凹型回折格子とCMOS SPADを使った低価格ラマン分光計

ラマン分光計の必須コンポーネントは、入射光を波長に応じて空間的に分離する波長セレクタ要素（フィルタまたはモノクロメータ）である。カナダのマクマスター大学（McMaster University）の研究チームは、小型化と蛍光抑制に焦点を絞り、凹型回析格子とCMOSベースの時間ゲート単一光子アバランシェダイオード（TG-SPAD）検出器を利用することによって、ポータブルなインライン水質監視アプリケーション向けの低価格ラマン分光計を開発した[1]。

凹型回折格子による小型化

モノクロメータベースの分光計は、通常、波長分離に平面回折格子と複数のミラー・レンズ系を使用している。凹型回析格子は光の分離と集束の両方を実行するだけでなく、光路長を短縮し、システムの設置面積を小型化する。しかし、小型化は解像度と両立しなければならない。

ホログラフィー技術を使って、そうした回折格子を、38.6mm の曲率半径をもつ平凹レンズ上に紫外レーザで980nmの格子定数をもつ回折格子を形成することによって組み立てた。その表面に2.5nmのクロムと20nmの金をスパッタコーティングし、表面の反射率を高めた。

この実験セットアップでは、532nmの固体レーザ源（最終的な低価格構成ではより安いレーザダイオードに置き換える予定）からの光をダイクロイックミラーを通して試料上に集光させる。次に、ターゲットからの反射信号を集め、光ファイバへと送る。ファイバの他端は凹型回折格子の曲率半径で形成された仮想ローランド円上に位置する（**図1**）。このセットアップでは、短波長成分（反ストークスラマンとレーリー）はダイクロイックミラーを通って透過するが、長波長成分（ストークス散乱と蛍光）は反射され、ファイバ内を通って回折格子に結合される。

CMOS SPADによるコスト削減

ラマン測定用に、単一の時間ゲートSPADピクセルを3軸並進ステージに設置し、520から600nmのスペクトルウィンドウでスペクトルデータを取得するために4mm範囲を粗い（10μm）または微細（1μm）な増分で走査する。このスペクトルクトルウィンドウはほぼすべての化学および生物試料のラマンシフト範囲500cm^{-1}から2000cm^{-1}に対応する。

時間ゲートSPAD検出器は非常に狭いゲートウィンドウでターンオンされ、このウィンドウと合致する光子だけを検出する。3つのオンチップパルス発生器を使って3nsから250psのSPADの高速ゲーティングを達成する。異なる検出ウィンドウの下でのローダミンBのスペクトルを分析し、3nsのウィンドウでは、より狭い検出ウィンドウでは得られない高い蛍光ピークが観測されることが明らかになった。バックグラウンド蛍光を全信号スペクトルから除去することで、ローダミンBのラマンピークを容易に識別できた。

ラマンピークデータをガウス曲線に

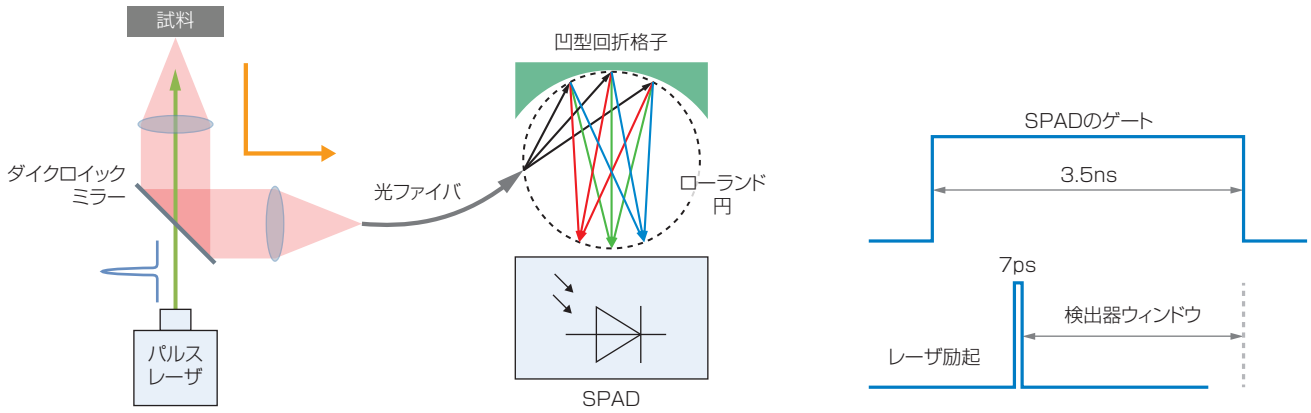

図1　試料から反射されたストークスラマン散乱と蛍光信号は、低価格ラマンセットアップの凹型回析格子に入力され（左）、時間ゲートCMOSベース単一光子アバランシェダイオード（SPAD）検出器（右）で分析される。この検出器は試料に依存する特定の検出ウィンドウで構成されている。

あてはめた後、ローダミンBスペクトルの平均値1372cm^{-1}及び1284cm^{-1}は、高価で嵩張る表面増強ラマン分光計（SERS）を使って得られた値、1365cm^{-1}および1290cm^{-1}と一致した。ラマンピークの半値全幅（FWHM）測定では、この低価格のラマンセットアップの入口スリット幅は、光を回折格子のローランド円に結合させる200μmのマルチモード光ファイバの直径によって決定された。（ちなみに、より高価で、より高解像度の分光計の入口スリット幅は10～25μmである。）しかし、このファイバ直径は、FWHM測定が高まるように、確実に改善できる。

この低価格で、ポータブルなセットアップは0.13μmのCMOS SPADとカスタマイズされた凹型回析格子の利用によって実現された。単一ピクセル検出器を使ってこの設計を試験したが、ピクセル配列を、測定の単純化とデータ収集時間の短縮を目的にした最終統合システム向けに設計する予定だ。

このCMOS SPADで60psの時間分解能を達成した。この時間分解能は、時間-デジタル変換器（TDC）と組み合わせて、励起後光子放出までの時間など、信号のタイミング情報を抽出するにも有益である。現在、集積TDC を含むピクセル配列の設計に取り掛かっている。この統合システムは、商業用のラマン分光計と同様のラマンスペクトルデータを提供することに加えて、光子放出時間の追跡も可能にする。

「このような顕微ラマン分光計は化学や細菌性の汚染物質をターゲットとする非常に強力で、低価格で、コンパクトで、ポータブルなインライン水質監視システムとなるであろう」とマクマスター大学のM.ジャマル・ディーン教授（M. Jamal Deen）は語っている。「この顕微分光計は、新薬発見や試料の「ラマン指紋」を介した材料研究など、さまざまなアプリケーションにおいて、マイクロサイズの試料内の他分子の識別にも利用できるであろう」と言う。（Gail Overton）

参考文献

（1）Zhiyun Li and M. Jamal Deen, Opt. Express, 22, 18736-18747（July 28, 2014）.

LFWJ