

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

---

Studijní program: Klinická a toxikologická analýza



Bc. Tereza Vlasáková

MIKROMECHANICKÝ SENZOR A LASEROVÁ  
FOTOAKUSTIKA PRO DIAGNOSTIKU V PLYNECH

Micro-mechanical Sensor and Laser Photoacoustics for Diagnostics  
in Gases

Diplomová práce

Vedoucí diplomové práce: RNDr. Karel Nesměrák, Ph.D.

Konzultant diplomové práce: Prof. Ing. Zdeněk Zelinger, CSc.

---

Praha 2015

## Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto závěrečnou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

Jsem si vědoma toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu v Praze a Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského, AV ČR je možné pouze po písemném souhlasu těchto institucí.

V Praze dne 21. srpna 2015

## Abstrakt

Diplomová práce se zabývala studiem mechanických vlastností nanomateriálů (vícevrstvý grafen, křemík, slída) využitelných jako nové tlakové senzory v laserové fotoakustické spektroskopii. Studované membrány (velikost ~ 4 mm, tloušťka ~ 100 nm) byly připraveny mechanickou exfoliací HOPG a připevněny ke sklíčku s otvorem různými způsoby. Jejich pohyb byl snímán pomocí HeNe laseru a polohově citlivého detektoru. Jako modelový plyn byl použit methanol, detekce byla prováděna zároveň testovanými prvky a mikrofonem. Akustická vlna, vznikající v měřící cele vlivem periodických teplotních změn, uvádí membránu do pohybu. Pohyb membrány je ovlivněn jejími mechanickými vlastnostmi, ty lze po proložení záznamu osciloskopu matematickým modelem určit. Porovnáním výsledků měření jednotlivých vzorků se ukázalo, že největší vliv na velikost signálu má jednak způsob přichycení membrány ke sklíčku a jednak velikost prostoru za membránou. Pokovení povrchu membrány (~ 70 nm) snižuje její pružnost a tím i citlivost. U některých membrán bylo dosaženo citlivosti srovnatelné se špičkovým mikrofonem.

**Klíčová slova:** Fotoakustická spektroskopie, grafen, MEMS/NEMS, optický mikrofon

## Abstract

The aim of the thesis is to study mechanical properties of nanomaterials (multi-layer graphene, silicon, mica) suitable to be used as novel pressure sensors in laser photoacoustic spectroscopy. Membranes (diameter ~ 4 mm, thickness ~ 100 nm) were prepared by mechanical exfoliation method and then attached to a glass window in several slightly different designs. Movement of these membranes was detected using HeNe laser beam reflected from the membrane's surface onto a position sensitive detector. Methanol was used as a model gas and the signal was collected from studied element and microphone simultaneously. Acoustic wave, induced inside a measuring cell by periodic thermal variations, causes the membranes to move. The movement of a membrane is influenced by its mechanical properties, which is possible to determine by fitting the measured data into a mathematical model. Comparison of the output data of all membranes' measurements shows, that the signal intensity is influenced by the method of attaching membrane to a

glass window and by volume of free space on a side of a membrane. Metallization of the membrane's surface (~ 70 nm) decreases its springiness thus decreases the sensitivity. Several membranes reached sensitivity comparable with top class microphone.

**Keywords:** Photoacoustic spectroscopy, graphene, MEMS/NEMS, optical microphone

## **Poděkování**

Na tomto místě bych ráda poděkovala pánům Prof. Ing. Zdeňku Zelingerovi, CSc. a RNDr. Karlu Nesměrákovi, Ph.D. za odborné vedení a cenné rady při sepisování práce. Díky patří i моým rodičům a přátelům za podporu při studiu.

## Obsah

|        |   |    |
|--------|---|----|
| 1      | Cíl práce.....  | 9  |
| 2      | Teoretická část .....   | 10 |
| 2.1    | Principy spektroskopické detekce atmosférických škodlivin ..... | 10 |
| 2.2    | Fotoakustická spektroskopie.....                                | 11 |
| 2.2.1. | Historie .....  | 12 |
| 2.3    | Instrumentace .....   | 13 |
| 2.3.1  | Zdroje záření.....  | 13 |
| 2.3.2  | Měřící kyvety .....   | 14 |
| 2.3.3  | Detekce .....   | 15 |
| 2.4    | Základy mechanických vlastností nanomateriálů .....             | 18 |
| 2.4.1  | Grafen.....   | 19 |
| 2.4.2  | Slída .....   | 20 |
| 2.4.3  | Cantilevery.....  | 20 |
| 2.5    | Mikromechanické senzory .....                                   | 20 |
| 2.6    | Methanol.....   | 21 |
| 3      | Experimentální část.....  | 22 |
| 3.1    | Použité chemikálie .....  | 22 |
| 3.2    | Vzorky.....   | 22 |
| 3.3    | Použité přístroje .....   | 24 |
| 3.4    | Pracovní postup.....  | 24 |
| 3.5    | Zpracování dat.....   | 25 |
| 4      | Výsledky a diskuse.....   | 27 |
| 4.1    | Ověření reakce systému.....                                     | 27 |

---

|     |   |    |
|-----|---|----|
| 4.2 | Měření při nízkých frekvencích .....      | 28 |
| 4.3 | Porovnání signálů vzorků a mikrofonu..... | 30 |
| 4.4 | Frekvenční scany .....                    | 32 |
| 4.5 | Koncentrační závislost.....               | 32 |
| 4.6 | Diskuse .....                             | 36 |
| 5   | Závěr.....                                | 38 |
| 6   | Použité zdroje.....                       | 39 |
| 7   | Přílohy .....                             | 45 |

## Seznam zkratek

|       |   |
|-------|---|
| A/D   | analogově-digitální                                   |
| AFM   | mikroskopie atomárních sil                            |
| $c$   | objemová koncentrace [ppm]                            |
| CNT's | uhlíkové nanotrubičky                                 |
| CRDS  | cavity ringdown spektroskopie                         |
| DOAS  | diferenciální optická absorpční spektroskopie         |
| $f$   | frekvence [Hz]  |
| FTIR  | infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací |
| HOPG  | vysoce orientovaný pyrolytický grafit                 |
| LED   | dioda emitující světlo                                |
| $m$   | hmotnost [g]  |
| MEMS  | mikro-elektro-mechanické systémy                      |
| MLG   | vícevrstvý grafen                                     |
| NEMS  | nano-elektro-mechanické systémy                       |
| PAM   | fotoakustická mikroskopie                             |
| PAS   | fotoakustická spektroskopie                           |
| PAT   | fotoakustická tomografie                              |
| PE    | polyethylen   |
| QEPAS | quartz enhanced photoacoustic spectroscopy            |
| QTF   | quartz tuning fork                                    |



## 1 Cíl práce

Cílem diplomové práce je studium detekce plynu za pomoci laboratorních experimentů. Pokročilé převodníky na základě cantileverů, známých z metody AFM, a fotoakustiky budou zkoumány z hlediska mikromechanických vlastností různých materiálů (především z křemíku a uhlíku) včetně funkčních materiálů (především grafen) s perspektivou návrhů nových vysoce citlivých senzorů plynů. Získaná data budou předpokladem pro kvalitativní a posléze kvantitativní vyhodnocování detekčních schopností mikromechanických prvků. Dalším cílem bude studie možností kalibrace na modelový plyn ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), která by měla poskytnout kalibrační měření vedoucí až ke kvantifikaci mikromechanických parametrů a k ověření úrovně citlivosti.

## 2 Teoretická část

### 2.1 Principy spektroskopické detekce atmosférických škodlivin

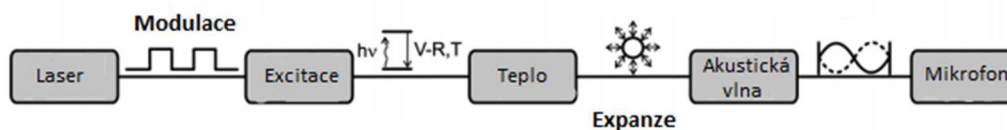
Stopová analýza plynných škodlivin hraje klíčovou roli hned v několika různých odvětvích, jako jsou například kontrola znečištění ovzduší, kontrola průmyslové výroby, sledování změn klimatu, zemědělství, medicína, vulkanologie, bezpečnost práce. Detekční metody stopové analýzy plynů je možno rozdělit na spektroskopické a ne-spektroskopické (například plynová chromatografie a měření chemiluminiscence). Spektroskopické metody jsou často založeny na měření absorpce v infračervené oblasti.

U moderních senzorů plynů pracujících na principu laserové spektroskopie se může jednat o přímé měření absorpce laserového záření, nepřímou fotoakustickou spektroskopií (PAS) nebo vysoce citlivou cavity ringdown spektroskopií. Pro zvýšení citlivosti u přímého měření absorpce se použitím multireflexní cely prodlužuje délka absorpční dráhy na desítky metrů. Takové cely navrhli například White [1] a Herriott [2]. Fotoakustická spektroskopie, jejíž princip je detailně popsán níže, využívá jak otevřené tak víceprůchodové cely vybavené malým elektretovým mikrofonom a zdrojem modulovaného záření o určité rezonanční frekvenci. Cavity Ringdown spektroskopie (CRDS) je absolutní optickou analytickou metodou s vysokou citlivostí [3]. Základem metody je optický rezonátor tvořený dvěma kulovými zrcadly, o reflektivitě blízké se hodnotě 100 % a laser pracující v kontinuálním nebo pulzním režimu. Paprsek laseru se odráží od zrcadel. Jeho intenzita klesá vlivem odrazů od zrcadel a vlivem absorpce záření médiem v rezonátoru. Měřenou veličinou je tzv. „ringdown“ neboli doba exponenciálního poklesu. Výhodou je, že měřená hodnota není ovlivňována výkyvy intenzity laserového paprsku. Nevýhodou oproti předešlým dvěma metodám je zde, kvůli nutnosti použití vysoce reflexivních zrcadel, značně omezený rozsah použitelných vlnových délek.

Dalšími hojně využívanými metodami v detekci vzdušných škodlivin jsou: infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR) [4] a diferenční optická absorpční spektroskopie (DOAS) [5].

## 2.2 Fotoakustická spektroskopie

Fotoakustická spektroskopie (PAS) je analytická spektrometrická metoda sloužící zejména k analýze stopových množství látek v plynném skupenství. Princip této metody (Obr. 1) je založen na sledování tlakových změn způsobených absorpcí modulovaného elektromagnetického záření měřeným vzorkem. Frekvence měřeného signálu je shodná s modulační frekvencí. Citlivost metody je vysoká, uvádí se případy, kdy bylo dosaženo citlivosti v řádech desítek ppb [6]. Příkladem využití PAS v praxi je měření atmosférické koncentrace metanu a oxidu dusného [7].



**Obrázek 1:** Schematické znázornění PAS.

Fotoakustický jev vzniká v případě, kdy se při působení modulovaného světelného záření na vzorek dochází k periodické modulaci teploty vzorku na stejné modulační frekvenci. V případě, že se shoduje vlnová délka působícího světla s rozdílem energií ustáleného a excitovaného stavu molekul vzorku, je pravděpodobné, že dojde k přechodu do excitovaného stavu. Po určitém čase dojde k deexcitaci, při které může být energie uvolněna ve formě fluorescence, fotochemické reakce anebo tepla. Při uvolnění tepla dochází v okolním plynu ke změně tlaku, která je detekována jako akustický signál.

Na principu PA jevu jsou založeny i další metody, fotoakustická mikroskopie (PAM) a fotoakustická tomografie (PAT). PAM je v podstatě PAS v mikroměřítku. Paprsek zdroje

záření je soustředěn na plochu o průměru asi 1 $\mu$ m na povrchu vzorku. Poté dochází k rastrování vzorku a detekci signálu zpravidla piezodetektozem. Tato metoda poskytuje kromě vizuální informace i informaci o elastických a lokálních tepelných vlastnostech, umožňuje měřit tloušťku tenkých vrstev a určit hloubkový profil vzorku. PAT je jednou z nejrychleji se rozvíjejících zobrazovacích metod v současné biomedicíně. Funguje na podobném principu jako PAM. Umožňuje zobrazování vzorků rozličných velikostí „od organel po orgány“, více škálové zobrazování v hloubkách od méně než milimetru do několika centimetrů s prostorovým rozlišením od méně než mikrometru do milimetru [8].

### 2.2.1. *Historie*

Za úplný počátek fotoakustiky lze považovat objev fotoakustického efektu popsany Alexanderem G. Bellem v práci věnující se jeho, jak sám později řekl, největšímu vynálezu – fotofonu [9]. Při pokusech na fotofonu Bell zjistil, že po zacílení přerušovaného paprsku světla na selenový článek, vzniká zvukový signál. Povšiml si rovněž faktu, že výška tónu závisí na frekvenci, s níž je paprsek světla přerušován. Později sestrojil spektrofon. Protože se zde jako zdroje záření využívalo slunečního světla a jako detektoru lidského ucha, nebylo možné dosáhnout dostatečné citlivosti a pro vynález tak ve své době nenašlo uplatnění.

To se změnilo v první polovině 20. století, kdy již existoval mikrofón a mohl tak, coby detektor poměrně citlivější, nahradit lidské ucho. Za první využití PAS pro kvantitativní analýzu se považuje pokus Viengerova, který měřil oxid uhličitý v koncentracích zhruba 0,2%(vol) v dusíku. Jako zdroj infračerveného světla používal Nernstův zářič, k detekci pak elektrostatický mikrofón. V roce 1954 představil Luft [10] přístroj se dvěma fotoakustickými celami. První cela měřila vzorek, druhá pozadí. Největší pokrok pro PAS znamenal vynález laseru v šedesátých letech dvacátého století. Velkým přínosem pro PAS v dnešní podobě byla práce Rosencwaiga a Gershoa v sedmdesátých letech 20. století. Jimi vypracovaný detailní teoretický model, zvaný RG teorie, značně pomohl porozumět fotoakustickému jevu do hloubky [11].

Dodnes se v literatuře objevily tisíce článků o PAS, bylo popsáno množství metod pro analýzu plynů, kapalin i pevných látek. Ovšem komerčního využití se dočkalo jen několik z nich, zejména se jedná o analyzátoři vzorků v plynné fázi. (firmy Brüel & Kjaer [12], Gasera [13]).

## 2.3 Instrumentace

### 2.3.1 Zdroje záření

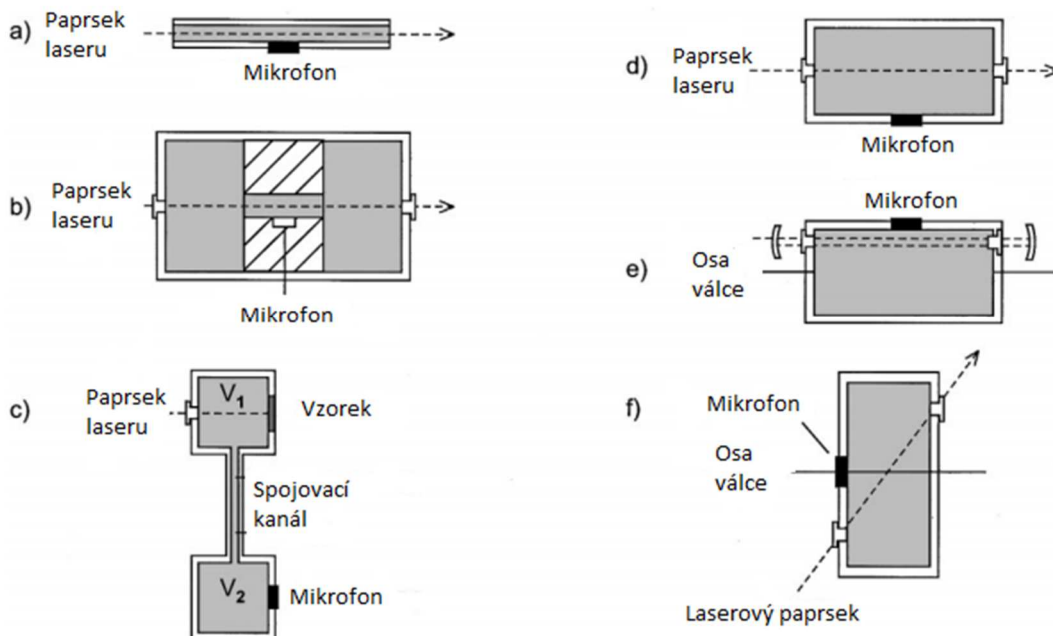
Pro PAS je důležité, aby zdroj poskytoval monochromatické záření, laditelné v širokém rozsahu. V dnešní době se jako zdroje využívají takřka výhradně rozličné druhy laserů, je možno využít i záření černého tělesa nebo LED. V oblasti UV-VIS se využívají hlavně barvivové lasery. Pro vysoce citlivé analýzy vzorků v plynné fázi je zapotřebí zdrojů infračerveného nebo blízkého infračerveného záření s dostatečnou intenzitou. K takovým zdrojům patří diskrétně laditelné CO a CO<sub>2</sub> lasery a v současnosti je často nahrazují jednodušší a kompaktnější kvantové kaskádové polovodičové lasery [14].

Laser (z angl. Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) je zdroj koherentního (nerozbíhavého), monochromatického (kmitajícího jednou frekvencí) elektromagnetického záření [15]. Skládá se z *rezonátoru*, což jsou dvě přesně paralelní zrcadla, z nichž většinou jedno je částečně propustné a druhé nepropustné. Mezi zrcadla se umísťuje *aktivní prostředí*, které je napojeno na *zdroj energie*. Podle druhu látky tvořící aktivní prostředí rozlišujeme lasery na plynové, pevnolátkové, kapalinové, polovodičové a další. Zdroj energie pumpuje energii potřebnou k přesunu na vyšší energetické hladiny elektronům aktivního prostředí, dochází k excitaci elektronů a vzniku *inverzní populace*. Při deexcitaci dochází k uvolnění energie ve formě fotonů. Tyto fotony dále interagují s elektrony aktivního prostředí, dochází ke *stimulované emisi*. Fotony se odrážejí od zrcadel rezonátoru a tím zesilují stimulovanou emisi. Jakmile je paprsek dostatečně silný, prochází částečně propustným zrcadlem ven z rezonátoru.

### 2.3.2 Měřicí kyvety

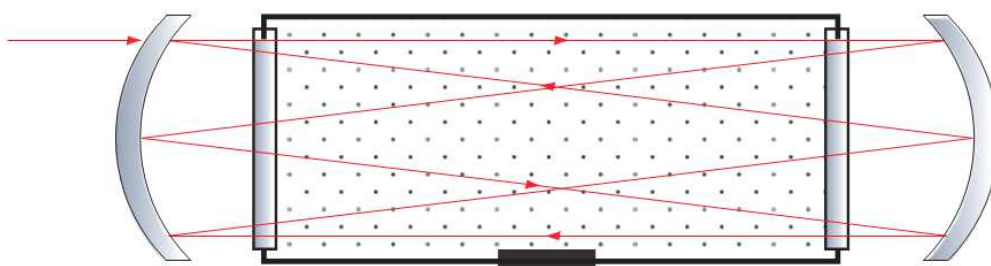
V PAS se využívá několika druhů měřících cel [15]. Podle použitého zdroje záření se cely rozlišují na nerezonanční (Obr. 2) a rezonanční. Nerezonančních cel se využívá v případě použití pulzního zdroje záření. Takovou celu tvoří obvykle trubice s okénky na koncích. Paprsek laseru prochází trubicí a detekce je zajišťována mikrofonem umístěným v polovině délky trubice na její stěně. Rezonanční cely [16] jsou využívány při použití zdroje modulovaného záření, běžně v analýze plynů. V těchto celách dochází k zvětšení amplitudy akustického signálu vlivem skládání akustického vlnění. Toto zesilování umožňují akustické rezonance určené geometrií vnitřního prostoru PA cely.

Pro dosažení co největšího fotoakustického signálu je vhodné, aby vnitřní objem cely byl koncipován tak, že poměr prostoru neozářeného laserem („jalový“ prostor) k prostoru ozářeného laserem byl minimální. Zároveň je ale průměr limitován laserovým paprskem, který nesmí být v kontaktu s jejími stěnami.



**Obrázek 2:** Druhy rezonančních cel, a) jednoduchá trubice pro excitaci v podélném módu, b) kanálek se dvěma vyrovnávacími objemy, c) Helmholtzův rezonátor s oddělenými komorami pro vzorek a detekci při analýze pevných vzorků, d) koaxiální excitace (radiální mód) ve válci, e) asymetrické víceprůchodové uspořádání pro excitaci v azimutálním módu, f) válcová cela používaná k excitaci v prvním radiálním módu se snížením šumu vzniklého absorpcí záření oknem (Brewsterův úhel) [16].

Další možností je použití víceprůchodových cel (Obr. 3). Použitím zrcadel dochází k několikanásobnému průchodu laserového paprsku celou. Toto prodloužení optické dráhy paprsku vede ke zvýšení fotoakustického signálu.



**Obrázek 3:** Víceprůchodová cela. Díky odrazu laserového paprsku od kulových zrcadel dochází k významnému prodloužení optické dráhy, to má za následek zvýšení signálu.

### 2.3.3 Detekce

K převodu akustických vln na elektrický signál se v PAS běžně využívá kapacitních nebo elektretových mikrofonů, při aplikaci v analýze kapalných vzorků jsou využívány piezoelektrické transduktory. [17].

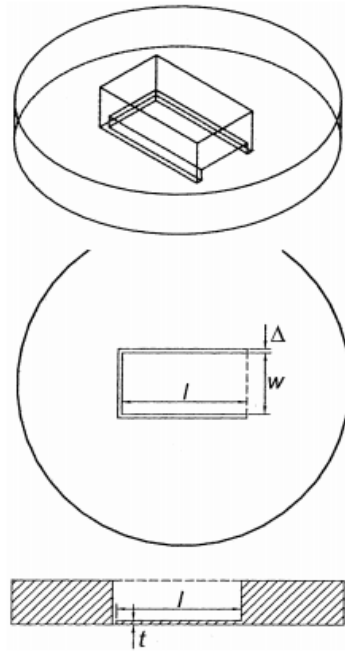
Elektretový mikrofon je druhem kondenzátorového mikrofonu [18], jeho membrána je vyrobena z elektretu, permanentně nabitého nevodivého materiálu. Membrána v mikrofonu je citlivá na akustický signál a tvoří jednu elektrodu, mezi ní a druhou pevnou elektrodou je

vloženo stejnosměrné polarizační napětí. Při pohybu membrány se mění kapacita mezi elektrodami. Citlivost mikrofону je poměr výstupního napětí a akustického tlaku, který toto napětí vybudil. Udává se v jednotkách  $V Pa^{-1}$  nebo dB.

Citlivost klasického kapacitního mikrofону je omezená [19] a zdá se, že jejích limitů bylo již dosaženo. Vývoj nových tlakových senzorů je jednou z možných cest ke zvýšení citlivosti této metody. To by bylo možné za použití optických metod při snímání pohybu membrány- laserové deflektce nebo laserové interferometrie [20]. Zde je možnost použít membránu napnutou přes kruhový otvor nebo cantilever, běžně využívaný v technice AFM. Cantilever je mikromechanický prvek vyráběný nejčastěji z křemíku, nitridu křemičitého, grafenu [21] nebo z různých polymerů. Výhodou při jeho použití je hlavně velmi nízká konstanta pružnosti a široký dynamický rozsah. Konstanta pružnosti dosahuje o dva až tři řády menších hodnot než ta u membrány kapacitního mikrofону, pohyb cantileveru je možný v rozsahu desítek mikrometrů bez nelineárních efektů. Na rozdíl od membrány napnuté na rámeček je výhodou jeho volný konec. Díky tomu nedochází k tlumení kmitání v takové míře, jako je tomu u membrán. Bylo teoreticky spočítáno, že vychýlení membrány srovnatelné velikosti, ze stejného materiálu bude přibližně 140 krát menší než vychýlení cantileveru [22].

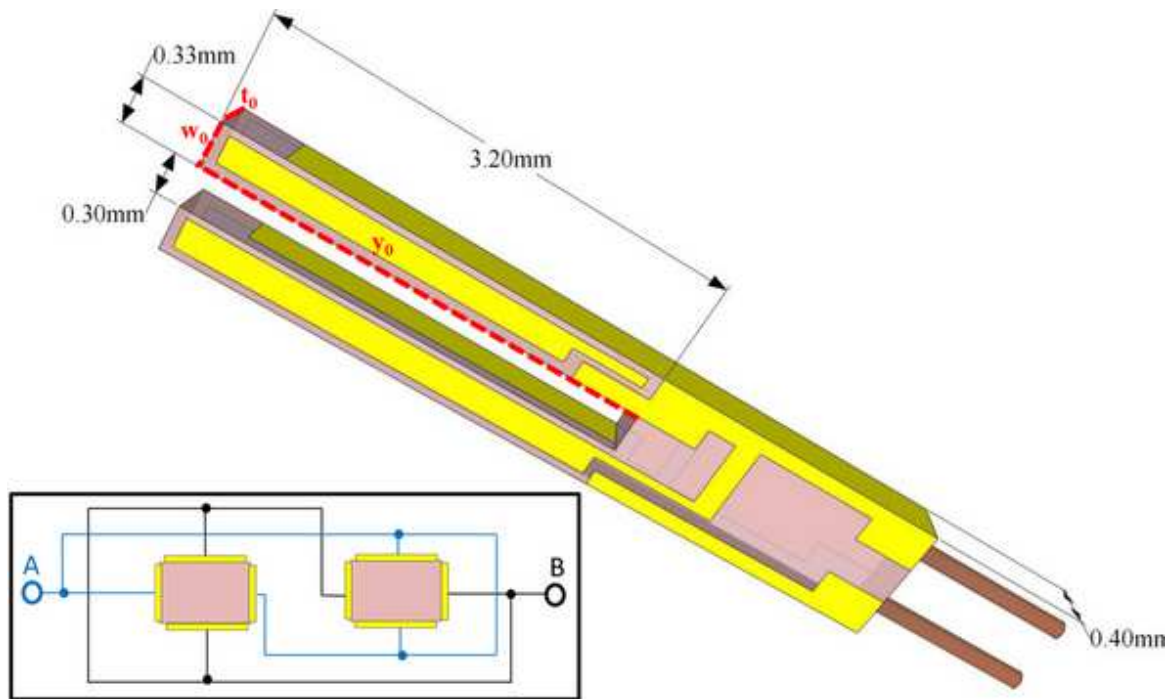
Tlakový senzor na bázi cantileveru jako náhradu za mikrofón v PAS navrhli Kauppinen, Koskinen se svými týmy [18, 23-25]. Při svých experimentech vložili do konvenčního systému PAS cantileverový mikrofón. Jímí navržený cantilever (Obr. 4) byl vyroben z křemíku, dosahoval tloušťky  $5 \mu m$ , byl umístěn v rámečku o tloušťce  $380 \mu m$ . Cantilever dělila od rámečku mezera zhruba  $30 \mu m$ . Tento cantilever se pohyboval podobně jako skokanské prkno u bazénu. Při prvních pokusech stanovit citlivost jímí navrženého detektoru měřili plynný methan, jako zdroj infračerveného záření použili černé těleso. Dosáhli detekčního limitu  $0,2 \text{ ppb}$ . V pozdějších pokusech použili jako zdroj záření laser a jako modelový plyn oxid uhličitý. Zde dosáhli citlivosti přibližně o řád větší než při jiných do té doby známých experimentech v laserové PAS.





**Obrázek 4:** Cantilever (volný konec) navržený k detekci v PAS [25].

Dalším prvkem nahrazujícím kapacitní mikrofony ve snaze dosáhnout zvýšení citlivosti je qurtz tuning fork (QTF), tedy jakási křemenná ladička [26]. QTF (Obr. 5) fungují na základě piezoelektrického efektu, tlaková vlna způsobí deformaci krystalové mřížky a ta má za následek vznik elektrického náboje. V případě, že je využita k detekci akustického signálu v PAS mluví se o tzv. quartz enhanced photoacoustic spectroscopy (QEPAS). Výhodou takového uspořádání je potřeba jen velmi malého množství vzorku a také velká odolnost vůči akustickému šumu z prostředí. Většinou se využívá QTF s rezonanční frekvencí přibližně 32,8 MHz. Mezi raménky ladičky prochází laserový paprsek a je důležité, aby nedošlo k jejich kontaktu.



**Obrázek 5:** Schematické znázornění QTF – jedné z možných náhrad mikrofonu jakožto detektoru v PAS, v rámečku je pohled na QTF shora znázorňující elektrické propojení s elektrodami A a B [26].

## 2.4 Základy mechanických vlastností nanomateriálů

Jako nanomateriál lze označit strukturu mající alespoň v jednom rozměru velikost 1-100 nm. Na rozdíl od stejných materiálů větších rozměrů mají jedinečné a výrazné charakteristické vlastnosti. Metodou využívanou pro zjišťování a popis lokálních mechanických vlastností nanomateriálů je nanoindentace. Jejím základem je zapichování velice ostrého diamantového hrotu určitou silou kolmo do povrchu vzorku. Zaznamenává se závislost velikosti působící síly na hloubce vpichu. Získaná data poskytují informace o těchto vlastnostech daného vzorku: tvrdost, Youngův modul pružnosti nebo viskoelastická [27].

### 2.4.1 Grafen

Grafen [28] je pravidelná, planární struktura tvořená sítí  $sp^2$  hybridizovaných atomů uhlíku, připomíná tak medovou plástev. O objev grafenu se zasloužili Geim a Novoselov [29] a v roce 2010 za něj obdrželi Nobelovu cenu za fyziku [30]. Protože dosahuje tloušťky jednoho atomu uhlíku je tato dvourozměrná struktura nejtenčím, a zároveň nejpevnějším, materiálem současnosti a tak i předmětem zkoumání v rozličných oborech. Přestože grafit je v podstatě mnoho vrstev grafenu, jejich vlastnosti jsou diametrálně odlišné. Z výjimečných vlastností grafenu [31] můžeme zmínit vysokou tepelnou vodivost ( $3000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ), velký specifický povrch ( $2600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) a extrémně vysokou pohyblivost elektronů ( $250\,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). Výjimečné jsou i jeho mechanické vlastnosti - pevnost, tuhost a pružnost, optické vlastnosti - propouští světlo a zhasí fluorescenci. Je nepropustný pro plyny. Díky těmto vlastnostem by mohl nahradit řadu existujících materiálů s využitím například v elektrotechnice (vodiče, displeje, Grätzelovy články), elektrochemii nebo jako účinný vodní filtr. Podobného zájmu se dostává i dvouvrstvému a vícevrstvému grafenu [32].

Způsobů přípravy grafenu [33, 34] je hned několik. Nejjednodušší se zdá být mechanická exfoliace HOPG, tedy sejmutí vrstvy lepicí páskou [30]. Pro syntézu vícevrstvého grafenu [35] se často využívá metody chemické depozice z plynné fáze [36]. Zde dochází k růstu grafenového filmu na plátku kovu, nejčastěji mědi nebo niklu. Ten slouží jako katalyzátor, zdrojem uhlíku je methan. Při použití mědi se formuje jedno a dvojevrstvý film grafenu, při použití niklu se formuje vícevrstvý grafen (MLG). Nevýhodou této metody je přítomnost nečistot, ty se do grafenu zanáší při přenosu z vodivého substrátu na nevodivý povrch. Přenos na nevodivý povrch je nutný pro následné využití například pro výrobu tranzistorů. Možností, jak znečištění přenosem předejít je vznik grafenu rovnou na nevodivém nosiči. Takovou metodou je rozklad karbidu křemíku ve vakuu za vysoké teploty [37]. Grafenová síť vzniká sublimací křemíku ze substrátu. Další možností je rozvinutí uhlíkových nanotrubiček (CNT's), toto rozvinutí je možno provést chemickou oxidací. Zde je opět riziko zanesení kovových nečistot, které CNT's běžně obsahují.

### 2.4.2 *Slída*

Jako slída se označuje rozsáhlá skupina horninotvorných minerálů. Jsou to hlinitokřemičitany s vrstevnatou krystalovou strukturou. Rozlišuje se asi 40 druhů slíd, přičemž v přírodě se nejčastěji objevují dva druhy – světlá a tmavá. Světlá slída se nazývá muskovit a tvoří asi 1,4 % složení všech vyvřelých hornin, ve vulkanitech se nevyskytuje. Chemický vzorec je  $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ . Krystaly jednoklonné soustavy dosahují až metrových velikostí. Největší krystaly o velikosti 5×3 metry a hmotnosti 85 tun byly nalezeny ve slídovém dole Inikurti v Indii [38]. Muskovit je bezbarvý, světle šedý, žlutý nebo až červenohnědý minerál se skelným leskem. Je ohebný a elastický, žáruvzdorný, v kyselinách stálý. Nevede elektrický proud.

Schopnost muskovitu odlupovat tenké pláty [39] a fakt, že je dokonalým izolantem jej předurčují k širokému využití v elektrotechnice a nanotechnologiích. Využívá se také při výrobě barev, keramických glazur a v kosmetice – dodává třpyt a lesk.

### 2.4.3 *Cantilevery*

Cantilevery jsou známy z metody AFM, kde označují pružné raménko, na jehož konci je umístěn velmi ostrý hrot. Cantilevery používané, jako tlakové snímače v PAS mívají větší velikost než ty používané v AFM. Vyrábí se z křemíku a jejich povrch může být pokryt vrstvičkou kovu (zlato, platina) pro zlepšení odrazu paprsku. Výroba cantileveru se skládá z mnoha procesů [40]. Vychýlení cantileveru je sledováno pomocí kvadrantního detektoru nebo pomocí Michelsonova interferometru.

## 2.5 **Mikromechanické senzory**

Senzor je, jednoduše řečeno, převodník neelektrické veličiny na veličinu elektrickou. Chemické senzory se dělí na elektrochemické, gravimetrické, teplotní, optické a fluorescenční.

Poměrně novým odvětvím jsou mikro-elektrické-mechanické systémy (MEMS) [41] pracující na principu mikrominiaturizace zařízení, struktur i senzorů známých z dřívějších. Rozvoj MEMS začal po vynálezu germaniového tranzistoru v roce 1948, od té doby se vědci a inženýři snaží vyvíjet a zdokonalovat další systémy. S MEMS zařízeními se můžeme setkat všude. Jak doba pokročila, dochází i v tomto odvětví k další miniaturizaci a tak se dnes stále více mluví o nano-elektrických-mechanických systémech (NEMS).

## 2.6 Methanol

Methanol je za běžných podmínek kapalina bez barvy s charakteristickým sladce štiplavým zápachem. Je neomezeně mísitelný s vodou, těkavý a hořlavý. Je toxický, minimální letální dávka pro člověka se uvádí v rozmezí 0,3-1,0 g kg<sup>-1</sup>. Vstřebává se kůží, inhalací i z trávicího traktu, maximální koncentrace v séru dosahuje po 30-90 minutách, distribuční objem 0,6-0,7 l kg<sup>-1</sup> [42]. Metabolismus methanolu je třístupňový proces, začíná oxidací jaterní alkoholdehydrogenasou na formaldehyd. Formaldehyd se dále oxiduje aldehyddehydrogenasou na mravenčí kyselinu nebo na její sůl (záleží na pH). V posledním kroku je mravenčí kyselina detoxifikována, za účasti listové kyseliny, na oxid uhličitý. Při otravě dochází k těžké metabolické acidóze, tu způsobuje stejně jako nenávratné poškození buněk oční sítnice mravenčí kyselina.

Dříve se methanol vyráběl destilací dřeva, odtud pochází jeho triviální název *dřevný líh*. V současnosti se průmyslově vyrábí katalytickou hydrogenací oxidu uhelnatého z vodního plynu, tedy reakcí vodíku a oxidu uhelnatého za vysoké teploty a tlaku. V chemii se využívá jako rozpouštědlo nebo pro výrobu jiných organických látek (formaldehyd, octová kyselina). V běžném životě se s ním setkáváme v nemrznoucích směsích.

Pro stanovení methanolu je nejvíce využívána metoda plynové chromatografie s plamenově-ionizačním detektorem nebo ve spojení s hmotnostním spektrometrem. Ze spektrálních metod se využívá hlavně Ramanovy spektroskopie. Existuje množství nepřímých metod pro stanovení methanolu, spočívajících v modifikaci hydroxylové skupiny a následné spektrometrické stanovení [43-44].

## 3 Experimentální část

### 3.1 Použité chemikálie

Methanol čistoty p.a. Lachema

### 3.2 Vzorky

Vzorky (Tab. 1) byly jednak membrány z vícevrstvého grafenu (MLG) nebo slídy a nebo cantilevery používané v metodě AFM. Vyráběli je ve skupině Ing. Pavla Jandy, CSc. (Ústav fyzikální chemie J. Hyrovskeho, AV ČR). Grafenové membrány tloušťky asi 100 nm a průměru asi 4 mm byly připraveny mechanickou exfoliací komerčně dostupného HOPG (Bruker, USA). Následně byly lepeny epoxidovým lepidlem na sklíčko s otvorem, toto sklíčko bylo přilepeno k dalšímu sklíčku, jež plnilo ochrannou funkci (Obr. 6). Byly připraveny i vzorky s navrtaným balančním kanálkem, jež měl vyrovnávat tlak v prostoru mezi membránou a sklíčkem a tím snížit tlumení kmitů membrány. U prvních vzorků (vzorky označené čísly 5-7) se membrána lepila ke sklíčku ihned, později se nechávalo epoxidové lepidlo předtvdit a až poté docházelo k přilepení (vzorky označené 1-3). Nejnovější vzorky (Z1-Z3, Au3) byly zataveny do laminovací folie s otvorem, bez použití lepidla. Následně byly připevněny na sklíčko s otvorem, zde se nepoužívalo žádné další krycí sklíčko. Některé vzorky byly pokoveny naprášením vrstvy platiny nebo zlata o tloušťce asi 70 nm. Stejným způsobem byla připravena i platinou pokovená membrána ze slídy (muskovit). Slídové membrány musí být pokoveny, protože slída je průsvitná a nedocházelo by k odrazu laserového paprsku. Dále byly použity komerčně dostupné křemíkové cantilevery (Bruker) typu OTESPA (pokovené) nebo NP (pokovené), o délce 200  $\mu\text{m}$  s rezonanční frekvencí 300 kHz v plynu a 10 kHz v kapalině.

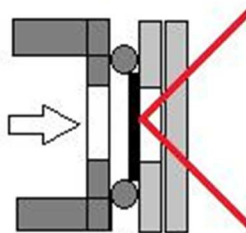
U některých vzorků nebyl nalezen periodický signál, což bylo přisouzeno možné chybě při výrobě vzhledem k malým rozměrům a náročnosti lepení.

**Tabulka 1:** Seznam vzorků, použitých jako membrány optického mikrofonu, sloužícího jako detektor v PAS. Způsob přípravy: <sup>1</sup> lepení epoxidovým lepidlem, <sup>2</sup> předtvrzení epoxidového lepidla, <sup>3</sup> zataveno v laminovací folii.

| Označení | Materiál    | Pokovení | Kanálek | Příprava |
|----------|-------------|----------|---------|----------|
| 1        | grafen      | -        | -       | 2        |
| 2        | grafen      | -        | +       | 2        |
| 3        | grafen      | + (Pt)   | -       | 2        |
| 4        | cantilevery | +        | -       | 1        |
| 5        | grafen      | -        | -       | 1        |
| 6        | grafen      | -        | -       | 1        |
| 7        | grafen      | -        | -       | 1        |
| Z1       | grafen      | -        | -       | 3        |
| Z2       | grafen      | -        | -       | 3        |
| Z3       | grafen      | -        | -       | 3        |
| Au3      | grafen      | + (Au)   | -       | 3        |
| MICA     | slída       | + (Pt)   | +       | 2        |

+ ano

- ne



**Obrázek 6:** Schématické znázornění umístění vzorku. Místo označené šipkou je otvor v absorpční cele, na kterém je umístěn silikonový O-kroužek. Na kroužek se umísťuje vzorek. Membrána je připevněna na sklíčku s otvorem. Toto sklíčko je připevněno na dalším, ochranném sklíčku.

### 3.3 Použité přístroje

Osciloskop 9361 LeCroy, USA

Lock-in zesilovač SR830 DSP Stanford research systems, USA

Lock-in zesilovač SP5020 Spectra physics, USA

Lock-in zesilovač 232B Unipan, Německo

A/D převodník BNC-2110 National instruments, USA

HeNe laser 25LHR 121230 Melles Griot, USA

Laser powermeter PowerMax Coherent, USA

Mikrofon 4144 Brüel & Kjaer, Dánsko

CO<sub>2</sub> laser Edinburg instruments, UK

Analytické váhy SBC 22, Scaltec, Německo

Kvadrantní detektor SD 085-23-21-021 Laser Components, Německo

Vývěva

Chopper

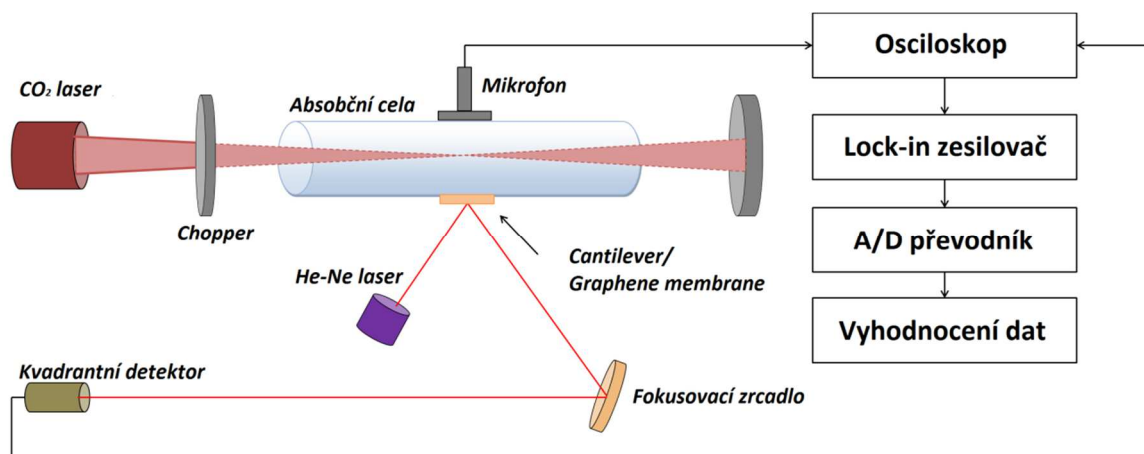
### 3.4 Pracovní postup

Fotoakusticky byly měřeny koncentrační standardy methanolu za použití permeační metody [45]. Methanol unikající konstantní rychlostí póry permeačních trubiček (PE, silikon, Teflon) byl společně se vzduchem nasáván do kyvety vývěvou připojenou přes regulační ventil, umožňující měnit průtok plynu kyvetou, z termostatovaného (35 °C) zásobníku. Jako zdroj záření byl použit diskrétně laditelný CO<sub>2</sub> laser, sestavený na pracovišti UFCH JH AV ČR, emitující v rotačně-vibračních stavech CO<sub>2</sub> v spektrálním rozsahu 9-11 μm. CO<sub>2</sub> laser byl laděn na linii 9 P(34) (1033,488 cm<sup>-1</sup>) korespondující s pásem valenční vibrace vazby C-O v methanolu. Později byl tento zdroj IR záření vyměněn za komerčně vyráběný laser (Edinburg Instruments, UK). Měření probíhalo na stejných vlnových délkách v 9,5 μm-ovém pásu. Paprsek procházel chopperem do PA cely (Obr. 7).

Měřící kyveta měla cylindrický tvar, délku 108 mm a průměr 6 mm. Do cely byl umístěn mikrofon, k němuž byl o 90° posunut otvor umožňující umístění vzorku –



membrány nebo křemíkových cantileverů. Pohyb membrány/cantileverů byl snímán He-Ne laserem, jeho paprsek se odrážel od vzorku, byl fokusován čočkou nebo parabolickým zrcadlem a následně byl snímán polohově citlivým kvadrantním detektorem. Na koncích cely byly otvory pro připojení na jedné straně (blíže ke zdroji záření) sání a na druhé straně (dále od zdroje záření) zásobníku permeačních trubiček.



**Obrázek 7:** Schéma uspořádání experimentu.

Signál z mikrofonu a kvadrantního detektoru byl zobrazován na osciloskopu, po zprůměrování byl záznam ukládán na 3,5'' disketu. U měření při vyšších frekvencích byl signál zesílen lock-in zesilovačem [46], a přes analogově-digitální převodník uložen v PC.

Prováděná měření byla dvojího typu. Jednalo se jednak o sledování dynamiky pohybu membrán za pomoci osciloskopu (LeCroy, USA). A za druhé šlo o měření amplitudy fotoakustického signálu pomocí fázově citlivého zesilovače (lock-in zesilovače).

### 3.5 Zpracování dat

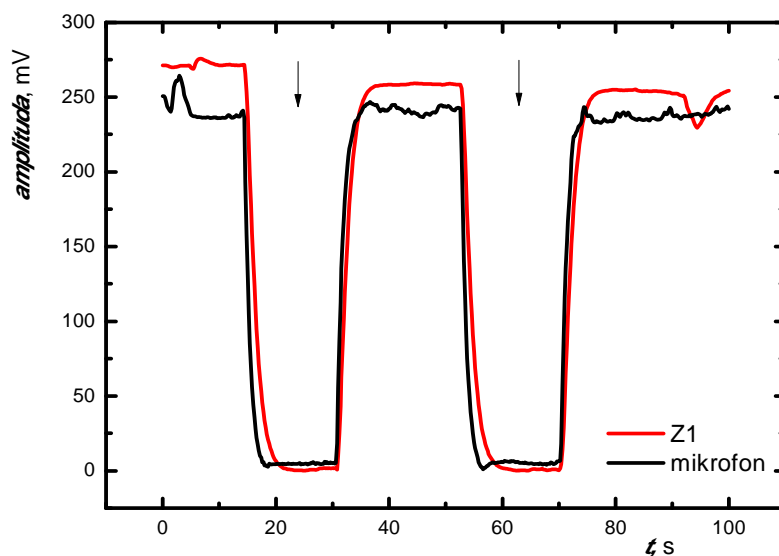
Signál z osciloskopu byl ukládán na 3,5'' disketu, následně byla data s pomocí emulátoru DOSBox 0,74 konvertována do formátu ASCII. Poté byly zobrazeny v grafické podobě a dále zpracovávány v programu Origin Pro 8 (OriginLab Corporation, USA). Signál

z lock-in zesilovačů převedený do digitální formy se zaznamenával s pomocí programu LabView 5.1 (National Instruments, USA) a dále zpracováván v programu Origin Pro 8. Signál byl vždy sbírán ve dvou fázích k sobě o 90° otočených, tyto dva signály byly poté zprůměrovány a dále graficky zpracovány v programu Origin Pro 8.

## 4 Výsledky a diskuse

### 4.1 Ověření reakce systému

Při prvních experimentech se zjišťovala funkčnost systému, zejména schopnost vzorku a mikrofonu reagovat stejně na podnět - přerušení paprsku CO<sub>2</sub> laseru. Na záznamu z měření (Obr. 8) konstantní koncentrace methanolu při 20 Hz, zpracovaném lock-in zesilovačem jsou patrné dva významné propady signálu na nulovou hodnotu. Po zaclonění paprsku CO<sub>2</sub> laseru PA efekt přestává fungovat a oba signály klesají na nulovou hodnotu napětí, po asi deseti sekundách dochází k odclonění paprsku a nárůstu signálu.

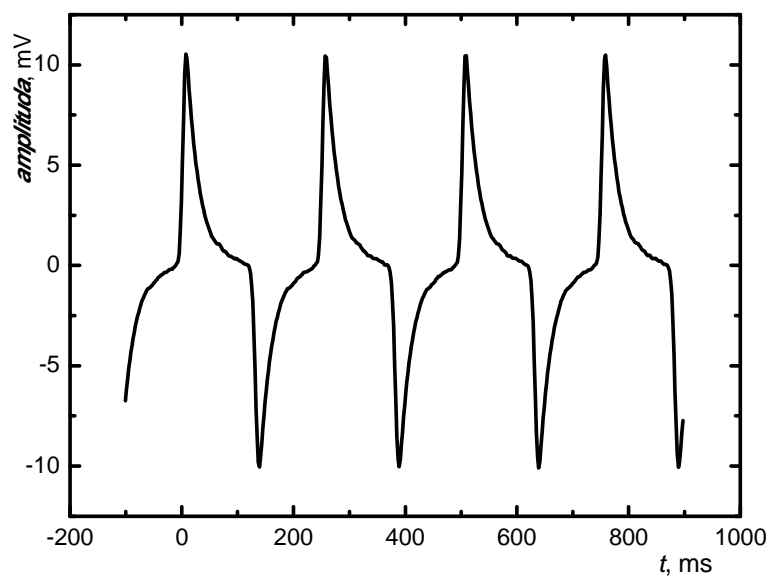


**Obrázek 8:** Porovnání signálů z mikrofonu a vzorku Z1. Dva výrazné poklesy následné nárůsty obou signálů (označeno šipkou) jsou následkem zaclonění paprsku CO<sub>2</sub> laseru. Po zaclonění paprsku laseru nedochází v cele k fotoakustickému jevu a signál klesá na nulovou hodnotu.

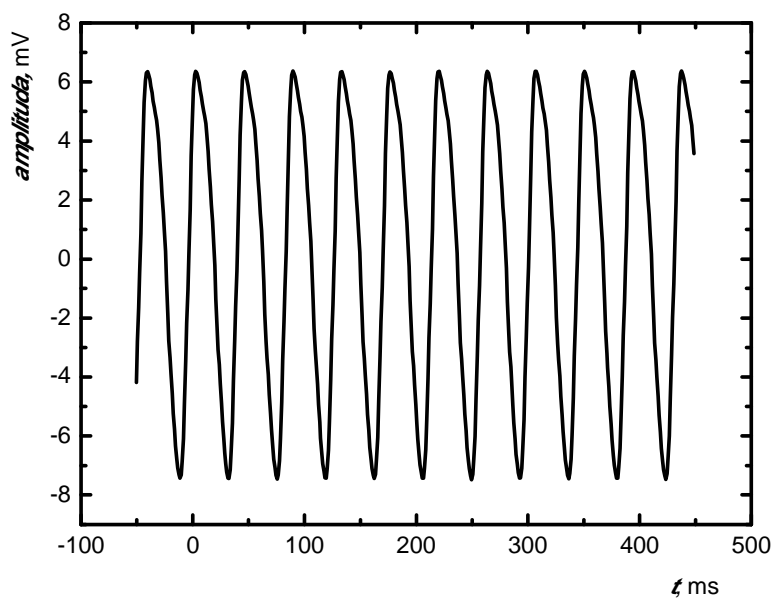
## 4.2 Měření při nízkých frekvencích

Měření byla prováděna při frekvenci chopperu 4, 12 a 20 Hz. Cílem experimentu bylo sledovat pohyb membrán, způsobený tlakovou změnou v měřící kyvetě. Časová závislost amplitudy má tvar rostoucích a klesajících exponenciál (Obr. 9), při vyšších frekvencích přechází na sinusoidu (Obr. 0).

Experimentálně získaná data je možno proložit matematickým modelem a určit tak mechanické vlastnosti materiálu (rezonanční frekvenci, konstantu pružnosti), to ale nebylo předmětem této diplomové práce.



**Obrázek 9:** Časová závislost amplitudy napětí, měřeno při frekvenci chopperu 4 Hz, vzorek 6, konstantní koncentrace methanolu.



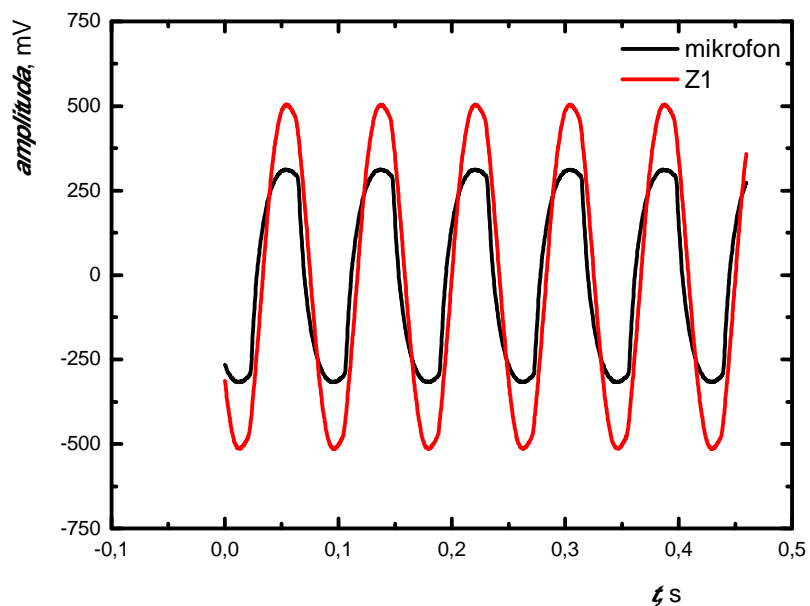
**Obrázek 10:** časová závislost amplitudy napětí, měřeno při frekvenci 23 Hz, vzorek 6 konstantní koncentrace methanolu.

### 4.3 Porovnání signálů vzorků a mikrofону

Pro porovnání citlivosti vzorků a mikrofónu byly měřeny konstantní koncentrace methanolu při určité frekvenci. Z výstupních dat (Obr. 11) byly odečteny a porovnány amplitudy. Pro měření byl použit mikrofón typ 4144 Brüel & Kjaer, citlivost udávaná výrobcem  $49,5 \text{ mV Pa}^{-1}$ .

U prvních vzorků (označených 5-7) se amplituda signálu z kvadrantního detektoru nepřibližovala amplitudě signálu mikrofónu, při měřeních bylo zapotřebí použít fokusovacích zrcadel nebo čoček. Pro podezření, že při lepení membrány ke sklu dochází ke kondenzaci mikro kapek epoxidové pryskyřice po celém povrchu membrány a tím k snížení její pružnosti, byl pozměněn postup lepení. U vzorků druhé generace se lepidlo na sklu nechalo mírně zaschnout a poté se přilepila membrána. Tímto způsobem byly připraveny i vzorky s navrtaným balančním kanálkem pro vyrovnání tlaku, platinou pokovené vzorky a membrána ze slídy.

Slídový vzorek (MICA) byl pravděpodobně při přípravě poškozen, protože při měření nebyl nalezen žádný periodický signál. Pokovení povrchu membrány bylo provedeno za účelem zvýšení odrazu paprsku HeNe laseru. Měření však neprokázala významný vliv pokovení na zvýšení odezvy. Stejně tak přítomnost balančního kanálku nevedla ke zvýšení signálu. Po dalších úvahách byly připraveny vzorky zcela jinou metodou, bez použití lepidla. Po stržení tenké vrstvy z HOPG lepicí páskou došlo k jejímu zažehlení do laminovací folie (vzorky Z1-Z3). Tyto vzorky již poskytovaly odezvy srovnatelné s mikrofónem. Nebylo zde potřeba použít ani fokusovacích zrcadel, odražený paprsek byl snímán přímo kvadrantním detektorem. Poměry amplitud signálů z kvadrantního detektoru k signálu mikrofónu je možno vidět níže (Tab. 2).



**Obrázek 11:** Záznam z měření konstantní koncentrace methanolu, červená křivka znázorňuje signál kvadrantního detektoru, černá křivka signál z mikrofonu. Měření vzorek Z1, modulační frekvence 12 Hz.

**Tabulka 2:** Poměry amplitud signálů z kvadrantního detektoru k signálu mikrofonu.

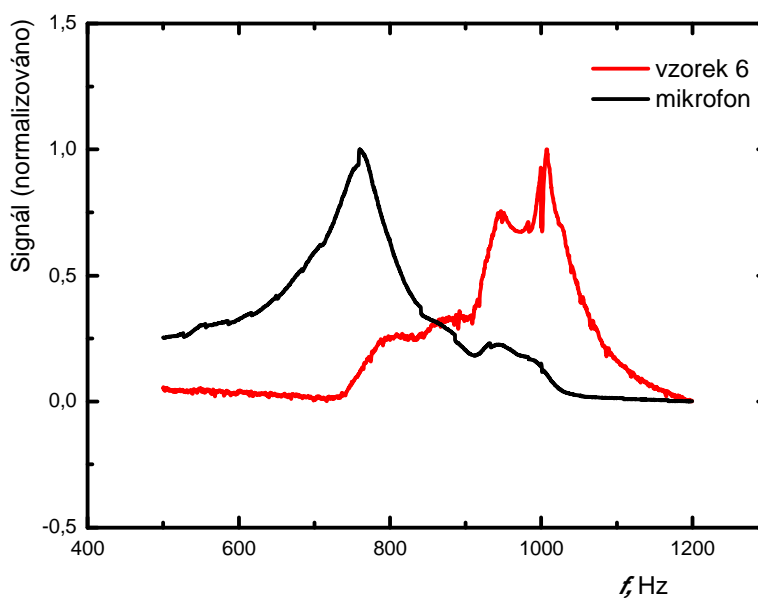
| $f$<br>Hz                  | označení vzorku |      |      |      |      |
|----------------------------|-----------------|------|------|------|------|
|                            | Z1              | Z1   | Z1   | Z2   | Z2   |
| 20                         | 0,71            | 1,57 | 1,09 | 0,38 | 0,34 |
| 12                         | 0,77            | 1,62 | 1,14 | 0,37 | 0,47 |
| 4                          | 0,62            | 1,41 | 1,03 | 0,39 | 0,46 |
| <i>průměr</i>              | 0,70            | 1,53 | 1,09 | 0,38 | 0,42 |
| <i>směrodatná odchylka</i> | 0,06            | 0,09 | 0,05 | 0,01 | 0,06 |

| označení vzorku |      |      |      |      |      |
|-----------------|------|------|------|------|------|
| Z2              | Z3   | Z3   | Z3   | 1    | 4    |
| 0,33            | 0,51 | 0,45 | 0,57 | 0,12 | 0,02 |
| 0,30            | 0,53 | 0,45 | 0,56 | 0,07 | 0,02 |
| 0,37            | 0,45 | 0,30 | 0,50 | 0,10 | 0,02 |
| 0,34            | 0,50 | 0,40 | 0,55 | 0,10 | 0,02 |
| 0,03            | 0,03 | 0,07 | 0,03 | 0,02 | 0,00 |

#### 4.4 Frekvenční scany

Měření s v čase se zvyšující hodnotou modulační frekvence byla prováděna k zjištění rezonanční frekvence jednotlivých membrán. Po proměření se ukázalo, že poloha maxima píku je u všech membrán přibližně u 1000 Hz, zatímco poloha maxima mikrofonu je přibližně 750 Hz (Obr. 12). Z tohoto byl vyvozen závěr, že tato měření poskytují informaci o akusticky rezonančních vlastnostech vnitřního prostoru měřící kyvety. Rozdíl mezi rezonančními frekvencemi mikrofonu a vzorků je dán jinou geometrií napojení otvorů pro mikrofon a vzorek.



**Obrázek 12:** Záznam z frekvenčního měření, signály jsou normalizovány. Vzorek 6.

#### 4.5 Koncentrační závislost

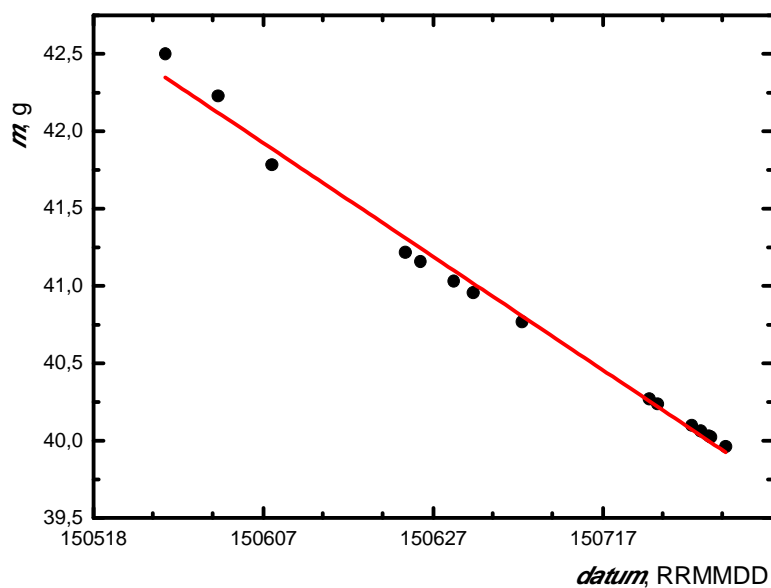
Dávkování methanolu do systému bylo prováděno na základě permeační metody [45]. Trubičky z různých materiálů byly dlouhodobě váženy (pro ilustraci Tab. 3). Zaznamenané



hmotnosti byly poté vyneseny v časové závislosti. Ze směrnice přímky proložené těmito body byla vypočítána permeační rychlost methanolu (Obr. 13). Objemová koncentrace methanolu v kyvetě je rovna poměru objemu methanolu prošlého stěnami trubičky za jednotku času k celkovému průtoku plynu kyvetou za jednotu času. Průtoková rychlost plynu byla měřena s pomocí bublinkového průtokoměru.

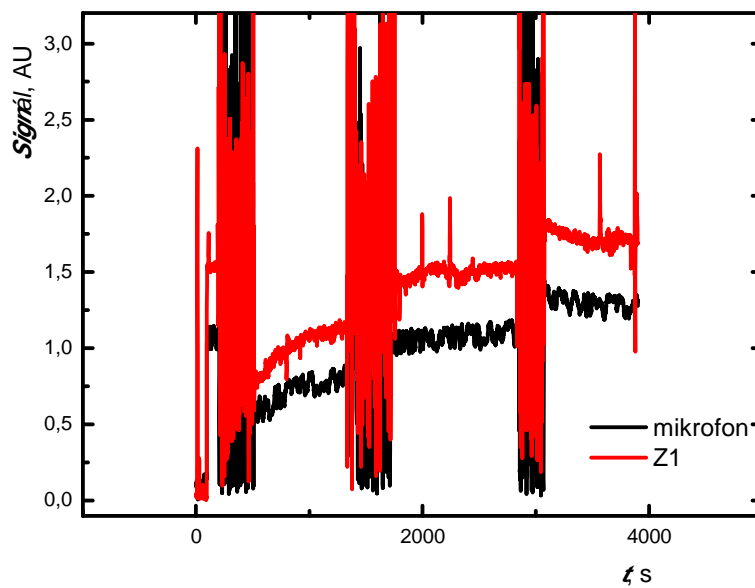
**Tabulka 3:** Hmotnosti permeační trubičky označené „Variolux“ zaznamenávané v průběhu více než dvou měsíců.

| <i>váženo</i><br>datum a čas | <i>m</i><br>g | <i>váženo</i><br>datum a čas | <i>m</i><br>g |
|------------------------------|---------------|------------------------------|---------------|
| 26.5.2015 10:37              | 42,5004       | 22.7.2015 10:35              | 40,2704       |
| 1.6.2015 16:15               | 42,2292       | 23.7.2015 9:57               | 40,2371       |
| 8.6.2015 10:00               | 41,7841       | 27.7.2015 10:03              | 40,0997       |
| 23.6.2015 17:10              | 41,2175       | 28.7.2015 11:41              | 40,0636       |
| 25.6.2015 11:47              | 41,1591       | 29.7.2015 10:15              | 40,0307       |
| 29.6.2015 9:31               | 41,0308       | 29.7.2015 16:12              | 40,0229       |
| 1.7.2015 16:56               | 40,9560       | 31.7.2015 10:11              | 39,9618       |
| 7.7.2015 10:38               | 40,7690       | -                            | -             |

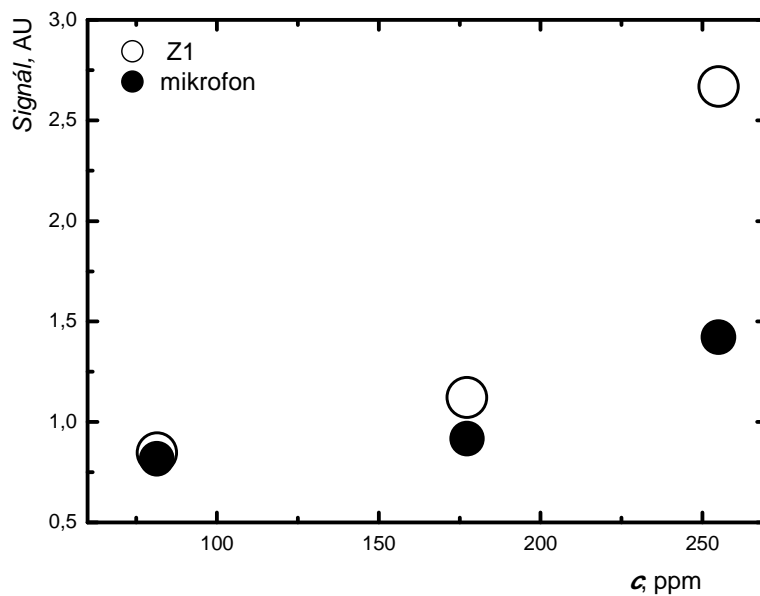


**Obrázek 13** Grafický záznam poklesu hmotnosti permeační trubičky „Variolux“ v čase. Trubičky uzavřené na obou koncích pevně těsnícím šroubem byly naplněny methanolem a dlouhodobě váženy. Ze směrnice přímky bylo následně určeno množství methanolu unikající do zásobníku trubiček. Methanol byl se vzduchem z okolí nasáván do kyvety při koncentračních měřeních.

Po prvotních pokusech byla při měření v průtokovém režimu míra šumu příliš vysoká. Proto bylo přestoupeno na systém, kdy byl methanol nasáván vývěvou přes kyvetu po určitou dobu (~5 minut) a poté byly vstupní a výstupní otvory uzavřeny. Příklad naměřené časové závislosti je níže (Obr. 14), oblasti s významným šumem odpovídají období průtoku vzorku kyvetou. Následně byla vynesena do grafu závislost průměrné hodnoty signálu na koncentraci (Obr. 15).



**Obrázek 14:** Záznam z kalibračního měření, průtok methanolu kyvetou byl 3,2 ml/s. Vzorek Z1.



**Obrázek 15:** Průměrné hodnoty signálu (Obr. 14) vynesené proti objemové koncentraci methanolu.

## 4.6 Diskuse

Při počátečních experimentech byla ověřena funkčnost systému. Poté byly sledovány odezvy vzorků. Nízké odezvy vzorků membrán připravených lepením epoxidovou pryskyřicí byly pravděpodobně způsobeny snížením pružnosti membrány vlivem zatvrdnutí z kondenzovaných mikro kapek epoxidového lepidla. Proto byly další vzorky připraveny bez použití lepidla, pouhým zatavením do laminovací folie. S takto připravenými vzorky bylo dosaženo citlivosti srovnatelné se špičkovým mikrofonem. Další zvýšení citlivosti je pravděpodobně možné, optimalizací optického nastavení systému nebo jiným způsobem přípravy membrán.

Výsledek měření vzorků zatavených do laminovací folie se dá označit za významný úspěch. Hned v několika měřeních se podařilo dosáhnout větší amplitudy než u mikrofonu. Zde je na místě podotknout, že pro srovnání byl použit mikrofon špičkové kvality. Je patrný významný rozdíl mezi jednotlivými vzorky. Ten může být zapříčiněn rozdílnou tloušťkou membrán. Tloušťku membrán je možno zjistit metou AFM, analýza by však vedla ke zničení vzorku. Dalším problémem je nerovný povrch membrán, vedoucí k rozptylu odraženého laserového paprsku. Zajímavé výsledky by mohla přinést měření se vzorky připravenými jinou metodou. Ta však jistě nebude tak jednoduchá jako mechanická exfoliace – tedy prosté stržení několika vrstev grafenu lepicí páskou. V tabulce 2 si lze povšimnout výrazných rozdílů mezi hodnotami poměrů amplitud signálů z kvadrantního detektoru k signálu mikrofonu u téhož vzorku. Tato měření probíhala v jiných dnech a v různém postavení HeNe laseru a kvadrantního detektoru. Použitá fotoakustická sestava má sloužit primárně ke sledování mechanických vlastností materiálů a zhodnocení možnosti jejich využití jako membrány optického mikrofonu. Kvalitativní ani kvantitativní analýza plynů nebyla přímo cílem této práce. Přesto je třeba se v budoucnu zaměřit na zvýšení stability poskytovaných výsledků.

Domněnka, že pokovení povrchu membrány platinou nebo zlatem zvýší odraz paprsku HeNe laseru se ukázala jako mylná, protože pokovené vzorky neprokázaly vyšší odezvu než vzorky nepokovené. To je zřejmě zapříčiněno tím, že pokovení v tloušťce asi 70 nm značně snížilo pružnost membrány, jejíž tloušťka byla asi 100 nm. Vycházím

z předpokladu, že citlivost mikrofону je přímo úměrná ploše membrány a nepřímo úměrná její tloušťce, tak jak je tomu u běžného kondenzátorového mikrofónu.

Vliv přítomnosti balančního kanálku, jež propojoval prostor mezi membránou a krycím sklem (Obr. 7) s okolím nebyl prokázán. U vzorků Z1-Z3, se membrána zatavená v laminovací folii lepila na sklíčko s otvorem a žádné další krycí sklíčko zde nebylo. Za membránou neexistoval omezený prostor, jež by způsoboval tlumení jejích kmitů. Zřejmě i to je důvod významně jednoduššího použití a lepších výsledků u těchto vzorků.

Při měření koncentračních závislosti se ukázalo, že proudění plynu kyvetou vede k zvýšenému šumu. Důvodem jsou zřejmě tlakové rázy vývěvy, se kterými se nevypořádá regulační ventil ani tlumič ve formě kapilára-koule. Toto bude v budoucích experimentech eliminováno, použitím nové měřicí cely, do které bude měřený plyn dávkován z vedlejšího okruhu. Nesnáze s provedením experimentu jsou zřejmě příčinou nelinearity výsledků (Obr. 15).

## 5 Závěr

Tématem práce bylo studium možnosti využití membrán z vícevrstvého grafenu jako nový způsob detekce ve fotoakustické spektroskopii. To zejména proto, že stávající způsob detekce, využívající kondenzátorových nebo elektretových mikrofonů, je omezen právě citlivostí mikrofonů. Jinou cestou ke zvýšení citlivosti metody fotoakustické spektroskopie je zvýšení výkonu zdroje záření, touto možností se tato práce nezaobírala. Fotoakustický spektrometr zde použitý pro studium mechanických vlastností nanomateriálů byl sestaven na základě předchozích zkušeností pracovníků oddělení spektroskopie UFCH JH AVČR [47-53] s infračervenou laserovou fotoakustickou spektroskopií a jejím využitím jakožto nástroji k měření plynných polutantů.

V teoretické části byly shromážděny informace o fotoakustické spektroskopii, dalších spektroskopických metodách využívaných k monitorování plynných látek v životním prostředí a byly zde popsány vlastnosti nanomateriálů využitelných jako detektory akustického signálu. V experimentální části práce byla prováděna měření pomocí LeCroy osciloskopu a měření amplitudy fotoakustického signálu pomocí fázově citlivého zesilovače (lock-in zesilovače). Při studiu membrán z nanomateriálů pomocí fotoakustické detekce se ukázala možnost sledování mikro/nanomechanických vlastností s využitím přesného sledování pohybu membrán vyvolaného definovanou akustickou vlnou vytvořenou absorpcí laserového záření. V průběhu trvání experimentů byl optimalizován způsob přípravy grafenových (MLG) membrán a tak bylo v několika případech dosaženo vyšší citlivosti než u mikrofonu.

## 6 Použité zdroje

- [1] White, J. U.: Long optical paths of large aperture. *Journal of the Optical Society of America* **32**, 285-228 (1942).
- [2] Herriott, D.; Kogelnik, H.; Kompfner, R.: Off-axis paths in spherical mirror interferometers. *Applied Optics* **3**, 523- 526 (1964)
- [3] O'Keefe, A.; Deacon, D. A. G.: Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources. *Review of Scientific Instruments* **59**, 2544-2551 (1988)
- [4] Smith, B. C.; *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. 2th ed. Boca Raton, CRC Press 2011
- [5] Platt, U.; Stuz, J.: *Differential Optical Absorption Spectroscopy: Principles and Applications*. Berlin, Springer 2008
- [6] Grossel, A.; Zéninari, V.; Parvitte, B.; Joly, L.; Courtois, D.: Optimization of a compact photoacoustic quantum cascade laser spectrometer for atmospheric flux measurements: application to the detection of methane and nitrous oxide. *Applied Physics B* **88**, 483-492 (2007)
- [7] Haisch, Ch.: Photoacoustic spectroscopy for analytical measurements. *Measurement Science and Technology* **23**, 1-17 (2012)
- [8] Yao, J.; Wang, L. V.: Photoacoustictomography: fundamentals. Advances and prospects. *Contrast Media & Molecular Imaging* **6**, 332-345 (2011)

- 
- [9] Bell, A. G.: On the production and reproduction of sound by light. *The Journal of American Science* **20**, 305-324 (1880)
- [10] Luft, K. F.: Sur une nouvelle méthode d'analyse par absorption infrarouge. La modulation sélective. *Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences* **238**, 1651-1653 (1954)
- [11] Rosencwaig, A.: *Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy*. New York, Wiley 1980
- [12] <http://www.bksv.com/doc/technicalreview1990-1.pdf>
- [13] <http://www.gasera.fi/products/gas-analyzers/>
- [14] Thyagarajan, K.; Ghatak, A.: *Lasers: Fundamentals and Applications*. New York, Springer 2010
- [15] Singh, S. C.; Zeng, H.; Guo, C.; Cai, W.: *Nanomaterials: Processing and Characterization with Lasers*. Wiley 2012
- [16] Miklós, A.; Hess, P.; Bozóki, Z.: Application of acoustic resonators in photoacoustic trace gas analysis and metrology. *Review of Scientific Instruments* **72**, 1937-1955 (2001)
- [17] Starecki, T.: Analog front-end circuitry in piezoelectric and microphone detection of photoacoustic signals. *International Journal of Thermophysics* **35**, 2124-2139 (2014)
- [18] Huber, D. M.; Runstein, R. E.: *Modern Recording Techniques*. 7th ed. Burlington, Focal Press 2010
- [19] Koskinen, V.; Fonsen, J.; Kauppinen, J.; Kauppinen, I.: Extremely sensitive trace gas analysis with modern photoacoustic spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy* **42**, 239-242 (2006)
- [20] Paula de, M. H.: Optical microphone for photoacoustic spectroscopy. *Journal of Applied Physics* **64**, 3722-3724 (1988)



- 
- [21] Li, P.; You, Z.; Cui, T.: Graphene cantilever beams for nano switches. *Applied Physics Letters* **101**, 093111-1-5 (2012)
- [22] Diplomová práce: Saarinen, M.: Cantilever enhanced gas sensing using photoacoustic spectroscopy. Aalto university (2010)
- [23] Kauppinen, J.; Wilcken, K.; Kauppinen, I.; Koskinen, V.: High sensitivity in gas analysis with photoacoustic detection. *Microchemical Journal* **76**, 151-159 (2004)
- [24] Koskinen, V.; Fonsen, J.; Roth, K.; Kauppinen, J.: Progress in cantilever enhanced photoacoustic spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy* **48**, 16-21 (2008)
- [25] Fonsen, J.; Koskinen, V.; Roth, K.; Kauppinen, J.: Dual cantilever enhanced photoacoustic detector with pulsed broadband IR-source. *Vibrational Spectroscopy* **50**, 214-217 (2009)
- [26] Patimisco, P.; Scamarcio, G.; Tittel, F. K.; Spagnolo, V.: Quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy: a review. *Sensors* **14**, 6165-6206 (2014)
- [27] Munzar, M., Černohorský, T.; Testování mechanických vlastností nanomateriálů. *CHEMagazín* **4**, 8-10 (2009)
- [28] Mahesh, B. K.; et al.: Graphene – a review. *International Journal of Pharmaceutical and Phytopharmacological Research* **3**, 343-350 (2014)
- [29] Geim, A. K.; Novoselov, K. S.: The rise of graphene. *Nature Materials* **6**, 183-191 (2007)
- [30] Novoselov, K. S.: Nobel lecture: Graphene: materials in a flatland. *Reviews of Modern Physics* **83**, 837-849 (2011)
- [31] Ovid'ko, I. A.: Mechanical properties of graphene. *Reviews on Advances Materials Science* **34**, 1-11 (2013)
- [32] Novoselov, K. S.; Fal'ko, V. I.; Colombo, L.; Gellert, P. R.; Schwab, M. G.; Kim, K.: A roadmap for graphene. *Nature* **490**, 192-200 (2012)

- [33] Soldano, C.; Mahmood, A.; Dujardin, E.: Production, properties and potential of graphene. *Carbon* **48**, 2127-2150 (2010)
- [34] Kluková, L.; Bertók, T.; Tkáč, J.: Vlastnosti a elektrochemické využití grafénu. *Chemické listy* **108**, 653-659 (2014)
- [35] Shang, N. G.; Papakonstantinou, P.; McMullan, M.; Chu, M.; Stamboulis, A.; Potenza, A.; Dhesi, S. S.; Marchetto, H.: Catalyst- free efficient growth, orientation and biosensing properties of multilayer graphene nanoflake films with sharp edge planes. *Advanced Functional Materials* **18**, 3506-3514 (2008)
- [36] Binions, R; Parkin, I.: Novel Chemical Vapour Deposition Routes to Nanocomposite Thin Films. *Advances in Nanocomposites - Synthesis, Characterization and Industrial Applications*. InTech (2011) Dostupné z <http://www.intechopen.com/books/advances-in-nanocomposites-synthesis-characterization-and-industrial-applications/novel-chemical-vapour-deposition-routes-to-nanocomposite-thin-films>
- [37] Kedzierski, J.; et al.: Epitaxial Graphene Transistors on SiC Substrates. *IEEE Transactions on Electron Devices* **55**, 2078-2085 (2008)
- [38] Rickwood, P. C.: The largest crystals, *American Mineralogist* **66**, 885-908 (1981)
- [39] Ostendorf, F.; Schmitz, C.; Hirth, S.; Kühnle, A.; Kolodziej, J. J.; Reichling, M.: How flat is an air-cleaved mica surface?. *Nanotechnology* **19**, 1-6 (2008)
- [40] Russel, P.: AFM probe manufacturing. Prezentace dostupná na: [https://www.chem.agilent.com/Library/slidepresentation/Public/AFM%20Probe%20ManufacturingNanoworld\\_tip\\_technologyPRussell07.pdf](https://www.chem.agilent.com/Library/slidepresentation/Public/AFM%20Probe%20ManufacturingNanoworld_tip_technologyPRussell07.pdf) (citováno 20.7.2015)
- [41] Craighead, H. G.: Nanoelectromechanical systems. *Science* **290**, 1532-1535 (2000)
- [42] <http://www.tis-cz.cz/images/stories/PDFs/methanol2/METANOL-odborne-doporuceni-TIS-akt-8-2-2015.pdf> (citováno 19.7.2015)
- [43] Upadhyay, S.; Gupta, V. K.: Reagent system for the spectrophotometric determination of methanol in environmental and biological samples. *Analyst* **109**, 1427-1429 (1984)

- [44] Mizgunova, U. M.; Zolotova, G. A.; Dolmanova, I. F.: Enzymatic method for the determination of ethanol and methanol with spectrophotometric detection of the rate of the proces. *Analyst* **121**, 431-433 (1996)
- [45] O'Keeffe, A. E.; Ortman, G. C.: Primary standards for trace gas analysis. *Analytical Chemistry* **38**, 760-763 (1966)
- [46] Maede, M. L.: Advances in lock-in amplifiers. *Journal of Physics E: Scientific Instruments* **15**, 395-403 (1982)
- [47] Zelinger, Z.; Janda, P.; Suchánek, J.; Dostál, M.; Kubát, P.; Nevrlý, V.; Bitala, P.; Civiš, S.: Silicon micro-levers and a multilayer graphene membrane studied via laser photoacoustic detection. *Journal of Sensors and Sensor Systems* **4**, 103-109 (2015)
- [48] Zelinger, Z.; Střížík, M.: Photoacoustic spectroscopy. *Lasers in Chemistry*. Weinheim, Wiley-VCH 2008
- [49] Zelinger, Z.; Střížík, M.; Kubát, P.; Civiš, S.: Quantitative analysis of trace mixtures of toluene and xylenes by CO<sub>2</sub> laser photoacoustic spectrometry. *Analytica Chimica Acta* **422**, 179-185 (2000)
- [50] Zelinger, Z.; Střížík, M.; Kubát, P.; Civiš, S.; Grigorová, E.; Janečková, R.; Zavila, O.; Nevrlý, V.; Herecová, L.; Bailleux, S.; Horká, V.; Ferus, M.; Skřínský, J.; Kozubková, M.; Drábková, S.; Jaňour, Z.: Dispersion of light and heavy pollutants in urban scale models: CO<sub>2</sub> laser photoacoustic studies. *Applied Spectroscopy* **63**, 430-436 (2009)
- [51] Zelinger, Z.: Optoakustická detekce infračerveného signálu laseru v plynech. *Chemické listy* **80**, 673 (1986)
- [52] Zelinger, Z.; Civiš, S.; Jaňour, Z.: Laser Photoacoustic Spectrometry and its Application for Simulation of Air Pollution in a Wind Tunnel. *Analyst* **124**, 1205-1208 (1999)

[53] Zelinger, Z.; Střížík, M.; Kubát, P.; Jaňour, Z.; Berger, P.; Černý, A.; Engst, P.: Laser Remote Sensing and Photoacoustic Spectrometry Applied in Air Pollution Investigation. *Optics and Lasers in Engineering* **42**, 403-412 (2004)

## 7 Přílohy

Publikované výsledky:

- Sborník příspěvků ze studentské konference konané 4. - 6. května 2015 v Konferenčním centru AV ČR Liblicích, Praha, Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, v.v.i. Dolejškova 2155/3, 182 23 Praha 8, 2015

### **MICROMECHANICAL SENSOR AND LASER PHOTOACOUSTIC SPECTROSCOPY IN GASES**

**Bc. Tereza Vlasáková**

*Prof. Ing. Zdeněk Zelinger, CSc.*

Laser photoacoustic spectroscopy (PAS) is a method that utilizes the sensing of the pressure waves that emerge upon the absorption of radiation by absorbing species. The use of the electret or condenser microphone as a pressure sensor has already reached its limit, and a new type of microphone – an optical microphone – has been suggested to increase the sensitivity of this method [1]. The movement of a micro-lever or a membrane is sensed via a reflected beam of light, which falls onto a position-sensing detector.

Our method utilizes a photoacoustic (PA) cell equipped with a microphone as well as a place for mounting the investigated elements. A discretely tunable CO<sub>2</sub> laser was used as a source of radiation energy for PAS experiments. Sensitivity testing of investigated sensing elements was performed with aid of concentration standards based on permeation method and a mixing arrangement in a flow regime.

Two types of sensing elements have been tested – four coupled silicon micro-levers and a multilayer graphene membrane – which have the potential to enhance this sensitivity further. Graphene sheets possess outstanding electromechanical properties and demonstrate impressive sensitivity as mass detectors. Their mechanical properties make them suitable for use as micro-/nano-levers or membranes, which could function as extremely sensitive pressure sensors.

To our knowledge, we have produced the first demonstration of the feasibility of using four coupled silicon micro-levers and graphene membranes in an optical microphone for PAS. New sensing Multi-Layer Graphene elements were later prepared according to a slightly modified method [2] using a different technique of attaching membrane to

glass window. Further, we have studied the influence of surface metallization and construction changes on the sensitivity of these elements.

**References:**

1. Kauppinen, J.; Wilcken, K; Kauppinen, I.; Koskinen. V. *Microchemical Journal* **2004**,76, 151-159.

2. Zelinger, Z.; Janda, P.; Suchánek, J.; Dostál, M; Kubát, P.; Nevrlý, V.; Bitala, P.; Civiš, S. *Journal of Sensors and Sensor Systems[online]* **2015**, 4, 103-109.

- Článek přijatý k prezentaci na konferenci IEEE Nanotechnology Materials and Devices 2015

# Thin Graphite Membranes for Laser Photoacoustic Spectroscopy

J. Suchánek<sup>1,2</sup>, M. Dostál<sup>1,2</sup>, T. Vlasáková<sup>1,3</sup>, P. Janda<sup>1</sup>, M. Klusáčková<sup>1</sup>, P. Kubát<sup>1</sup>, V. Nevrlý<sup>2</sup>, P. Bitala<sup>2</sup>, S. Civiš<sup>1</sup>, Z. Zelinger<sup>1\*</sup>

**Abstract** - The mechanical behavior of thin suspended graphite membranes (thickness of about 100 nm) has been investigated by a method utilizing Laser Photoacoustic Absorption Spectroscopy (PAS). Membranes prepared by multiple mechanical cleavage of highly ordered pyrolytic graphite (HOPG) were attached to a glass window with circular opening (diameter 4 mm). The movement of the membranes was induced by pressure changes inside a photoacoustic cell and detected via a laser beam reflected from the membranes onto a position sensitive detector. The movement of graphite membranes has been compared to the movement of a membrane of a condenser microphone. Several membranes have been tested, differing in method of preparation and/or in design. The pressure induced movement of the membranes is influenced by mechanical properties of the membranes itself, as well as by the acoustic properties of the photoacoustic cell. The free volume on the sides of the membranes had the most significant influence on its movement. On the other hand, metallization by thin layer of gold (70 nm) had negligible effect.

The sensitivity of membranes utilized as an optical microphone employed in PAS method has been tested. Using methanol vapor as testing gas, we have found that the sensitivity of the membranes is comparable with the sensitivity of a top class microphone and is expected to be further enhanced by reducing the thickness of the membrane, by increasing its diameter or different (e.g. cantilever like) geometry.

## I. INTRODUCTION

The micro/nanoresonators and nanoelectromechanical systems (NEMS) have potential application as ultrasensitive elements, capable to detect physical quantities as mass or surface stress. As such, they can be utilized as chemical or biological sensors with the ultimate sensitivities down to individual molecules [1]. Resonator with high resonance frequencies can be applied in analog signal processing and communication technologies. These applications however require a resonator with low mass and high quality factor.

The authors are grateful for the financial support via the project No. 14-14696S funded by Czech Science Foundation and via the project no. LD14022 within the COST action TD 1105 funded by the MEYS CR.

<sup>1</sup>J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry AS CR, Prague, Czech Republic

<sup>2</sup>Faculty of Safety Engineering, VŠB – Technical University of Ostrava, Ostrava, Czech Republic

<sup>3</sup>Faculty of Science, Charles University in Prague, Prague, Czech Republic

\*Correspondence to: Z. Zelinger (zelinger@jh-inst.cas.cz)

Graphite is an ideal starting material for construction of ultrathin resonators with desired properties. Its thickness can be reduced by exfoliating basal planes down to few and single atomic layer respectively. The nanoresonators based on graphene sheets or carbon nanotubes were found to reach high quality factors and resonant frequencies in MHz range [2].

The movement of thin membranes activated either optically, or electrically, as demonstrated by Bunch et al [2] can be utilized for characterization of the resonance properties (resonance frequency, spring constant, quality factor).

We have used Laser Photoacoustic Absorption Spectroscopy (PAS) to activate the movement of thin graphite membranes. The laser radiation is absorbed by a gas in a cuvette and subsequently converted to heat, which leads to the gas expansion. If the laser radiation is chopped or modulated, pressure waves emerging in the cuvette can be sensed by a microphone. To increase the sensitivity of this method, Kauppinen et. al. [3] have proposed an optical microphone instead of the conventional one. The movement of a membrane in PAS cell (or silicon cantilever in their case) is sensed via a laser beam reflected onto a position sensitive detector. We have used this technique as a basis for investigation of the movement of thin graphite membranes. For this purpose, we have developed a method based on simultaneous monitoring the signals from both a microphone and a tested element [4].

## II. METHODS

**Experimental setup.** A discretely tunable CO<sub>2</sub> laser has been used as an excitation source. The laser beam was periodically interrupted by a chopper placed in front of the window of a photoacoustic cell. The photoacoustic cell (107 mm in length, 6 mm inner diameter) was equipped with both the microphone (Bruel and Kjaer) and a place for the tested elements.

The movement of the membranes was detected by reflected He-Ne laser beam, which is aimed onto a position sensitive detector. Details can be found elsewhere [4].

**Tested elements.** All tested membranes were prepared by micromechanical cleavage of basal plane Highly Ordered Pyrolytic Graphite (HOPG, ZYH grade, Bruker, USA). Thin sheets in the form of circular membranes (thickness ~100 nm, diameter ~ 4 mm) were attached to glass window in the cuvette for PAS. We have tested several samples differing mainly in free volume on the sides of the membranes. Some of the samples have been metalized and/or, a small channel has been drilled to balance the pressures on both sides of the membrane (diameter < 1 mm). Representative samples are in Table I).

*Samples 1 and 2* were attached to a window with circular opening by pre-hardened epoxy glue. The window was than

attached to additional window, making thus one side of the membrane open to free space, while its opposite side was enclosed by the low volume ( $\sim 13 \text{ mm}^3$ ) compartment. Samples 3a and 3b were first sealed in  $80 \mu\text{m}$  EVA-PET foil with circular opening (diameter 4 mm) and attached to a window with matching opening. Both sides of the membrane were thus opened to free space. Sample 3b was in addition metallized by 70 nm layer of gold

**Sensitivity testing.** The sensitivity levels of the sensing elements were tested using concentration standards based on the permeation method. Methanol vapors were chosen as the testing gas.

TABLE I  
REPRESENTATIVE SAMPLES

| Sample | Attachment to window              | Number of windows | Balancing channel |
|--------|-----------------------------------|-------------------|-------------------|
| 1      | Pre-hardened epoxy glue           | 2                 | No                |
| 2      | Pre-hardened epoxy glue           | 2                 | Yes               |
| 3a,b   | $80 \mu\text{m}$ EVA-PET membrane | 1                 | -                 |

A – unmetallized. b – metallized by 70 nm layer of gold

### III. RESULTS AND DISCUSSION

**Movement of the membranes.** The gas inside the photoacoustic cell was heated by the interrupted laser source, creating pressure changes inside the chamber. These pressure changes induced the motion of the investigated membranes. For the movement investigation, the interrupting frequency of the chopper was 4 Hz. The membrane attachment to the glass as well as the free volume in front of the membrane play significant role in the membrane mechanical behavior (Fig. 1)

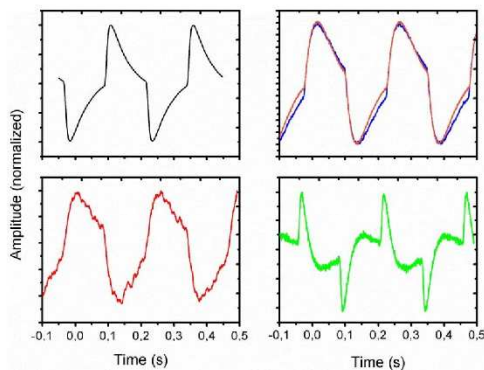


Fig. 1. Comparison of microphone waveform (black) and graphite membrane waveform. Sample 1 – green line, sample 2 – blue line, sample 3a – blue line, 3b orange line). Laser modulation 4 Hz.

The movement of the membrane with the free space on both sides (Fig. 1, blue) is approaching the movement of the microphone (Fig. 1, black), whereas the movement of membrane with one side leading to small volume ( $\sim 13 \text{ mm}^3$ ) is altered. The balancing channel has pronounced effect on the movement (Fig. 1, red) when compared to the sample with no

channel (Fig. 1, green), but the amplitude of the movement is still inferior compared to the microphone. The membrane with open space on both sides had response to the pressure changes comparable to the microphone (not shown here). Metallization by thin layer of gold (70 nm) had minor effect on the movement comparing to the unmetallized sample (Fig. 1, orange, blue) and no significant effect on the sensitivity to pressure changes (not shown here). These waveforms (i.e. its shape and amplitude) could contain information about material properties of the membranes.

**Sensitivity testing.** The preliminary analytical testing of the membranes employed as optical microphone in PAS shows promising results, exceeding in sensitivity top class microphone (Fig. 2)

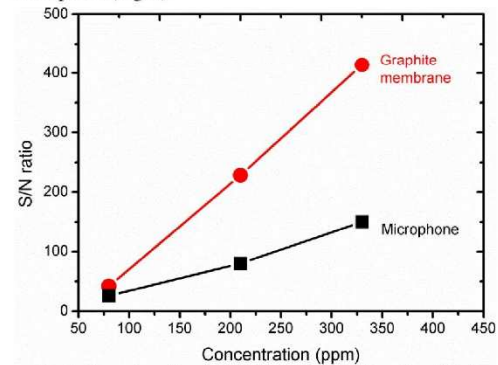


Fig. 2. Comparison of sensitivity (expressed as signal to noise ratio) of microphone (Bruel and Kjaer, black) and graphite membrane (sample 3, red) to various concentrations of methanol vapors. Measured by lock in amplifiers. Laser line –  $9.5 \mu\text{m}$ , intensity  $\sim 160 \text{ mW}$ , modulation frequency 20 Hz.

### REFERENCES

- [1] K. L. Ekinci, Y. T. Yang, and M. L. Roukes, "Ultimate limits to inertial mass sensing based upon nanoelectromechanical systems," *J. Appl. Phys.*, vol. 95, no. 5, pp. 2682–2689, 2004.
- [2] J. S. Bunch, A. M. van der Zande, S. S. Verbridge, I. W. Frank, D. M. Tanenbaum, J. M. Parpia, H. G. Craighead, and P. L. McEuen, "Electromechanical resonators from graphene sheets," *Science*, vol. 315, no. 5811, pp. 490–493, 2007.
- [3] J. Kauppinen, K. Wilcken, I. Kauppinen, and V. Koskinen, "High sensitivity in gas analysis with photoacoustic detection," *Microchem. J.*, vol. 76, no. 1–2, pp. 151–159, Feb. 2004.
- [4] Z. Zelinger, P. Janda, J. Suchánek, M. Dostál, P. Kubát, V. Nevrlý, P. Bitala, and S. Civiš, "Silicon micro-levers and a multilayer graphene membrane studied via laser photoacoustic detection," *J. Sensors Sens. Syst.*, vol. 4, no. 1, pp. 103–109, 2015.