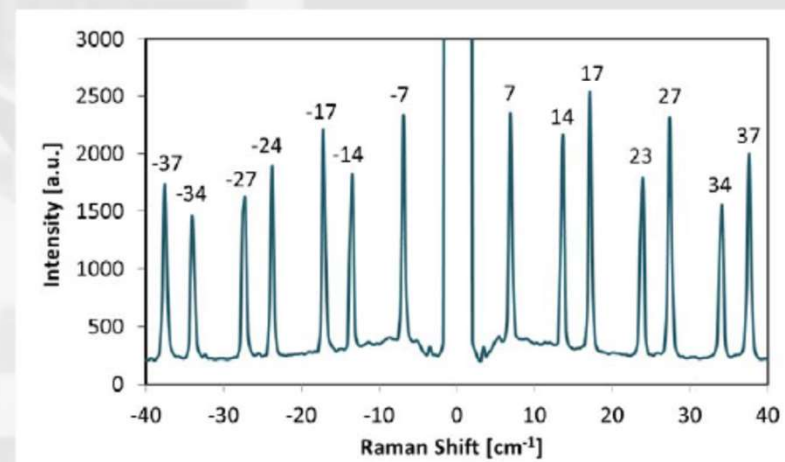


超低波数ラマン分光用 ブラッググレーティングノッチフィルタ (BNF)



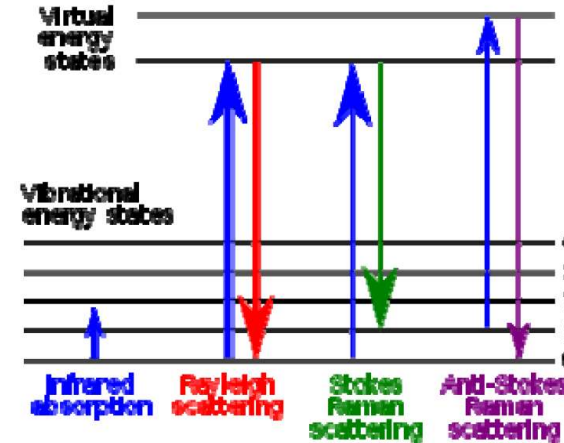
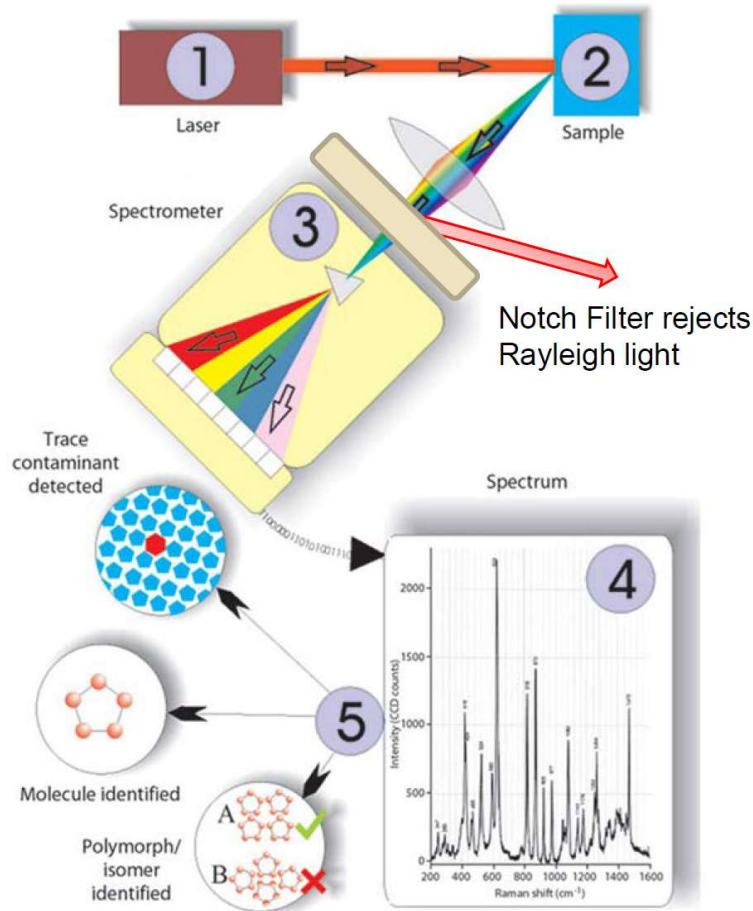
❖ 低周波数ラマンは、多くの科学研究分野で必須の分析ツールです。

- ・ある種のタンパク質内に、低周波数ラマンバンド(50cm⁻¹より低波数)は存在します。それらは、タンパク質分子の構造に依存しますが、サンプルの形状(フィルム状や結晶)には、比較的依存しません。
- ・アモルファスガラス内で、ラマンスペクトルは、ボゾンピークと呼ばれる低周波数応答を示します。
- ・多くのミネラルは、低周波数振動モードを示します。0から250cm⁻¹には硫黄が、0から800cm⁻¹にはL-シスチンのような有機材料が存在します。
- ・単層および多層カーボンナノチューブは、150~200cm⁻¹に、ラジカルブリージングモード(RBM)を示します。これらは直径分布やナノチューブ全体の品質および外部要因の影響を特徴づけるために使われます。
- ・半導体の多層構造(超格子)の品質は、0~100cm⁻¹の折り畳み音響モード(FA)を観察することで調べられます。
- ・0~400cm⁻¹の、液体、二元混合物、溶液内の緩和モードは、動的構造の決定に役立てられます。

❖ ULFラマン分光のアプリケーション例

- ・医療ポリモーフィズム
- ・ポリマーのLAモード
- ・半導体格子とナノ構造
- ・材料: 位相/構造
- ・メタルハライド
- ・ガス
- ・カーボンナノチューブ
- ・マイクロ、ナノ結晶

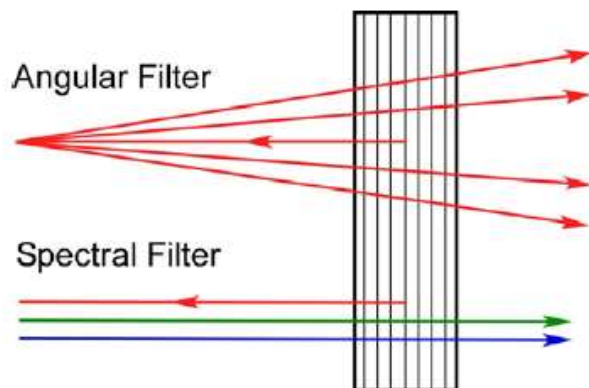
ノッチフィルタ線幅と低周波数ラマン分光



- ・ノッチフィルタは、有用な信号を“隠してしまう”レーリ光を除去します。
- ・ノッチフィルタのバンド幅は、測定可能な低周波数範囲を制限します。
- ・ブラッググレーティングノッチフィルタは、レーザ波長から 5cm^{-1} 程度のレーリ光を除去します。

Source: world wide web

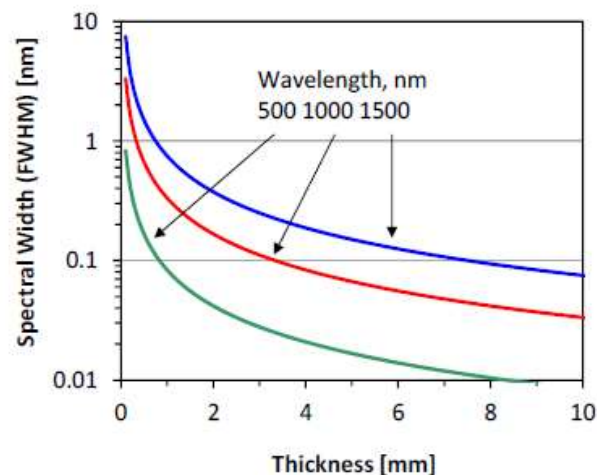
Reflecting Volume Bragg Grating (RBG)



ラマン用ノッチフィルタとしての反射型VBG

- ・回折効率: 最大99.99% (標準ODは、OD3とOD4)
- ・波長バンド幅(FWHM): $< 5\text{cm}^{-1}$
- ・角度選択性(FWHM): $< 5\text{mrad}$
- ・波長: 400nm~2umから選択可
標準波長: 488, 514, 532, 633, 785, 1064nm
作製実績波長: 405, 442, 458, 473, 491, 552, 561, 568, 588, 594, 660, 880, 1550nm
- 任意波長で作製可能です。
- ・厚み: 2~3mm
- ・標準サイズ: 11 × 11mmか12.5 × 12.5mm (最大25x25mm)
- ・経時劣化なし: 最大400°Cまで安定
光放射線・電離放射線に対しても安定

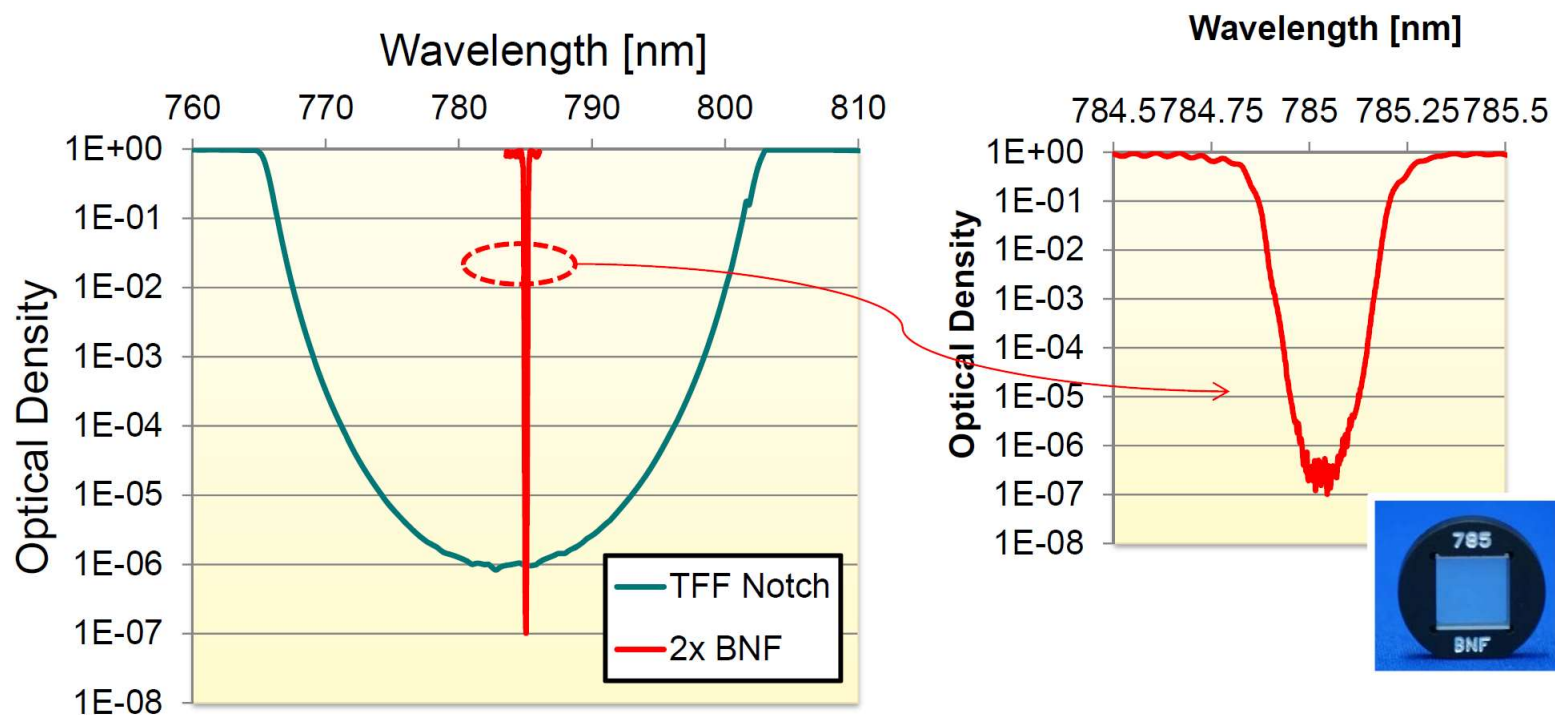
Spectral width of RBG



ブラッググレートラマンフィルタの利点

- ・シングルステージ分光器での $< 5\text{cm}^{-1}$ の超低波数測定
- ・ストークスおよび反ストークスラマンバンドの同時測定
- ・偏光依存性なし
- ・耐環境安定、湿度による劣化なし
- ・温度400°Cまで劣化なし
- ・光放射線・電離放射線に対しても安定

BNFと薄膜ノッチフィルタの線幅の比較

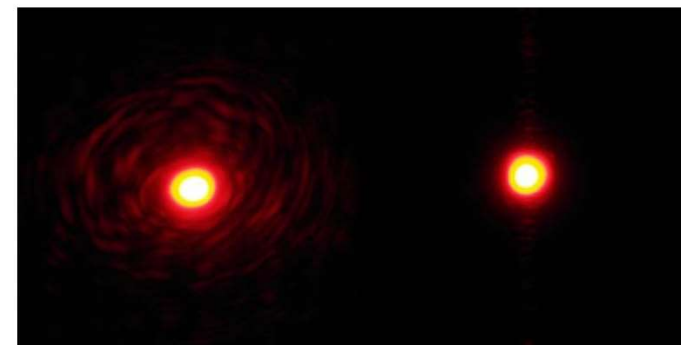
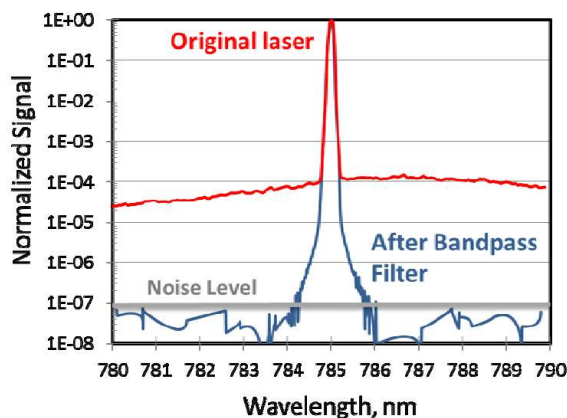


市場で入手可能な最もバンド幅が狭い薄膜フィルタとBNFのスペクトルを比較したグラフです。BNFのバンド幅の代表値が、約100-200pmであるのに対して、薄膜フィルタのバンド幅は2-3nmより狭くはなりません。1個のBNFのODは、OD4に制限されます。そのため、測定波長によって異なりますが、十分なレーザ光の遮断を得ますには、2~3個のBNFを使用する必要があります。

標準的な光学マウントと一緒に使用できます様に、オプションで、BNFをΦ25mmのアルミニウム円形ホルダにマウントすることができます。

ブラッググレーティングバンドパスフィルタ(レーザラインノイズ除去)

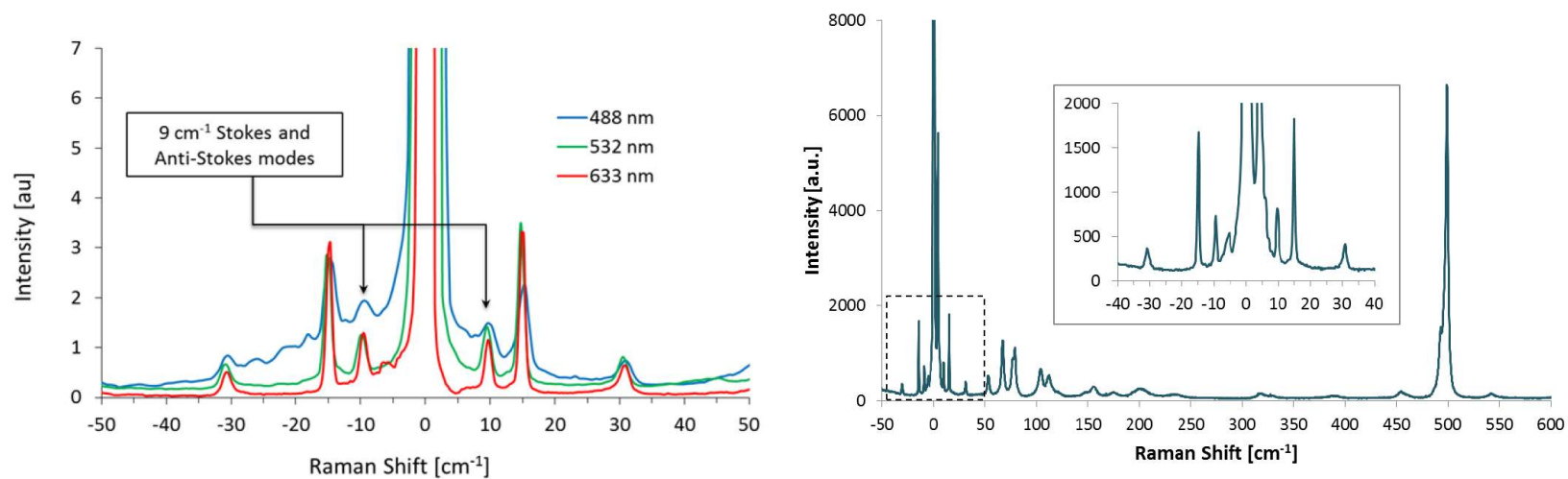
- ・超低波数ラマン測定をうまく行うためには、できる限りレーザーラインに近いところまで、レーザースペクトルのノイズを取り除く必要があります。普通のバンドパスフィルタはライン幅が200-300cm⁻¹なので、200cm⁻¹より小さいスペクトルノイズはバンドパスフィルタで除去されません。その結果、超低波数ラマンスペクトルの中に、それが表れてくることになり、測定されるべきラマンバンドを阻害します。
- ・それに対し、当社のブラッググレーティングバンドパスフィルタ(BPF)は、約5cm⁻¹の非常に狭いライン幅(FWHM)を持ちます。そのため、レーザノイズを、約5cm⁻¹のところまで除去、最大-70dB減衰させます。
- ・BPFは、レーザーラインの近くまで、最大限レーザノイズを除去するように、回折効率および他のパラメータを最適設計した反射型VBGです。
- ・波長は400nm-2umから選べます。標準波長は、405, 488, 514, 633, 785, 1064nmで、400nm-2umの範囲であれば、どの波長でもカスタム作製が可能です。
- ・標準のBPFのサイズは、5x5x2mmです。785nmのBPFについては、サイズが異なります。
- ・BPFは、オプションで、25mmもしくは12.5mmのアルミニウム円形ホルダにマウントすることができます。同ホルダは、標準的な光学マウントとともに使用可能です。
- ・下図の通り、BPFは波長フィルタと空間フィルタの両機能を提供します。



グラフ: BPFによるレーザ光の波長スペクトルのフィルタリング結果
赤線: ASEをバックグラウンドノイズとして持つ785nm LDのスペクトル
青線: BPFを用いて、レーザーラインのすぐ近くのASEバックグラウンドノイズを除去
BPFによりノイズ除去されましたLD光に対し、BNFを用いることで、5cm⁻¹超低波数ラマン測定が可能になります。

グラフ: BPFによるレーザ光の空間フィルタリング
左側: BPFなしのHeNeレーザービームプロファイルの遠視野像
右側: BPFで空間フィルタリングをした後のHeNeレーザービームプロファイル
同時に、レーザーは、レーザーラインから5cm⁻¹程度のところで、-70dB程度ノイズ除去されています。

例:L-シスチンのULFラマン測定

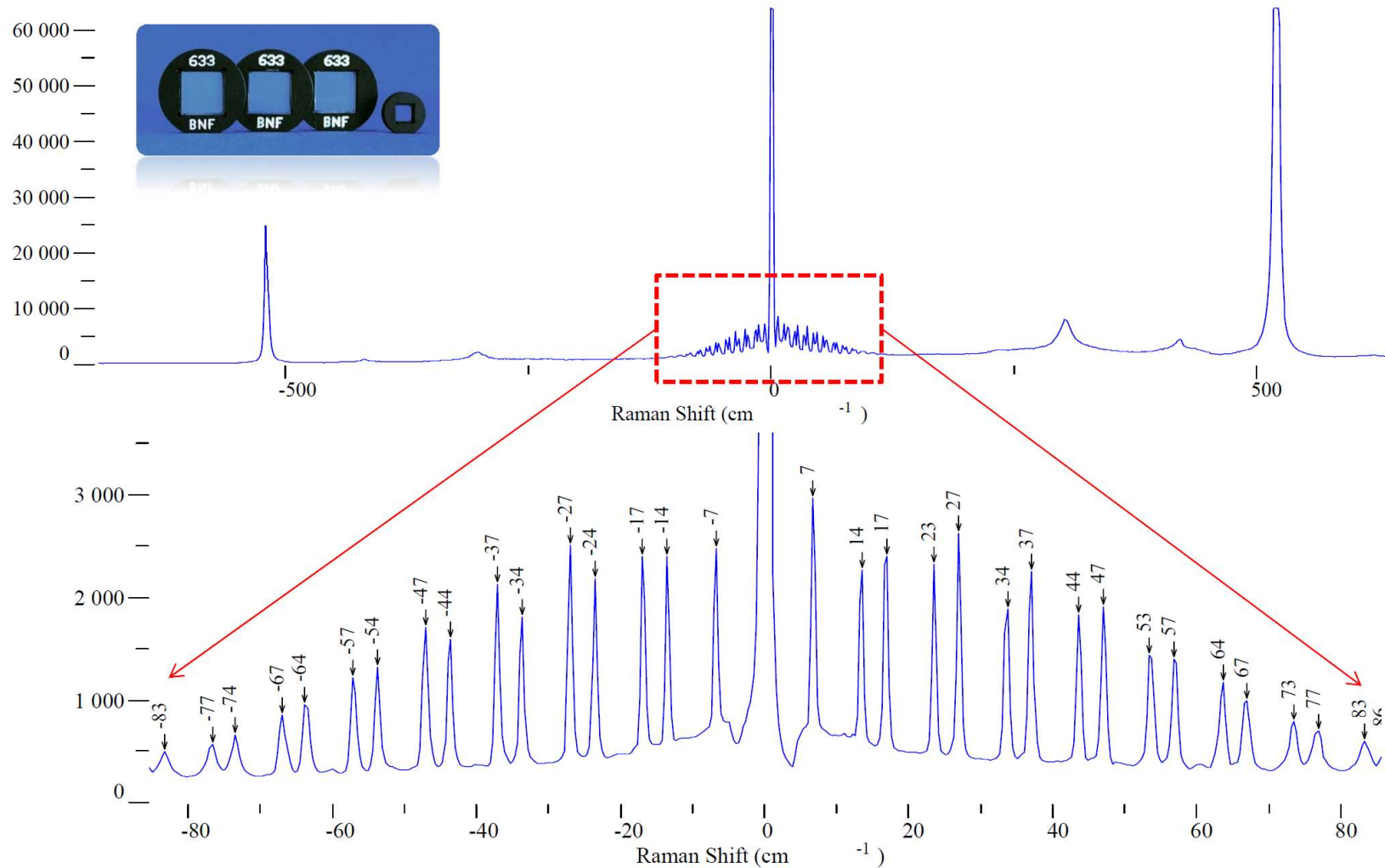


異なる4波長による超低波数ラマン測定結果: 488, 532, 633nm(左図)と785nm(右図)



data courtesy of Horiba Jobin Yvon

例: SiGe超格子のULFラマンスペクトル

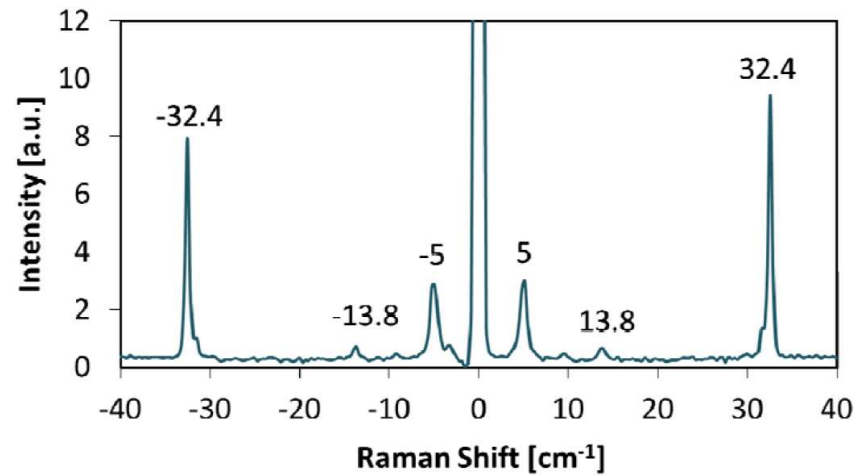


data courtesy of :

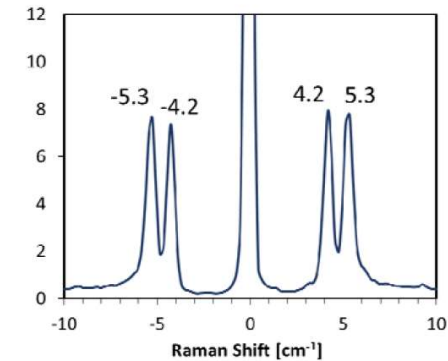
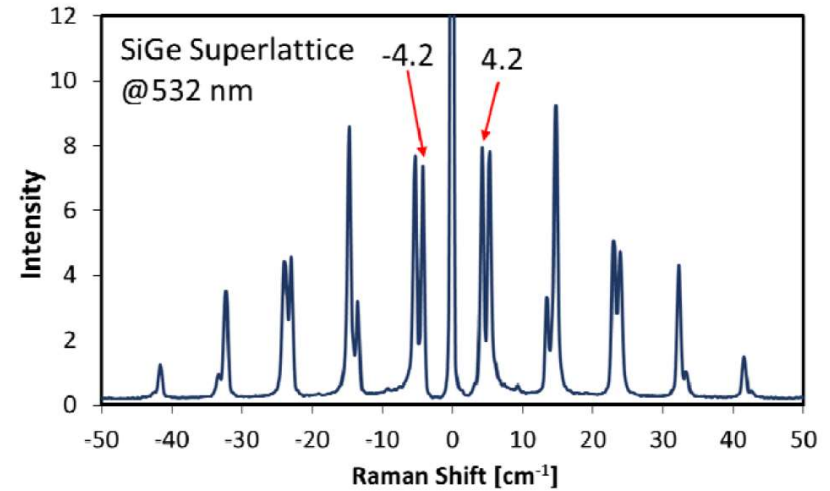
P. H. Tan, State Key Laboratory for SL and Microstr., Institute of Semiconductors, Beijing, P. R. China; K. Brunner, University Wuerzburg, Germany

例: 5cm⁻¹以下のULFラマンスペクトル

MoS₂薄片の数層のULFラマンスペクトル



Data courtesy of P. H. Tan, State Key Laboratory for SL and Microstr.,
Institute of Semiconductors, Beijing, P. R. China;



Data courtesy of HORIBA Jobin Yvon SAS;
measured with LabRAM HR Evolution

ブラッググレートラマンフィルタに関する文献一覧

- ◆ Glebov et al., "Volume Bragg gratings as ultra-narrow and multiband optical filters", Proc. SPIE Vol. 8428, 84280C (2012), invited
- ◆ Tan et al., "The shear mode of multilayer graphene," **Nature**, Materials 11, 294–300 (2012).
- ◆ Ferrari et al., "Raman Spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene," **Nature**, Nanotechnology 8, 236-246 (2013)
- ◆ Chen et al., "Electronic Raman Scattering On Individual Semiconducting Single Walled Carbon Nanotubes," **Nature**, Sci. Reports 4, No. 5969 (2014)
- ◆ Ge et al., "Coherent Longitudinal Acoustic Phonon Approaching THz Frequency in Multilayer MoS₂," **Nature**, Sci. Reports 4, No. 5722 (2014)
- ◆ Cong et al., "Enhanced ultra-low-frequency interlayer shear modes in folded graphene layers," **Nature**, Communications 5, No. 4709 (2014)
- ◆ Wu et al., "Resonant Raman spectroscopy of twisted multilayer graphene," **Nature**, Communications 5, No. 5309 (2014)
- ◆ Wojcieszak et al., "Origin of the variability of the mechanical properties of silk fibers: Order/crystallinity along silkworm and spider fibers," **J. Raman Spectroscopy** 45, Issue 10, pages 895–902, (2014)
- ◆ Reymond-Laruinaz et al., "Growth and size distribution of Au nanoparticles in annealed Au/TiO₂ thin films," **Thin Solid Films** 553, (2014)
- ◆ Tan et al., "Ultralow-frequency shear modes of 2-4 layer graphene observed in scroll structures at edges," **Phys. Rev. B** 89, 235404 (2014)
- ◆ Du et al., "Soft vibrational mode associated with incommensurate orbital order in multiferroic CaMn₇O₁₂," **Phys. Rev. B** 90, 104414 (2014)
- ◆ Chang et al., "Imaging molecular crystal polymorphs and their polycrystalline microstructures in situ by ultralow-frequency Raman spectroscopy," **Chem. Commun.** 50, pages 12973-12976, (2014)
- ◆ Alamendia et al., "Protective ability index measurement through Raman quantification imaging to diagnose the conservation state of weathering steel structures," **J. Raman Spectroscopy** (2014)
- ◆ Hehlen et al., "Soft-mode dynamics in micrograin and nanograin ceramics of strontium titanate observed by hyper-Raman scattering", **Phys. Rev. B** 87, 014303 (2013)
- ◆ Zeng et al., "Low-frequency Raman modes and electronic excitations in atomically thin MoS₂ films," **Phys. Rev. B** 86, 241301(R) (2012)
- ◆ Ibanez et al., "Raman scattering by folded acoustic phonons in InGaN/GaN superlattices," **J. Raman Spectrosc.** 43, 237-240 (2012)
- ◆ Zhang et al., "Raman spectroscopy of shear and layer breathing modes in multilayer MoS₂," **Phys. Rev. B** 87, 115413 (2013)
- ◆ Saviot et al., "Quasi-free nanoparticle vibrations in a highly-compressed ZrO₂ nanopowder", **J. Phys. Chem. C** 116, 22043 (2012)
- ◆ Tsurumi et al., "Evaluation of the interlayer interactions of few layers of graphene", **Chem. Phys. Letters** 557, 114–117 (2013)
- ◆ Boukhicha et al., "Anharmonic phonons in few-layer MoS₂: Raman spectroscopy of ultralow energy compression and shear modes," **Phys. Rev. B** 87, 195316 (2013)
- ◆ Crespo-Monteiro et al., "One-step microstructuring of TiO₂ and Ag-TiO₂ films by continuous wave laser processing in the UV and visible ranges", **J. Phys. Chem. C** 116, 26857 (2012)
- ◆ Zhao et al., "Interlayer Breathing and Shear Modes in Few-Trilayer MoS₂ and WSe₂," **Nano Lett.** 13, 1007–1015 (2013)
- ◆ Schidt et al., "Moganite detection in silica rocks using Raman and infrared spectroscopy," **European J. Mineralogy** 25, 797-805 (2013)
- ◆ Saviot et al., "THz nanocrystal acoustic vibrations from ZrO₂ 3D supercrystals," **J. Mater. Chem. C**, 8108-8116 (2013)
- ◆ Rapaport et al., "Very Low Frequency Stokes and Anti-Stokes Raman Spectra Accessible with a Single Multichannel Spectrograph and Volume Bragg Grating Optical Filters," **XXII ICORS**, AIP Conference Proceedings, Volume 1267, pp. 808-809 (2010).
- ◆ Tsurumi, A., Naito, Y., Iwata, K., "Construction of Multichannel Low-Frequency Raman Microspectrometer of Spectral Coverage to 20 cm⁻¹ with Gratings Formed in Glass Plates", **XXII ICORS**, AIP Conference Proceedings, Volume 1267, pp. 792-793 (2010).