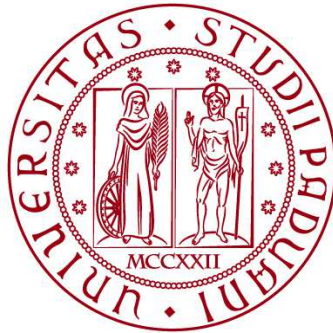


**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA**  
**DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA DELL'INFORMAZIONE**

**Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Elettronica**



**TESI DI LAUREA**

**Rivelazione di Ossigeno mediante  
Spettroscopia laser**

**(Oxygen detection by laser spectroscopy)**

**Relatore: Chiar.mo Prof. Giuseppe Vallone**  
**Correlatore: Chiar.mo Ing. Massimo Fedel**

**Laureando: Pasquale De Luca**

**ANNO ACCADEMICO 2018-2019**

*A tutta la mia Famiglia  
A mio zio Antonio  
che è sempre stato presente  
durante questi anni  
Ai miei genitori  
che hanno aspettato con pazienza  
Ai miei nonni che  
da tempo volevano questo traguardo  
e ad Anne-Marie con la quale  
ho la fortuna di condividere la vita*

*Pasquale*



# Sommario

Durante il presente lavoro di tesi si è sviluppato un sistema di misura in grado di eseguire la rivelazione di ossigeno all'interno di contenitori sigillati e trasparenti.

Esso sfrutta le proprietà di interazione tra la sorgente di luce altamente coerente (laser) ed il mezzo oggetto dell'analisi (ossigeno); più precisamente, il sistema fornisce un'indicazione della quantità di luce assorbita alla frequenza tipica del gas stesso (spettroscopia indiretta); per fare questo si è scelto di ricorrere alla TDLAS (Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy), tecnica che sfrutta le proprietà peculiari dei diodi laser.

In particolare si è preferito ricorrere ad un VCSEL, diodo laser ad emissione verticale, per via di alcune sue importanti proprietà tra le quali spiccano la ridotta larghezza della riga di emissione e la possibilità di variarne la lunghezza d'onda semplicemente pilotandolo in corrente o in temperatura: si vuole effettuare in tal modo una scansione della riga di assorbimento.

Il sistema messo a punto presenta dei vantaggi che ne consentono l'uso in ambiente industriale: la semplicità della componentistica elettronica necessaria alla gestione e al controllo, la possibilità di realizzare misure su brevi distanze (pochi centimetri) e ad alte velocità senza pagare dazio in termini di prestazioni, la capacità di fornire stime della pressione che si discostano dai valori reali di pochi percento, l'alta sensibilità e, infine, il moderato costo realizzativo.

La fase successiva ha riguardato l'ingegnerizzazione di questo sistema di misura e la fase di test e confronti. Questa fase è stata svolta all'interno della azienda LPro, dove si è tenuto il

mio stage. LPro si occupa della rivelazione di gas attraverso l'ausilio di controlli non invasivi, ed in particolare di CO<sub>2</sub> ed O<sub>2</sub> nell'industria del beverage, food, settore farmaceutico.

Il sistema realizzato, in azienda, presenta alcune novità rispetto allo stato dell'arte: regolazione distanza laser-rivelatore, rotazione del contenitore, nuova ottica collettrice.

La fase di test e comparazione è stata svolta con misure di concentrazione di ossigeno all'interno di bottiglie di vetro in un range di pressione totale compreso tra 1 e 2 bar, con concentrazione di ossigeno compresa tra 0% (bottiglia in azoto) e 20.9% (bottiglia in aria).

Il range di pressione scelto è il range dove operano attualmente alcuni strumenti commerciali.

I risultati del nuovo set up sono risultati migliorativi rispetto allo stato dell'arte.

# Introduzione

La spettroscopia realizzata mediante laser trova applicazioni in diversi campi: ad esempio nel monitoraggio ambientale e geofisico, nella diagnostica e controllo ma anche nell'industria agroalimentare e biomedica.

Tuttavia questi sistemi risultano spesso costosi nonché inadatti ad effettuare misure su brevi distanze.

Questi problemi sono stati affrontati e risolti scegliendo di utilizzare la cosiddetta tecnica TDLAS la quale fa uso di un diodo laser accordabile in lunghezza d'onda che permette di effettuare la scansione di una riga di assorbimento di una particolare specie atomica o molecolare.

In questo lavoro si è interessati ad investigare la molecola dell'ossigeno ovvero la sua eventuale presenza all'interno di contenitori sigillati.

L'utilizzo di diodi laser accordabili in luogo di altri tipologie di laser reca con sé importanti conseguenze, dimostrate necessarie alla rivelazione di gas; ci si riferisce all'alta sensibilità, selettività, e precisione, alla velocità di risposta alle variazioni e alla grande versatilità.

Inoltre, la scelta di utilizzare laser a diodo di tipo VCSEL consente, da un lato, di ridurre i costi di realizzazione e dall'altro di ottenere un dispositivo funzionante a temperatura ambiente nonché ampiamente accordabile in lunghezza d'onda.

Combinando i vantaggi visti fino ad ora, si è riusciti a progettare e realizzare un sistema in grado di ottenere misure di concentrazione di ossigeno in contenitori sigillati e trasparenti di

dimensioni ridotte (fino a circa 2 cm), riuscendo comunque ad ottenere una buona sensibilità abbinata a velocità di misura e, come già esposto, ad un costo ridotto.

Il capitolo 1 offre una panoramica sulle considerazioni teoriche che hanno reso possibile la realizzazione del sistema; prima di tutto si delineano i tratti fondamentali del tipo di spettroscopia impiegata; si espongono successivamente le caratteristiche fondamentali delle righe di assorbimento mettendole in relazione con le rispettive cause e si conclude fornendo una descrizione di massima della sorgente: il laser; si propone una carrellata sia riguardante i principali laser usati nelle applicazioni spettroscopiche che a proposito delle caratteristiche fondamentali dei laser VCSEL.

Il capitolo 2 presenta la descrizione degli elementi che costituiscono il sistema; viene posto l'accento sulle operazioni preliminari di messa a punto e, successivamente, delineato il procedimento di caratterizzazione; ovvero, si spiega quali siano state le modalità di scelta dei parametri di misura.

Nel capitolo 3 si espongono i risultati delle prove sperimentali. Vengono esposte le misure effettuate, in azienda LPro dove è stato svolto lo stage, a diverse condizioni di funzionamento con un dispositivo sperimentale per la misurazione della concentrazione dell'ossigeno, nel quale le novità principali erano la regolazione in larghezza della testa laser rivelatore, fotodiode circolare, lente collettrice davanti al foto-rivelatore, sistema elettromeccanico per la rotazione della bottiglia e laser VCSEL per la rivelazione dell'O<sub>2</sub>. Per ultima parte si è passato al confronto dello strumento sperimentale con lo strumento commerciale in essere (LPRO LSENSOR700-O<sub>2</sub>).

Nel capitolo 4 si è discusso il problema della stabilizzazione termica. Facendo variare, in maniera controllata con l'ausilio di un frigo da campeggio, la temperatura di funzionamento del laser si è andati a calcolare lo shift della curva di assorbimento nella frequenza. Si è dunque progettato un sistema di stabilizzazione termica.

# INDICE

<b>Capitolo 1 - Principi teorici.....</b>	<b>1</b>
1.1 La Spettroscopia .....	1
1.1.1 Spettroscopia di assorbimento .....	3
1.1.2 La tecnica TDLAS.....	4
1.2 Le righe di assorbimento .....	5
1.2.1 Larghezza naturale di riga .....	6
1.2.2 Allargamento per effetto Doppler .....	8
1.2.3 Allargamento per effetto degli urti .....	9
1.3 La sorgente .....	13
1.4 I fotorivelatori.....	16
1.4 I Fotorivelatori	
1.4.1 Fotodiodi a eterogiunzione .....	16
1.4.2 Eterodiodi per il vicino infrarosso .....	20
<b>Capitolo 2 – TDLAS derivativa.....</b>	<b>23</b>
2.1 Descrizione degli elementi costitutivi .....	23
2.2 Caratterizzazione del diodo laser.....	26
2.3 La sorgente	
Vertical Cavity Surface Emitting Laser.....	28
2.4 Fotorivelatori NIR .....	32
2.5 Fotodiodi.....	34
2.5.1 Il fotodiode PDA 55 .....	36
2.5.2 Il fotodiode PDA 36 a .....	37



2.6	Apparato sperimentale .....	38
2.6.1	Scelta di una riga di assorbimento .....	39
2.6.2	Generazione dell'onda triangolare .....	41
2.6.3	La Spettroscopia derivativa .....	43
2.6.4	La tecnica Lock - in .....	50
2.6.5	Calcolo della concentrazione .....	52
2.6.6	Elaborazione numerica del segnale .....	56
<b>Capitolo 3 - Misura concentrazione di Ossigeno su campioni di interesse industriale</b>		<b>59</b>
3.1	Misure di concentrazione di ossigeno	
3.1.1	Set Up 1 .....	62
3.1.2	Set Up 2 .....	67
3.1.3	Set Up 3 .....	68
3.1	Misure di concentrazione di ossigeno .....	60
3.2	Misura concentrazione di ossigeno in bottiglie con un nuovo set up sperimentale e confronto con lo strumento tradizionale Lsensor700-O2 .....	71
3.2.1	Misura in modalità veloce .....	74
3.2.2	Misura in alta risoluzione .....	75
3.2.3	Conclusioni .....	75
<b>Capitolo 4 – Stabilizzazione Termica</b>		
4.1	Set-up sistema di misura .....	77
4.2	Spostamento del centro riga al variare della temperatura esterna	
4.2.3	Controllo di temperatura .....	89
4.2	Spostamento del centro riga al variare della temperatura esterna .....	83
4.3	Confronto tra acquisizione con controllo e senza controllo	
4.3.1	CONSIDERAZIONI SUL PICCO DELLA DERIVATA SECONDA .....	100
4.3.2	Conclusioni .....	102
4.3	Confronto tra acquisizione con controllo e senza controllo .....	97
<b>Conclusioni .....</b>		<b>103</b>
<b>Appendice .....</b>		<b>105</b>





# Capitolo 1 - Principi teorici

Nel seguente capitolo si offre una panoramica sui concetti teorici che sono alla base della tecnica spettroscopica utilizzata, introducendo i concetti fisici necessari per comprendere la spettroscopia, esponendo inoltre le caratteristiche delle righe di assorbimento e della loro larghezza. Si introduce quindi il principio di funzionamento della tecnica TDLAS, con utilizzo del laser a diodo di tipo VCSEL che consente da un lato di ridurre i costi di realizzazione e dall'altro di ottenere un dispositivo funzionante a temperatura ambiente.

## 1.1 La Spettroscopia

La spettroscopia è una tecnica di analisi per la rivelazione di alcune proprietà della materia; in particolare essa viene usata al fine di investigare la struttura degli atomi o delle molecole sfruttando l'interazione che avviene tra la luce e il mezzo nel quale essa si propaga.

D'ora in avanti con il termine "luce" si intenderà la radiazione elettromagnetica relativa alle lunghezze d'onda ottiche cioè, come mostrato in figura 1.1, sino alla zona di estensione dell'infrarosso.

Per eseguire un'analisi spettroscopica si misura l'entità dell'assorbimento di una radiazione luminosa con un campione posto davanti ad una sorgente di radiazioni. Per interpretare i fenomeni che avvengono è necessario conoscere le caratteristiche delle sorgenti luminose e la struttura della materia. L'assorbimento della radiazione provoca un aumento dell'energia interna della sostanza che assorbe. Ciò implica una eccitazione delle particelle componenti (elettroni, atomi, molecole, ecc.), che produce fenomeni caratteristici per ogni sostanza. L'energia delle particelle costituenti la materia è quantizzata; può, cioè, assumere solo certi valori discreti; in condizioni normali una particella si trova nello stato di minima energia. Quando una radiazione colpisce una particella, se l'energia dei fotoni è uguale alla differenza fra l'energia dello stato eccitato della particella e quella di uno stato fondamentale, la

radiazione viene assorbita e la particella passa dallo stato fondamentale a quello eccitato. Poichè ad ogni sistema molecolare è associata una distribuzione caratteristica dei livelli energetici (elettronici, vibrazionali, rotazionali), l'assorbimento di una data radiazione è una proprietà caratteristica di quel sistema e non di altri. La meccanica quantistica consente di spiegare perché l'assorbimento di una determinata radiazione è specifico per ogni sostanza e dà luogo ad un caratteristico spettro di assorbimento.

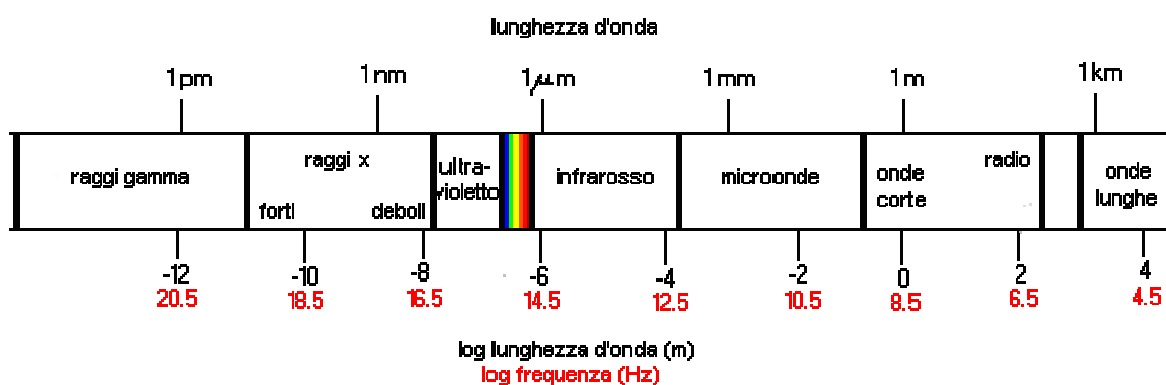


Figura 1.1 – Spettro elettromagnetico

Le tecniche di spettroscopia sono alla base di molti dei metodi analitici oggi largamente utilizzati per le analisi chimiche e biologiche e le potenzialità di tali tecniche fanno considerare questo uno dei settori scientifici più promettenti per lo sviluppo di nuovi metodi di misura.

Questi metodi basati sulla spettroscopia sono inoltre, tradizionalmente, in grado di fornire i dati più accurati per la misura di parametri chimico-fisici (sezioni di assorbimento, abbondanza isotopica e isomerica, composizione isotopica di sostanze, etc...).

Dal punto di vista della metrologia, i metodi di misura che fanno riferimento alla spettroscopia hanno il grande vantaggio di poter essere completamente descritti da un modello che fa riferimento ad equazioni chimico-fisiche note, scrivibili in termini di grandezze SI e riferibili a costanti fisiche molecolari.

## 1.1.1 Spettroscopia di assorbimento

La spettroscopia di assorbimento è una tecnica di analisi resa possibile dal fatto che una data molecola assorbe luce a precise lunghezze d'onda; questo significa che lo spettro di assorbimento è tipico per un particolare elemento ed esso non varia al variare della sua concentrazione.

Tali lunghezze d'onda sono caratteristiche della conformazione atomica di ciascuna molecola: se questa presenta due livelli energetici,  $E_i$  superiore e  $E_j$  inferiore allora può assorbire luce sotto forma di fotoni alla frequenza data dalla relazione:

$$f_{ij} = \frac{E_i - E_j}{h} \quad (1.1)$$

in cui  $h$  è la costante di Planck.

Il principio su cui si basa la spettroscopia di assorbimento è che, se una radiazione con spettro continuo passa attraverso un campione di questo dato gas, le molecole presenti nel livello energetico inferiore  $E_j$  possono assorbire potenza luminosa alle frequenze indicate in (1.1), le quali risulteranno quindi mancanti nella potenza trasmessa.

Mediante un semplice confronto fra potenza inviata dalla sorgente e potenza ricevuta, si possono ottenere importanti informazioni riguardanti il mezzo interagente sottoposto ad analisi.

Inoltre la quantità di radiazione luminosa assorbita da una sostanza dipende da due fattori: dal numero di molecole lungo il cammino percorso dalla luce e dalle caratteristiche della molecola; dalla misura delle variazioni nell'intensità del fascio luminoso è dunque possibile risalire al numero di molecole componenti il cammino. Infine, dalla valutazione della forma dell'assorbimento della luce è possibile ricavare altri parametri di interesse come, nel caso in esame, la pressione del gas.

## 1.1.2 La tecnica TDLAS

TDLAS è un acronimo che sta per *Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy*; trattandosi di un tipo particolare di spettroscopia di assorbimento, risulta finalizzata alla misura di concentrazione di varie specie gassose.

Tale tipo di misurazione si basa sulla possibilità di realizzare una modulazione della lunghezza d'onda di emissione di un diodo laser. In questo modo risulta possibile ottenere una scansione precisa della riga di assorbimento del materiale considerato, garantendo contemporaneamente notevoli vantaggi rispetto ad altre tipologie di spettroscopia, tra cui spiccano soprattutto:

- **Sensibilità:** si è in grado di misurare con grande accuratezza non solo la concentrazione ma anche altri parametri del gas; il valore di tale sensibilità risulta comunque legato al tipo di misura ed al gas in esame.
- **Selettività** significa avere la possibilità, nella maggior parte dei casi, di ottenere informazioni su di una singola specie gassosa, senza avere “interferenze” da parte di altri elementi.
- **Dinamica** elevata: le concentrazioni misurabili possono variare di molte decadi senza che la misura perda in sensibilità.
- **Velocità** di risposta: il sistema realizzabile segue in maniera pressochè istantanea le variazioni della specie gassosa sottoposta alla misura.

Combinando i vantaggi offerti da questa particolare tecnica ci si prefigge quindi di realizzare un sistema in grado di fornire le stime di concentrazione e pressione del vapor d'acqua a partire da misure effettuate su cammini ottici relativamente brevi; si è scelto di utilizzare questa tecnica anche in seguito ai progressi fatti nella realizzazione di diodi laser i quali hanno raggiunto negli ultimi anni un alto grado di efficienza, combinando un costo moderato alla disponibilità commerciali di lunghezze d'onda di funzionamento.

Quindi si può affermare che, nonostante fino a questo momento la TDLAS sia ancora per la maggior parte limitata ad utilizzi da laboratorio, essa rappresenta un'importante prospettiva sia a livello di studio che di applicazioni industriali.

## 1.2 Le righe di assorbimento

Le righe di assorbimento (o di emissione) di una specie gassosa non sono mai strettamente monocromatiche. Si può osservare, infatti, una distribuzione spettrale  $I(f)$  attorno alla frequenza centrale e relativa all'intensità di radiazione elettromagnetica assorbita.

La relazione (1.2):

$$f_0 = \frac{(E_i - E_j)}{h} \quad (1.2)$$

è corrispondente ad una transizione molecolare con differenziale energetico finito  $\Delta E = E_i - E_k$  tra i livelli energetici superiore  $E_i$  ed inferiore  $E_j$ .

La funzione  $I(f)$  è detta profilo di riga mentre l'intervallo di frequenze  $\mathcal{F} = |f_2 - f_1|$  tra le due frequenze  $f_1$  e  $f_2$  per le quali  $I(f_1) = I(f_2) = \frac{I(f_0)}{2}$ , è detta FWHM (Full Width at Half

Maximum) della riga. La regione compresa nel FWHM è detta *line kernel* mentre le regioni esterne prendono il nome di *line wings*, come indicato anche in figura 1.2.



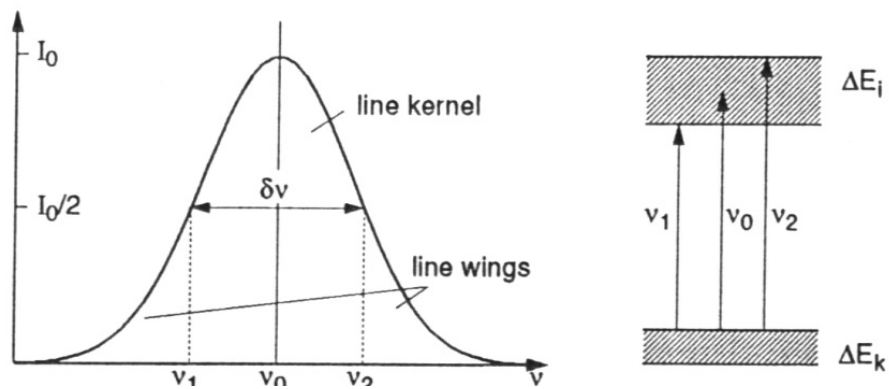


Figura 1.2 – Struttura di una riga di assorbimento

## 1.2.1 Larghezza naturale di riga

L'intensità  $I$  di un'onda piana che si propaga lungo la direzione dell'asse  $z$  e che attraversa un generico mezzo assorbente, decresce in funzione della distanza secondo la relazione:

$$dI = -\alpha \cdot I \cdot dz \quad (1.3)$$

Il coefficiente di assorbimento  $\alpha_{ij}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] relativo ad una transizione  $|i\rangle \rightarrow |j\rangle$  dipende dalla densità di popolazione  $N_i$  e  $N_j$  e dai pesi statistici  $g_i$  e  $g_j$  dei livelli superiore ed inferiore nonché dalla sezione di assorbimento  $\sigma_{ij}$  [ $\text{cm}^2$ ] di ciascun atomo costituente il mezzo:

$$\sigma_{ij}(\omega) = \sigma_{ij} \cdot \left[ N_i - \left( \frac{g_i}{g_j} \right) N_j \right]. \quad (1.4)$$

nell'ipotesi di considerare intensità  $I$  sufficientemente piccole, l'integrazione della relazione porta alla definizione della legge di **Lambert-Beer**:

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha(\omega)z} \quad (1.5)$$

Per il calcolo del coefficiente di assorbimento  $\alpha(\omega)$  relativo alla transizione  $E_i \rightarrow E_j$  si fa riferimento al modello classico di oscillatore armonico smorzato con pulsazione  $\omega$ <sup>1</sup>, massa  $m$ , costante elastica  $k$ , carica  $q$  e sotto l'influenza di una forza guidante  $qE$  generata dall'interazione con un'onda di ampiezza  $E = E_0 \cdot e^{i\omega t}$ .

Tenendo conto di alcune relazioni tra i parametri, come, per esempio che la costante di smorzamento risulta alquanto piccola ( $\gamma \ll \omega$ ) oppure che si suppone di considerare frequenze in prossimità della frequenza  $\omega_0$  della transizione molecolare, per cui  $|\omega_0 - \omega| \ll \omega_0$ , si ottiene la cosiddetta *relazione di dispersione di Kramers-Kronig*:

$$\alpha(\omega) = \frac{Ne^2\pi}{4\epsilon_0 mc} \frac{\frac{\gamma}{2\pi}}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}. \quad (1.6)$$

Questa fondamentale relazione indica che il profilo di assorbimento  $\alpha(\omega)$  risulta Lorentziano con FWHM pari a  $\Delta\omega_n = \gamma$ , che rappresenta l'allargamento di riga dovuto a cause naturali ovvero alla struttura stessa dell'atomo (o molecola) in questione.

---

<sup>1</sup> La pulsazione  $\omega$  è definita come  $\omega = 2\pi f$

## 1.2.2 Allargamento per effetto Doppler

Spesso l'allargamento di riga naturale, analizzato nel precedente paragrafo, non può essere osservato senza l'uso di particolari tecniche, dato che risulta sempre accompagnato da altre cause di allargamento.

Uno dei maggiori contributi all'allargamento nei gas a basse pressioni è l'allargamento Doppler, dovuto sostanzialmente all'agitazione termica delle molecole assorbenti (o emittenti)<sup>2</sup>.

Scegliendo  $z$  come direzione di propagazione, allora lo slittamento della frequenza di emissione dovuta all'effetto Doppler è:

$$\omega_a = \omega_0 \left( 1 + \frac{v_z}{c} \right). \quad (1.7)$$

Sapendo che, all'equilibrio termico, le molecole di un gas obbediscono alla legge di distribuzione Maxwelliana delle velocità e tenendo conto dello slittamento delle frequenza dovuto al Doppler, si ricava il profilo di intensità di una riga allargata per effetto Doppler, che risulta:

$$I(\omega) = I_0 \cdot \exp \left\{ - \left[ \frac{c(\omega - \omega_0)}{\omega_0 v_p} \right]^2 \right\}. \quad (1.8)$$

Questo rappresenta un profilo Gaussiano con FWHM pari a :

---

<sup>2</sup> L'effetto Doppler consiste nello slittamento della frequenza di emissione della molecola nel caso che molecola e osservatore siano in moto relativo. Se la molecola si muove con velocità  $v$  rispetto ad un osservatore, allora la frequenza di emissione  $\omega_0$  diventa  $\omega_0 + kv$  dove  $k$  è il vettore d'onda della radiazione emessa o assorbita.

$$\delta\omega_D = 2\sqrt{\ln 2}\omega_0 \frac{v_p}{c} = \frac{\omega_0}{c} \sqrt{\frac{8KT \ln 2}{m}} \quad (1.9)$$

detto anche allargamento Doppler.

Inserendo la seconda nella prima si ottiene

$$I(\omega) = I_0 \cdot \exp\left\{-\left[\frac{c(\omega - \omega_0)}{0,36 \cdot \delta\omega_D}\right]^2\right\}. \quad (1.10)$$

Quindi, in conclusione si può affermare che l'effetto Doppler, legato all'agitazione termica del gas, produce sulla riga di assorbimento un allargamento di tipo Gaussiano.

### 1.2.3 Allargamento per effetto degli urti

Quando un atomo A con livelli energetici  $E_i$  e  $E_j$  si trova nelle vicinanze di un atomo B, i livelli energetici di A subiscono una variazione causata dall'interazione tra gli atomi A e B. L'entità della variazione è funzione della configurazione elettronica di A e B nonché della distanza, indicata con  $R_{(A,B)}$ , tra i centri di massa dei due atomi.

Le variazioni di energia  $\Delta E$  sono in genere differenti per i due livelli energetici  $E_i$  e  $E_j$  e possono essere sia positive che negative; in particolare la variazione è positiva se l'interazione è di tipo repulsivo mentre  $\Delta E$  risulta negativa se l'interazione è attrattiva.

Questa mutua interazione di entrambi gli atomi ad una distanza  $R < R_C$  viene chiamata collisione e il parametro  $2R_C$  viene chiamato diametro di collisione. Infine, se nella collisione non avviene scambio energetico tra gli atomi, allora si parla di collisione elastica.

Svolgendo una serie di passaggi piuttosto complessi (per i quali si rimanda alla letteratura specializzata), è possibile dimostrare che, sia le collisioni elastiche (dette anche di tipo radiativo), che quelle di tipo anelastico provocano allargamento delle righe di assorbimento.

Quelle del primo tipo, inoltre, possono provocare una variazione della frequenza di centro riga che dipende dalla composizione dei livelli energetici dei due atomi (si veda figura 1.3).

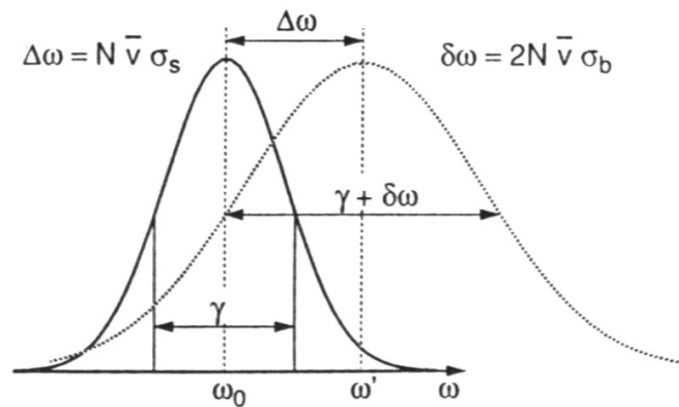


Figura 1.3 – Spostamento della frequenza di centro riga per effetto degli urti

Quello che si trova è un profilo di riga:

$$I(\omega) = \frac{I_0}{2\pi} \frac{(N\bar{v}\sigma_b)^2}{(\omega - \omega_0 - N\bar{v}\sigma_s)^2 + (N\bar{v}\sigma_b)^2} \quad \text{con} \quad I_0 = \int_0^{+\infty} I(\omega) d\omega \quad (1.11)$$

ossia si può vedere come l'allargamento della riga causato da collisioni elastiche sia di tipo Lorentziano con FWHM pari a:

$$\delta\omega = 2N\bar{v}\sigma_b \quad (1.12)$$

e spostamento della frequenza di centro riga pari a:

$$\Delta\omega = N\bar{v}\sigma_s \quad (1.13)$$

in cui le quantità sono così definite:

$$\sigma_b = 2\pi \int_0^{+\infty} [1 - \cos(\eta R)] R dR \quad (1.14)$$

$$\sigma_s = 2\pi \int_0^{+\infty} [\sin(\eta R)] R dR \quad (1.15)$$

$$\eta(t) = \int_0^{+\infty} [\omega(t) - \omega_0] dt = \int_0^{+\infty} \Delta \omega(t) dt \quad (1.16)$$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8KT}{\pi\mu}} \quad (1.17)$$

Aggiungendovi il contributo delle collisioni anelastiche si trova il profilo Lorentziano completo: relativo cioè ad entrambi i tipi di collisione:

$$I(\omega) = \frac{I_0}{2\pi} \frac{\left(\frac{\gamma}{2} + N\bar{v}\sigma_b\right)^2}{(\omega - \omega_0 - N\bar{v}\sigma_s)^2 + \left(\frac{\gamma}{2} + N\bar{v}\sigma_b\right)^2} \quad \text{con } I_0 = \int I(\omega) d\omega \quad (1.18)$$

Si è dunque visto come cause diversi portino ad un allargamento delle righe di assorbimento; questo allargamento si manifesta in forme differenti a seconda della causa da cui si origina. I due fenomeni appena descritti che causano l'allargamento delle righe di assorbimento coesistono e in pratica non possono essere osservati separatamente; per cui per una corretta interpretazione dei risultati sperimentali è necessario combinare insieme questi due effetti.

Ciò che si ottiene è un profilo di Voigt che, da un punto di vista matematico, può essere rappresentato eseguendo la convoluzione tra un profilo Gaussiano (legato alla temperatura) ed uno Lorentziano (legato alla pressione):

$$V(\omega) = G(\omega) \otimes L(\omega). \quad (1.19)$$

In taluni casi una delle due componenti può portare contributo trascurabile a questo profilo globale per cui diventa lecito approssimarlo con l'altra componente; nel caso trattato, per esempio, la componente Gaussiana contribuisce all'allargamento complessivo per circa un decimo (si veda capitolo 3).

Tuttavia, per una trattazione quanto più rigorosa possibile, si è scelto di non effettuare semplificazioni di questo tipo e di considerare la riga come un profilo di Voigt (figura 1.4).

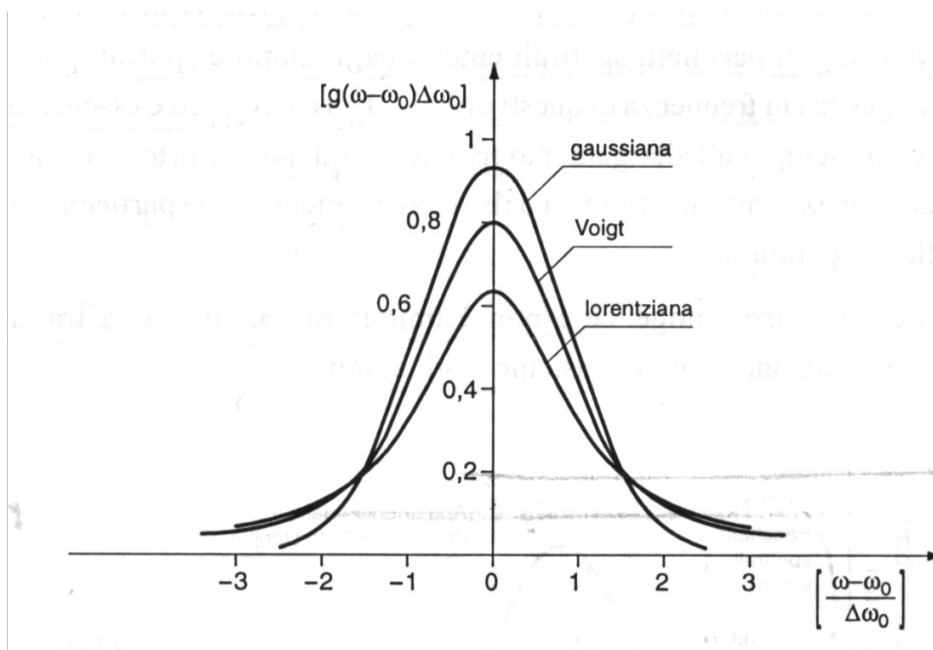


figura 1.4 – Confronto fra i vari profili di riga

## 1.3 La sorgente

Si vuole fornire una breve introduzione alle caratteristiche fondamentali del tipo di laser utilizzato nel lavoro svolto, ponendo l'accento su quelle che risultano essere di maggiore interesse per le misure realizzate.

Si tralascia la descrizione del principio sul quale funzionano i laser rimandando ad una letteratura specializzata.

I laser a semiconduttore (SL), utilizzati nella TDLAS, rappresentano una delle sorgenti ottiche attualmente più diffuse e studiate, a causa del loro ridotto ingombro, basso costo, alta affidabilità e buone caratteristiche spettrali e di modulazione. La prima struttura impostasi è quella *Edge-Emitter*, dove la luce si propaga in una guida rettangolare la cui lunghezza coincide con quella della regione attiva. Gli specchi sono formati tagliando (*cliving*) il semiconduttore in corrispondenza di due piani cristallini paralleli, definendo una cavità ottica Fabry-Però.

Un particolare tipo di laser a semiconduttore è rappresentato dai *Vertical-Cavity Surface-Emitting Semiconductor Lasers* (VCSELs). Nei VCSELs, la cavità risonante è perpendicolare alla regione attiva. Contrariamente agli *EELs*, il fascio ottico è guidato ed emesso in direzione verticale. La particolare geometria dei VCSELs consente emissione a singolo modo longitudinale, in quanto la lunghezza di cavità è dell'ordine di una lunghezza d'onda. La regione attiva è costituita da uno o più pozzi quantici (*quantum wells*) che generano guadagno ottico con basse correnti di soglia. A causa delle ridotte dimensioni della regione attiva, un VCSEL è normalmente progettato per sostenere un'onda stazionaria in cavità con un massimo in corrispondenza della regione attiva (*anti-node configuration*), per aumentare il confinamento ottico e l'efficienza del dispositivo. Inoltre, è necessario fabbricare specchi ad alta riflettività e basse perdite intrinseche. Gli specchi di un VCSEL sono creati con 20-40 strati di semiconduttore ad indice di rifrazione alterno, a formare un riflettore Bragg distribuito (*Distributed Bragg Reflector - DBR*). Gli specchi così ottenuti garantiscono una riflettività superiore al 99%. Il trasporto di carica, dai contatti elettrici



attraverso i vari strati, determina la distribuzione di densità di corrente nel dispositivo e quindi l'estensione trasversale della regione attiva. I contatti sono a forma di anello o disco nei dispositivi *top-emitter* e *bottom-emitter*, come mostrato in figura 1.5:

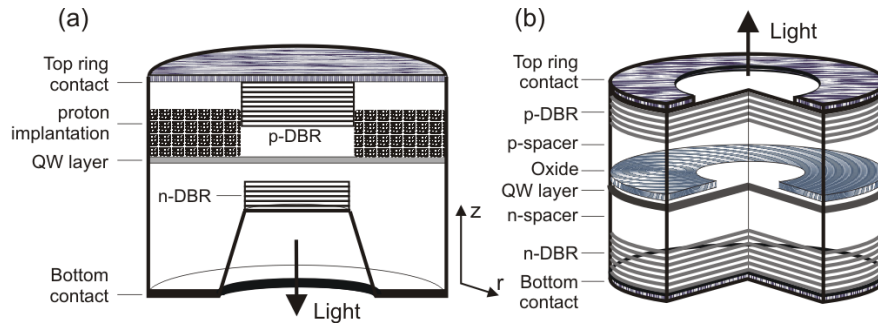


figura 1.5 – Struttura di un generico laser a semiconduttore di tipo VCSEL

Le prime applicazioni commerciali hanno avuto inizio nel 1996, quando i VCSELs sono stati implementati come sorgenti in reti locali (*Local Area Networks*, LAN). Di particolare interesse per la trasmissione in fibra sono i VCSELs in *GaInAsP/InP*, operanti a lunghezze d'onda 1300 o 1550 nm. Recentemente, la dinamica dei modi trasversali è stata sfruttata nei VCSELs per generare sorgenti in Mode Locking ad alta frequenza. Ciò ha incentivato lo studio della dinamica dei VCSELs ad area grande (in grado quindi di supportare più modi trasversali).

Il successo di questa tipologia di sorgente rispetto ad altre a semiconduttore, come per esempio gli EEL, si deve soprattutto ai limitati costi di realizzazione che si affiancano a condizioni operative confrontabili se non addirittura superiori.

Lo sviluppo di VCSEL nella zona del vicino infrarosso è ruotato attorno allo sviluppo di strutture e materiali che permettessero la realizzazione di riflettori di Bragg; la ricerca è stata

incentrata soprattutto sul Fosfato d'indio (InP) anche se la scelta migliore non è stata ancora determinata.

Per il momento la condizione migliore risulta essere quella del GaInAsP/InP che richiede la deposizione di 50 paia di strati ma riesce a garantire una riflettività pari al 99,9%.

In alternativa, usando il AlGaInAs/AlInAs, si ottiene una riflettività di circa 99,8% mediante la deposizione di 41 paia di strati.

In figura (1.6) è riportato lo schema di realizzazione di un VCSEL operante a 1550 nm mentre in figura (1.7) viene mostrata una fotografia dello stesso dispositivo.

Quindi, in definitiva, riassumendo, possiamo affermare che i VCSELs si sono imposti essenzialmente per i seguenti motivi:

- Presentano basse correnti soglia, cosa che si riflette in un consumo energetico limitato.
- Operano in singolo modo.
- Hanno una larghezza della riga di emissione alquanto ridotta; questo permette di realizzare una scansione delle righe di assorbimento quanto più fedele possibile alla realtà.
- Garantiscono una velocità elevata di modulazione. In questo modo si è certi di ottenere una risposta pressochè immediata alle variazioni delle grandezze che pilotano il dispositivo.

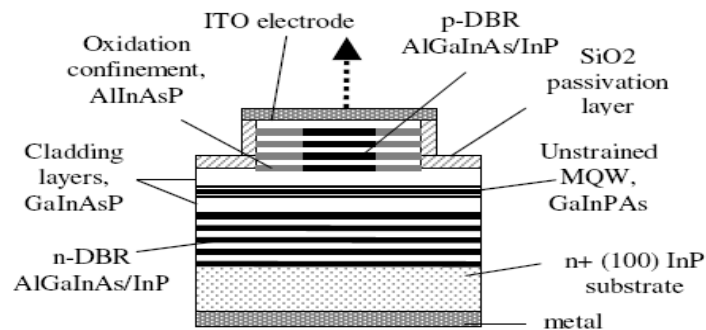


figura 1.6 – Schema di un VCSL operante a 1550 nm

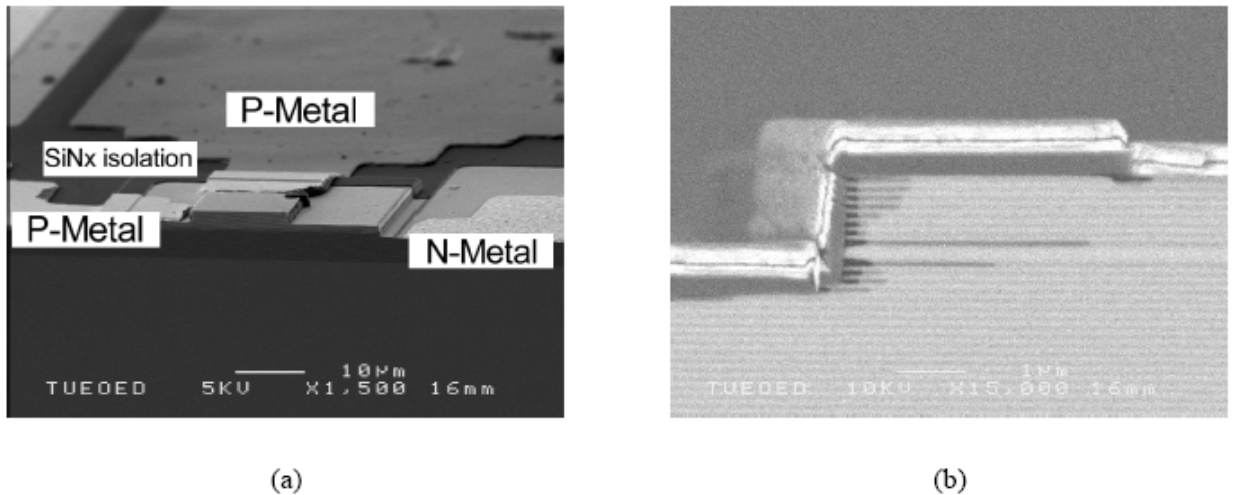


figura 1.7 – Fotografia al microscopio di un VCSEL funzionante a 1550 nm

## 1.4 I fotorivelatori NIR

### 1.4.1 Fotodiodi a eterogiunzione

I fotodiodi realizzati con un unico tipo di semiconduttore nelle diverse regioni si dicono ad omogiunzione. Quando le regioni di giunzione sono realizzate con semiconduttori differenti si parla di fotodiodi ad eterogiunzione.

Si considerino due semiconduttori che, isolati, presentano la struttura a bande indicata in figura (1.8).

I due materiali sono caratterizzati da differente banda proibita, lavoro di estrazione e affinità elettronica, rispettivamente  $E_{g1}$  e  $E_{g2}$ ,  $q\phi_1$  e  $q\phi_2$ ,  $\chi_1$  e  $\chi_2$ . Siano inoltre  $\epsilon_1$  e  $\epsilon_2$  i diversi valori della permittività elettrica, n e p i rispettivi drogaggi.

Mettendo a contatto questi due semiconduttori si realizza un eterogiunzione n-p. Ciò che si verifica nelle eterogiunzioni è che, analogamente al caso di omogiunzione, fra i due strati si crea un flusso di portatori in prossimità della giunzione e si forma una zona di svuotamento priva di elettroni e lacune.

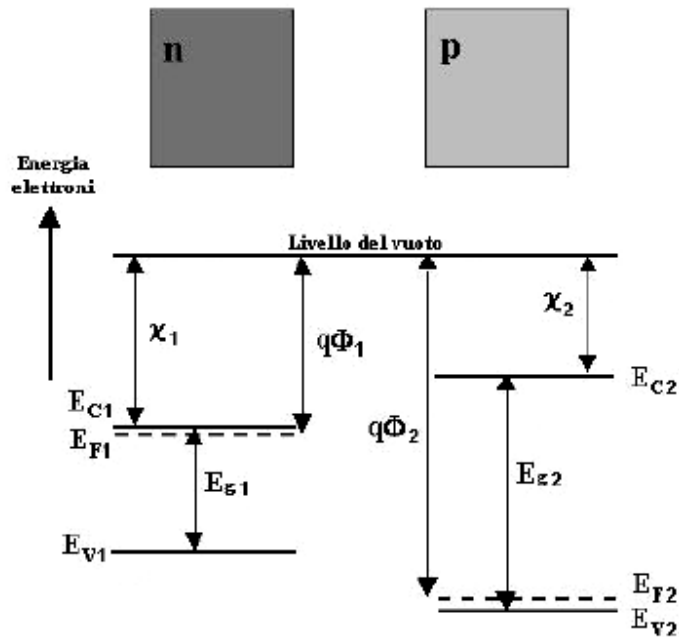


figura 1.8 – Diagramma a bande di due semiconduttori isolati

La forma delle bande in questo tipo di giunzione obbliga a tener conto del band offset , cioè della differenza  $\Delta E_c$  fra le due bande di conduzione e  $\Delta E_v$  fra quelle di valenza dei due semiconduttori.

Ciò introduce delle discontinuità nell andamento delle bande. Il diagramma risultante è illustrato in figura (1.9).

L'ampiezza delle regioni svuotate è data da:

$$x_p = \sqrt{\frac{2N_A \epsilon_1 \epsilon_2 (V_0 - V)}{eN_D (\epsilon_1 N_D + \epsilon_2 N_A)}} \quad (1.20)$$

$$x_n = \sqrt{\frac{2N_D \epsilon_1 \epsilon_2 (V_0 - V)}{eN_A (\epsilon_1 N_D + \epsilon_2 N_A)}}$$

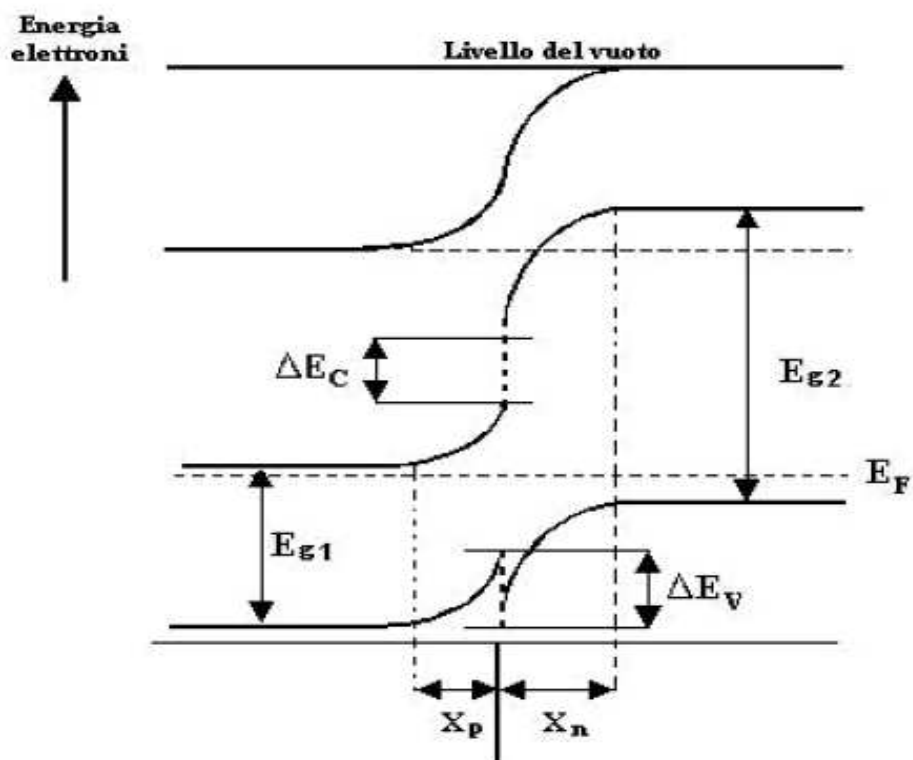


Figura 1.9 - Diagramma a bande di una eterogiunzione all'equilibrio.

nelle quali  $V$  è la tensione applicata all'eterostruttura,  $e$  rappresenta la carica elettronica,  $N_A$  e  $N_D$  sono quantità legate ai drogaggi p e n dei semiconduttori mentre  $V_0$  è il potenziale di

soglia della giunzione; esse sono ricavate risolvendo l'equazione di Poisson, con l'aggiuntiva condizione di continuità per lo spostamento elettrico:

$$\varepsilon_1 \cdot E_1 = \varepsilon_2 \cdot E_2 \quad (1.21)$$

La differenza saliente tra la corrente che scorre in un omogiunzione e quella che scorre in un eterogiunzione è che la prima è sostenuta in ugual misura dagli elettroni e dalle lacune mentre la seconda è dovuta quasi esclusivamente al contributo di un solo tipo di portatore. Ciò accade in considerazione del fatto che, alla giunzione, le bande di valenza e di conduzione mostrano una discontinuità pari a:

$$\Delta\chi = |\chi_1 - \chi_2| \quad (1.22)$$

Tale discontinuità, imputabile alle differenti affinità elettroniche dei materiali, costituisce una barriera al passaggio di un tipo di portatori.

L'uso delle eterogiunzioni per realizzare fotodiodi consente l'ottenimento di migliori prestazioni. Un primo miglioramento proviene dall'usare, per lo strato su cui la radiazione incide, un materiale con gap maggiore di quella necessaria per la fotorivelazione; in questo modo si riesce a fotogenerare coppie elettrone-lacuna direttamente nella regione di svuotamento sopprimendo, quindi, la componente di risposta lenta dovuta alla diffusione dalla regione p e rendendo l'efficienza quantica indipendente dallo spessore di questo strato. Per realizzare eterogiunzioni si può adottare un processo di crescita epitassiale, mediante cui si crescono sottili strati di semiconduttore su un substrato monocristallino.

## 1.4.2 Eterodiodi per il vicino infrarosso

Per rivelare radiazione elettromagnetica nel vicino infrarosso utilizzando fotorivelatori a stato solido, è necessario disporre di materiali semiconduttori con una gap di energia inferiore a  $0,7 \div 0,8 eV$ <sup>3</sup>.

Il diagramma di figura 1.10 mostra il coefficiente di assorbimento  $\alpha$  e la corrispondente lunghezza di assorbimento  $L_{ass} = \frac{1}{\alpha}$  in funzione della lunghezza d'onda per vari semiconduttori. L'assorbimento ha un comportamento asintotico in prossimità della soglia

fotoelettrica  $\lambda_s = \frac{hc}{E_g}$  dove il materiale diventa trasparente.

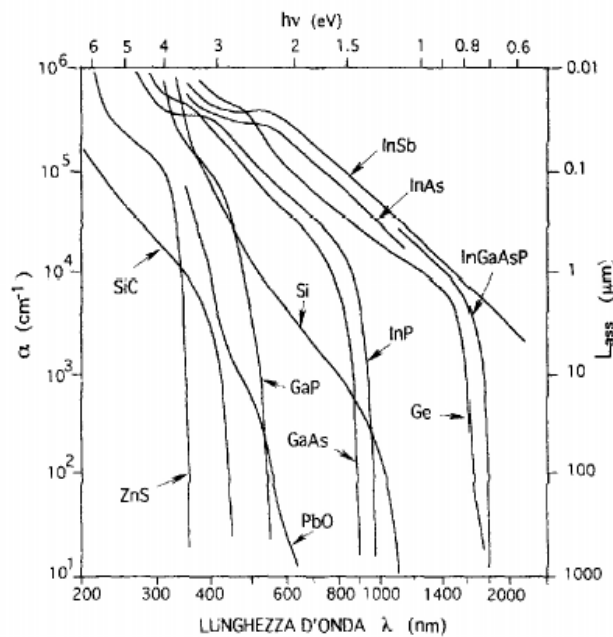


figura 1.10 – Assorbimento in funzione della lunghezza d'onda

<sup>3</sup> Un **electronvolt** (simbolo **eV**) è l'energia acquistata da un elettrone libero quando passa attraverso una differenza di potenziale elettrico di 1 volt.

$$1 \text{ eV} = 1,60217646 \times 10^{-19} \text{ J.}$$

Come si può osservare dal diagramma di figura 1.10, il Silicio è in grado di rivelare la luce infrarossa solo fino a  $1 \mu m$ . Oltre questa lunghezza d'onda la scelta ricade sul Germanio e sul composto ternario arseniuro di gallio e indio ( $In_xGa_{(1-x)}As$ ). Quest'ultimo è un semiconduttore realizzato sinteticamente come lega costituita dagli elementi arsenico (As) e indio (In) (V colonna della tavola periodica degli elementi), e dal gallio (Ga) (III colonna). Questi ultimi due materiali sono presenti nella lega in percentuali rispettivamente  $x$  e  $1-x$ . Per  $x = 0$  si ha l'arseniuro di gallio (GaAs) che, a temperatura ambiente, presenta una gap di 1.425 eV e una lunghezza d'onda di soglia per l'assorbimento pari a  $0.9 \mu m$ . Per  $x = 1$  si ottiene arseniuro di indio (InAs) che, avendo una gap di  $0,35 \mu m$ , presenta una lunghezza d'onda di soglia pari a  $4 \mu m$ .





# Capitolo 2 – TDLAS derivativa

La tecnica di misura presa in esame in questo lavoro di tesi è quella della spettroscopia diretta del tipo TDLAS. Tale tecnica si avvale di un diodo laser modulabile in lunghezza d'onda e di un sensore elettro-ottico per la rivelazione del segnale.

Attraverso l'accordabilità in lunghezza d'onda del laser è possibile realizzare la scansione di una riga di assorbimento di uno specifico gas.

## 2.1 Descrizione degli elementi costitutivi

Un apparato spettroscopico sperimentale è formato da alcune componenti essenziali, quali:

- La sorgente laser
- Il rivelatore
- Apparecchiature elettroniche di pilotaggio
- Il sistema di elaborazione numerica dei dati

schematizzate in figura (2.2).

L'apparato impiegato per determinare l'ampliamento della riga di assorbimento dell'ossigeno sfruttando la WMS consiste di un laser a diodo (DL) dell'Avalon Photonics modello D916-214 VCSEL 62-52 a singolo modo pilotato in corrente da un generatore a basso rumore ed alta stabilità e controllato in temperatura per mezzo di una cella di Peltier pilotata da un sistema di controllo che garantisce stabilità in temperatura entro 0.001 K. Con esso è possibile accordare lunghezza d'onda d'emissione del laser a diodo, tipicamente  $\Delta\lambda/\Delta T$  è pari a 0,06 nm/K, mentre la regolazione fine è ottenuta aggiustando la corrente per frazioni di mA, solitamente  $\Delta\lambda/\Delta I$  è pari a 0,6 nm/mA.

Applicando un segnale triangolare alla corrente d'iniezione del diodo laser, la lunghezza d'onda di emissione viene spazzata attorno a quella di assorbimento del gas.

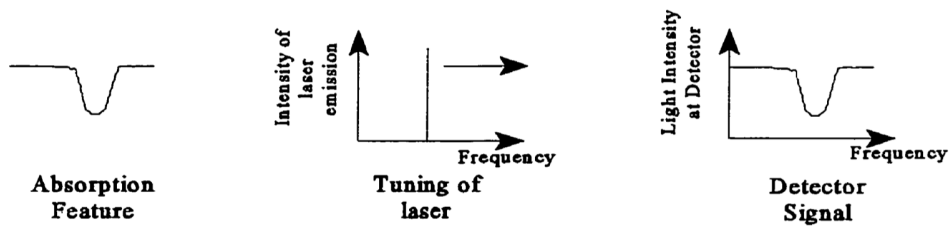
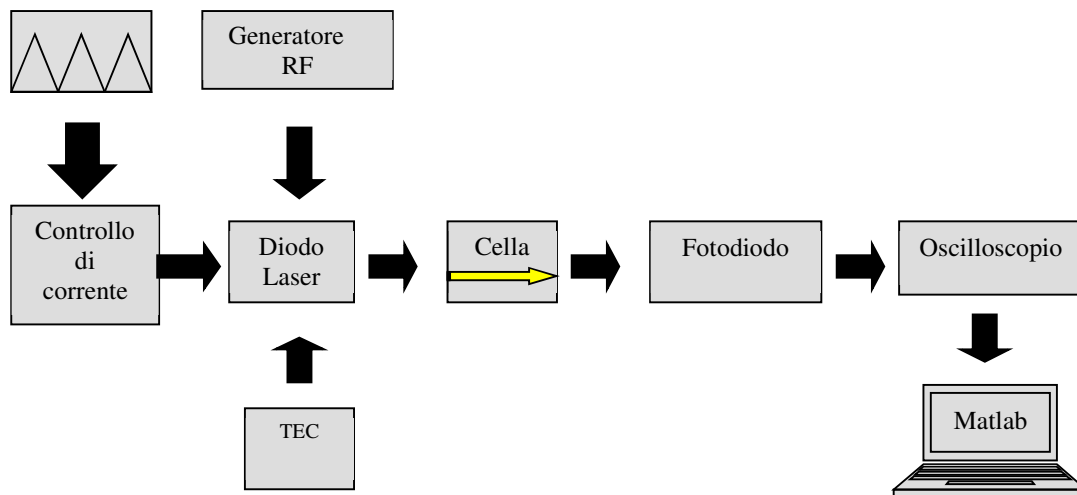


Figura 2.1 : Esempio di tuning del laser.

Per aumentare il rapporto segnale/rumore (S/N) si utilizza la tecnica di derivazione e perciò sulla corrente viene aggiunto un ulteriore segnale sinusoidale di piccola ampiezza con una frequenza dell'ordine del centinaio di KHz<sup>4</sup>. Il segnale trasmesso dal gas campione viene raccolto dal fotodiode PDA55, in una prima fase di misure, e dal fotodiode PDA36A, nelle successive ed inviato ad un mixer dove viene demodulato ed infine amplificato, ottenendo così un segnale che, per piccole modulazioni, rappresenta la derivata prima del profilo d'assorbimento.

---

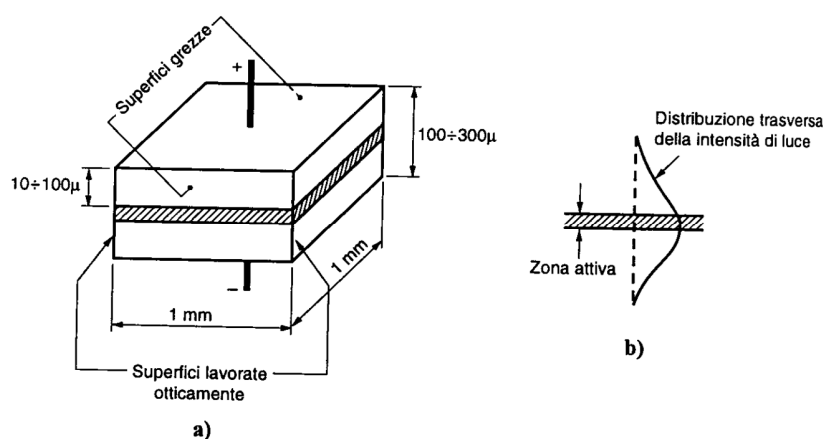
<sup>4</sup> Gli aspetti teorici della tecnica verranno presentati nel paragrafo 2.6.3



**Figura 2.2 :** Schema del sistema di misura.

## 2.2 Caratterizzazione del diodo laser

La struttura base di un laser a semiconduttore è composta da un giunzione p-n con componenti fortemente drogati. Lo schema di principio di tali laser è mostrato in figura (2.3) dalla quale si possono notare le piccole dimensioni dei vari strati e quindi anche di quello di popolamento (tratteggiato), di solito pari a  $0,1 \mu\text{m}$ .

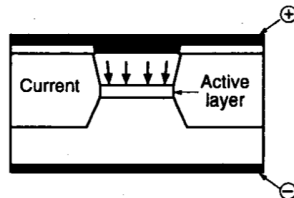


**Figura 2.3.** : Laser a semiconduttore (a) e distribuzione trasversale dell'intensità di radiazione (b).

L'inversione di popolazione della giunzione si ottiene polarizzando in diretta il diodo, vengono cioè iniettati elettroni nella banda di conduzione e lacune nella banda di valenza, quando elettroni e lacune si ricombinano avviene l'irraggiamento. Per avere azione laser due delle superfici terminali sono lavorate specularmente e rese parallele, in questo modo, dato l'elevato indice di rifrazione del semiconduttore, si ottiene una cavità risonante, le altre due superfici sono invece lasciate grezze per evitare oscillazioni lungo direzioni non desiderate. Lo spessore della regione attiva è dieci volte maggiore di quello dello strato di spopolamento e la dimensione trasversale del fascio risulta a sua volta maggiore delle dimensioni della zona attiva ( $40 \mu\text{m}$ ), l'onda elettromagnetica laser riesce cioè a penetrare notevolmente sia nella zona p sia nella zona n e, nonostante le dimensioni trasversali del fascio risultino molto piccole, in uscita risulta avere una divergenza di parecchi gradi.

Il fascio emesso da un laser a semiconduttore può essere considerato come un'onda sferica con centro sulla superficie del semiconduttore stesso, nel tipico lobo di emissione la divergenza dell'onda emanata è maggiore in direzione perpendicolare alla giunzione che non parallela.

Un aspetto importante dell'emissione di un laser è rappresentato dalla soppressione dei modi laterali che garantisce una larghezza di riga molto contenuta e che si può ottenere applicando lo stesso metodo di confinamento in direzione parallela alla giunzione, oltre che perpendicolare, tramite una guida ad indice di rifrazione in cui lo strato attivo è contenuto lateralmente tra due regioni ad indice di rifrazione maggiore realizzando in tal modo una guida ottica nella regione attiva come mostrato in figura (2.4).



**Figura 2.4:** Controllo dei modi laterali con guadagno guidato mediante indice di rifrazione.

Il controllo dei modi longitudinale richiede sistemi più sofisticati quali la retroazione distribuita che si ottiene tramite una guida sul fondo della quale vengono realizzate delle corrugazioni periodiche, in tale modo si producono delle perdite per diffrazione su tutte le onde trasmesse tranne quella che soddisfa la periodicità del suddetto reticolo ottenendo così una selezione in lunghezza d'onda dalla radiazione trasmessa.

In questo modo l'emissione laser è considerabile quasi monocromatica, aspetto fondamentale per ottenere una scansione delle curve di assorbimento di una certa sostanza tramite un fascio che abbia una larghezza spettrale di molto inferiore alla stessa larghezza di riga.

## 2.3 La sorgente: Vertical Cavity Surface Emitting Laser

La sorgente laser ideale, per il tipo di analisi da svolgere e per le sue applicazioni future, doveva soddisfare due diversi gruppi di requisiti:  
dal punto di vista fisico avrebbe dovuto

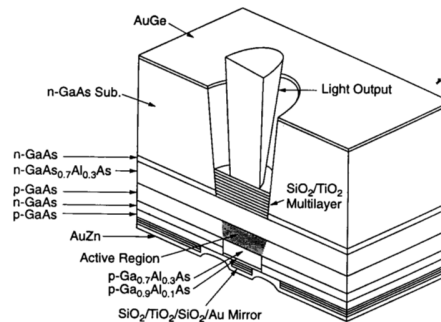
- avere ampia accordabilità,
- operare a singolo modo,
- sopprimere i modi laterali,
- e con una frequenza di emissione fino a qualche decina di MHz,

dal punto di vista pratico la si sarebbe voluta

- di dimensioni esigue
- affidabile
- di costi contenuti

Questa serie di esigenze vengono pienamente soddisfatte dai laser VCSEL.

La figura (2.5) mostra uno schema costruttivo di un laser VCSEL (Vertical Cavity Surface Emitting Laser) come quello utilizzato per lo svolgimento di questa tesi. Il materiale attivo è posto in una cavità costituita in modo “classico” con specchi a multistrato prodotti in modo integrato con l’intero blocco del semiconduttore attivo. La radiazione fuoriesce in direzione normale agli strati attivi in direzione perpendicolare anziché parallela alla giunzione.



**Figura 2.5 :** Schema di un laser VCSEL

La regione attiva è costruita con la tecnologia BTJ (Buried Tunnel Junction), che permette elevate prestazioni e un fascio in uscita di forma circolare caratterizzato da una bassa divergenza e che si prestano molto bene per modulazioni in corrente piuttosto che in temperatura. Inoltre l'emissione ha una larghezza spettrale di circa 30MHz, inferiore rispetto a quella di un laser a diodo ordinario (100 MHz).

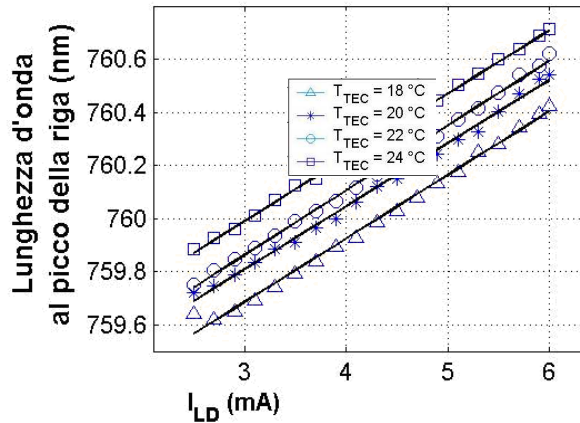
Come anticipato nel primo paragrafo il laser che si è scelto di utilizzare è un VCSEL a singolo modo e catodo a massa prodotto dall'Avalon Photonics, con potenza pari a 0,5 mW, che viene inserito in un apposito montaggio della Thorlabs, TLCDM9 prima, LDM21 poi, che ne permette il controllo di corrente di giunzione e temperatura attraverso appositi apparecchiature da laboratorio quali LD200 e TED 200 rispettivamente. Il montaggio è infatti dotato di una cella di Peltier che scalda o raffredda il laser mentre un termistore ne misura la temperatura permettendo così di mantenerla al valore impostato.

La riga del fascio laser, tramite il controllo combinato di corrente e temperatura, può spazzolare un intervallo di lunghezza d'onda piuttosto ampio ( $\pm 1$  nm) attorno a 760,5 nm; l'intensità dipende dalla corrente di controllo, regolata tramite il Laser Diode Controller per VCSEL, nel range [3 mA, 5 mA] in modo lineare ed in maniera pressoché uguale per diverse temperature;

Come si può vedere dal grafico sottoriportato, impostando diverse temperature (fra 18°C e 24°C tramite Temperature Controller) e, per ognuna, variando la corrente fornita al laser, si è osservata e quantificata la dipendenza della lunghezza d'onda dello stesso al variare della temperatura e della corrente, quindi si è potuto risalire ai coefficienti  $\Delta\lambda/\Delta I$  ( $\sim 0.24$



nm/mA) e  $\Delta\lambda/\Delta T$  ( $\sim 0,05$  nm/K ) che determinano la modulazione in lunghezza d'onda del segnale emesso a temperatura costante.



**Grafico 2.1 :** Caratterizzazione della lunghezza d'onda di emissione del laser in funzione di temperature e corrente.

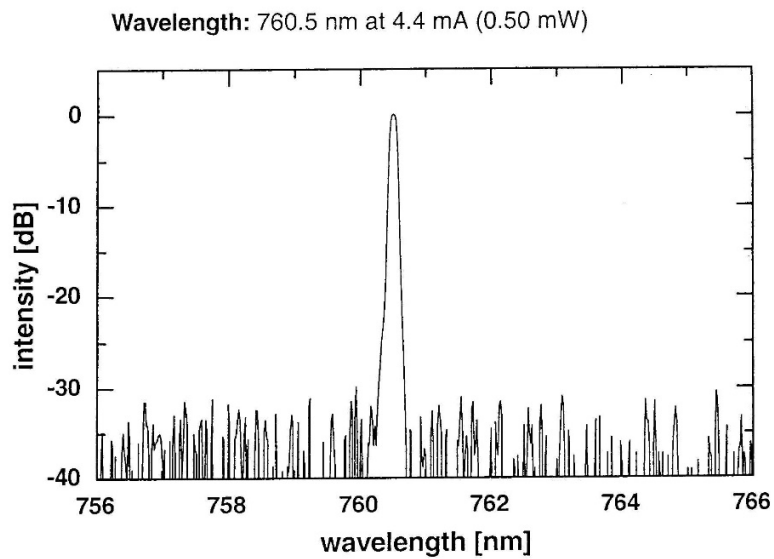
In tabella 2.1 e nelle figure (2.6) e (2.7) vengono riportate alcune delle principali caratteristiche nominali del laser impiegato oltre a quelle già riportate e valutate sperimentalmente.

Le problematiche da superare nel caso dei laser ad emissione superficiale sono relative alla ridotta lunghezza del mezzo attivo e conseguentemente alla limitatezza del guadagno, ciò implica una potenza bassa, che nel caso specifico è di 0,5 mW. L'intensità del segnale ottico da rilevare risulta essere molto bassa e quindi soggetto a distorsioni notevoli causate dal rumore.

**Tabella 2.1 :** Caratteristiche elettro – ottiche del laser VCSEL impiegato

Parametri	Simbolo	Valore Minimo	Valore Tipico	Valore Massimo
Corrente di soglia	$I_{th}$ (mA)	1,0	3,0	4,0
Corrente di funzionamento	$I_{op}$ (mA)	2,0	4,0	5,5
Lunghezza d'onda di emissione	$\lambda$ (nm)	759,5	760,5	761,5

Efficienza	$\eta$ (W/A)	0,1	0,3	0,4
Soppressione dei modi laterali	SMSR (dB)	20	-	-
Divergenza del fascio	$\theta$ (°)	-	13	-
Larghezza spettrale	$\Delta\nu$ (MHz)	-	-	30
Intensità relativa di rumore	RIN (dB/Hz)	-	-	-110
Coefficiente di accordabilità in temperatura	$\delta\lambda/\delta T$ (nm/K)	-	0,055	-
Coefficiente di accordabilità in corrente	$\delta\lambda/\delta I$ (nm/mA)	-	0,3	-
Temperatura di funzionamento	$T_{op}$ (°C)	0	-	+60



**Figura 2.6 : Spettro di emissione del laser.**

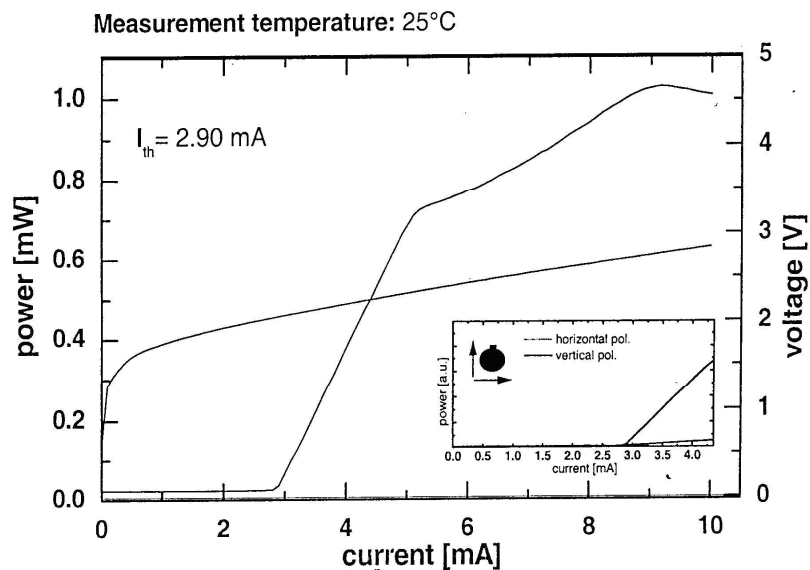


Figura 2.7 : Potenza di emissione del VCSEL.

## 2.4 Fotorivelatori NIR

Un fotorivelatore è un dispositivo che, investito da una radiazione luminosa di una specifica lunghezza d'onda, è in grado di convertire tale radiazione in una corrente elettrica di valore proporzionale all'intensità della radiazione luminosa incidente.

I parametri che caratterizzano i fotorivelatori e tutto il sistema nel quale sono inseriti sono:

- l'efficienza quantica, cioè il numero di coppie elettrone-lacuna generate per fotone incidente. Nel vicino infrarosso, i fotodiodi (ricoperti da un rivestimento antiriflettente) possono raggiungere una efficienza quantica del 100% nella regione 0.7-0.9  $\mu\text{m}$ .)
- la responsivity, espressa in Ampere di corrente elettrica di uscita su Watt di potenza ottica di ingresso, definisce il rapporto di conversione optoelettronico. Per una data

efficienza quantica cresce linearmente con la lunghezza d'onda, questo è dovuto al fatto che la potenza ottica, quindi l'energia della luce incidente, è funzione della lunghezza d'onda ( $hc/\lambda$ ), e al diminuire di  $\lambda$  il rivelatore diventa meno sensibile. Applicando una potenza ottica incidente eccessiva, d'altro canto, è possibile osservare una diminuzione della responsivity; infatti, la corrente raggiunge il suo valore di saturazione e risulta limitato il campo di funzionamento dinamico lineare del fotorivelatore, che è il campo di valori di potenza ottica all'interno del quale la relazione tra l'uscita del dispositivo e la potenza ottica incidente risulta lineare.

- il rapporto segnale rumore, indica il rapporto tra la potenza della corrente fotogenerata e la potenza della corrente di rumore. Nei dispositivi a semiconduttore è sempre presente una componente di corrente di rumore che impone un limite inferiore al segnale rivelabile. Si possono distinguere due tipi di rumore nello studio di dispositivi per alta frequenza suddivisi per la loro causa, ossia il rumore shot (dovuto alla granularità della radiazione incidente) e il rumore termico (associato ad elementi dissipativi).
- la corrente di buio, è la quantità di corrente prodotta dal dispositivo fotorivelatore quando non è esposto ad alcuna sorgente luminosa di segnale ottico. La “dark current” è dovuta alle coppie elettrone-lacuna generate termicamente, essa ha valori più elevati nei semiconduttori con basso valore di banda proibita e tende ad aumentare con la temperatura. Tale corrente aumenta del 10% per ogni incremento della temperatura di 1 °C. Essa assume valori più bassi nei dispositivi fotorivelatori al silicio per rilevare segnali NIR (Near Infra-Red) compresi nel campo 0.8-0.95  $\mu\text{m}$  che nei fotorivelatori al germanio fabbricati per rivelare nell'infrarosso, compresi nel campo di lunghezze ottiche che vanno da 1-1.5  $\mu\text{m}$  e da 1.31-1.5  $\mu\text{m}$  rispettivamente.
- la potenza equivalente di rumore (NEP) permette di stabilire quanto sia sensibile un detector e di valutare quale sarà il rapporto S/N con una data potenza incidente. Questo parametro informa su quale deve essere il livello di luce che deve arrivare al ricevitore per avere la possibilità di distinguere tra segnale utile e rumore del dispositivo, detto in altri termini il NEP rappresenta il livello di luce richiesto per

ottenere un rapporto segnale rumore unitario.

Il NEP si determina dividendo il rumore di sistema per la Responsivity (capacità di risposta), in questo caso l'unità di misura sono i Watts; una variante della formula precedente usa la densità spettrale di rumore invece del rumore. L'unità di misura è watts / radice quadrata di Hertz ( $W/Hz^{1/2}$ ); proprio a causa del fatto che il livello di rumore del dispositivo è proporzionale alla radice quadrata della larghezza di banda si è soliti misurare il NEP su una banda di 1Hz.

- il tempo di risposta e la larghezza di banda.

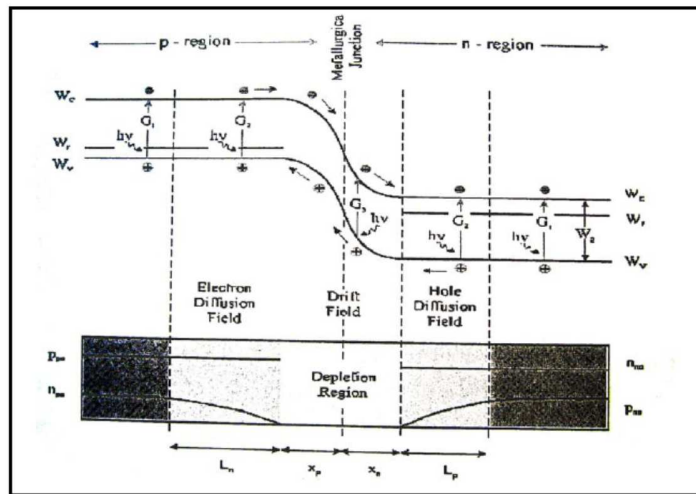
## 2.5 Fotodiodi

Un fotodiode è costituito da una giunzione p-n polarizzata inversamente (figura (2.8)).

Quando la luce incide sul fotodiode, le coppie elettrone-lacuna generate dall'assorbimento dei fotoni vengono separate dal campo presente nella regione di svuotamento e così si genera la corrente di conduzione nel circuito esterno.

Come si vede in figura (2.6), in una giunzione p-n la fotogenerazione di portatori può avvenire nel substrato della regione p o di quella n, attraverso la transizione G1. Oppure nella regione tra il substrato e la regione di svuotamento, attraverso la transizione G2. O ancora nella regione svuotata di cariche, attraverso la transizione G3.

Le coppie elettrone-lacuna generate all'interno della regione di svuotamento, o a distanze inferiori ad una lunghezza di diffusione da essa, come per le transizioni G2 e G3, vengono separate dal campo elettrico e trascinate da questo lungo la regione di svuotamento, dando origine ad una corrente che fluisce nel circuito esterno. Invece le coppie generate al di fuori di queste zone, come per la transizione G1, si perdono per ricombinazione.



**Figura 2.8:** Schema di generazione di portatori

Ricordiamo che anche il fotodiiodo, in quanto fotorivelatore, è un generatore di corrente costante il cui valore è direttamente proporzionale alla potenza ottica incidente sulla superficie. Se assumiamo che l'intera radiazione incidente venga assorbita all'interno della cella possiamo scrivere:

$$i_{ph} = \frac{P_t}{h\nu} \cdot \eta \cdot q \quad (2.1)$$

dove  $\eta$  è l'efficienza quantica esterna e  $P_t$  la potenza trasmessa.

Definita la sensibilità come:

$$R = \eta \cdot q \cdot \frac{1}{h\nu} \quad (2.2)$$

si ottiene la legge che caratterizza fenomenologicamente il fotorivelatore

$$I = RP. \quad (2.3)$$

Con i fotorivelatori convenzionali si può ottenere una larghezza di banda di oltre 150 GHz, a scapito però dello spessore dello strato di assorbimento che viene ridotto al minimo per diminuire il tempo di transito dei portatori di carica. Ciò porta ad un aumento della velocità del fotorivelatore ma allo stesso tempo provoca una eccessiva riduzione dell'efficienza quantica, ossia a una riduzione della capacità di rivelare segnale.

Le specifiche richieste dal progetto sono:

- alta responsivity a 760 nm, motivo per cui si è scelto l'utilizzo di fotodiodi al silicio;
- banda di almeno 2 MHz ed un'adeguata transimpedenza;

Pertanto la scelta è ricaduta sui fotodiodi PDA55 e PDA36A.

## 2.5.1 Il fotodiodo PDA 55

Il PDA55 è un fotodiodo al silicio con un'area attiva di 13 mm<sup>2</sup>, amplificato e a guadagno variabile con passi da 10 dB tramite un interruttore ruotabile in cinque posizioni, pensato per rilevare radiazioni da DC a 10 MHz con una lunghezza d'onda compresa fra 320 nm e 1100 nm.

L'andamento della responsivity in funzione della lunghezza d'onda è riportato in figura (2.9) e, come si può vedere, a 760 nm è pari a 0,55 A/W; la potenza equivalente di rumore varia fra  $4 \times 10^{-12}$  e  $1 \times 10^{-11}$  WHz<sup>-1/2</sup> ovviamente in funzione della banda su cui il fotodiodo viene impostato.

**Tabella 2.2 :** Caratteristiche del fotodiodo PDA55.

Area sensibile	3,6 x 3,6 mm
Larghezza di banda	DC ÷ 10 MHz
Amplificazione (V/A)	0.75 x 10 <sup>4</sup> ÷ 0.75 x 10 <sup>6</sup> (50Ω) 1.50 x 10 <sup>4</sup> ÷ 1.50 x 10 <sup>6</sup> (Hi-Z Load)

Tensione d'uscita	0-10 V
-------------------	--------

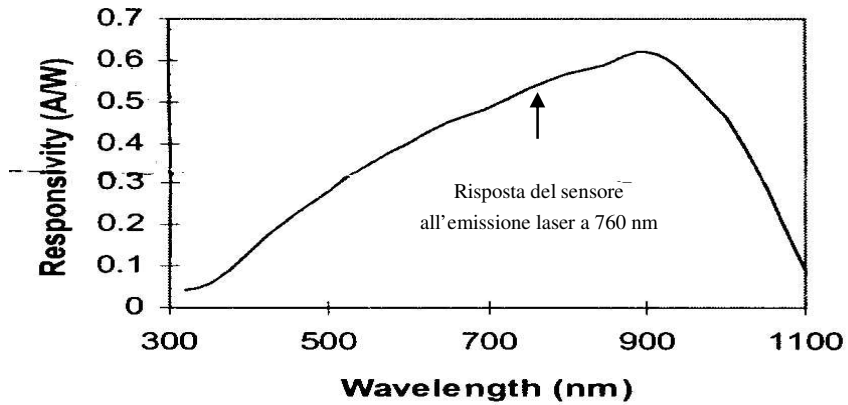
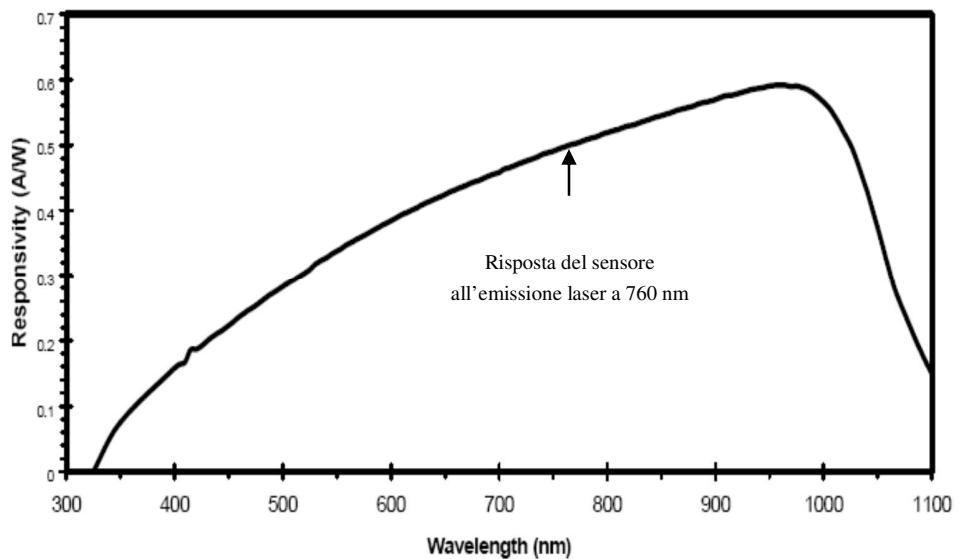


Figura 2.9 : Risposta spettrale del fotodiode PDA55

## 2.5.2 Il fotodiode PDA 36 A

E' anch'esso un fotodiode al silicio con la area attiva di 13 mm<sup>2</sup>, amplificato e a guadagno variabile, da 0 a 70 dB, che permette il rilevamento di radiazioni con lunghezze d'onda comprese tra 350 e 1100 nm. Le altre caratteristiche risultano del tutto simili al rilevatore usato nelle prime misurazioni e vengono riportate in tabella 2.2 e 2.3.





**Figura 2.10** : Risposta spettrale del fotodiode PDA36A

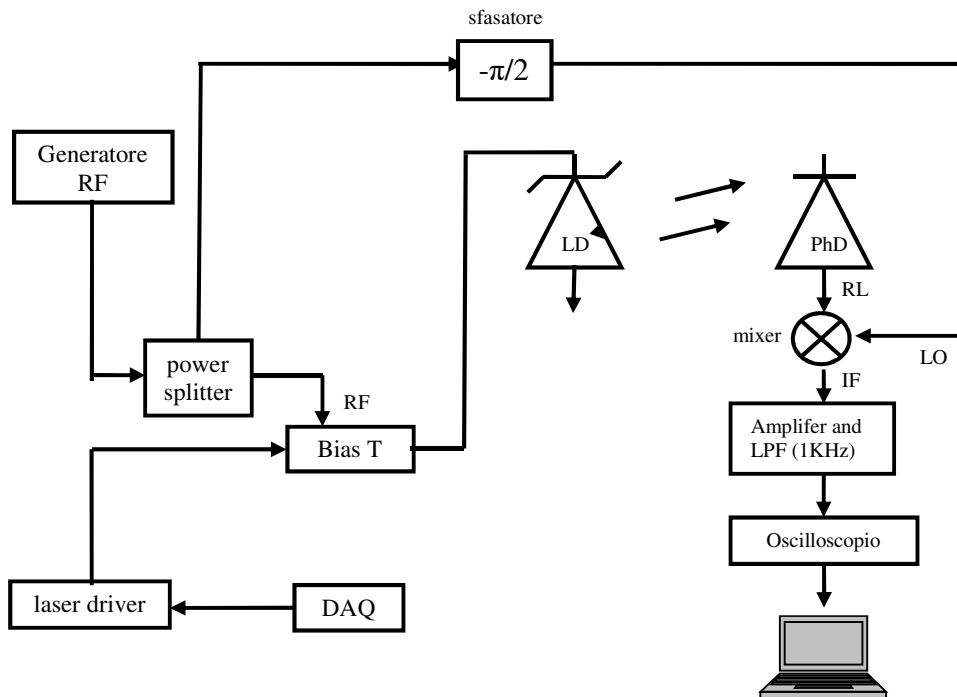
**Tabella 2.3** : Caratteristiche del fotodiode PDA36A.

Area sensibile	3,6 x 3,6 mm
Larghezza di banda	12.5 KHz ÷ 17 MHz
Amplificazione (V/A)	0.75 x 10 <sup>3</sup> ÷ 2.38 x 10 <sup>6</sup> (50Ω) 1.51 x 10 <sup>3</sup> ÷ 4.75 x 10 <sup>6</sup> (Hi-Z Load)
Tensione d'uscita	0-5 V (50Ω) 0-10 V (Hi-Z Load)

La differenza sostanziale fra i due fotodiode si rileva nella transimpedenza a 2 MHz, che per il PDA55 è pari a  $47 \times 10^4$  V/A mentre per il PDA36A è di  $1,5 \times 10^4$  V/A.

## 2.6 Apparato sperimentale

Questo paragrafo è volto a descrivere l'apparato sperimentale impiegato per il rilevamento della concentrazione di ossigeno in contenitori sfruttando la tecnica di Derivative Spectroscopy già approfondita nei suoi aspetti teorici nel capitolo precedente. Uno schema a blocchi del sistema è riportato in figura (2.11).



**Figura 2.11** : Schema a blocchi del sistema per il rilevamento di concentrazione di O<sub>2</sub> in contenitori.

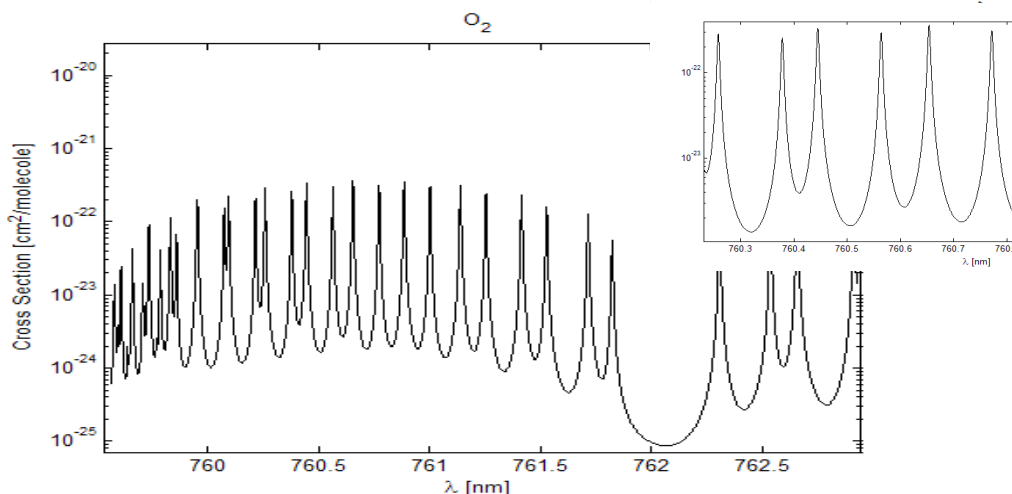
## 2.6.1 Scelta di una riga di assorbimento

Con riferimento alla molecola di ossigeno, la scelta di una riga di assorbimento è basilare per decidere quale tipo di strumentazione utilizzare, anche nei limiti dei laser e dei fotodiodi in commercio, e coinvolge almeno due fattori fondamentali:

- la riga di assorbimento deve essere marcata per consentire grande sensibilità;
- la riga deve essere isolata, poiché righe di differenti molecole presenti nel campione in esame potrebbero essere molto vicine e di conseguenza interferire le une con le altre.

La lunghezza d'onda della riga di assorbimento dovrebbe essere scelta preferibilmente in modo tale che le varie righe vicine si trovino al di fuori dal range di accordabilità del laser.

In base a quanto detto sopra, per la scelta di una riga di assorbimento adatta si è fatto affidamento al database di HITRAN grazie al quale si è potuta ottenere un'ampia e dettagliata panoramica attraverso lo spettro fra 600 e 1600 nm (fig. 1.2 cap 1).



**Figura 2.12 :** Porzione dello spettro dell'ossigeno della branca P

L'ossigeno presenta una banda di assorbimento intorno ai 760 nm e con i diodi laser utilizzati può essere raggiunta la parte della branca P fino 763 nm. La riga di assorbimento scelta e alcune delle adiacenti, simulate con HITRAN, sono indicate in figura (2.12).

La simulazione ha presupposto una pressione totale di 1 atm e una temperatura di 23°C, cioè le condizioni ambientali alle quali si sarebbe andati a lavorare.

Come si può notare dalla tabella (2.4), i livelli di densità ottica sono piccoli e difficili da misurare con il metodo di assorbimento diretto ma sufficientemente elevati per renderli rilevabili con l'impiego della Derivative Spectroscopy.

La minima densità ottica rilevabile con la TDLAS diretta è tipicamente nell'ordine di  $10^{-4}$   $\text{cm}^{-1}/\text{molecole cm}^{-2}$  laddove le transizioni delle righe dell'ossigeno hanno grandezze dell'ordine di  $10^{-24}$   $\text{cm}^{-1}/\text{molecole cm}^{-2}$ , per cui sarebbe necessario un cammino ottico di assorbimento di decine di centimetri per rilevare ossigeno in concentrazioni pari a quelle atmosferiche. Nel caso specifico applicando la tecnica TDLAS derivativa è stato possibile ridurre il cammino ottico applicando la modulazione sulla lunghezza d'onda incrementando così la sensibilità del sistema come già delineato nelle pagine precedenti.

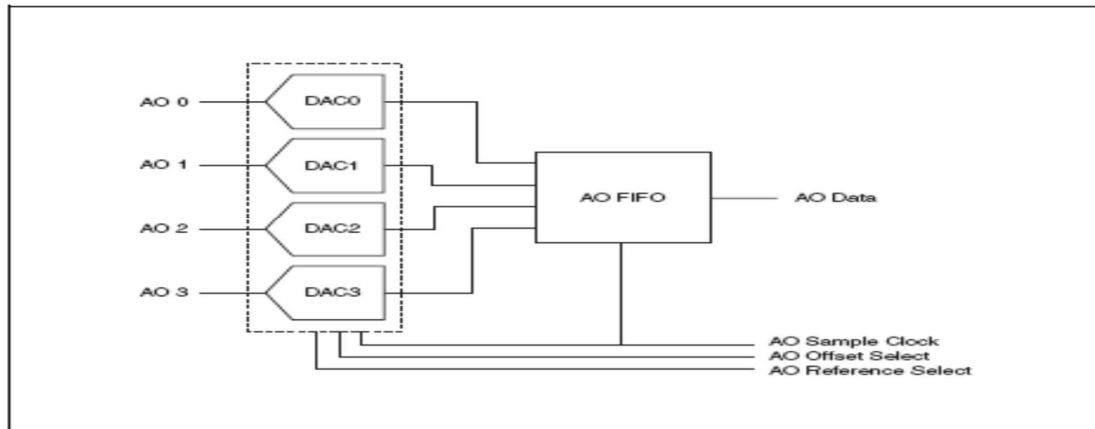
La riga studiata è la <sup>R</sup>R (13), alla lunghezza d'onda di 760,38 nm, l'intensità della quale è pari a  $5,67 \times 10^{-24} \text{ cm}^{-1} / \text{molecole cm}^{-2}$ .

**Tabella 2.4 :** Lunghezza d'onda, numero d'onda, classificazione ed intensità di alcune righe di assorbimento dell'ossigeno nel range spettrale di accordabilità del laser.

$\lambda(\text{nm})$	$\nu'(\text{cm}^{-1})$	Class.	Intensità [ $\text{cm}^{-1}/\text{mol cm}^{-2}$ ]	$\lambda(\text{nm})$	$\nu'(\text{cm}^{-1})$	Class.	Intensità [ $\text{cm}^{-1}/\text{mol cm}^{-2}$ ]
761,82	13126.392660	R 1R 1	1.539E-24	760,44	13150.197100	R 11Q 12	7.688E-24
761,72	13128.269460	R 1Q 2	3.583E-24	760,41	13150.786395	R 45Q 46	4.204E-29
761,53	13131.492000	R 3R 3	4.301E-24	760,38	13151.349120	R 13R 13	5.669E-24
761,42	13133.441600	R 3Q 4	6.237E-24	760,35	13151.757759	R 43R 43	1.317E-28
761,25	13136.217620	R 5R 5	6.317E-24	760,26	13153.430920	R 13Q 14	6.302E-24
761,14	13138.205320	R 5Q 6	8.048E-24	760,22	13154.110959	R 43Q 44	1.372E-28
761,00	13140.567920	R 7R 7	7.370E-24	760,21	13154.179280	R 15R 15	4.362E-24
760,89	13142.583820	R 7Q 8	8.833E-24	760,19	13154.655960	R 41R 41	4.058E-28
760,77	13144.541260	R 9R 9	7.468E-24	760,09	13156.280680	R 15Q 16	4.790E-24
760,65	13146.580960	R 9Q 10	8.638E-24	760,07	13156.623650	R 17R 17	3.118E-24
760,56	13148.135700	R 11R 11	6.803E-24	760,05	13156.991460	R 41Q 42	4.233E-28
760,55	13148.415695	R 45R 45	4.041E-29	760,05	13157.115676	R 39R 39	1.182E-27

## 2.6.2 Generazione dell'onda triangolare

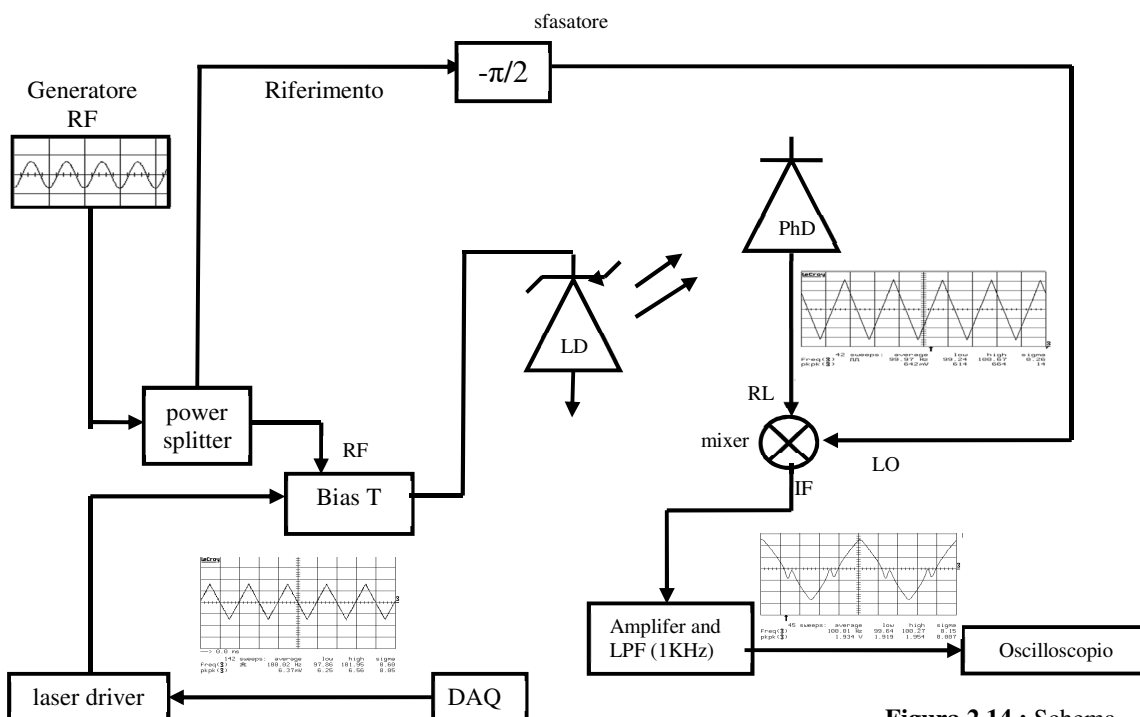
La corrente di giunzione che alimenta il laser viene variata con continuità attorno ad un valore costante tramite un segnale triangolare a bassa frequenza (100Hz) dato come ingresso modulante al laser controller che quindi pilota il VCSEL con una corrente periodica triangolare sovrapposta alla  $I_{\text{bias}}$ . L'onda triangolare è generata da una scheda NI DAQ Pad-6251 che possiede quattro canali che supportano un output analogico in grado di originare forme d'onda, il cui circuito è riportato in figura (2.13).



**Figura 2.13** : Schema del circuito dell' output analogico.

Tale modulazione consente la scansione della riga di assorbimento, di cui la frequenza ne determina la durata e l'ampiezza ne definisce l'estensione dell'intervallo di lunghezza d'onda spazzolato dalla riga laser.

Un esempio del sistema completo e dei segnali con cui si è operato è riportato in figura (2.14):



**Figura 2.14** : Schema dettagliato del sistema ed esemplificazione dei segnali rilevati a valle di ogni schema a blocchi

## 2.6.3 La Spettroscopia derivativa

La differenza principale rispetto alla spettroscopia standard ad assorbimento diretto consiste nella modulazione del laser con un segnale a radiofrequenza (RF) sinusoidale che permette di rilevare la derivata prima della lorentziana che rappresenta il profilo della curva di assorbimento.

L'interazione della radiazione laser modulata con la riga di assorbimento porta alla generazione di segnali a differenti armoniche della stessa frequenza di modulazione. Il segnale ad una data armonica può essere quantificato con un rilevamento lock-in<sup>5</sup> e risulta essere direttamente proporzionale all'assorbimento. Un'importante vantaggio di questa tecnica è di traslare il rilevamento alle alte frequenze dove il rumore ( $1/f$  noise) si riduce. Modulando la corrente di iniezione si ottiene contemporaneamente una modulazione di frequenza (FM) ed una modulazione di intensità (IM) della radiazione emessa con una differenza di fase  $\Psi$  fra le due. Lo shift di fase decresce in modo monotono con la frequenza di modulazione tendendo a zero per le basse frequenze e a  $-\pi$  per le alte. Questo comportamento è dovuto a due differenti effetti: il primo è un effetto termico (la frequenza di emissione del laser varia al variare della temperatura), per cui l'efficienza cala al crescere della frequenza di modulazione; il secondo è dovuto alla densità della portante nei laser a semiconduttore (la frequenza di emissione varia con la densità della portante in funzione alle variazioni dell'indice di rifrazione). La presenza di una modulazione di intensità è un effetto indesiderato che distorce il segnale, tale distorsione dipende anche dallo sfasamento che si instaura fra FM e IM, cosicché questo parametro dovrebbe essere conosciuto precisamente per una descrizione accurata e dettagliata dei segnali ottenuti tramite WMS.

Di seguito viene sviluppato un modello teorico, inerente la spettroscopia derivativa, nel caso generale di modulazione di frequenza combinata con modulazione di intensità con uno sfasamento arbitrario. La descrizione che si presenta fa riferimento al formalismo di Arndt<sup>6</sup>

---

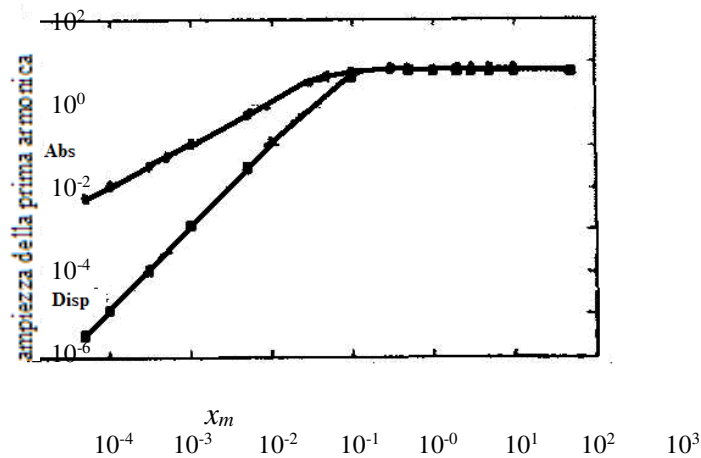
<sup>5</sup> Si veda paragrafo 2.6.4

<sup>6</sup> Riportato dettagliatamente in appendice C

e lo generalizza per prendere in considerazione la modulazione di intensità per un profilo lorentziano; infatti, se per una trattazione più completa ed esaustiva sarebbe necessario considerare un profilo di Voigt, nelle condizioni di lavoro di questa tesi (pressione atmosferica e temperatura ambiente) si presenta la predominanza del contributo collisionale mentre risulta trascurabile l'apporto dell'effetto Doppler.

Innanzitutto bisogna ricordare che la WMS è caratterizzata da una frequenza di modulazione molto più piccola della mezza ampiezza a mezzo massimo del profilo di assorbimento ( $f \ll \Delta\nu_{\text{riga}}$ ) che nel caso specifico della riga di ossigeno considerata è pari a  $13,3 \times 10^3$  GHz. Il calcolo delle varie armoniche è particolarmente tedioso a causa dell'elevatissimo numero di bande laterali nello spettro del laser su cui si estendono le sommatorie, perciò la descrizione dei segnali generati con WMS si basa preferibilmente su una rappresentazione dell'intensità in cui viene considerato solo l'assorbimento del campione trascurando gli effetti della dispersione. Questa ipotesi si giustifica osservando figura (2.15) che mostra l'ampiezza dell'assorbimento  $s_{1,abs}$  e quella della dispersione  $s_{1,disp}$  della prima armonica in funzione della frequenza di modulazione normalizzata  $x_m = f/\Delta\nu_{\text{riga}}$ . I suddetti segnali hanno ampiezze paragonabili se  $x_m \gg 1$ , mentre la dispersione decresce molto più rapidamente della componente di assorbimento per  $x_m \ll 1$ , caso in cui il loro rapporto è dato dall'espressione:

$$\frac{s_{1,abs}}{s_{1,disp}} \cong 0,9x_m^{-1}. \quad (2.4)$$



**Figura 2.15** : Ampiezza della prima armonica dei segnali di assorbimento e di dispersione in funzione della frequenza di modulazione normalizzata.

Nello specifico della riga studiata la frequenza di modulazione normalizzata è estremamente ridotta e pari a  $15 \times 10^{-8}$ , quindi in accordo con l'equazione (2.4) la dispersione diventa totalmente trascurabile rispetto al contributo dell'assorbimento. Di conseguenza, essendo possibile considerare solo l'assorbimento del campione, non si necessita di un modello per l'ampiezza, ma è sufficiente una descrizione dell'intensità basata sulla frequenza istantanea del laser :

$$v(t) = v_0 - \Delta v \cdot \cos(\omega t + \Psi) , \quad (2.5)$$

dove  $v_0$  è la frequenza della portante,

$\Delta v$  è la sua massima deviazione,

$\omega = 2\pi f$  è la frequenza angolare della modulazione,

$\Psi$  è differenza di fase fra FM e IM.

Tuttavia, quando la corrente di iniezione  $i$  viene modulata alla frequenza angolare  $\omega$ ,

$$i(t) = i_0 + \Delta i \cdot \cos \omega t \quad (2.6)$$



viene modulata contemporaneamente anche l'intensità  $I$  di radiazione:

$$I(t) = I_0 + \Delta I \cdot \cos \omega t \quad (2.7)$$

mentre la modulazione di frequenza presenta uno shift di fase in accordo con (2.5).

La modulazione di intensità è considerata introducendo una variazione lineare della potenza ottica incidente come funzione della frequenza:

$$I_0 = I_0 (p \Delta \nu_{riga} x + 1) \quad , \quad (2.8)$$

$I_0$  è la potenza ottica di centro riga e  $p$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] descrive la variazione della potenza laser in funzione della frequenza.

La radiazione trasmessa attraverso un campione con un debole assorbimento, con riferimento alla legge di Lambert-Beer<sup>7</sup>, è data da

$$t(x) = I_0(x) \exp[-k(x)] \cong I_0(x) [1 - k(x)] = I_0 (p \Delta \nu_{riga} x + 1) [1 - k(x)]. \quad (2.9)$$

Poiché, come già menzionato, l'efficienza della FM dipende dalla frequenza della modulazione, il coefficiente  $p$  assume valori differenti in base al fatto che si consideri la modulazione sinusoidale alla frequenza angolare  $\omega$  o la frequenza  $\Omega$  della rampa usata per spazzolare la caratteristica di assorbimento; è idoneo allora distinguerle introducendo due distinti coefficienti  $p_\omega$  e  $p_\Omega$ .

Considerando il profilo lorentziano della riga di assorbimento nella forma:

$$g(x) = \frac{1}{\pi \Delta \nu_{riga}} \frac{1}{1 + x^2} \quad (2.10)$$

---

<sup>7</sup> Paragrafo 1.5 pagina 18 (1.20)

il segnale rilevato è descritto da

$$s_{IM-IF}(x) = I_0 (p_\Omega \Delta v_{riga} x_0 - p_\omega \Delta v_{riga} m \cdot \cos \omega t + 1) \times \left\{ 1 - \frac{k_0}{1 + [x_0 - m \cdot \cos(\omega t + \Psi)]^2} \right\} \quad (2.11)$$

da cui, seguendo un procedimento simile a quello proposto da Arndt, si ottiene una nuova espressione nella quale è evidente il contributo delle differenti armoniche:

$$s_{IM-IF}(x) = I_0 \left[ \sum_{n=0}^{\infty} s_{n,p}(x) \cos n\omega t - \sum_{n=0}^{\infty} s_{n,q}(x) \sin n\omega t \right] \quad (2.12)$$

L'ampiezza dei termini in fase e in quadratura alle frequenze  $n\omega$  sono rispettivamente date da:

$$s_{n,p}(x) = I_\Omega(x) \cos n\Psi_{S_n}(x) - p_\Omega \Delta v_{riga} \frac{m}{2} \left( \frac{\varepsilon_n}{2} - \varepsilon_n + 1 \right) \times \cos n\Psi_{S_{n+1}}(x) - p_\omega \Delta v_{riga} \frac{m}{2} \left\{ \left( \frac{2}{\varepsilon_{n-1}} \right) \times \cos[(n-1)\Psi] s_{n-1}(x) + (\varepsilon - 1) \cos[(n+1)\Psi] s_{n+1}(x) \right\} \quad (2.13a)$$

$$s_{n,q}(x) = I_\Omega(x) \sin n\Psi_{S_n}(x) - p_\Omega \Delta v_{riga} \frac{m}{2} \left( \frac{\varepsilon_n}{2} - \varepsilon_n + 1 \right) \times \sin n\Psi_{S_{n+1}}(x) - p_\omega \Delta v_{riga} \frac{m}{2} \left\{ \left( \frac{2}{\varepsilon_{n-1}} \right) \times \sin[(n-1)\Psi] s_{n-1}(x) + (\varepsilon - 1) \sin[(n+1)\Psi] s_{n+1}(x) \right\} \quad (2.13b)$$

con

$$I_\Omega(x) = p_\Omega \Delta v_{riga} x + 1 \quad (2.14)$$

La funzione  $s_n(x)$  che compare nelle equazioni (2.13) corrisponde al segnale all'n-esima armonica che si otterrebbe nel caso di sola modulazione di frequenza e si ricava dalle espressioni (C.9) e (C.11) riportate in appendice C.

Il segnale di nostro interesse alla prima armonica, generato dall'interazione di FM e IM, è dato da:

$$\begin{cases} s_{1,p}(x) = I_{\Omega}(x) \cos \Psi_{s_1}(x) - p_{\omega} \Delta v_{riga} \frac{m}{2} \times [2s_0(x) + \cos 2\Psi_{s_2}(x)] \\ s_{1,q}(x) = I_{\Omega}(x) \sin \Psi_{s_1}(x) - p_{\omega} \Delta v_{riga} \frac{m}{2} \times [\sin 2\Psi_{s_2}(x)] \end{cases} \quad (2.15)$$

espressioni generali che si riducono a quelle enunciate da Arndt se non si considera la modulazione di intensità per cui  $p_{\omega} = p_{\Omega} = 0$  e  $I_0 = I$ .

Un rilevamento lock-in non solo permette di misurare i segnali in fase e in quadratura, ma anche in una fase arbitraria intermedia  $\Phi_1$  da cui:

$$s_{1,\Phi}(x) = I_0 [s_{1,p}(x) \cos \Phi_1 + s_{1,q}(x) \sin \Phi_1]. \quad (2.16)$$

Il segnale che si ottiene considerando la prima armonica nel caso di IM-FM combinate e di profilo di riga lorentziano può essere ricavato dalle equazioni (2.15) e (2.16) ed è influenzato da diversi parametri.

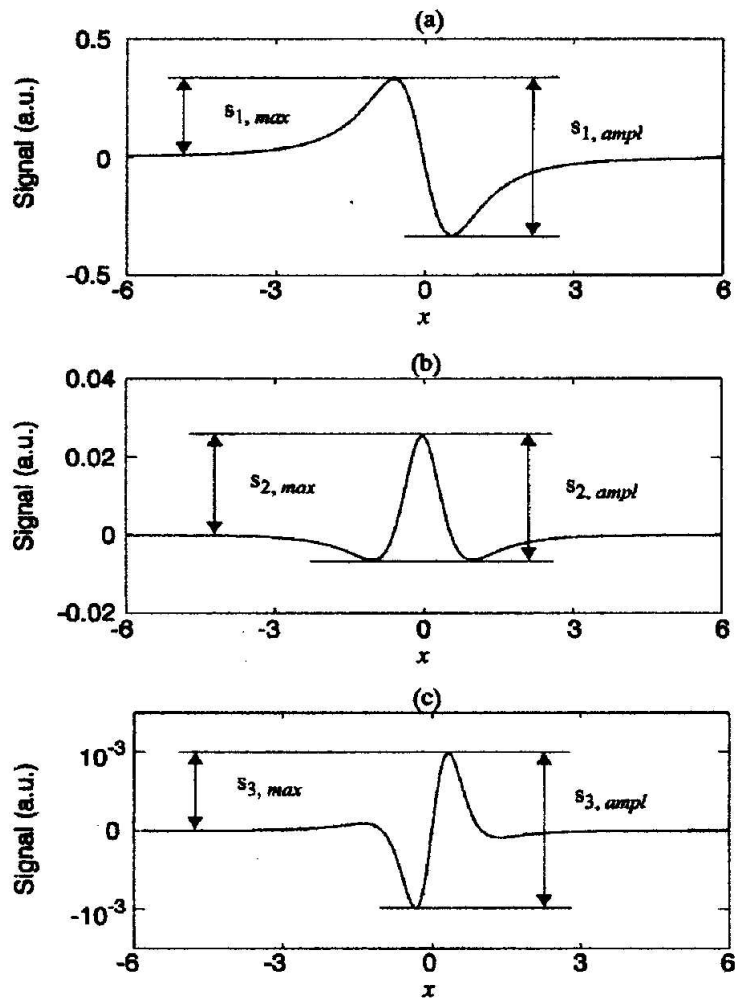
E' ben noto il fatto che la prima armonica di un segnale coincide con la derivata prima della riga di assorbimento (fig(2.16).) nel caso in cui l'indice di modulazione  $m = \Delta v / \Delta v_{riga} \ll 1$ , mentre si presenta distorto se tale condizione non è più verificata.

Ne caso in cui si verificano simultaneamente modulazione di frequenza e di intensità ( $p_{\omega} \neq p_{\Omega}$  e  $\Psi \neq 0$ ) la derivata si presenta distorta indipendentemente dal valore dell'indice di modulazione, tale distorsione si manifesta attraverso un'asimmetria (crescente con  $p_{\omega}$ ) causata da  $\Psi$ , che coinvolge tutte le armoniche, e dipendente dalla fase di rilevamento  $\Phi_n$  che influenza anche l'ampiezza del segnale. Esiste tuttavia una fase di rilevamento per cui ogni armonica è perfettamente simmetrica (se di ordine pari) o antisimmetrica (se di ordine

dispari) rispetto al centro riga. La grandezza dell'armonica varia con la stessa periodicità di  $\Phi_n$  e raggiunge rispettivamente il valore massimo e minimo secondo le relazioni:

$$\Phi_{n,\max} = n\Psi + k\pi \quad (2.17a)$$

$$\Phi_{n,\min} = n\Psi + (2k+1)\frac{\pi}{2} \quad (2.17b)$$



**Figura 2.16 :** Forma del segnale estratto con WMS ottenuto dalla (a) prima, (b) seconda e (c) terza armonica. Vengono definiti per ogni segnale il massimo  $s_{n,\max}$  e l'ampiezza  $s_{n,\text{ampl}}$ .

Introducendo le suddette espressioni in (2.16), (2.13a), (2.13b) si ottengono i corrispondenti segnali:

$$s_{n,\Phi_{\max}}(x) = I_{\Omega}(x)s_n(x) - p_{\Omega}\Delta v_{\text{riga}} \frac{m}{2} \left( \frac{\varepsilon_n}{2} - \varepsilon_n + 1 \right) \times s_{n+1}(x) - p_{\omega}\Delta v_{\text{riga}} \frac{m}{2} \cos \Psi \left[ \left( \frac{2}{\varepsilon_{n-1}} \right) s_{n-1}(x) + (\varepsilon - 1)s_{n+1}(x) \right] \quad (2.18a)$$

$$s_{n,\Phi_{\min}}(x) = p_{\omega}\Delta v_{\text{riga}} \frac{m}{2} \sin \Psi \left[ \left( \frac{2}{\varepsilon_{n-1}} \right) s_{n-1}(x) + (\varepsilon - 1)s_{n+1}(x) \right] \quad (2.18b)$$

Il segnale massimo all'n-esima armonica restituisce la derivata n-esima della riga di assorbimento ( $s_n$ ) ma anche le derivate di ordine superiore ( $s_{n+1}$ ) ed inferiore ( $s_{n-1}$ ); per indici di modulazione piccoli sono predominanti il primo ed il terzo termine ed il segnale risulta molto più somigliante alla derivata n-esima della riga di assorbimento con una lieve asimmetria dovuta alla derivata (n-1)-esima risultante dalla modulazione di intensità. Al contrario il segnale minimo all'n-esima armonica non restituisce la derivata n-esima della riga di assorbimento ( $s_n$ ) ma solamente la derivata di ordine inferiore ( $s_{n-1}$ ) e superiore ( $s_{n+1}$ ). Per indici di modulazione piccoli, ne risulta un segnale per nulla somigliante alla derivata n-esima della riga di assorbimento, ma alla derivata (n-1)-esima.

## 2.6.4 La tecnica Lock – in

Il segnale che si ottiene a valle del fotodiodo viene inviato ad un mixer (moltiplicatore, spesso impropriamente definito “rivelatore di fase”) dove è moltiplicato per un opportuno segnale di riferimento ricavato sfasando di  $90^\circ$  lo stesso segnale sinusoidale impiegato per modulare il laser.

Per spiegare il funzionamento del circuito supponiamo che all'ingresso del mixer sia presente un segnale sinusoidale di frequenza  $\omega$  ed ampiezza  $A$

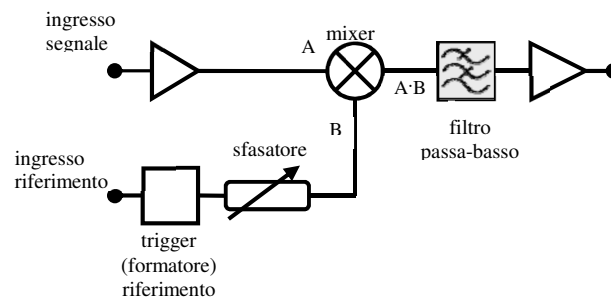
$$V_{signal} = A \sin(\omega t), \quad (2.19)$$

e che all'ingresso del riferimento (B), come mostrato in figura (2.17) vi sia un altro segnale sinusoidale con la stessa frequenza, ma con fase  $\varphi$  ed ampiezza  $B$

$$V_{ref} = B \sin(\omega t + \varphi). \quad (2.20)$$

Il segnale all'uscita del mixer sarà:

$$\begin{aligned} V_{out} &= AB \sin(\omega t) \sin(\omega t + \varphi) \\ &= AB \sin(\omega t) [\sin(\omega t) \cos(\varphi) + \cos(\omega t) \sin(\varphi)] \\ &= \dots = \frac{AB}{2} [\cos(\varphi) - \cos(2\omega t + \varphi)] \end{aligned} \quad (2.21)$$



**Figura 2.17** : Schema a blocchi del sistema mixer – sfasatore o lock-in

Il segnale d'uscita del mixer è quindi costituito da una sinusoide con frequenza doppia di quella del segnale e da una componente continua il cui valore dipende, oltre che dall'ampiezza dei segnali, dalla loro fase relativa.

Nel caso che i segnali d'ingresso siano tra di loro in fase ( $\varphi=0^\circ$ ) la componente continua vale  $AB/2$ , mentre se sono ortogonali ( $\varphi=90^\circ$ ) vale 0.

Per ottenere quindi la massimizzazione del rapporto fra l'ampiezza della rampa triangolare e quella della curva di assorbimento è necessario che i due segnali siano in quadratura di fase.

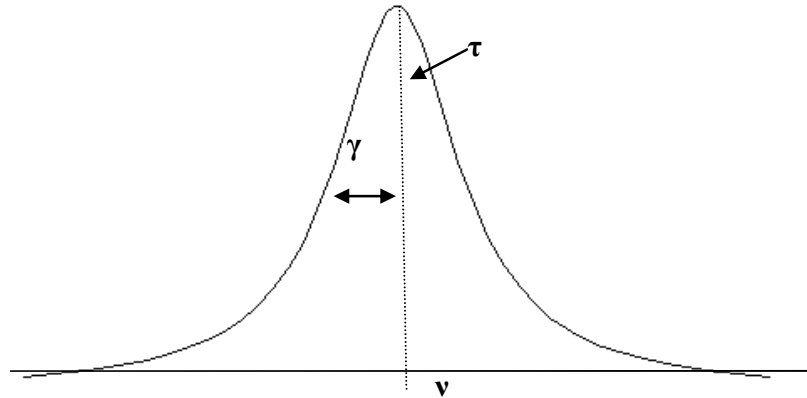
Il segnale così ottenuto viene poi filtrato con un passa basso, amplificato e quindi visualizzato all'oscilloscopio dal quale si estrarranno i dati per elaborarli tramite un programma scritto in MatLab.

## 2.6.5 Calcolo della concentrazione

Questo paragrafo è volto a spiegare come vengono ricavati i valori di concentrazione dell'ossigeno a partire dai parametri che sono forniti da un'elaborazione numerica dei dati, a prescindere da come essi vengano estratti.

Le lorenziane che definiscono le curve di assorbimento dell'ossigeno sono caratterizzate da tre parametri:

- la posizione del centro riga che sarà indicata con  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ];
- la HWHM indicata con  $\gamma$  [ $\text{cm}^{-1}$ ];
- il picco della curva che sarà indicato con  $\tau$ .



**Figura 2.18:** parametri che descrivono le curve di assorbimento.

Tali parametri sono noti per pressione atmosferica e vengono forniti da Hitran.

Dall'elaborazione numerica, invece, si estraggono i seguenti parametri sperimentali (illustrati in figura (2.18)) relativi a una determinata pressione e concentrazione:

- la posizione del centro riga che sarà indicata con  $t$  [ $\mu\text{s}$ ];
- la HWHM che sarà indicata con  $\gamma_s$  [ $\mu\text{s}$ ];
- l'ampiezza picco-picco della curva che sarà indicato con  $\tau_s$ .

La concentrazione può essere espressa come numero di molecole di  $\text{O}_2$  fratto numero di molecole totali ovvero come densità di  $\text{O}_2$  fratto densità totale:

$$C = \frac{\#mol_{\text{O}_2}}{\#mol_{\text{tot}}} = \frac{d_{\text{O}_2}}{d_{\text{tot}}} \quad (2.22)$$

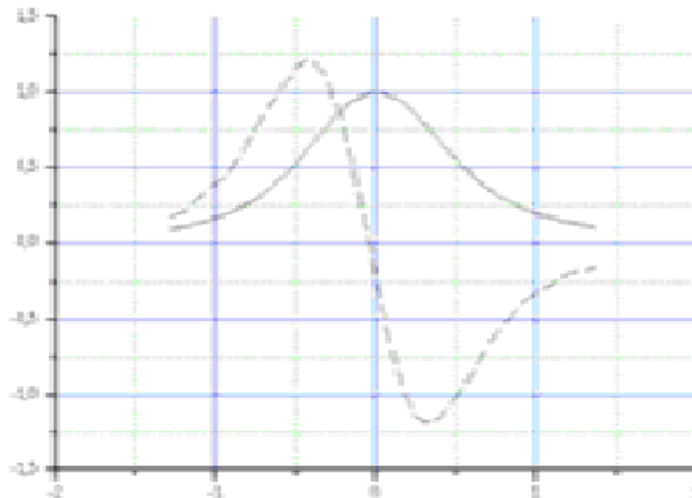
con  $d_{\text{tot}} = N_L = 2,7 \times 10^{19} \text{ mol/cm}^3$  (costante di Loschmidt).



Il profilo di assorbimento diretto normalizzato è definito come:

$$\phi(\nu) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma}{\gamma^2 + (\nu - \nu_0)^2} \quad (2.23)$$

ed ha area unitaria.



**Figura 2.19** : Con tratto continuo è riportato il profilo lorentziano  $\Phi(\nu)$  ottenibile con assorbimento diretto; tratteggiato è invece rappresentata la derivata prima del profilo lorentziano  $\Phi'(\nu)$  ottenibile con wavelength modulation.

Per quanto riguarda la Derivative Spectroscopy si considera invece la derivata prima :

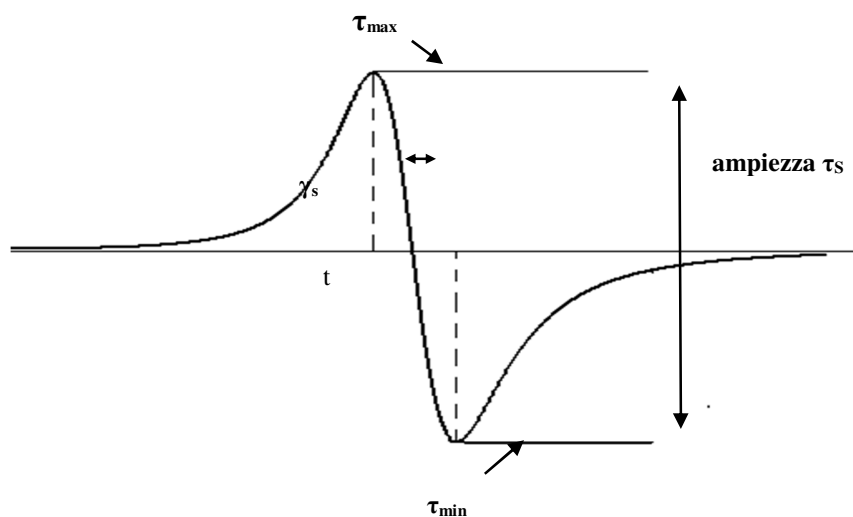
$$\phi'(\nu) = -\frac{2}{\pi} \frac{\gamma(\nu - \nu_0)}{[\gamma^2 + (\nu - \nu_0)^2]^2} \quad (2.24)$$

Il profilo di riga è quindi dato da: (vedi paragrafo 1.2 – “Righe di Assorbimento” Capitolo 1)

$$k(\nu) = S \cdot \phi'(\nu) \cdot L = -2 \frac{S \cdot L}{\pi} \frac{\gamma(\nu - \nu_0)}{[\gamma^2 + (\nu - \nu_0)^2]^2} \quad (2.25)$$

dove:

- S è l'intensità di assorbimento della riga presa in esame espressa in  $\text{cm}^{-1}/\text{mol cm}^{-2}$ ,
- L è la profondità del mezzo assorbente espressa in cm.



**Figura 2.20** : Parametri estratti dall'elaborazione numerica relativi alla derivata prima di una lorentziana.

Facendo la derivata seconda della funzione trovo il massimo ed il minimo.

Il massimo è quindi uguale a:

$$\tau_{\max} = k \left( \nu_0 - \frac{\gamma}{\sqrt{3}} \right) = \frac{3\sqrt{3}}{8} \frac{S \cdot L}{\pi \cdot \gamma^2} d_{O_2} \quad (2.26)$$

ed il minimo :

$$\tau_{\min} = k \left( v_0 + \frac{\gamma}{\sqrt{3}} \right) = -\frac{3\sqrt{3}}{8} \frac{S \cdot L}{\pi \cdot \gamma^2} d_{O_2} \quad (2.27)$$

da cui, noto  $\tau_S$  estratto dalla curva e nota la  $\gamma$ , si può ricavare la densità di ossigeno.

Sostituendo nella (2.22) si trova la concentrazione:

$$C = \frac{8\pi \cdot \gamma^2 \cdot \tau_{\max}}{3\sqrt{3} \cdot S \cdot L \cdot N_L} \quad (2.28)$$

## 2.6.6 Elaborazione numerica del segnale

Il segnale, formato dalla rampa alla quale è sovrapposta la riga di assorbimento, viene visualizzato all'oscilloscopio. La traccia visualizzata viene quindi salvata su file e caricata su computer per passare all'elaborazione numerica.

Questa viene realizzata utilizzando un programma Matlab che effettua un'operazione di regressione utilizzando una funzione che tiene conto contemporaneamente sia della rampa, con una regressione polinomiale del terzo ordine

$$Pol(t) = At^3 + Bt^2 + Ct + D \quad (2.29)$$

sia della riga di assorbimento approssimata con un profilo di derivata Lorenziana ricavabile dalla (2.23)

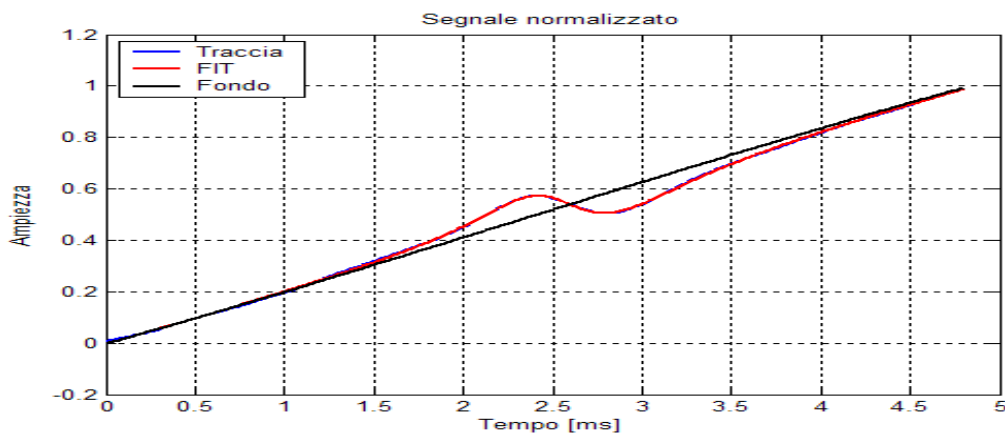
$$Lor'(t) = \frac{2}{\pi} A \frac{\gamma(t-t_0)}{[\gamma^2 + (t-t_0)^2]^2} \quad (2.30)$$

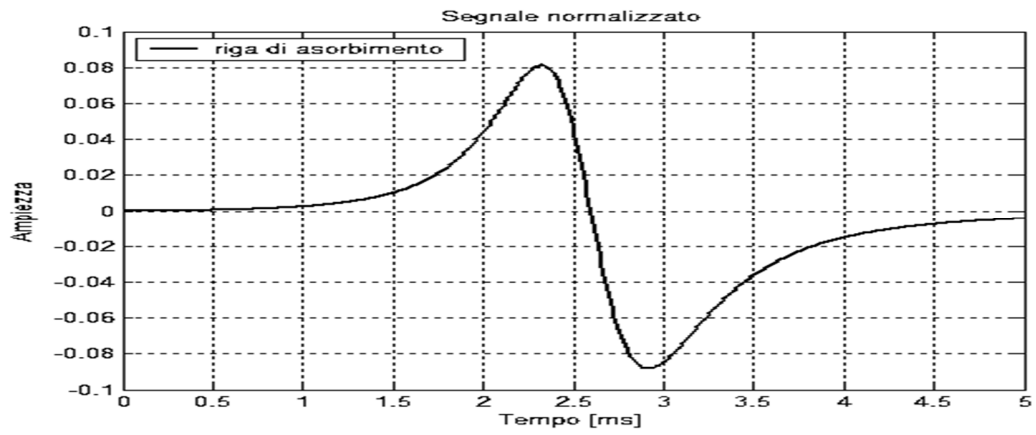
La funzione utilizzata per l'operazione di fit è in definitiva:

$$f(t) = (At^3 + Bt^2 + Ct + D) \cdot \exp\left\{\frac{2}{\pi} \frac{\gamma(t-t_0)}{[\gamma^2 + (t-t_0)^2]^2}\right\}, \quad (2.31)$$

in cui  $\gamma$  è la mezza larghezza a mezzo massimo (HWHM) della curva di assorbimento ed  $t_0$  è il ritardo della riga.

Ottenuti i parametri grazie all'operazione di fit, si può ricostruire la curva, come mostrato in figura (2.21) e quindi estrarne il profilo di riga da qui ricavare i parametri d'interesse ossia il valore di ampiezza, proporzionale alla concentrazione di ossigeno ed alla lunghezza del cammino ottico.





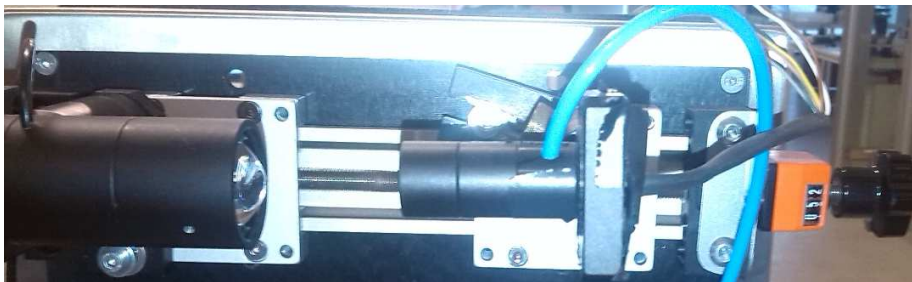
**Figura 2.21 :** In alto - Fit del segnale acquisito con relativo fondo ottenuto con una regressione polinomiale del terzo ordine; Sotto - Profilo di riga estratto.

# Capitolo 3 – Misura concentrazione di Ossigeno su campioni di interesse industriale

Nel seguente capitolo si vuole testare la misura di concentrazione di ossigeno all'interno di bottiglie di vetro in un range di pressione totale compreso tra 1 e 2 bar, con concentrazione di ossigeno compresa tra 0% (bottiglia in azoto) e 20.9% (bottiglia in aria). Il range di pressione scelto è il range dove opera attualmente lo strumento commerciale Lpro Lsensor 700-O<sub>2</sub>.

I test vengono effettuati su un nuovo strumento per la rivelazione della concentrazione di ossigeno che presenta alcune nuove caratteristiche ottiche e meccaniche rispetto allo strumento oggi in commercio. Vediamo quali sono le principali novità:

- regolazione in larghezza della testa laser e rivelatore



**Figura 3.1** Regolazione laser e fotodiode

- fotodiode al silicio di area circolare e diametro 3mm anziché area rettangolare e lato 10mm



**Figura 3.2** fotodiodo

- lente collettore davanti al foto-rivelatore

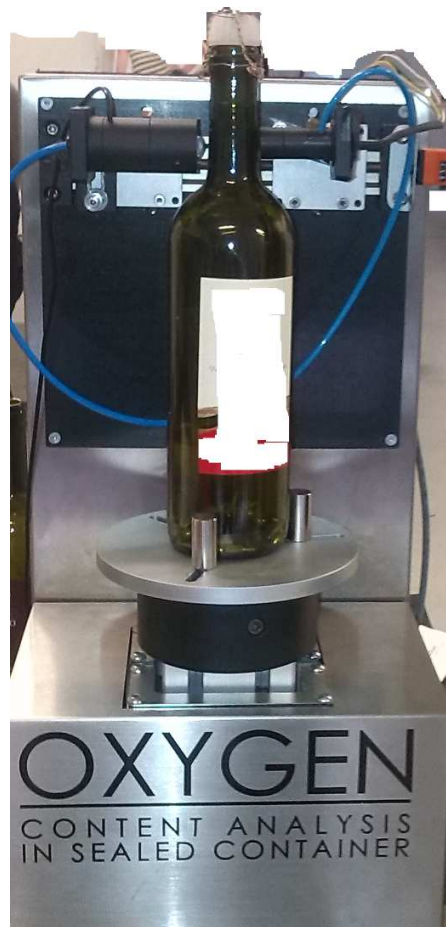


**Figura 3.3** Lente collettore fascio laser

- laser VCSEL per la rivelazione dell' $O_2$ , 760nm della ditta Oclaro

## **3.1 Misure di concentrazione di ossigeno**

Si eseguiranno misure di concentrazione di ossigeno su bottiglie di vino di forma bordolese a diverse concentrazioni di ossigeno e diverse pressioni in un range tra 1 e 2 bar.



**Figura 3.4 Strumento di misura**

A differenza del set up tradizionale, con questo nuovo dispositivo non è possibile il contatto diretto laser-detector con la bottiglia. Si vuole analizzare le prestazioni di questo nuovo set up in varie condizioni. Ad esempio al variare della distanza di cammino ottico in aria all'esterno della bottiglia. Un ulteriore test è quello di eliminare l'ossigeno esterno con l'impiego di flusso di azoto.

Una volta definite le principali novità vediamo la parte sperimentale e i confronti con i sistemi tradizionali.

Sono state testate diverse condizioni e modalità di misura. Si è visto che la modalità di misura che offre la migliore ripetibilità è la seguente:



Tempo di integrazione 10 secondi, si estraggono due parametri che sono area e pkpk della derivata seconda.

Ogni due misure consecutive si media area e pkpk delle due coppie di misure.

Si è osservato che mediare per 10 secondi e mediare coppie successive risulta essere il miglior compromesso che consente di ottimizzare il sigma della misura.

Da qui in avanti quando parleremo di media e sigma ci riferiamo a 30 misure complessive (20 secondi ciascuna). Su queste 30 misure presenteremo valor medio e sigma. In questa fase i parametri pkpk ed area vengono estratti in modo “grezzo” dal segnale medio della derivata seconda, non siamo pertanto ricorsi ad operazioni di fit.

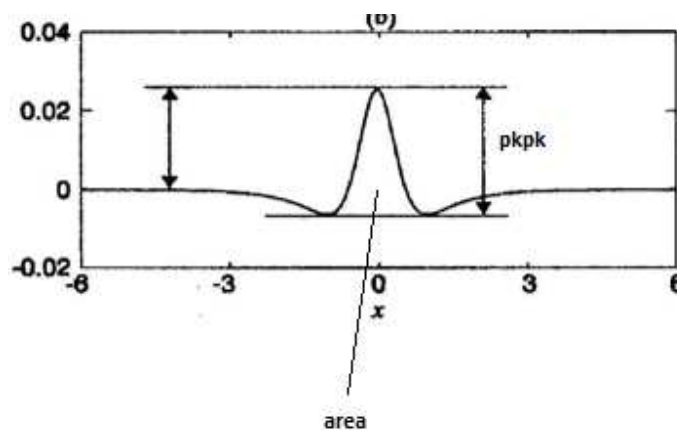


Figura 3.5 Derivata seconda. Si estrae pkpk e area

### 3.1.1 Set Up 1

Prima di effettuare la misura vengono impostati i parametri sul software di acquisizione dei dati, messo a disposizione da LPro.

I principali sono :

- l'Averages (il numero di campioni acquisiti: per queste prove è stato inserito il 200, 60 misure, ed il valore di 400 campioni, 30 misure)
- DlmBW è la larghezza del filtro LIA

- $T_{freq}$  è la frequenza della rampa triangolare,  $\omega_{scan} = 20Hz$
- $S_{freq}$  è la frequenza del segnale sovrapposto alla triangolare  $\omega_{mod} = 23KHz$

Si passa dunque alla preparazione dei campioni da controllare. Le bottiglie per il calcolo della concentrazione di aria vengono preparate attraverso l'ausilio di una pompetta a mano, pompando aria all'interno. Le bottiglie di azoto invece vengono preparate utilizzando delle bombole di azoto e pompando azoto nella bottiglia attraverso un manometro a mano che mi tiene traccia della pressione nella bottiglia.

Posizionando, quindi, la bottiglia sullo strumento vengono fatte partire le misurazioni ed viene creato un file nel quale vengono salvate.

Nel file sono presenti 60 e 30 misure, in quanto si è utilizzati un Average 200 e 400, di pkpk e altrettante di Area della derivata seconda campionata.

I dati ottenuti vengono successivamente salvati in un file Excel e da questi si ricavano il valore medio ed il sigma (deviazione standard).

Un esempio di acquisizione è dato dalla tabella 3.1

**Tabella 3.1** Acquisizione campioni Average 200 e 400

<b>MEDIO</b>	0,020644	0,020644	0,003400	0,003400
<b>SIGMA</b>	0,000185	0,000139	0,000053	0,000035
	<b>bott verde 20.9%</b>			
	pkpk	400punti	area	400PUNTI
	0,020549	0,020435	0,003477	0,003416
	0,020321		0,003354	
	0,020530	0,020709	0,003427	0,003461
	0,020888		0,003494	
	0,020660	0,020550	0,003436	0,003404
	0,020440		0,003371	
	0,020818	0,020791	0,003222	0,003328
	0,020763		0,003434	
	-----	-----	-----	-----

In riferimento alla Figura 3.4, consideriamo il set up 1 nel quale viene settata una distanza laser rivelatore di 52mm e all'esterno della bottiglia consideriamo aria. Nelle diverse misure varieremo la concentrazione di  $O_2$  contenuto nella bottiglia, iniziando con le misure in concentrazione di 20.9% di  $O_2$  e poi passando a 0% di  $O_2$ , ovvero 100% azoto, e quindi misure intermedie di aria e azoto.

Misura 1: Bottiglia bordolese contenente aria ( $O_2$  20.9%)

<b><math>O_2</math> 20.9% Ptot 1023 mbar</b>	<b>pkpk</b>	<b>area</b>
Valore medio	210	358
sigma	0.8	2.2

MISURA 2: bottiglia bordolese contenente aria ( $O_2$  20.9%)

<b><math>O_2</math> 20.9% Ptot 1020mbar</b>	<b>pkpk</b>	<b>area</b>
Valore medio	219	364
sigma	0.88	2.31

MISURA 3: bottiglia bordolese contenente azoto ( $O_2$  0%)

<b><math>N_2</math> 100% <math>O_2</math> 0% Ptot 1023mbar</b>	<b>pkpk</b>	<b>area</b>
Valore medio	96	224
sigma	0.8	2.1

MISURA 4: bottiglia bordolese contenente azoto ( $O_2$  0%)

<b><math>N_2</math> 100% <math>O_2</math> 0% <math>P_{tot}</math> 1020mbar</b>	<b>pkpk</b>	<b>area</b>
Valore medio	99,9	224
sigma	0.875	1,95

MISURA 5: bottiglia bordolese contenente  $N_2$  + ( $O_2$  3.4%) percentuale di  $O_2$  costante ma a 3 diverse pressioni

<b><math>O_2</math> 3.4% <math>P_{tot}</math> 1993mbar</b>	<b>pkpk</b>	<b>area</b>
Valore medio	111	231
sigma	1	2.8
<b><math>O_2</math> 3.4% <math>P_{tot}</math> 1627mbar</b>	<b>pkpk</b>	<b>area</b>
Valore medio	113	233
sigma	0.9	2.2
<b><math>O_2</math> 3.4% <math>P_{tot}</math> 1288mbar</b>	<b>pkpk</b>	<b>area</b>
Valore medio	114	233
sigma	0.7	2.3
<b><math>O_2</math> 3.4% <math>P_{tot}</math> 1023mbar</b>	<b>pkpk</b>	<b>area</b>
Valore medio	116	232
sigma	0.6	2.6

MISURA 6: bottiglia bordolese contenente  $N_2 + (O_2 \text{ 6,37\%})$  percentuale di  $O_2$  costante ma a 3 diverse pressioni

<b><math>O_2 \text{ 6,37\% Ptot 1952mbar}</math></b>	<b>pkpk</b>	<b>area</b>
Valore medio	137	261
sigma	1,1	2,13
<b><math>O_2 \text{ 6,37\% Ptot 1661mbar}</math></b>	<b>pkpk</b>	<b>area</b>
Valore medio	142	267
sigma	1,24	2.9
<b><math>O_2 \text{ 6,37\% Ptot 1401mbar}</math></b>	<b>pkpk</b>	<b>area</b>
Valore medio	144	270
sigma	1,1	3,18
<b><math>O_2 \text{ 6,37\% Ptot 1020mbar}</math></b>	<b>pkpk</b>	<b>area</b>
Valore medio	144	265
sigma	1,1	3.3

I valori di pressioni riportati sono misurati con manometro Druck prima di ogni misura.

La % di ossigeno viene calcolata quando le tre bottiglie ( $O_2 \text{ 20.9\%}$ ,  $O_2 \text{ 0\%}$ , miscela%) si trovano nelle stesse condizioni di pressione, ossia pressione atmosferica.

Per ogni bottiglia si rileva il valor medio del pkpk e con una semplice proporzione dal pkpk della bottiglia “miscela” si stima la % di ossigeno interna.

Osservazione sui risultati del set up 1: nel range di pressione preso in esame, l’area della derivata seconda è costante al variare della pressione totale ed è un parametro dipendente dalla sola % di  $O_2$ . Nota la  $P_{totale}$  della bottiglia a partire dalla % di  $O_2$  è possibile determinare la concentrazione di  $O_2$  (o pressione parziale)

## 3.1.2 Set Up 2

Ripetiamo i test del set up 1 con aria all'esterno della bottiglia ma con una distanza tra laser e rivelatore maggiore del caso precedente: 76mm.

Misura 1: Bottiglia bordolese contenente aria (O<sub>2</sub> 20.9%)

<b>O<sub>2</sub> 20.9% P<sub>tot</sub> 1023 mbar</b>	<b>pkpk</b>	<b>area</b>
Valore medio	229	379
sigma	1	1.8

MISURA 3: bottiglia bordolese contenente N<sub>2</sub> + (O<sub>2</sub> 1.66%) percentuale di O<sub>2</sub> costante ma a 3 diverse pressioni

<b>O<sub>2</sub> 1.66% P<sub>tot</sub> 1957mbar</b>	<b>pkpk</b>	<b>area</b>
Valore medio	129	251
sigma	1	3
<b>O<sub>2</sub> 1.66% P<sub>tot</sub> 1644mbar</b>	<b>pkpk</b>	<b>area</b>
Valore medio	129	251
Sigma	0.9	2.6
<b>O<sub>2</sub> 1.66% P<sub>tot</sub> 1396mbar</b>	<b>pkpk</b>	<b>area</b>
Valore medio	131	252
Sigma	0.8	3
<b>O<sub>2</sub> 1.66% P<sub>tot</sub> 1023mbar</b>	<b>pkpk</b>	<b>area</b>
Valore medio	132	252
sigma	1	3.5

I valori di pressioni riportati sono misurati con manometro Druck prima di ogni misura. La % di ossigeno viene calcolata quando le tre bottiglie (O<sub>2</sub> 20.9%, O<sub>2</sub> 0%, miscela%) si trovano nelle stesse condizioni di pressione, ossia pressione atmosferica. Per ogni bottiglia si rileva il valor medio del pkpk e con una semplice proporzione dal pkpk della bottiglia “miscela” si stima la % di ossigeno interna.

**Osservazione sui risultati del set up 2:** nel range di pressione preso in esame, l’area della derivata seconda è costante al variare della pressione totale ed è un parametro dipendente dalla sola % di O<sub>2</sub>. Nota la P<sub>totale</sub> della bottiglia a partire dalla % di O<sub>2</sub> è possibile determinare la concentrazione di O<sub>2</sub> (o pressione parziale). **Vi è piccolo peggioramento nei sigma, per lo più imputabile alla minore % di ossigeno 1.66% contro il 3.4% del set up 1 precedente**

### 3.1.3 Set Up 3

Ripetiamo i test del set up 1 (distanza 76mm) ma con flusso di azoto all’esterno della bottiglia



**Figura 3.6** Misura concentrazione con flusso di azoto tra laser e fotodiode

**MISURA 1: bottiglia bordolese contenente aria (O2 20.9%)**

O2 20.9% Ptot 1023mbar	pkpk	area
Valore medio	119	253
sigma	0.8	1.8

**MISURA 2: bottiglia bordolese contenente aria (O2 20.9%)**

O2 20.9% Ptot 1020mbar	pkpk	area
Valore medio	124	259
sigma	1	1.72

**MISURA 3: bottiglia bordolese contenente azoto (O2 0%)**

N2 100% O2 0% Ptot 1023mbar	pkpk	area
Valore medio	12	147
sigma	1.3	3

**MISURA 4: bottiglia bordolese contenente azoto (O2 0%)**

N2 100% O2 0% Ptot 1020mbar	pkpk	area
Valore medio	11	153
sigma	1.3	2,2



MISURA 5: bottiglia bordolese contenente azoto+(O2 6%%) percentuale di O2 costante ma a 3 diverse pressioni

O2 6% Ptot 1842mbar	pkpk	area
Valore medio	63	176
sigma	1.3	3.1
O2 6% Ptot 1452mbar	pkpk	area
Valore medio	69	181
sigma	1	2.9
O2 6% Ptot 1023mbar	pkpk	area
Valore medio	73	180
sigma	1.2	3.6

MISURA 6: bottiglia bordolese contenente azoto+(O2 4,5%) percentuale di O2 costante ma a 3 diverse pressioni

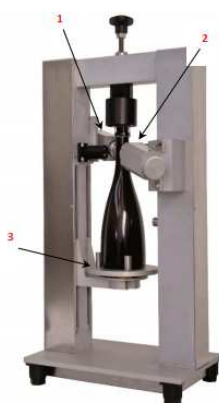
O2 4,5% Ptot 1880mbar	pkpk	area
Valore medio	59	172
sigma	1,1	2,6
O2 4,5% Ptot 1610mbar	pkpk	area
Valore medio	62	174
sigma	1	2.7
O2 4,5% Ptot 1372mbar	pkpk	area
Valore medio	64	174
sigma	1,4	3,3
O2 4,5% Ptot 1020mbar	pkpk	area
Valore medio	66	172
sigma	2	3.7

I valori di pressioni riportati sono misurati con manometro Druck prima di ogni misura. La % di ossigeno viene calcolata quando le tre bottiglie (O<sub>2</sub> 20.9%, O<sub>2</sub> 0%, miscela%) si trovano nelle stesse condizioni di pressione, ossia pressione atmosferica. Per ogni bottiglia si rileva il valor medio del pkpk e con una semplice proporzione dal pkpk della bottiglia “miscela” si stima la % di ossigeno interna.

**Osservazione sui risultati del set up 3:** nel range di pressione preso in esame, l’area della derivata seconda **non** è costante al variare della pressione totale. Il parametro da prendere in esame il il solo pkpk della derivata seconda.

## 3.2 Misura concentrazione di ossigeno in bottiglie con un nuovo set up sperimentale e confronto con lo strumento tradizionale Lsensor700-O2

In questa fase si vogliono confrontare i risultati ottenuti dal nuovo set up sperimentale rotante con il tradizionale strumento commerciale Lpro Lsensor700-O2.



**Figura 3.7** Set Up Sperimentale: 1 laser, 2 detector, 3 mandrino autocentrante

E' stato messo a disposizione un nuovo strumento appena tarato e pronto per esser messo in commercio.

Si prende in esame il solo canale O<sub>2</sub> in quanto la pressione totale delle bottiglie utilizzate per il confronto sarà sempre pari alla pressione atmosferica. Lo strumento L Sensor 700-O<sub>2</sub> fornisce la concentrazione di O<sub>2</sub> del campione oggetto della misura ma, tramite connessione remota è possibile ricavare anche i parametri più significati del fit di misura:

- area della derivata seconda del profilo di assorbimento dell'ossigeno
- picco picco della derivata seconda del profilo di assorbimento dell'ossigeno.

Per ogni campione preparato saranno effettuate 30 misure e verranno estratti i seguenti parametri:

Concentrazione, Area del fit , pkpk del fit.

### **Preparazione dei campioni:**

I campioni, oggetto della misura, sono bottiglie di vino bordolesi commerciali di diversi colori: bianco, verde, verde scuro.

Vengono utilizzate le stesso bottiglie dell'esperimento con set up in rotazione.

Ogni campione viene riempito con diverse miscele azoto ed aria. All'interno del campione vengono posti dei bulloni metallici che, una volta scossi, consentono di omogeneizzare la miscela.

Questa procedura di miscelazione è stata opportunamente verificata andando a misurare la stabilità nel tempo del valore di concentrazione di ossigeno misurato.

### **Esperimento:**

Il campione viene posto sul mandrino autocentrante, si chiudono i supporti laterali contenenti laser e rivelatore.

Si fa attenzione ad appoggiare i modo preciso e stabile i gommini sulle pareti del vetro e si effettua la misura.



**Figura 3.8** Set Up di misura

Al fine di valutare la ripetibilità della misura dello strumento, tra una misura e la successiva la bottiglia viene rimossa dal mandrino autocentrante e riposizionata in posizione casuale. Di seguito riportiamo i risultati a diverse concentrazioni di ossigeno, per ogni bottiglia si effettuano 30 misure. Ciascuna misura ha una durata di circa 20 secondi. Il tempo di misura è pertanto paragonabile alla media di due misure successive dell'esperimento precedente con bottiglia in rotazione.

### 3.2.1 Misura in modalità veloce

FAST MEASUREMENT 0% CONCENTRAZIONE DI O2 BOTTIGLIA IN POSIZIONE CASUALE

O2 0% Ptot 1030mbar	Pkpk	Area
Valore medio	89	29
sigma	9	8.4

FAST MEASUREMENT 8% CONCENTRAZIONE DI O2 BOTTIGLIA IN POSIZIONE CASUALE

O2 8% Ptot 1030mbar	Pkpk	Area
Valore medio	95	235
sigma	9.6	20.5

FAST MEASUREMENT 2% CONCENTRAZIONE DI O2 BOTTIGLIA IN POSIZIONE CASUALE

O2 2% Ptot 1024mbar	Pkpk	Area
Valore medio	135.4	80.7
sigma	28.9	12.5

FAST MEASUREMENT 5% CONCENTRAZIONE DI O2 BOTTIGLIA FISSA

O2 5% Ptot 1024mbar	Pkpk	Area
Valore medio	85.6	147.5
sigma	2.77	2.9

## 3.2.2 Misura in alta risoluzione

**Misura ad alta risoluzione 5% concentrazione di O2 bottiglia bianca in posizione casuale**

O2 5% Ptot 1024mbar	Pkpk	Area
Valore medio	85.3	168.4
Sigma	2.8	3.1

**Misura ad alta risoluzione 5% concentrazione di O2 bottiglia bianca in posizione fissa**

O2 5% Ptot 1024mbar	Pkpk	Area
Valore medio	85.9	157
sigma	1.3	2.9

**Misura ad alta risoluzione 2% concentrazione di O2 bottiglia verde chiaro fissa**

O2 5% Ptot 1024mbar	Pkpk	Area
Valore medio	88.4	72.5
sigma	3.9	1.4

## 3.2.3 Conclusioni

Si considera come valore di confronto tra lo stato dell'arte e il nuovo set up il rapporto

$$\frac{\overline{E(x)}}{\sigma(x)}$$

Confrontando il rapporto tra valor medio e sigma del set up tradizionale e quello del nuovo set up si può riscontrare un netto miglioramento delle performance.



# Capitolo 4 – Stabilizzazione Termica

Nel seguente capitolo si vuole esporre il sistema di stabilizzazione termica per il laser CO<sub>2</sub>. Un problema che produce errori nella misura è lo shift del centro riga della derivata seconda a variare della temperatura esterna.

Quello che si è fatto durante questa parte di lavoro di tesi è trovare un sistema per eliminare, o attenuare, lo shift della riga di assorbimento del laser.

## 4.1 Set-up sistema di misura

In questo paragrafo verrà esposto il set-up del sistema di misura, utilizzato per le prove.

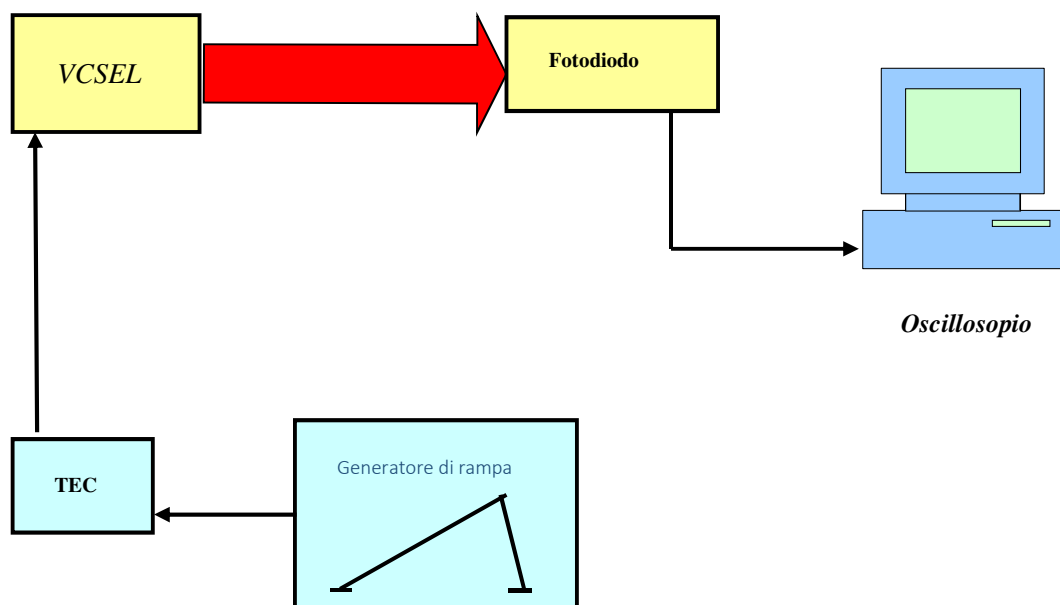


Figura 4.1 Schema di principio del sistema di misura



## A Montaggio sensore

Il laser VCSEL presenta al proprio interno una termocoppia per la misura della temperatura del laser stesso ed una cella di Peltier che riscalda o raffredda una base metallica sulla quale è montato il laser. Grazie a questi due componenti si può mantenere costante la temperatura del laser. Il set up di misura include un ulteriore termocoppia che ha lo scopo di monitorare la temperatura del case metallico esterno:



**Figura 4.2** Thorlabs SM1

Gli altri elementi del set up ottico sono:

1. la basetta, su cui è montato il sensore, è posta a circa 35mm dalla bocca del tubo
2. sul fotodiodo viene montato un contenitore di acciaio
3. per ultima viene montata la lente collettrice. Lo scopo della lente è quello di raccogliere i raggi del laser (il laser ha un certo angolo di divergenza) e convergerli sul fotodiodo. Si piazza la lente ad una distanza tale per cui il fotodiodo si trovi nel punto focale della stessa. La lente ha una back focal length uguale a 10mm; la si porrà ad una distanza di 11 mm dal fotodiodo, di poco maggiore alla distanza focale in quanto si deve considerare che i raggi del fascio

laser non incidono tutti in maniera parallela. Alcuni raggi, a causa della presenza del campione, variano il loro cammino ottico e quindi arrivare sulla lente con un angolo di incidenza diverso da quello di partenza. Per raccogliere in maggior numero di raggi si posiziona la lente ad una distanza di poco superiore alla sua distanza focale.

## B Montaggio scheda E3 e set-up



**Figura 4.3** Scheda E3 controllo laser

Si è posizionata la scheda su una piastra con l'ausilio di supporti, in modo che fosse rialzata e ben stabilizzata.

Settiamo il trigger di  $T_{set}$  in modo da avere una caduta di tensione  $V_{TSET} - V_{GN} = 800\text{mV}$  che corrisponde ad un valore di  $T = 30^\circ\text{C}$ .

Regoliamo  $I_{set}$  in modo da avere un valore massimo di corrente uguale a  $10\text{mA}$ , ovvero

$$V_{\text{SETID}} - V_{\text{GND}} = 1000\text{mV}$$

Regoliamo la corrente di limite in modo da essere di poco superiore alla corrente  $I_{\text{set}}$  nel nostro caso 11mA.

$I_{\text{act}}$  andrà a clippare il valore della corrente nel caso superi il limite fissato.

Il laser é pilotato in corrente e modulato con un onda triangolare con valore massimo uguale a  $I_{\text{set}}$ . Aumentando il valore di  $I_{\text{set}}$  (in accordo con il limite imposto da  $I_{\text{act}}$ ) si andrà ad aumentare l'ampiezza dell'onda triangolare; aumentando la  $T_{\text{set}}$ , invece, si avrà uno schift in frequenza dell'onda triangolare.

Con i valori precedentemente settati, di corrente e tensione, sono visibili sull'oscilloscopio (Oscilloscopio: analisi in DC; 20KHz), collegato alla scheda, alcune linee dello spettro del  $\text{CO}_2$ , ed esattamente la linea 18, 19, 20, 21 [ $\lambda \div 2008$ , 5nm – 2011nm].

## Cablaggio



**Figura 4.4** Cablaggio scheda E3

Standard colori laser:

- Termocoppia: GIALLO/ARANCIO
- TEC<sub>+</sub>: NERO
- TEC<sub>-</sub>: VERDE
- ANODO (GND): ROSSO
- CATODO: MARRONE

## C Accensione

Alimentiamo la scheda a 12V

Accendere il Tec e assicurarsi che vada a temperatura (si deve accendere il led rosso)



Figura 4.5

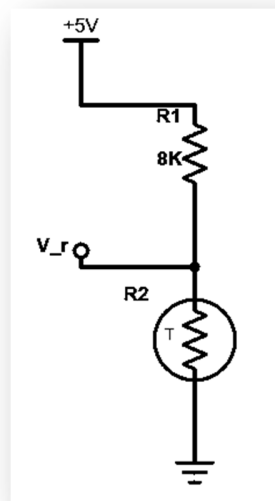
Il cerchio blu indica il led rosso acceso. Dopo che il Tec é entrato in temperatura é possibile accendere il laser.

## C Termometro

Per avere informazioni sulla temperatura di funzionamento del laser si è inserito un termoresistore in un package di alluminio e posto a contatto con il laser.

Il termoresistore viene collegato alla scheda di driver del laser, in questo caso è una national instrument 6251.

Quello che si vuole realizzare è lo schema seguente:



**Figura Schema elettrico termometro**

R2, Il termoresistore, viene collegato agli ingressi AI1 e AI9 (pin 4 e 5 della scheda).

Quindi vengono collegate le porte AI9 e AIGND(pin 14) e AI1 con 5V(pin 96).

Viene prelevata la tensione  $V_r$  che fornirà le informazioni sulla temperatura di funzionamento del laser.

## 4.2 Spostamento del centro riga al variare della temperatura esterna

Come detto in precedenza, un problema che produce errori nella misura è lo shift del centro riga della derivata seconda a variare della temperatura esterna.

Pur essendo dotato di controllo termico la riga di emissione del laser risente in parte delle variazioni della temperatura esterna; temperatura che viene costantemente monitorata con la termocoppia montata sul case meccanico del laser.

Nelle figure che seguono viene mostrato lo shift del centro riga al variare della temperatura esterna di funzionamento.

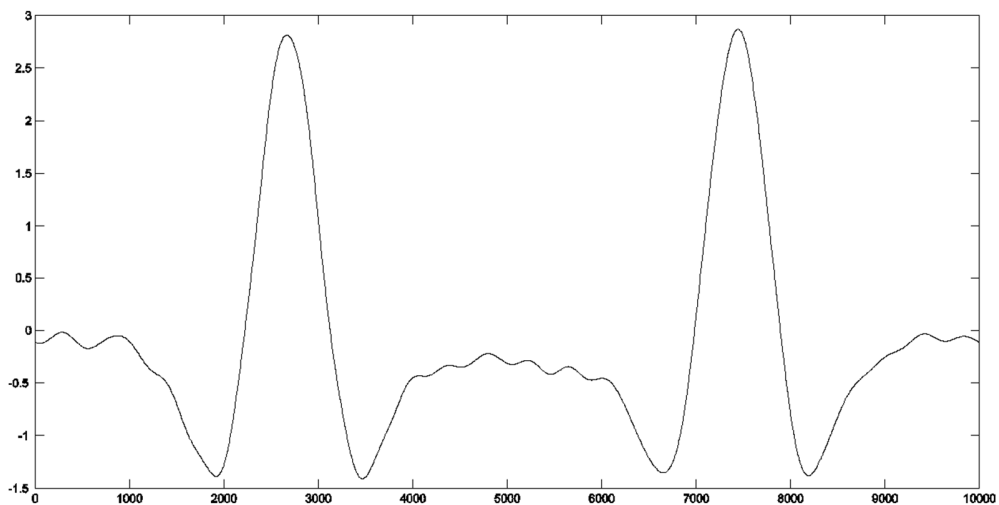
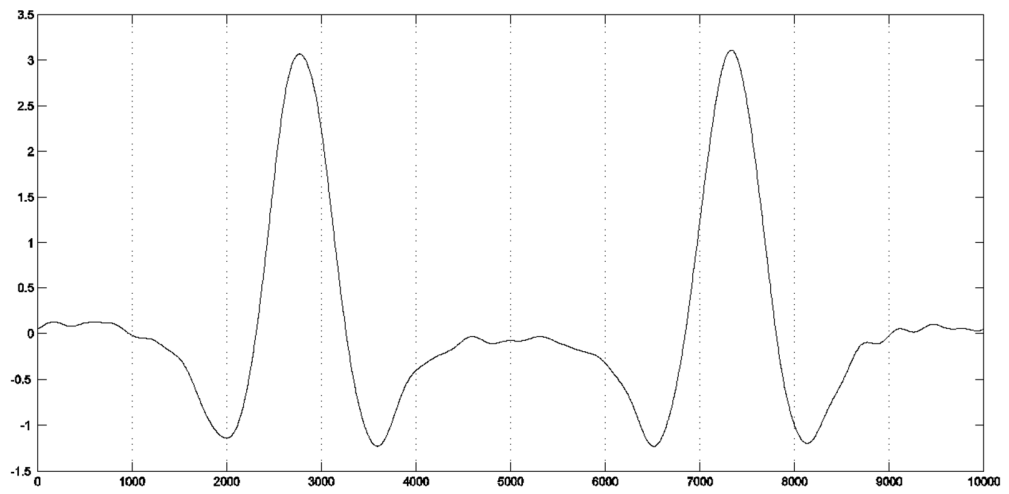
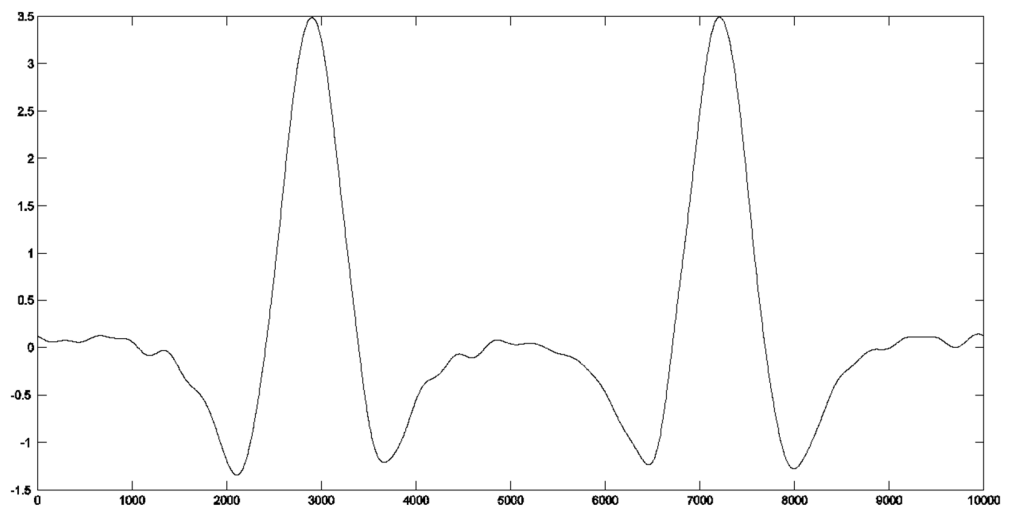


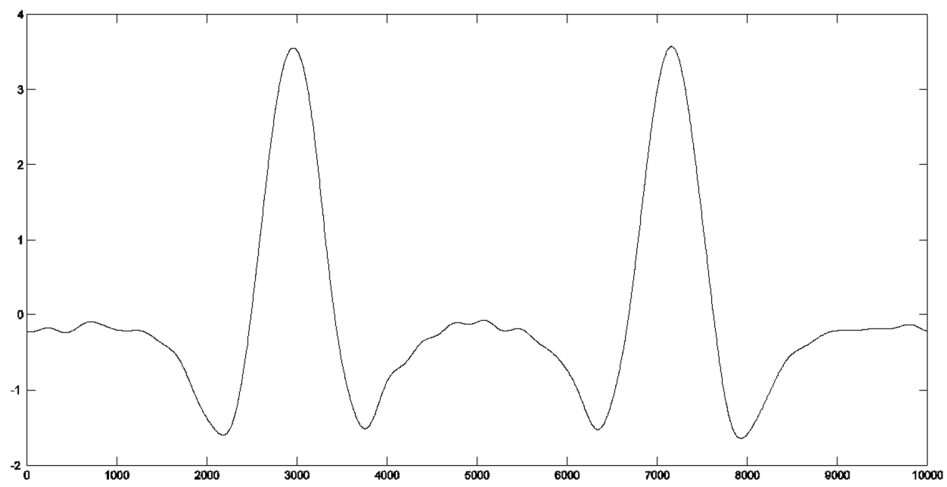
Figura 4.6 Temperatura esterna 26°C



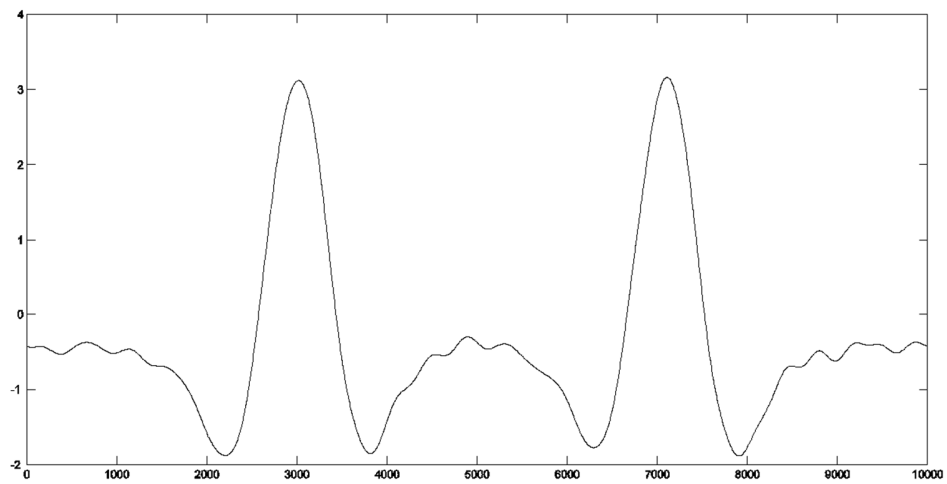
**Figura 4.7 Temperatura esterna 27°C**



**Figura 4.8 Temperatura esterna 28°C**

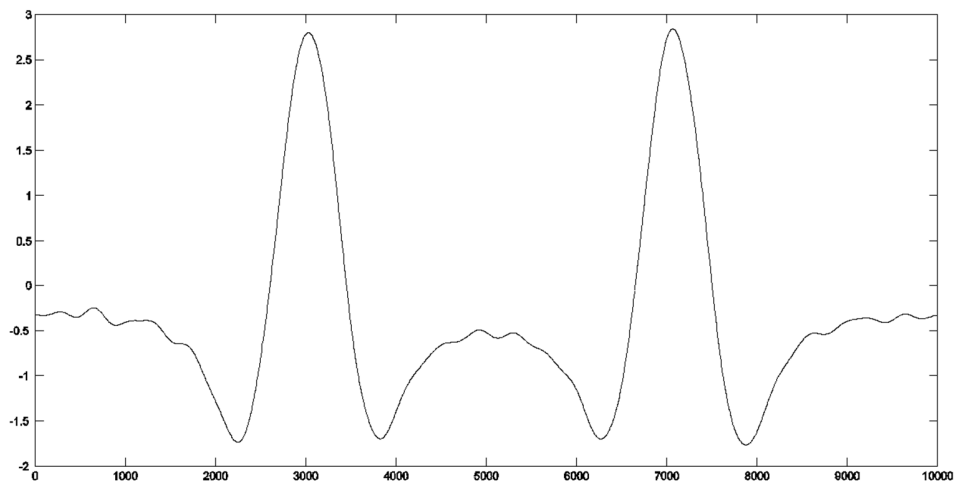


**Figura 4.9 Temperatura esterna 29°C**

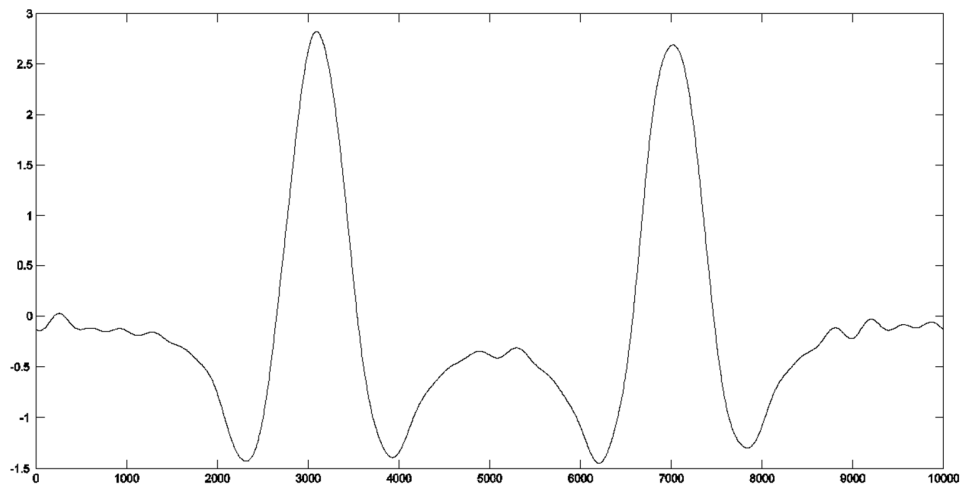


**Figura 4.10 Temperatura esterna 30°C**

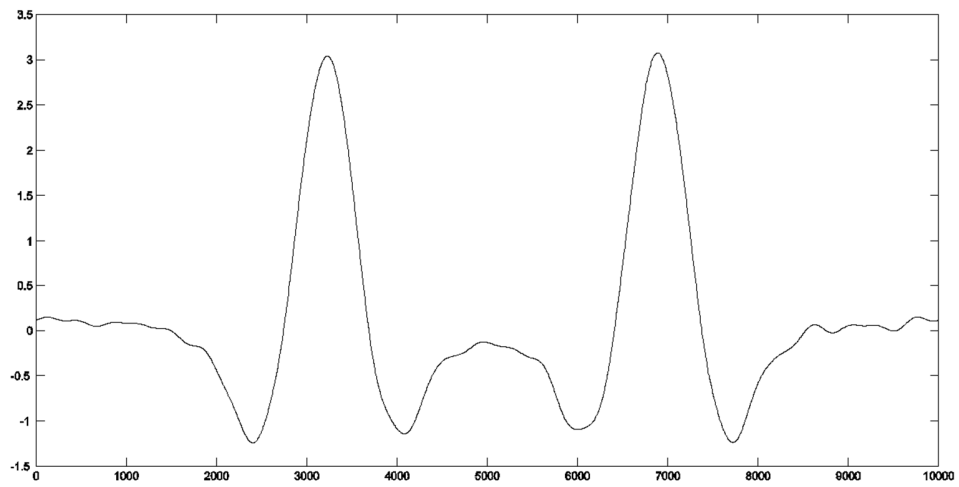




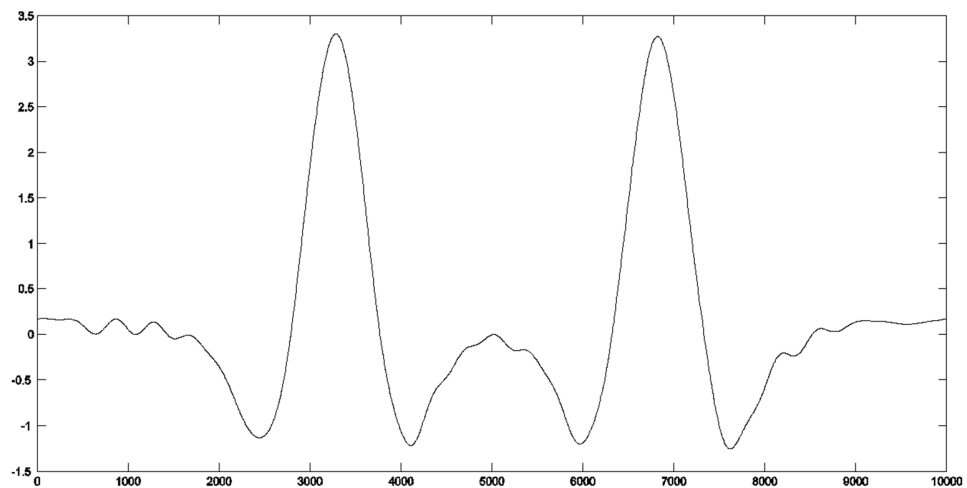
**Figura 4.11 Temperatura esterna 31°C**



**Figura 22 Temperatura esterna 32°C**



**Figura 4.13 Temperatura esterna 33°C**



**Figura 4.14 Temperatura esterna 34°C**

Pur trattandosi di piccole fluttuazioni queste variazioni determinano un certo degrado nell'elaborazione e nel calcolo della misura di concentrazione.

La tabella seguente mostra lo shift della frazione di frequenza normalizzata al variare della temperatura esterna della prova, calcolato utilizzando lo script1 matlab in appendice A.

Temperatura [°C]	shift come frazione del FWHM
25	Riga di Riferimento
26	-0,076
27	-0,312
28	-0,543
29	-0,640
30	-0,221
31	-0,225
32	-0,456
33	-1,08
34	-1,147

## 4.2.3 Controllo di temperatura

Per risolvere il problema dello shift in frequenza si è progettato un controllo di temperatura.

Il controllo è stato progettato in 3 step:

- **STEP 1: VARIAZIONE TEMPERATURA ESTERNA DURANTE FUNZIONAMENTO LASER**

In questa prima parte viene mostrata la variazione in termini di FWHM al variare della temperatura (da 7 a 50°C)

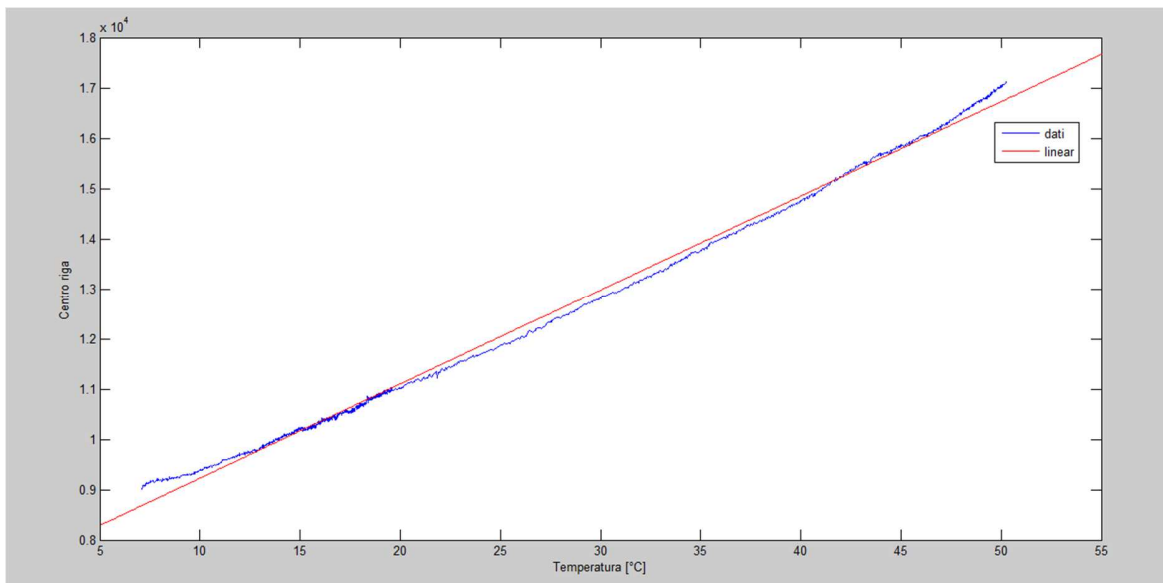
**Tabella 4.1 variazione FWHM al variare della temperatura di funzionamento del laser**

TEMPERATURA [°C]	FWHM
7,1106	Riferimento
8	-0,093
9	-0,127
10	-0,214
11	-0,294
12	-0,375
13	-0,445
14	-0,574
15	-0,659
16	-0,719
17	-0,843
18	-0,917
19	-1,036
20	-1,118
21	-1,204

22	-1,335
23	-1,417
24	-1,516
25	-1,61
26	-1,71
27	-1,814
28	-1,934
29	-2,058
30	-2,157
31	-2,249
32	-2,336
33	-2,464
34	-2,579
35	-2,695
36	-2,816
37	-2,921
38	-3,036
39	-3,145
40	-3,227
41	-3,368
42	-3,507
43	-3,665
44	-3,778
45	-3,89
46	-4,037
47	-2,17
48	-4,28

49	-4,404
50	-4,6

Interpolando i dati ottenuti dalla simulazione si ricava la caratteristica che lega la variazione del centro riga con la variazione di temperatura:



**Figura 4.15** Variazione centro riga al variare della Temperatura

### Equazione 1

$$y = 187.48 * x + 7352.1$$

Dove:

- x è la temperatura
- y centro riga

- **STEP 2 - VARIAZIONE T\_bias A TEMPERATURA ESTERNA COSTANTE**

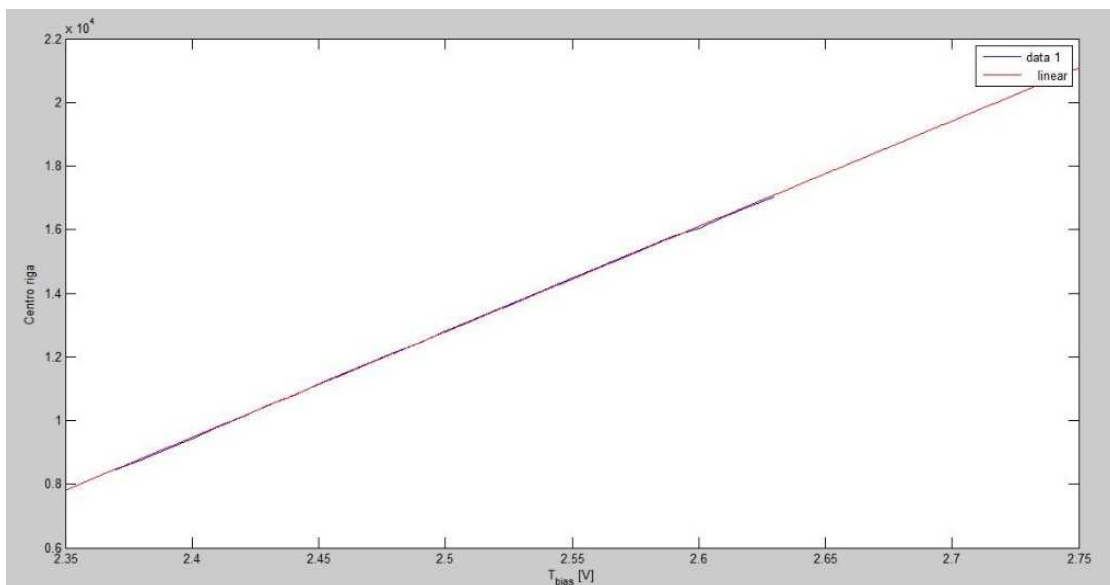
Nella seconda parte si fa variare la tensione al T\_bias della scheda driver del laser e si valuta la variazione del centro riga.

Il valore di tensione da fornire al T\_bias, della scheda driver, viene generato dalla scheda National attraverso il programma “controllo.exe” .

Codice per programmare scheda National  
**controllo.exe**

T\_bias è stata fatta variare da [2.37 a 2.62] V.

Interpolando i dati (interpolazione lineare), ricavati dalla prova, si ottiene la caratteristica che lega la variazione del centro riga a T\_bias:



**Figura 23.16** Variazione centro riga al variare di T\_bias

## Equazione 2

$$y = 33153 - 70100$$

Dove:

- x: T\_bias
- y: centro riga

### • STEP 3 – RELAZIONE T\_bias – TEMPERATURA ESTERNA

In questa terza parte, unendo le informazioni ricavate nella parte 1 e parte 2, si ricava la relazione che intercorre tra T\_bias e la variazione di temperatura esterna.

Unendo le Equazioni 1 e 2 si ottiene il parametro di conversione:

$$\alpha = 0,0056556 = \frac{V}{^{\circ}C}$$

Per una variazione di 1°C devo fornire 0.0056556 V per portare di nuovo al centro la riga.

#### 4.2.3.1 PROVA CON $T_{SET} = 26^{\circ}C$

Tset=26°C

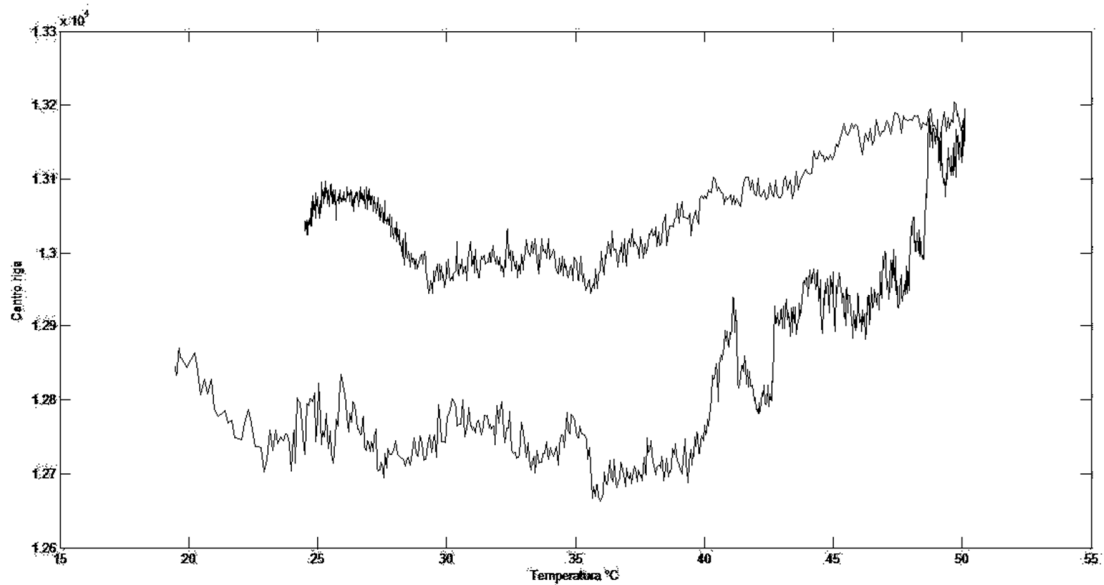
Centro riga a circa 12600.

È stata fatta una simulazione, in ambiente controllato (frigo da campeggio), inserendo il controllo della temperatura studiato ed eseguendo lo script 3 in matlab.

Durante l'acquisizione del laser, la temperatura esterna è stata fatta variare da 19°C fino a 50°C (in salita e discesa).

Il risultato è presentato in figura seguente





**Figura 4.17** Variazione centro riga al variare della temperatura  $T_{SET} = 26^{\circ}C$

Come possiamo vedere il centro riga si scosta di poco da quello misurato a  $26^{\circ}C$  (12600).

#### 4.2.3.2 PROVA $T_{SET} = 23^{\circ}C$

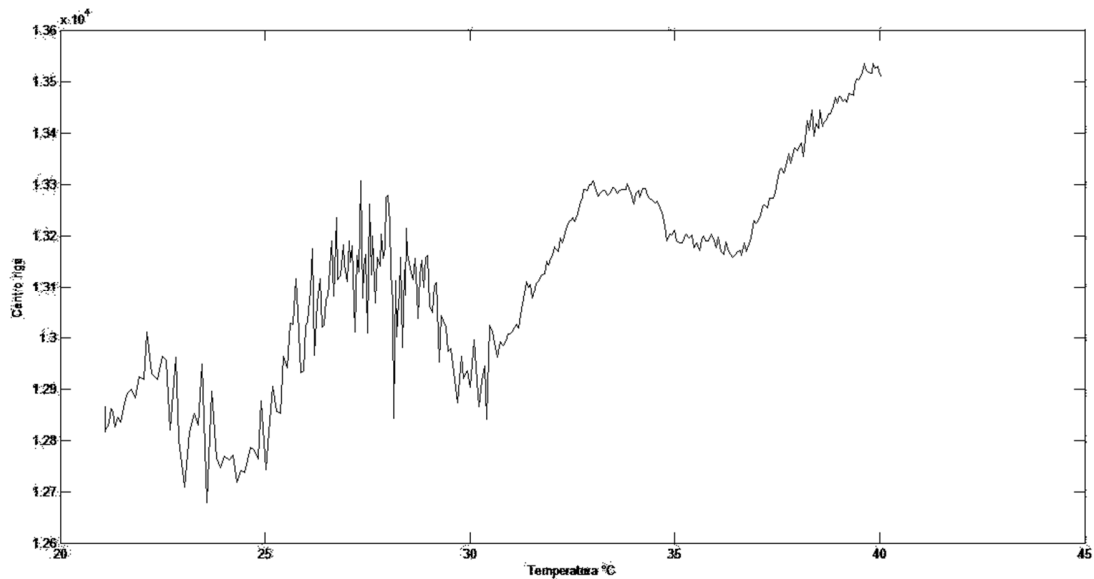
Tset= $23^{\circ}C$

Centro riga a circa 12700.

#### **SIMULAZIONE:**

La temperatura esterna, durante il funzionamento del laser, è stata fatta variare da  $20^{\circ}C$  a  $40^{\circ}C$ .

Lo scopo della simulazione è quello di dimostrare che il controllo di temperatura funziona anche con un Tset diverso da  $23^{\circ}C$ .



**Figura 24.18** Variazione centro riga al variare della temperatura  $T_{SET} = 23^{\circ}C$

Dal grafico possiamo dedurre che il controllo funziona. Il range all'interno del quale varia il centro riga è molto stretto: circa 12700-13300.

#### 4.2.3.3 PROVA $T_{SET} = 30^{\circ}C$

$T_{set}=30^{\circ}C$

Centro riga a circa 12500.

#### **SIMULAZIONE:**

La temperatura esterna, durante il funzionamento del laser, è stata fatta variare da  $20^{\circ}C$  a  $40^{\circ}C$ .

Lo scopo della simulazione è quello di dimostrare che il controllo di temperatura funziona anche con un  $T_{set}$  diverso da  $26^{\circ}C$ .

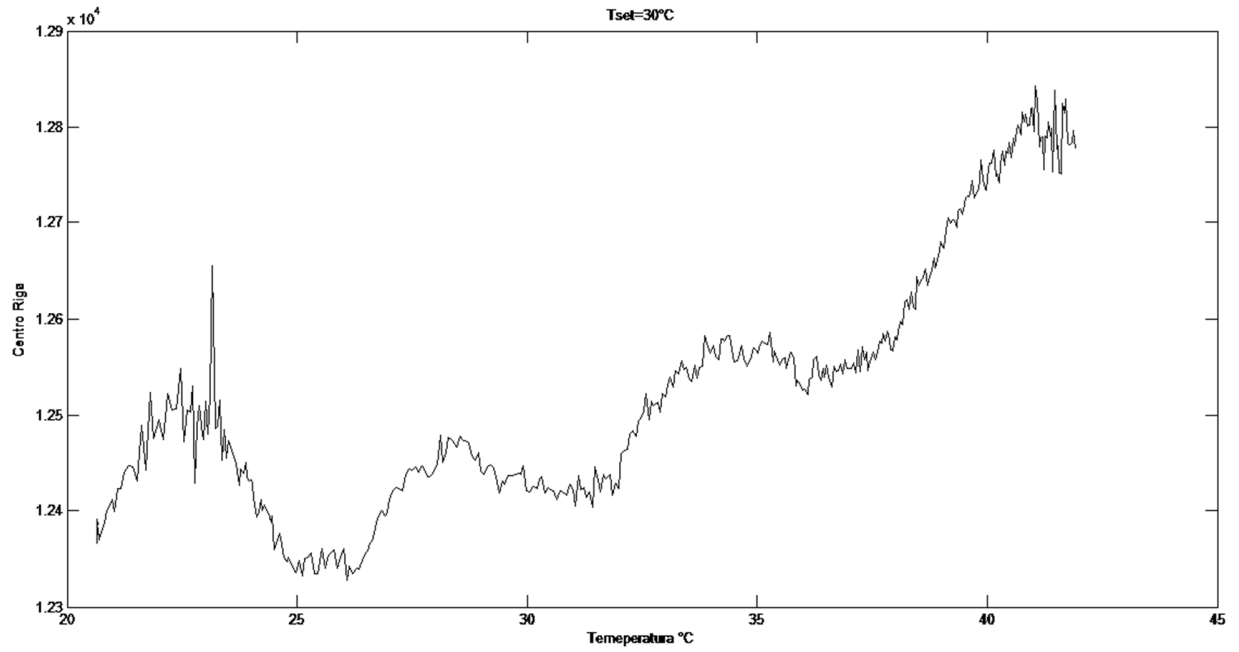
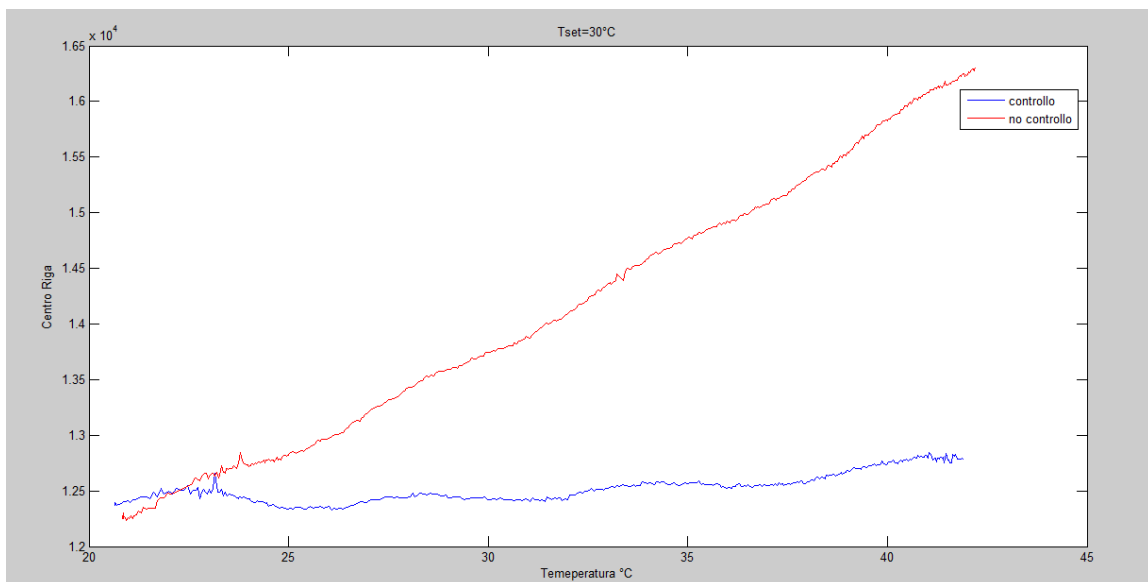


Figura 4.19 Variazione centro riga al variare della temperatura  $T_{SET} = 30^\circ\text{C}$

## 4.3 Confronto tra acquisizione con controllo e senza controllo

In questo paragrafo si vuole mostrare l'utilità del controllo di temperatura. Verranno messi a confronto, sullo stesso grafico, la caratteristica derivante dalla prova con controllo con quella senza controllo.

$T_{set} = 30^{\circ}\text{C}$



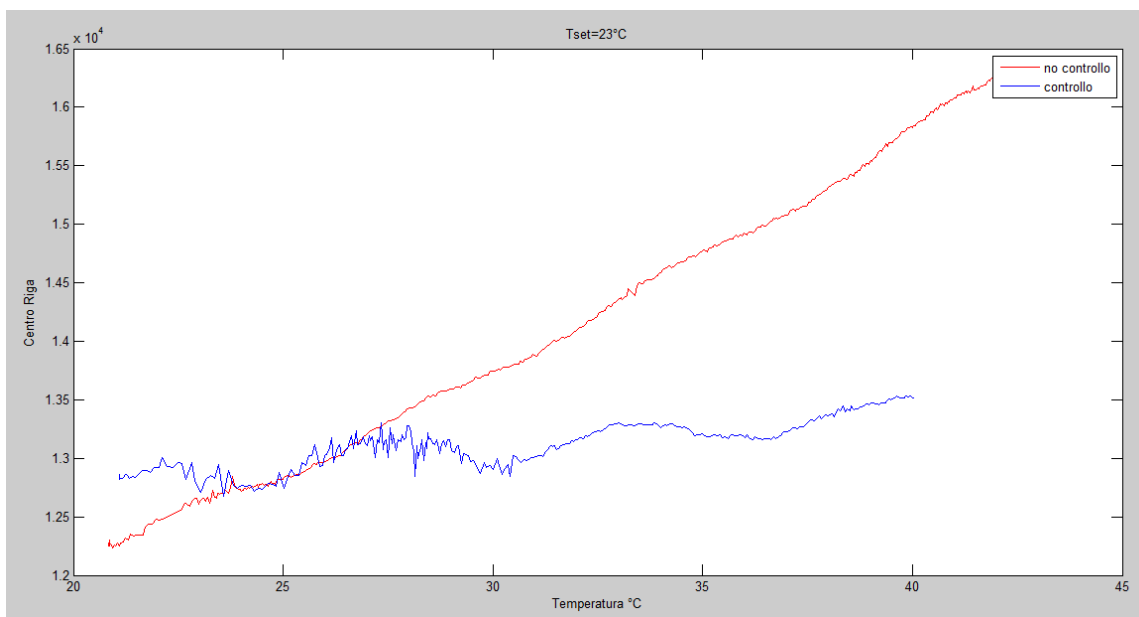
**Figura 4.20** Confronto variazione centro riga, con (blu) e senza controllo (rosso), al variare della temperatura  $T_{SET} = 30^{\circ}\text{C}$

La Figura 4.20 mostra le caratteristiche che i valori che il picco del centro riga della derivata seconda assume in frequenza al variare della temperatura.

Nella caratteristica rossa si ritrova la classica variazione del centro riga durante l'aumento della temperatura del funzionamento del laser. Come si può notare all'aumentare della temperatura la il centro riga esce fuori dal range di campionamento.

La caratteristica blu, invece, rappresenta la variazione del centro riga in presenza di un controllo della temperatura. Come si può notare la riga si discosta leggermente dalla posizione iniziale. La temperatura è stata fatta variare da 20°C a 40°C.

$T_{set}=23^{\circ}\text{C}$



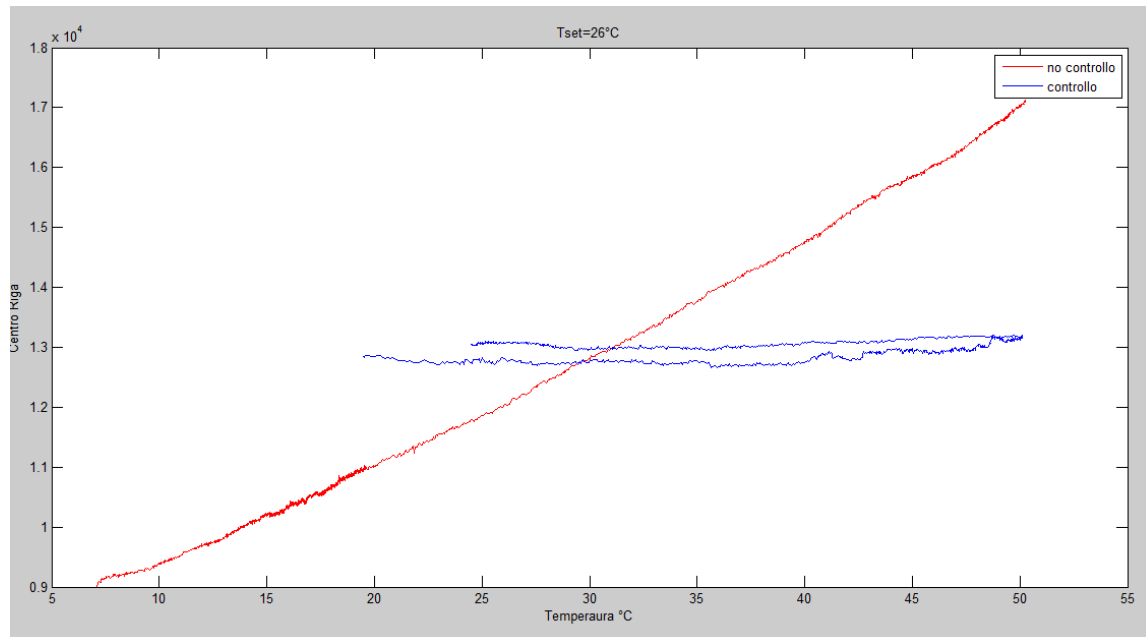
**Figura 4.21 Confronto variazione centro riga, con (blu) e senza controllo (rosso), al variare della temperatura  $T_{SET} = 23^{\circ}\text{C}$**

La Figura 4.21 mostra le caratteristiche che i valori che il picco del centro riga della derivata seconda assume in frequenza al variare della temperatura. In questa simulazione è stato impostato un  $T_{SET} = 23^{\circ}\text{C}$  diverso dal precedente mostrato in Figura 4.20 che era  $T_{SET} = 30^{\circ}\text{C}$ .

Nella caratteristica rossa si ritrova la classica variazione del centro riga durante l'aumento della temperatura del funzionamento del laser. Come si può notare all'aumentare della temperatura la il centro riga esce fuori dal range di campionamento.

La caratteristica blu, invece, rappresenta la variazione del centro riga in presenza di un controllo della temperatura. Come si può notare la riga si discosta leggermente dalla posizione iniziale. La temperatura è stata fatta variare da 20°C a 40°C.

$T_{set}=26^{\circ}C$



**Figura 4.22 Confronto variazione centro riga, con (blu) e senza controllo (rosso), al variare della temperatura  $T_{SET} = 26^{\circ}C$ , in ciclo di riscaldamento e raffreddamento**

La Figura 4.22 mostra le caratteristiche che i valori che il picco del centro riga della derivata seconda assume in frequenza al variare della temperatura. In questa simulazione è stato impostato un  $T_{SET} = 26^{\circ}C$ .

Nella caratteristica rossa si ritrova la classica variazione del centro riga durante l'aumento della temperatura del funzionamento del laser.

La caratteristica blu, invece, rappresenta la variazione del centro riga in presenza di un controllo della temperatura. Questa volta il controllo è stato testato sia durante la fase di riscaldamento della temperatura esterna del laser, che durante la fase di raffreddamento. Come si può notare la riga si discosta leggermente dalla posizione iniziale. La temperatura è stata fatta variare da  $20^{\circ}C$  a  $50^{\circ}C$  e da  $50^{\circ}C$  a  $25^{\circ}C$ .

Le figure 4.20, 4.21 e 4.22 mostrano che l'apparato software e hardware utilizzato per il controllo funzionano molto bene. Soprattutto la figura 4.22 che mostra un controllo in

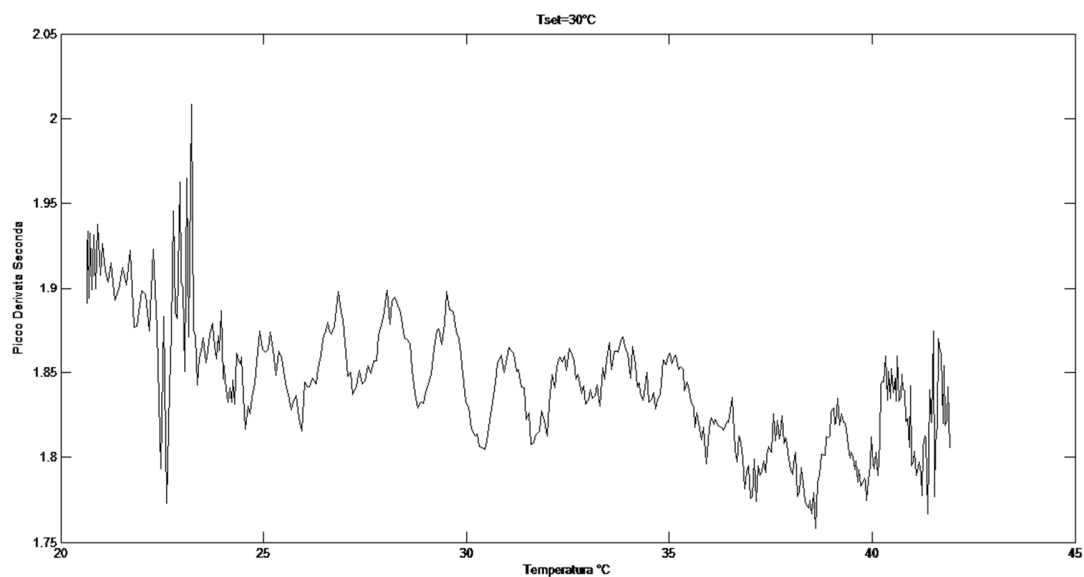
riscaldamento e raffreddamento, dimostra che il controllo può essere utilizzato per migliorare le caratteristiche di funzionamento del laser.

Per effettuare le misura e dunque garantire un ambiente controllato in temperatura, è stato utilizzato un frigo da campeggio con le caratteristiche di poter riscaldare il suo interno e raffreddarlo.

#### 4.3.1 CONSIDERAZIONI SUL PICCO DELLA DERIVATA SECONDA

In questo paragrafo verrà mostrata le caratteristica che lega il picco della derivata seconda al variare della temperatura, nella prova con controllo.

Tset 30°C



**Figura 4.23 Picco della derivata seconda al variare della temperatura**

### 3.3.2 $T_{set} 23^{\circ}C$

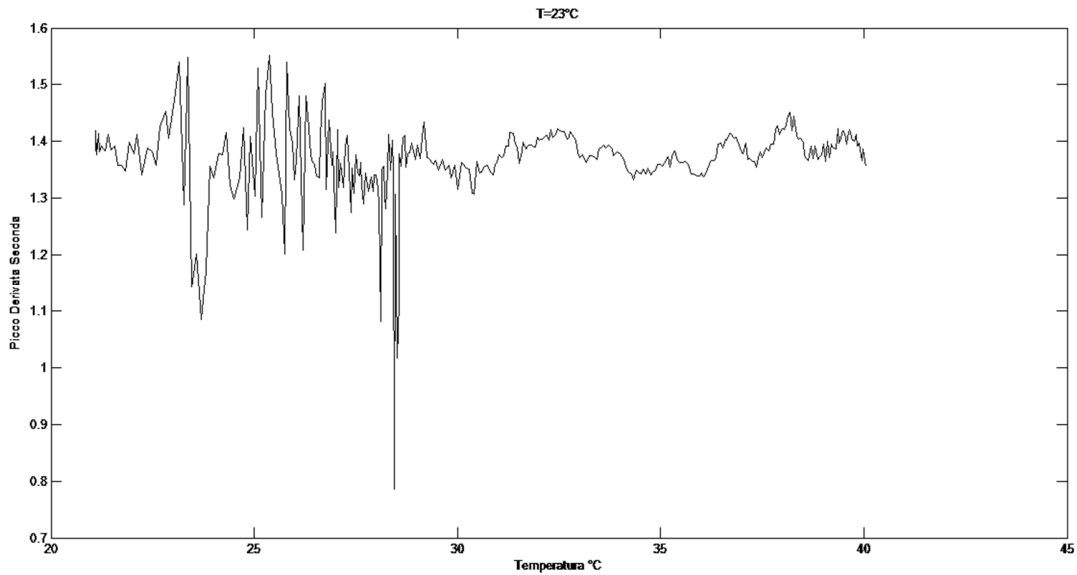


Figura 4.24 Picco della derivata seconda al variare della temperatura

### 3.3.3 $T_{set}=26^{\circ}C$

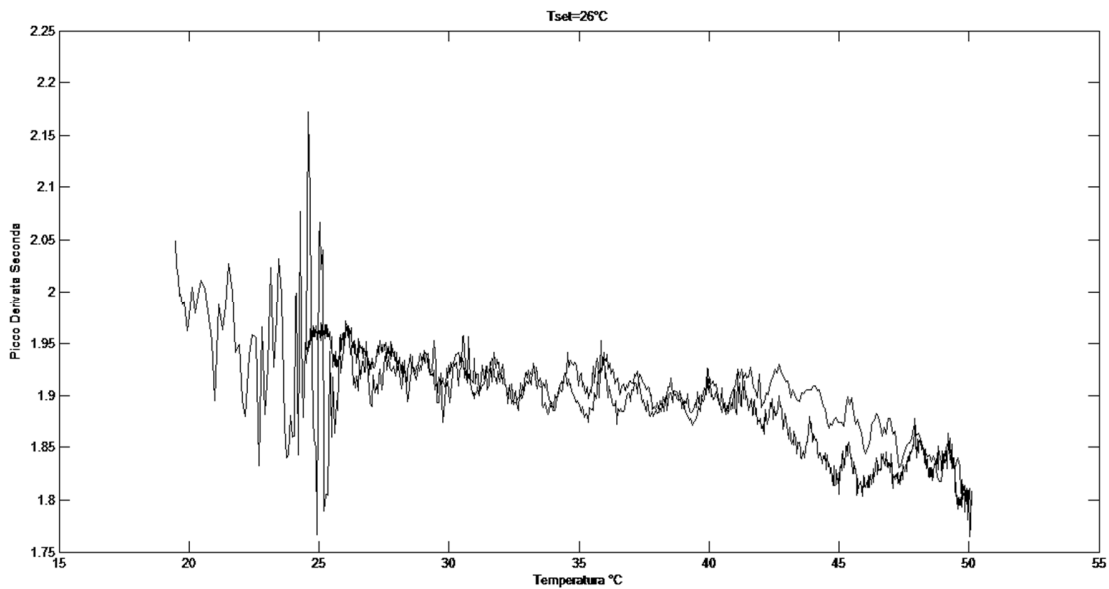


Figura 4.25 Picco della derivata seconda al variare della temperatura

Nelle figure 4.23, 4.24 e 4.25 si può notare come varia il picco della derivata seconda al variare della temperatura. Come si nota il range di variabilità del picco è molto stretto,



questo è indice che il controllo ha funzionato bene, quindi queste simulazioni hanno dato un risultato ottimo per il controllo in temperatura.

#### 4.3.2 Conclusioni

Come si può notare dai grafici precedentemente mostrati, non c'è correlazione tra la variazione di T ed il picco.

Questo risultato è positivo in quanto anche se il T varia il picco della riga è costante e quindi abbiamo ottenuto una misura di concentrazione che è indipendente dalle fluttuazioni esterne di temperatura.

# Conclusioni

I vantaggi apportati dalla realizzazione del nuovo set up del sistema di misura, come discusso nel capitolo 3, risultano evidenti. Le novità principali, nel nuovo strumento, erano la regolazione in larghezza della testa laser rivelatore, fotodiodo circolare, lente collettrice davanti al foto-rivelatore, sistema elettromeccanico per la rotazione della bottiglia e laser VCSEL per la rivelazione dell'O2.

Lo sviluppo del sistema elettromeccanico si è rivelato uno strumento molto efficace per la riduzione dell'effetto Etalon, quindi una riduzione del rumore interferenziale.

Si considera come valore di confronto tra lo stato dell'arte e il nuovo set up il rapporto

$$\frac{\overline{E(x)}}{\sigma(x)}$$

Dove  $E(x)$  rappresenta il valor medio dei dati pkpk e di Area della derivata seconda campionata, nella tabelle 3.1, e  $\sigma(x)$  rappresenta la deviazione standard degli stessi valori.

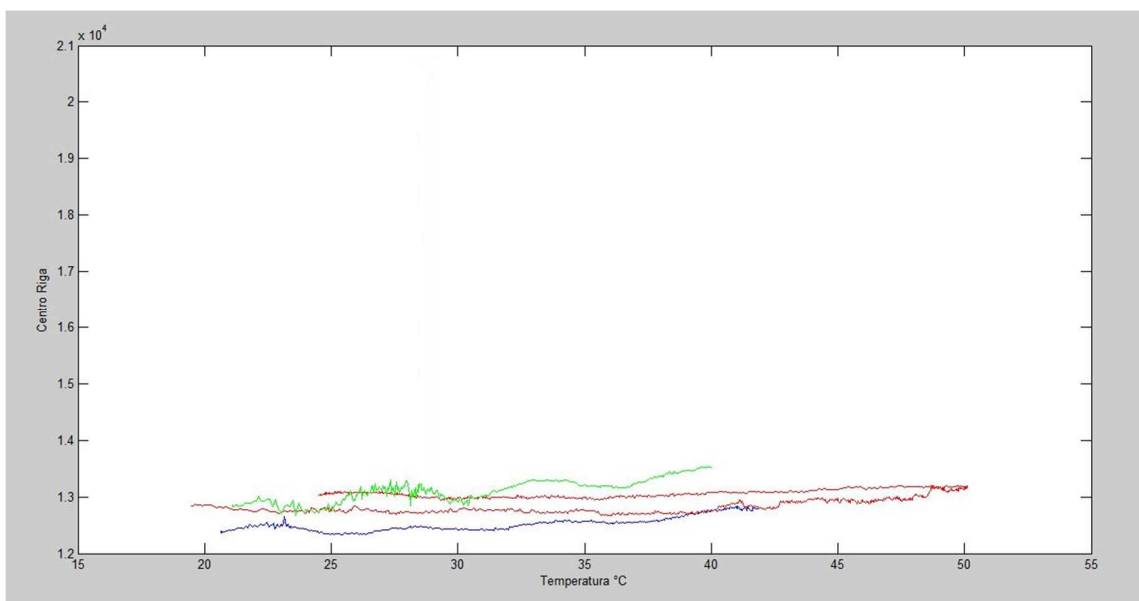
Confrontando il rapporto tra valor medio e sigma del set up tradizionale e quello del nuovo set up si può riscontrare un netto miglioramento delle performance. Come si può evincere dalla tabella seguente il rapporto tra valore medio e sigma, per l'area, è nettamente migliore nel nuovo set-up di misura.

**Tabella 1 confronto tra vecchio e nuovo set-up**

O2 0% 1023mbar	Pkpk	Area
$\frac{\overline{E(x)}}{\sigma(x)}$ Strumento in commercio	9.23	49
$\frac{\overline{E(x)}}{\sigma(x)}$ Nuovo set up	9.89	3.45

Nel capitolo 4 si è discusso il problema della stabilizzazione termica. Facendo variare, in maniera controllata con l'ausilio di un frigo da campeggio, la temperatura di funzionamento

del laser si è andati a calcolare lo shift della curva di assorbimento nella frequenza. Si è dunque progettato un sistema di stabilizzazione termica. Il risultato delle simulazioni hanno dimostrato che il sistema di controllo della temperatura funziona e dunque potrebbe essere utilizzato come sistema di controllo negli strumenti da commercializzare.



**Figura 25.1 Confronto caratteristiche di controllo a diversi Tset**

Dalla Figura 5.1 possiamo dedurre che il controllo funziona. In blu la caratteristica temperatura/centro riga a Tset=30°C. In rosso la caratteristica temperatura/centro riga a Tset 26°C. In verde la caratteristica temperatura/centro riga a Tset=23°C.

Nella caratteristica in rosso è riportata la curva di controllo fatto in condizioni di aumento di temperatura ed successivamente raffreddamento. Abbiamo ottenuto una misura di concentrazione che è indipendente dalle fluttuazioni esterne di temperatura.

# Appendice

Script 1: Il presente script è usato per calcolare lo shift come frazione del FWHM della derivate seconda. Nei commenti sono presenti le varie operazioni implementate nel codice.

```
clear all
close all
% codice per calcolare lo shift come frazione del FWHM della derivate
seconda
n=0;
x=1379;      % x contiene il valore dell'ultimo signal salvato.

while(n<x)

    n = n+1;

    q = load(['signal' num2str(n) '.txt']); % apre il file del signal

    p=simplewms_oxygen(q, 0+180+53);

    % copio in due vettori la metà sinistra e la metà destra del vettore
p
    % in valore assoluto
    sx_abs=abs(p(1:end/2));
    dx_abs=abs(p(end/2:end));

    %lavoro sulla sinistra

    % cerco il picco massimo e l'indice ad esso associato
    [max_s ind_s]= max(sx_abs)

    % i_s è un vettore che contiene tutti gli indici dei valori > max...

    i_s= find(sx_abs>=max_s/2);

    minimo_sx= min(i_s);
    massimo_sx=max(i_s);
    % WHM
    whm= massimo_sx-minimo_sx;

    % shift del FWHM
    dfn_sx= (2500-ind_s)/whm;

    % matrice riassuntiva
    D(n,1)=minimo_sx;
    D(n,2)=massimo_sx;
```

```

D(n,3)= whm;
D(n,4)= dfn_sx;

% variabile di controllo
n

end

```

### controllo.exe: Codice per settare la scheda di controllo della National Instrument

```

#include <stdio.h>
#include <stdlib.h>
#include <unistd.h>
#include <windows.h>
#include <NIDAQmx.h>
#include <math.h>
#include <conio.h>

#define DAQmxErrChk(functionCall) if( DAQmxFailed(error=(functionCall)) ) goto Error; else

#define PI 3.1415926535
// #define averagen 300
// #define frequatio 100
const unsigned short MSB = 0x8000;

const double Re = 8200;

#define DAQmxErrChk(functionCall) if( DAQmxFailed(error=(functionCall)) ) goto Error; else

int main(int argc , char *argv[])
{
    int error=0;
    TaskHandle taskHandle=0;
    char errBuff[2048]={'\0'};

    float tensione= atof(argv[1]);
    float64 data[1] = {tensione}; // inserire il valore di tensione
desiderato

    /******
    // DAQmx Configure Code
    /******
    DAQmxErrChk (DAQmxCreateTask("",&taskHandle));

```

```

    DAQmxErrChk (DAQmxCreateA0VoltageChan(taskHandle,"Dev1/ao1","", -
10.0,10.0,DAQmx_Val_Volts,""));

    /******
    // DAQmx Start Code
    /******
    DAQmxErrChk (DAQmxStartTask(taskHandle));

    /******
    // DAQmx Write Code
    /******
    DAQmxErrChk
(DAQmxWriteAnalogF64(taskHandle,1,1,10.0,DAQmx_Val_GroupByChannel,data,NULL,NULL
));

```

Error:

```

    if( DAQmxFailed(error) )
        DAQmxGetExtendedErrorInfo(errBuff,2048);
    if( taskHandle!=0 ) {
        /******
        // DAQmx Stop Code
        /******
        DAQmxStopTask(taskHandle);
        DAQmxClearTask(taskHandle);
    }
    //if( DAQmxFailed(error) )
    //    printf("DAQmx Error: %s\n",errBuff);
    //    printf("End of program, press Enter key to quit\n");
    //getchar();
    return 0;
}

```

## Script 2 Script per il controllo della temperatura

```
clear all
close all

n=0;
setTbias=2.36;

while(1)

    system(['controllo ' num2str(setTbias)]);
    pause(3);

    while(setTbias < 2.62)
        !wmscan
        !temperatura

        setTbias=setTbias+0.01; % do 2.5 volt al pin 31 quindi sul Tbias del
drive e vedo cosa succede
        n = n+1;
        filex=system(['@move signal.txt signal' num2str(n) '.txt']);

        t = load('temperatura.txt'); % apre il file della temperatura
        q = load(['signal' num2str(n) '.txt']); % apre il file del signal

        %ora dobbiamo salvare la temperatura su un array
        % do in pasto alla simple wms il file q
        figure(1)
        plot(q)
        figure(2)
        %p=simplewms_oxygen(q,104+180);
        p=simplewms_oxygen(q, 63);
        plot(p)
        %saveas(gcf , ['figura' num2str(n) '.fig'])

        system(['controllo ' num2str(setTbias)]);

        % p è un vettore che contiene il risultato della simplewms_oxygen

        % sx= p(1:length(p)/2); % copio la parte sinistra del vettore p in sx
```

```

    %dx= p(length(p)+1: length(p)); % copio la parte destra del vettore p
in px

    %ora bisogna trovare il massimo a destra e sinistra.
    % faccio prima il valore assoluto dei dati

    sx_abs=abs(p(1:end/2));
    dx_abs=abs(p(end/2:end));

    % ora cerco il massimo nelle due metà

    [max_s ind_s]= max(sx_abs)
    [max_d ind_d]= max(dx_abs)

    %deviazione nella parte sinistra della derivata seconda
    i_s= find(sx_abs>=max_s/2);
    minimo_sx= min(i_s);
    massimo_sx=max(i_s);
    diff_sx= massimo_sx-minimo_sx;

    dfn_sx=(2582-ind_s)/diff_sx; %deviazione in frequenza normalizzata
    %2582 è il centro riga della derivata seconda a 25°C

    % deviazione nella parte destra della derivata seconda
    % i_d= find(dx_abs>=max_s/2);
    % minimo_dx= min(i_d);
    % massimo_dx=max(i_d);
    % diff_dx= massimo_dx-minimo_dx;

    % dfn_dx= diff_dx/(2500-ind_d)

    K(n,1) = max_s;
    K(n,2) = ind_s;
    K(n,3) = max_d;
    K(n,4) = ind_d;
    K(n,5) = t;
    K(n,6) = dfn_sx;
    K(n,7) = setTbias;
    % K(n,7) = dfn_dx;

    t

    pause(3);
    end

end

```



**Script 3 Script per il controllo della temperatura. Impongo un Tset predefinito e poi controllo in base al Tset. Modifica Tbias in base al ctrl, variabile di controllo.**

```
clear all
close all

n=0;
t_rif=26; % impongo temperatura di riferimento 26°C che è la temperatura
per la quale la riga è centrata
setTbias=2.5;
system(['controllo ' num2str(setTbias)]);

while(1)

    !temperatura
    n = n+1;

    t = load('temperatura.txt'); % apre il file della temperatura
    %inizio il controllo.. leggo temperatura esterna

    %alpha è il parametro di controllo
    alpha=0.0056556;

    cl = t_rif-t; % se controllo<0 allora la riga si sposta verso destra
    vi è un aumento di temperatura
    %parametro di controllo 0.00258 V/°C..
    ctrl= 2.5 + cl*alpha;

    system(['controllo ' num2str(ctrl)]);

    pause(1); % pausa di 1 secondi

    !wmscan
    filex=system(['@move signal.txt signal' num2str(n) '.txt']);

    q = load(['signal' num2str(n) '.txt']); % apre il file del signal
    %ora dobbiamo salvare la temperatura su un array
    % do in pasto alla simple wms il file q
    figure(1)
    plot(q)
```

```

figure(2)

p=simplewms_oxygen(q, 63);
plot(p)

% p è un vettore che contiene il risultato della simplewms_oxygen

%sx= p(1:length(p)/2); % copio la parte sinistra del vettore p in sx
%dx= p(length(p)+1: length(p)); % copio la parte destra del vettore p
in px

%ora cerco il massimo a destra e sinistra.
%faccio prima il valore assoluto dei dati

sx_abs=abs(p(1:end/2));
dx_abs=abs(p(end/2:end));

% ora cerco il massimo e il corrispondente indice nelle due metà

[max_s ind_s]= max(sx_abs)
[max_d ind_d]= max(dx_abs)

%deviazione nella parte sinistra della derivata seconda
i_s= find(sx_abs>=max_s/2);
minimo_sx= min(i_s);
massimo_sx=max(i_s);
diff_sx= massimo_sx-minimo_sx;

dfn_sx=(12600-ind_s)/diff_sx; %deviazione in frequenza normalizzata
%12600 è il centro riga della derivata seconda a 26°C

% deviazione nella parte destra della derivata seconda
% i_d= find(dx_abs>=max_s/2);
% minimo_dx= min(i_d);
% massimo_dx=max(i_d);
% diff_dx= massimo_dx-minimo_dx;

% dfn_dx= diff_dx/(2500-ind_d)

%K è una matrice che contiene i dati ricavati precedentemente
K(n,1) = max_s;
K(n,2) = ind_s;
%K(n,3) = max_d;
%K(n,4) = ind_d;
K(n,5) = t;
K(n,6) = dfn_sx;
K(n,7) = ctrl;
%K(n,8) = cl;

```

```
t
end
```

**simplewms\_oxygen.m:** La funzione richiede come parametri un un vettore contenente un segnale sperimentale campionato (il segnale è già campionato, visto che ci stiamo lavorando sopra...), che viene caricato da un file .txt, ed una fase (tipicamente 0, quindi per passi successivi si effettueranno gli Per massimizzare il segnale demodulato) Filtro ha una finestra larga 30 campioni per parte, quindi pari a  $30*(f\_scansione)$  come larghezza di banda. Questo perché la trasformata di Fourier di un segnale periodico ha i campioni spazati del periodo di ripetizione. Con questo script si prende il segnale quindi gli si applica un filtro passa basso Quindi si riporta in banda base la seconda armonica del segnale (che è quella sulla quale si effettueranno i calcoli).  $b=ifft(circshift(b,shift\_index).*f)$ ; ha proprio lo scopo di portare il segnale in banda base e quindi moltiplicarlo per il filtro. Lo script permette di correggere la fase variando il parametro della funzione “phase”.

```
function [b]=simplewms_oxygen(a,phase)
shift_index=-1000;
filter_window=30;    %30

%filter freq response
f=[ones(1, filter_window) zeros(1, length(a)-2*filter_window) ones(1,
filter_window)'];
b=fft(a);
np=abs(b(501));
f crea un filtro passa basso.
b fa la trasformata di Fourier del segnale.

%np=1;
%np=std(a);

%demodulation & filter
%b=ifft(b.*f);
b=ifft(circshift(b,shift_index).*f);
%phase correction
b=b.*exp(j*phase*2*pi/360); //

qui viene fatta l'antitrasformata di fourier Ruotata della fase phase
espressa in gradi sessagesimali

%normalization
b=b/np*10e5;
```

```

%phase error detection
[s, v]=max(abs(b));
res_phase_error=angle(b(v))*360/(2*pi)
%fprintf('det. phase: %d, det. carrier pwr: %d\n',res_phase_error, np);
b=real(b);

```

**controllo\_temperatura.m: Script che permette di calcolare la temperatura in °C associata ad una resistenza, variabile, misurata.**

**B è una costante. T0 è un parametro dal datasheet del termistore. E' la temperatura alla quale la resistenza del termistore vale R0, per definizione (tipicamente T0=25°C). R0 è la resistenza di riferimento**

```

R0=10000 %input('Inserisci il valore di R0 (Ohm): ');
T0=25 %input('Inserisci il valore di T0 (°C): ');
T0= T0 + 273.15;
B=4300 %input('Inserisci il valore di B: ');
R= input('Inserisci il valore di R(Ohm): ');

rinf= R0*exp(-(B/T0));

T= B/log(R/rinf);
T= T-273.15;

disp(T)

```