew I. Whitehouse. 2006. « Laser-induced breakdown spectroscopy and its application to the remote characterisation of hazardous materials ». *Spectroscopy Europe*, vol. 18, n° 2, p. 14-21.
- Asimellis, George, Aggelos Giannoudakos et Michael Kompitsas. 2006. « New near-infrared LIBS detection technique for sulfur ». *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 385, n° 2, p. 333-337.
- Barrette, L., J.-G. Chartrand, D. Michaud, M. Fortin et G. Chevalier. 2004. « On-stream analysis (OSA) of industrial slurries for process control and optimization using Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) ». In *Proceedings of the 36th annual meeting of the CMP*. (Ottawa), p. 269-279.
- Bicchieri, M., M. Nardone, P. A. Russo, A. Sodo, M. Corsi, G. Cristoforetti, V. Palleschi, A. Salvetti et E. Tognoni. 2001. « Characterization of azurite and lazurite based pigments by laser induced breakdown spectroscopy and micro-Raman spectroscopy ». *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 56, n° 6, p. 915-922.
- California Institute of Technology (Pasadena, CA). 2005. *Method and apparatus for a Bragg grating tunable filter*. US 7,557,990.
- PHOTON ETC., INC. (Montreal, QC, CA). 2010. *NOTCH FILTER SYSTEM*. PCT/CA2008/000463. < <http://www.freepatentsonline.com/y2010/0110515.html> >.
- PHOTON ETC., INC. (Montreal, QC, CA). 2009. *APPARATUS AND METHOD FOR LASER INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY USING A MULTIBAND SENSOR*. Pub. No.: WO/2009/103154. < <http://www.wipo.int/pctdb/en/wo.jsp?WO=2009103154&IA=CA2009000193&DISPLAY=STATUS> >.
- Brech, F., et L. Cross. 1962. « Optical microemission stimulated by a ruby laser ». *Applied spectroscopy*, vol. 16, p. 59.
- Burakov, V. S., N. V. Tarasenko, M. I. Nedelko, V. A. Kononov, N. N. Vasilev et S. N. Isakov. 2009. « Analysis of lead and sulfur in environmental samples by double pulse laser induced breakdown spectroscopy ». *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 64, n° 2, p. 141-146.
- Chesbrough, Henry. 2003. *Open innovation: the new imperative for creating and profiting from technology*. Boston: Harvard Business School Press.

- Christensen, Clayton. 1997. *The Innovator's Dilemma: When New Technologies Cause Great Firms to Fail (Management of Innovation and Change Series)*. Harvard Business School Press.
- Ciapurin, Igor V., Leonid B. Glebov et Vadim I. Smirnov. 2005. « Modeling of Gaussian beam diffraction on volume Bragg gratings in PTR glass ». In *Practical Holography XIX: Materials and Application*. (Bellingham, WA) Vol. 5742, p. 183-194. SPIE.
- Clegg, S. M., R. C. Wiens, M. D. Dyar, D. T. Vaniman, J. R. Thompson, E. C. Sklute, J. E. Barefield, B. Sallé, J.-B. Sirven, P. Mauchien, J.-L. Lacour et S. Maurice. 2007. « Sulfur Geochemical Analysis with Remote Laser Induced Breakdown Spectroscopy on the 2009 Mars Science Laboratory Rover ». In *38th Lunar and Planetary Science Conference*. (League City, Texas, March 12-16), p. 1960.
- D.Gagnon. 2007. *Conception de systèmes d'ajustement en longueur d'onde pour réseaux de Bragg en volume*. MEC 790 : Projet synthèse en génie mécanique Montréal: École de technologie supérieur, 50 p.
- David A. Cremers, Leon J. Radziemski (283 pages). 2006. *Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy*, John Wiley & Sons.
- DeLucia, F.C., Jr., A.C. Samuels, R.S. Harmon, R.A. Walters, K.L. McNesby, A. LaPointe, R.J. Winkel, Jr. et A.W.; Miziolek. 2005. « Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS): a promising versatile chemical sensor technology for hazardous material detection ». *Sensor Journal, IEEE*, vol. 5, n° 4, p. 681 - 689.
- Deschamps, Isabelle. 2008. *Choix tactiques et opérationnels*. Notes de cours, Séance synthèse. Montréal: École de technologie supérieur.
- Deubener, J., H. Bornhöft, S. Reinsch, R. Müller, J. Lumeau, L. N. Glebova et L. B. Glebov. 2009. « Viscosity, relaxation and elastic properties of photo-thermo-refractive glass ». *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 355, n° 2, p. 126-131.
- Deutsch, Christophe, Chiara Meneghini, Ozzy Mermut et Martin Lefort. 2010. « Measuring technology readiness to improve innovation management ». In *Proc. of The XXI ISPIM Conference*. (Bilbao, Spain, 6-9 june).
- Dubowski, J. J., O. Voznyy et G. M. Marshall. « Molecular self-assembly and passivation of GaAs (001) with alkanethiol monolayers: A view towards bio-functionalization ». *Applied Surface Science*, vol. 256, n° 19, p. 5714-5721.
- Dyar, M. Darby, Jonathan M. Tucker, Seth Humphries, Samuel M. Clegg, Roger C. Wiens et Melissa D. Lane. « Strategies for Mars remote Laser-Induced Breakdown Spectroscopy analysis of sulfur in geological samples ». *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 66, n° 1, p. 39-56.

- United States University of Central Florida (Orlando, FL) 2003. *Process for production of high efficiency volume diffractive elements in photo-thermo-refractive glass*. < <http://www.freepatentsonline.com/6586141.html> >.
- Gaft, M., L. Nagli, I. Fasaki, M. Kompitsas et G. Wilsch. 2009. « Laser-induced breakdown spectroscopy for on-line sulfur analyses of minerals in ambient conditions ». *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 64, n° 10, p. 1098-1104.
- Gagnon, Daniel, Simon Lessard, Marc Verhaegen, Patrick Mutchmore, Paul Bouchard, François R. Doucet et Mohamad Sabsabi. 2012. « Multiband Sensor Using Thick Holographic Gratings for Sulphur Detection by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy ». *APPLIED OPTICS*, vol. 51, n° 7.
- Glebov, L. B. 2002. *Encyclopedia of Smart Materials*, vol. 2, p. 770.
- Hemmerlin, M., R. Meilland, H. Falk, P. Wintjens et L. Paulard. 2001. « Application of vacuum ultraviolet laser-induced breakdown spectrometry for steel analysis – comparison with spark-optical emission spectrometry figures of merit ». *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 56, n° 6, p. 661-669.
- Hung-Te, Hsieh, G. Panotopoulos, M. Liger, Tai Yu-Chong et D. Psaltis. 2004. « Athermal holographic filters ». *Photonics Technology Letters, IEEE*, vol. 16, n° 1, p. 177.
- IUPAC. 1997. *Compendium of Chemical Terminology*, 2nd. Research Triangle Park, NC.
- Jean-Francois, Archambault, Vintiloïu Anda et Kwong Elizabeth. 2005. « The Effects of Physical Parameters on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Analysis of Intact Tablets ». *AAPS PharmSciTech*, vol. 6, n° 2.
- Kaski, Saara, Heikki Häkkänen et Jouko Korppi-Tommola. 2003. « Sulfide mineral identification using laser-induced plasma spectroscopy ». *Minerals Engineering*, vol. 16, n° 11, Supplement 1, p. 1239-1243.
- Kersey, A. D., M. A. Davis, H. J. Patrick, M. LeBlanc, K. P. Koo, C. G. Askins, M. A. Putnam et E. J. Friebele. 1997. « Fiber grating sensors ». *Journal of Lightwave Technology*, vol. 15, n° 8, p. 1442-63.
- Kim, Chan-Kyu, Gregory M. Marshall, Matthieu Martin, Michel Bisson-Viens, Zbigniew Wasilewski et Jan J. Dubowski. 2009. *Formation dynamics of hexadecanethiol self-assembled monolayers on (001) GaAs observed with photoluminescence and Fourier transform infrared spectroscopies*, 106. AIP, 083518 p.
- Kogelnik, Herwig. 1969. « Coupled wave theory for thick hologram gratings ». *The Bell System Technical Journal*, vol. 48, n° 9, p. 2909-2947.

- L. B. Glebov, V. I. Smirnov, C. M. Stickley, I. V. Ciapurin. 2002. « New approach to robust optics for HEL systems ». In *Laser Weapons Technology III*. sous la dir. de William E. Thompson, Paul H. Merritt Vol. 4724, p. 101-109. SPIE.
- Mastro, Stephen A. 2005. « Optomechanical behavior of embedded fiber Bragg grating strain sensors ». Ph.D. United States -- Pennsylvania, Drexel University. < <http://proquest.umi.com/pqdweb?did=932382991&Fmt=7&clientId=46962&RQT=309&VName=PQD> >.
- Meltz, G. 1996. « Overview of fiber grating-based sensors ». In. (USA) Vol. 2838, p. 2-22. Coll. « Proc. SPIE - Int. Soc. Opt. Eng. (USA) »: SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.
- Michaud, Daniel, Rémi Leclerc et Éric Proulx. 2007. « Influence of particle size and mineral phase in the analysis of iron ore slurries by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy ». *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 62, n° 12, p. 1575-1581.
- Michel, A. 2007. « Laboratory evaluation of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) as a new in situ chemical sensing technique for the deep ocean ». Ph.D. United States -- Massachusetts, Massachusetts Institute of Technology. < <http://proquest.umi.com/pqdweb?did=1475188121&Fmt=7&clientId=46962&RQT=309&VName=PQD> >.
- Moharam, M. G., et T. K. Gaylord. 1981. « Rigorous coupled-wave analysis of planar-grating diffraction ». *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 71, n° 7, p. 811-818.
- Noll, Reinhard, Holger Bette, Adriane Brysch, Marc Kraushaar, Ingo Mönch, Laszlo Peter et Volker Sturm. 2001. « Laser-induced breakdown spectrometry - applications for production control and quality assurance in the steel industry ». *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 56, n° 6, p. 637-649.
- Palmer, Christopher, et Erwin Loewen. 2005. *DIFFRACTION GRATING HANDBOOK*, sixth edition. New York: Newport Corporation, 265 p.
- Peter, Laszlo, Volker Sturm et Reinhard Noll. 2003. « Liquid Steel Analysis with Laser-Induced Breakdown Spectrometry in the Vacuum Ultraviolet ». *Appl. Opt.*, vol. 42, n° 30, p. 6199-6204.
- Porter, ME. 1998. *Competitive advantage: creating and sustaining superior performance : with a new introduction*. Free Press.
- Québec, Gouvernement du. 2003. *L'industrie québécoise de la photonique*. Direction générale des communications et des services à la clientèle, 25 p.

- Radivojevic, Igor, Christoph Haisch, Reinhard Niessner, Stefan Florek, Helmut Becker-Ross et Ulrich Panne. 2004. « Microanalysis by Laser-Induced Plasma Spectroscopy in the Vacuum Ultraviolet ». *Analytical Chemistry*, vol. 76, n° 6, p. 1648-1656.
- Ralchenko, Yu., A.E. Kramida, J. Reader et NIST ASD Team. 2008. « NIST Atomic Spectra Database(version 3.1.5) ». WEB Database. < <http://physics.nist.gov/asd3> >.
- Reiss, Roger S. 2009. *Optomechanical Engineering, Genesis of a Discipline*. Coll. « Technology Review (summary write-up) »: rogersreiss@comcast.net, M32 p.
- Rittenhouse, David. 1786. « Explanation of an optical deception, ». *Trans. Amer. Phil. Soc*, n° 2, p. 37-42
- Sallé, Béatrice, Jean-Luc Lacour, Evelyne Vors, Pascal Fichet, Sylvestre Maurice, David A. Cremers et Roger C. Wiens. 2004. « Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Mars surface analysis: capabilities at stand-off distances and detection of chlorine and sulfur elements ». *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 59, n° 9, p. 1413-1422.
- St-Onge, L., E. Kwong, M. Sabsabi et E. B. Vadas. 2002. « Quantitative analysis of pharmaceutical products by laser-induced breakdown spectroscopy ». *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 57, n° 7, p. 1131-1140.
- Sturm, V., L. Peter et R. Noll. 2000. « Steel Analysis with Laser-Induced Breakdown Spectrometry in the Vacuum Ultraviolet ». *Appl. Spectrosc.*, vol. 54, n° 9, p. 1275-1278.
- Thompson, J., R. C. Wiens, S. K. Sharma, P. G. Lucey et A. K. Misra. 2005. « Combined Remote LIBS and Raman Spectroscopy Measurements ». In *36th Annual Lunar and Planetary Science Conference*. (League City, Texas).
- Tidd Joe , Bessant John, Pavitt Keith. 2006. *Management de l'innovation*, De Boeck Université. De Boeck, 593 p.
- Weritz, F., S. Ryahi, D. Schaurich, A. Taffe et G. Wilsch. 2005. « Quantitative determination of sulfur content in concrete with laser-induced breakdown spectroscopy ». *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 60, n° 7-8, p. 1121-1131.
- Yevick, D., et L. Thylén. 1982. « Analysis of gratings by the beam-propagation method ». *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 72, n° 8, p. 1084-1089.
- Yoder, PR. 2006. *Opto-mechanical systems design*. SPIE Press.