《연구논문》 Korean Journal of Optics and Photonics, Vol. 26, No. 5, October 2015, pp. 255-260 ISSN : 1225-6285(Print)
DOI: http://dx.doi.org/10.3807/KJOP.2015.26.5.255 ISSN : 2287-321X(Online)

Optoacoustic Ultrasound Generator Based on Nanostructured Germanium

Sang-Hyuk Yoon and Junseok Heo†

Department of Electronics and Computer Engineering, Ajou University, Suwon 443-749, Korea

(Received July 29, 2015; Revised manuscript August 19, 2015; Accepted August 19, 2015)

We have fabricated an optoacoustic ultrasound generator based on nanostructured germanium (Ge). Ge thin films were deposited via e-beam evaporation and then etched using a metal-assisted chemical (MAC) method to form nanostructured Ge films. The measured intensity of ultrasound from the nanostructured Ge covered with PDMS was about 3 times stronger than that of 100-nm-thick chromium (Cr). When the nanostructured Ge was embedded in the PDMS, the intensity of ultrasound became 8.5 times as strong compared to the 100-nm-thick Cr.

Keywords: Ultrasound, Optoacoustic effect, Germanium, Metal-assisted chemical etching, Nanostructure
OCIS codes: (110.5125) Photoacoustics; (170.7170) Ultrasound; (220.4241) Nanostructure fabrication

광음향효과를 이용한 게르마늄 나노구조 기반의 초음파 발생 소자 연구

윤상혁 · 허준석†

아주대학교 전자공학과
㊞ 443-749 경기도 수원시 영통구 월드컵로 206

(2015년 7월 29일 받음, 2015년 8월 19일 수정본 받음, 2015년 8월 19일 게재 확정)

본 논문에서는 MAC(metal-assisted chemical) 에칭을 이용하여 Ge(Germanium) 표면에 나노구조를 형성하고, 그 위에 열팽창계수가 높은 PDMS를 적용하여 광음향효과를 이용한 초음파 발생 소자를 제작하였다. Ge 나노구조 위에 PDMS를 스핀 코팅하여 만든 초음파 발생 소자는 100 nm Cr(Chromium) 대비 약 3배의 초음파를 발생시켰다. 또한, Ge 나노구조를 PDMS 중앙에 위치시킬 경우 쿼츠 기판을 통한 열손실이 줄어들어 100 nm Cr 대비 8.5배의 강한 초음파를 얻을 수 있었다.

Keywords: 초음파, 광음향효과, 게르마늄, 금속촉매화학에칭, 나노구조
OCIS codes: (110.5125) Photoacoustics; (170.7170) Ultrasound; (220.4241) Nanostructure fabrication

I. 서 론

초음파는 일반적으로 20 kHz보다 높은 주파수를 지닌 음파를 의미하며 가청주파수의 최대 한계 범위를 넘어서기 때문에 인간이 들을 수 없는 음파이다. 이러한 초음파는 음파와 마찬가지로 매질을 통해 전달되며, 사물에서 반사된 초음파를 수신함으로써 물체의 위치, 거리, 방향 등을 알아내는 목적으로 사용 된다[1]. 이 외에도 초음파가 구조물에 입사될 때, 구조물 앞과 뒷면에서 반사되는 초음파가 만드는 정상파를 이용하여 구조물의 두께를 측정하는 데에 유용하다[2]. 최근에는 초음파의 활용도가 의료 분야에서 더욱 증가하는 추세이다. 초음파를 이용한 진단기기는 엑스레이(X-ray)와 같은 방사선을 이용하는 진단 장비와 달리, 방사선 피폭의 위험이 적고 실시간 영상화가 가능하다는 장점이 있다. 따라서 오래 전부터 산모와 태아를 진단하는 데 널리 사용되고 있으며 근래에는 일반 환자의 체내 근육, 힘줄, 장기들의 크기와 구조들을 단층영상으로 가시화하는데 사용되고 있다[3].

현재까지 초음파를 발생시키기 위하여 가장 널리 사용하는 방법은 압전효과(piezoelectric effect)를 이용하는 것이다. 수정과 석영 등의 압전물질에 고 전압을 인가할 경우 물질이 진동하고 매질이 진동함에 따라 초음파가 발생한다. 하지만 압전효과를 이용한 초음파 발생기는 높은 온도에 노출되거나 충격을 받을 경우 압전물질이 변하거나 깨지는 단점을 갖고 있다. 또한 고주파의 초음파를 만들기 어려워 근육 및 장기 내부 깊숙한 영역까지 영상화하기 힘들고, 잡음을 극복하기 위해서는 압전물질이 일정 크기 이상이 되어야 한다.

†E-mail: jsheo@ajou.ac.kr
Color versions of one or more of the figures in this paper are available online.

최근에는 이러한 압전효과의 단점을 극복하기 위하여 광음향효과(optoacoustic effect)를 이용한 초음파 발생 연구가 활발히 이루어지고 있다. 레이저의 짧은 펄스를 물질에 가하면 흡수된 에너지의 일부가 열로 변환되고, 열팽창을 통해 주변 매질을 진동시켜 초음파가 발생한다. 짧은 펄스의 레이저를 사용하므로 고주파의 초음파를 얻을 수 있을 뿐 아니라 레이저의 빔 사이즈를 조절하여 작은 크기에서도 초음파를 발생시킬 수 있는 장점이 있다. 기존 광음향효과를 이용한 초음파 발생 소자는 Cr 등의 얇은 금속 층을 이용하거나[4], 금속 미세패턴 (Au nanoparticle)[5] 또는 CNT (carbon nanotube)를 PDMS (Polydimethylsiloxane)와 혼합하는 방법에 기반하고 있다[6-9]. 광음향효과를 최대화하기 위해서는 레이저 파장에서 높은 광흡수계수를 가져야 하며, 흡수한 에너지를 주변 물질로 빠르게 전달해야 한다. 이러한 측면에서 CNT와 PDMS의 조합은 현재까지 가장 높은 광-초음파 변화 효율을 보이고 있다. 하지만, CNT는 대 면적에 고른 밀도로 성장하기 어려워 위치에 따른 초음파 세기의 불 균일을 초래하고, 고온에서 성장하므로 폴리머(polymer) 기반의 플라스틱 기판에 직접 성장이 불가능하다. 또한 이미 성장된 CNT를 이용하여 고밀도 CNT-polymer 합성물을 만드는 경우에는 반데르발스(van der Waals) 힘에 의해 CNT가 서로 뭉치는 것을 막기 위하여 CNT 표면을 기능화하는 복잡한 공정을 거쳐야 한다[9].

본 논문에서는 간단한 MAC(metal-assisted chemical) 에칭 기법을 이용하여 게르마늄(Germanium, Ge) 나노구조를 만들고 이를 PDMS와 조합하여 초음파 발생 소자를 제작하였다. 박막과 비교하여 Ge 나노구조는 PDMS와 접촉면이 넓어 흡수한 레이저 에너지를 PDMS로 빠르게 전달하여 효율적으로 초음파를 발생시키게 된다. 발생 효율을 증대하기 위하여 게르마늄 나노구조를 최적화 하고, PDMS 상의 나노구조 위치에 따라 발생하는 초음파의 특징을 비교, 분석하였다.

II. 게르마늄(Ge) 나노구조 생성

광음향효과를 최대화하기 위해서는 빛의 흡수를 높이는 동시에 열팽창 계수가 높은 주변 물질로 에너지가 빠르게 전달되어야 한다. Ge는 단결정인 경우 약 1,500 nm 이하 파장의 빛을 흡수하며, 532 nm와 1064 nm 파장에서 각각 5.8×10^{5} cm^{-1}과 1.5×10^{4} cm^{-1}의 광흡수계수를 나타낸다[10]. 즉, 약 50 nm 두께만으로도 532 nm 파장의 빛을 모두 흡수할 수 있다. Ge의 열팽창 계수는 약 6×10^{-6} /K[11]으로 Ge이 직접 열팽창을 통한 초음파를 발생하기 보다는 흡수한 에너지를 열팽창 계수가 큰 주변 물질로 전달하는 것이 유리하다. 따라서 본 논문에서는 Ge 표면에 MAC 에칭 기법을 활용한 나노구조를 만들어 주변 물질과의 접촉면을 늘리고, 흡수한 레이저 에너지가 주변 물질로 빠르게 전달되도록 하였다.

Ge 표면에 대한 MAC 에칭은 다음과 같은 일련의 산화환원반응식을 통해 나타낼 수 있다[12].

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \leftrightarrow 2H_2O \quad (1)$$

$$GeO_2 + 4H^+ + 4e^- \leftrightarrow Ge + 2H_2O \quad (2)$$

산소는 식 (1)과 같이 물로 환원될 수 있으며, 이 과정에서 필요한 수소 이온과 전자는 식 (2)의 Ge가 산화되는 과정에서 공급된다. 다시 말해 물속에 녹아있는 산소가 환원반응을 일으키며 Ge의 표면이 산화될 수 있음을 의미한다. 이러한 산화환원반응은 Ge 표면의 금속 입자 주변에서 더욱 활발히 일어나게 되어 금속 입자 주변이 다른 곳에 비해 더 빠르게 산화되고, 결과적으로 GeO_2는 물에 녹아 금속입자 주변이 에칭 되게 된다.

MAC 에칭을 이용한 나노구조 제작을 위하여 우선 쿼츠(quartz) 기판 위에 500 nm의 Ge을 전자빔 증착기를 이용하여 상온에서 증착하였다. 그 위에 약 20 nm 크기의 금 미세입자가 고르게 퍼져 있는 용액을 떨어뜨린 뒤, 110 °C에서 30분 간 건조하였다. 증착된 Ge의 결정 구조를 확인하기 위해 별도의 쿼츠기판 위에 동일한 Ge를 증착하고 엑스선(X-ray) 회절분석을 실시하였다. Figure 1(a)에서 볼 수 있듯이 쿼츠기판과 비교하여 특정 결정방향에 의한 회절 피크

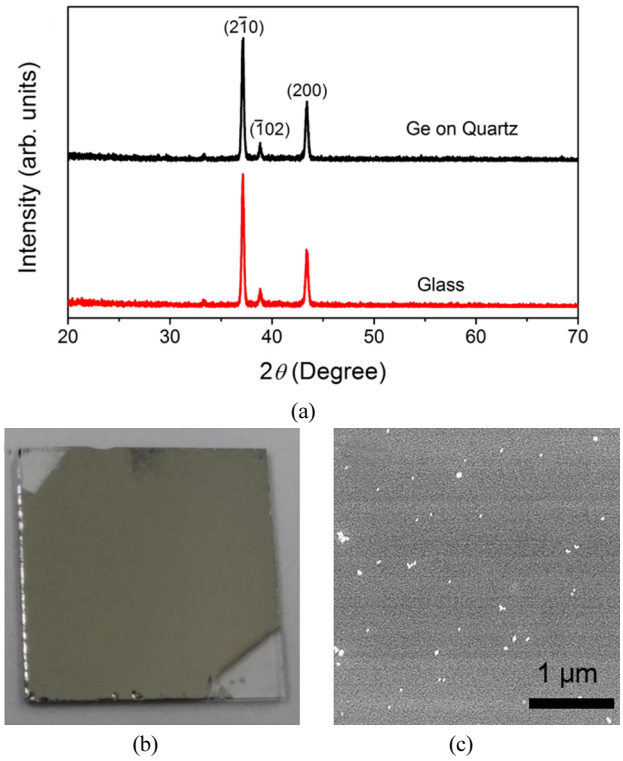

FIG. 1. (a) X-ray diffraction patterns of quartz substrate and 500 nm-thick germanium (Ge) deposited on quartz. (b) Photograph of the deposited Ge covered with Au nanoparticles. (c) Scanning electron microscope (SEM) image of (a), showing not only a single nanoparticle but aggregated ones.

(peak)는 관찰되지 않았고, 이를 통해 비정질 Ge가 증착되었음을 알 수 있다. Figure 1(b)는 증착한 Ge 표면 위에 금 미세 입자를 분산 시킨 뒤의 모습이다. 미세 입자의 크기가 가시광선의 회절 한계보다 작기 때문에 Ge 표면은 여전히 매끈해 보이며, 입사되는 빛의 상당 부분을 반사하고 있다. Figure 1(c)는 동일한 표면을 SEM(scanning electron microscope)을 이용하여 관찰한 모습이다. 단일 금 미세 입자 이외에 다수의 미세 입자가 서로 붙어 있는 것을 확인할 수 있으며 이는 금 미세 입자가 분산되어 있던 용매가 증발함에 따라 미세 입자가 서로 엉겨 붙었을 것으로 추측된다.

금 미세 입자가 올라간 Ge 샘플은 탈이온수 (deionized water)에 넣어 MAC 에칭을 하였고, 에칭 시간에 따른 변화를 관찰하였다. Figure 2(a)는 36 시간 동안 탈이온수에서 MAC 에칭한 Ge 샘플의 모습으로 에칭 전과 비교했을 때 표면이 검게 변했음을 볼 수 있다. 이는 가시광선이 Ge 표면에서 반사되지 않고 대부분 흡수되기 때문이다. Figure 2(b)-(d)는 각각 24, 36, 48 시간 동안 MAC 에칭한 Ge 표면을 SEM으로 관찰한 모습으로, 모두 동일하게 Ge 표면에 불규칙한 나노구조가 형성되었음을 보여준다. 이는 단결정 Ge(100)을 이용한 기존의 MAC 에칭 결과가 결정 방향에 따른 에칭 속도의 영향으로 역피라미드 모습을 띠었던 것과 매우 상이하다. 전자빔 증착기를 통해 증착한 Ge는 비정질 상태로 금속 입자 주변에서 모든 방향에 대해 동일한 에칭 속도를 갖는다. 따라서 에칭이 진행됨에 따른 금속 입자의 진행 방향은 불규칙하게 변화되고 결과적으로 이러한 나노구조가 형성되는 것이다.

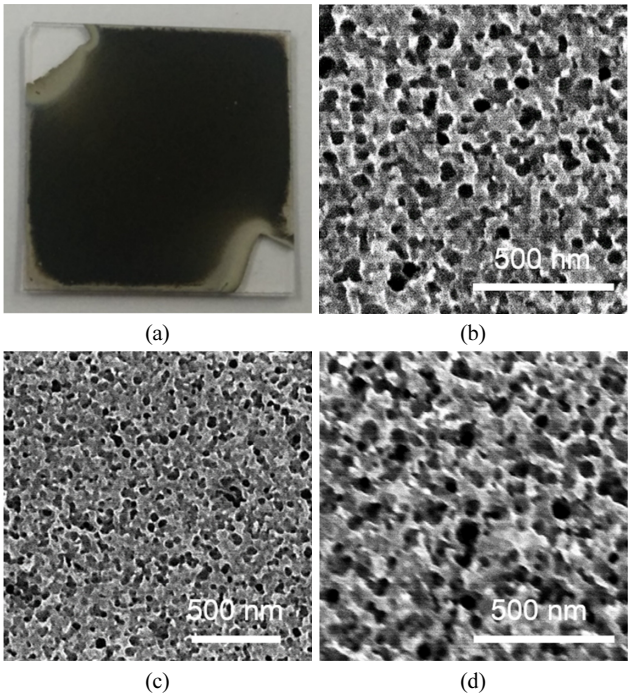

FIG. 2. (a) Photograph of the metal-assisted chemical (MAC) etched Ge sample in deionized water for 36 hrs. (b)-(d) SEM images of the Ge samples that are MAC etched for 24 (b), 36 (c), and 48 hrs (d).

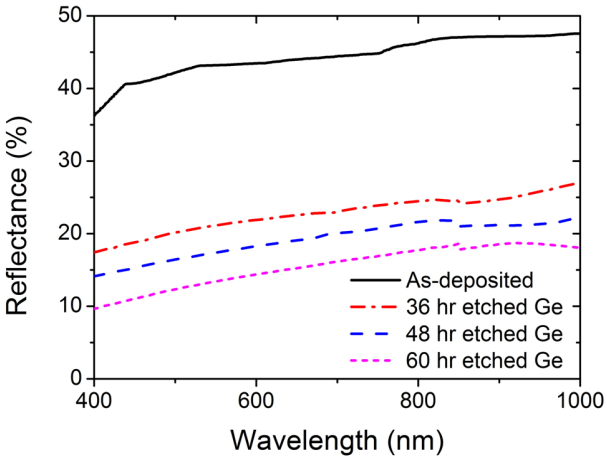

FIG. 3. The measured reflectance spectra of the Ge samples MAC etched in de-inoized water for 0, 36, 48, and 60 hrs.

강한 초음파 발생을 위해서는 Ge 나노구조가 가능한 깊게 형성되어야 하지만 MAC 에칭 시간을 달리한 샘플들을 SEM으로 살펴본 결과 표면의 모습에는 큰 차이를 보이지 않았다. 따라서, MAC 에칭이 끝난 샘플은 분광 광도계로 반사율을 측정하여 MAC 에칭된 정도를 상대적으로 비교하였다. Figure 3은 MAC 에칭 전과 36, 48, 60 시간 에칭 한 Ge 샘플에 대해 400-1,000 nm 파장에서 측정한 반사율이다. 에칭하지 않은 Ge 표면은 유관으로도 예측할 수 있었듯이 약 40% 이상의 빛을 반사한다. 이와 달리 MAC 에칭한 샘플은 에칭 전과 비교하여 에칭 시간이 길어질수록 반사율이 감소함을 확인할 수 있다. 이는 Ge 표면의 불규칙한 나노구조에 의해 빛이 난반사되어 반사율이 줄어들게 되는데, 나노구조가 더 많이 생성될수록 반사율이 더욱 감소하기 때문이다. 60 시간을 에칭한 샘플은 더 이상 검은색을 띠지 않고 반투명해져 가장 낮은 반사율을 보인다. 이는 Ge 표면 전체에 걸쳐 무시할 수 없을 정도의 에칭이 이루어졌음을 의미한다. 금속 입자가 없는 곳의 Ge 에칭을 줄이기 위해서 탈이온수의 용존산소량을 줄일 수는 있지만, 이 경우 금속 입자 주변의 에칭 속도 역시 같이 줄어들게 되어 결과적으로 더 오랜 에칭 시간을 필요로 하게 된다. 60 시간 에칭한 샘플을 제외하고 48 시간 에칭한 Ge가 가장 낮은 반사율을 보이므로, 가장 깊게 Ge 나노구조가 생성되었을 거라 예측할 수 있고, 이는 주변 물질과의 접촉면이 넓어 초음파 발생에 가장 유리할 거라 생각할 수 있다.

III. 게르마늄 나노구조 기반 초음파 발생 소자

앞서 언급하였듯이 Ge의 열팽창 계수는 약 6×10^{-6} /K [11]으로 Ge이 직접 초음파를 발생하기 보다는 흡수한 에너지를 열팽창 계수가 큰 주변 물질로 전달하는 것이 유리하다. PDMS는 열팽창 계수가 약 3×10^{-4} /K [13] 정도로 동일한 에너지 대비 더 높은 압력의 초음파를 발생시킬 수 있다. 따라서 MAC 에칭한 Ge 표면 위에 10 μm의 PDMS를 스핀 코팅

하여 초음파 발생 소자를 제작하였다.

제작된 초음파 발생 소자는 Fig. 4와 같이 532 nm 파장의 펄스 레이저를 이용하여 초음파를 발생 시켰다. 사용한 레이저의 펄스 폭은 약 20 ns 정도이고 스팟(spot) 사이즈는 약 3 mm, 파워는 53 μJ 이었다. 레이저 펄스를 흡수한 Ge 내부의 캐리어(carrier)는 포논(phonon)과 산란하며 빠르게 열에너지의 형태로 여기 에너지를 잃게 된다. 이로 인해 발생한 열에너지는 Ge 주변의 PDMS로 전달되고 PDMS는 열팽창을 통하여 강한 압력을 발생시킨다. 발생된 초음파는 물을 매질로 하여 수중청음기(hydrophone)로 측정하였고, 그 출력 전압의 변화를 오실로스코프(oscilloscope)로 관찰하였다. 초음파는 측정 거리가 멀어질수록 매질에서 감쇄되기 때문에 수중청음기가 샘플로부터 얼마나 떨어져 있느냐에 따라 다른 값을 나타낸다. 따라서, 발생하는 초음파의 세기를 객관적으로 표현하기 위하여 100 nm 두께의 Cr에서 발생하는 초음파도 같은 조건에서 측정 하였다. 100 nm Cr은 가장 단순한 형태로 제작 공정에 따른 편차가 없어 동일한 특성을 나타내기 때문에 대조샘플로 널리 사용된다[6, 8].

Figure 5는 Ge 나노구조와 PDMS의 접촉면이 가장 많을 것으로 예상되는 48 시간 MAC 에칭한 Ge를 이용한 초음파 발생 소자의 초음파 측정 결과이다. 그림에서 볼 수 있듯이 MAC 에칭한 Ge 기반의 초음파 발생 소자는 Cr과 비교하여 약 3배 정도 강한 초음파를 발생함을 확인할 수 있다. 이는 현재까지 알려진 가장 높은 효율의 CNT-PDMS 혼합물과 비교하여 약 20% 정도의 수준이지만, Au 미세 입자-PDMS 혼합물과 비교하면 동등한 수준의 초음파 강도이다. Ge 나노구조가 흡수하는 레이저의 에너지를 고려할 때 발생하는 초음파의 강도가 예상보다 낮았으며 이는 Ge 나노구조에서 발생한 열이 주변의 PDMS 뿐만 아니라 쿼츠 기판으로도 전달되었기 때문이다. 쿼츠는 열전도율(~1.4 W/m・K [14])이 높고 Ge 나노구조와 직접적으로 닿아 있어 많은 에너지가 쿼츠 쪽으로 전달되었을 가능성이 있다.

Ge 나노구조 기반 초음파 발생 소자의 초음파 세기가 예상보다 낮은 이유를 검증함과 동시에 초음파 발생 효율을 높이기 위하여 10 μm 두께의 PDMS 중간에 Ge 나노구조를 만들어 동일한 초음파 측정 실험을 수행 하였다. 쿼츠 기판 위에 5 μm의 PDMS를 먼저 스핀 코팅한 뒤 전술한 것과 동일한 방법으로 500 nm Ge을 증착 하였다. 앞서 48시간 MAC 에칭한 Ge과 비슷한 수준의 반사율에 도달할 때까지 MAC 에칭을 진행하였으며, 그 후 5 μm PDMS를 다시 한 번 스핀 코팅 하여 초음파 발생 소자를 완성 하였다. Figure 6은 앞서 측정한 10 μm PDMS와 쿼츠 기판 사이에 Ge 나노구조가 있는 경우와 10 μm PDMS 중간에 Ge 나노구조가 있는 경우의 초음파 발생 측정 결과를 비교한 것이다. Ge 나노구조가 PDMS의 중앙에 위치한 경우 쿼츠 바로 위에 있을 때 보다 약 3 배 정도 강한 초음파를 발생하였으며 이는 100 nm Cr과 비교할 경우 약 8.5 배 강한 초음파 세기에 해당한다.

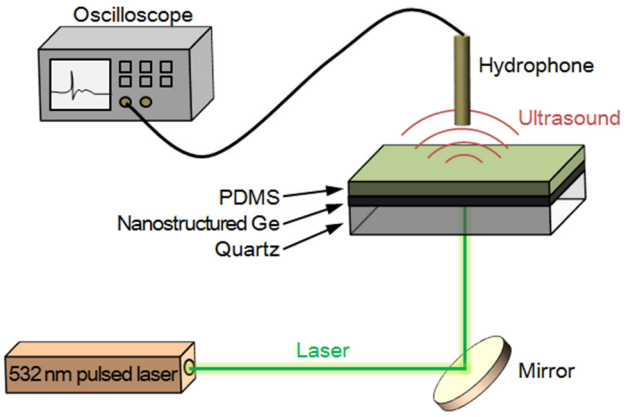

FIG. 4. The experimental setup for the measurement of the optoacoustic ultrasound generated from the fabricated devices.

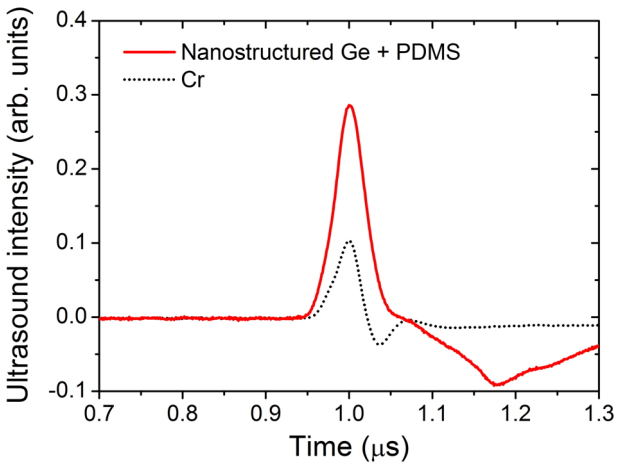

FIG. 5. The ultrasound intensity measured from the nanostructured Ge based generator where the Ge was MAC etched for 48 hrs. The measured ultrasound intensity from the 100 nm thick chromium (Cr) was also shown for comparison.

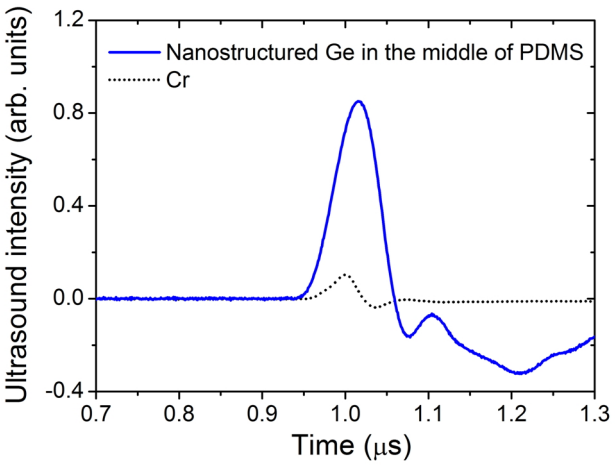

FIG. 6. The ultrasound intensity measured from the modified device where the nanostructured Ge was embedded in the PDMS. The measured ultrasound intensity from the 100 nm thick Cr was also shown for comparison.

Ge 나노구조가 흡수한 에너지를 위아래의 PDMS에 최대한 전달함으로서 PDMS의 열팽창이 극대화 되고 발생된 초음파의 세기가 증대되었을 것으로 추측된다. 하지만, 그림에서 볼 수 있듯이 Ge 나노구조가 PDMS의 중앙에 위치한 경우 초음파 펄스의 폭이 1.5 배 정도 증가하였음을 알 수 있다. 광음향효과를 이용한 초음파 발생 소자는 레이저의 짧은 펄스로 인해 그와 유사한 짧은 펄스 형태의 초음파를 발생하여 고주파의 초음파를 생성할 수 있다는 점이 장점이다. 따라서 이와 같은 초음파 펄스 폭 증가는 반드시 해결해야 할 문제이다. Ge 나노구조가 10 μm PDMS 중앙에 위치하게 되어 흡수한 에너지가 양 쪽의 PDMS로 전달이 되고 이는 Ge 나노구조의 위와 아래 방향으로 동시에 초음파를 발생시켰을 가능성이 있다. 이 경우 Ge 나노구조를 기준으로 아래쪽으로 발생한 초음파는 쿼츠에 반사되어 위쪽으로 발생한 초음파와 합쳐져 초음파의 펄스 폭이 크게 증가하였을 것이다. PDMS를 지나는 초음파의 속도를 약 1,000 m/s[15]라 가정하면, 쿼츠에 반사되어 돌아오기까지 10 μm를 진행하는데 약 10 ns의 시간이 소요된다. 그러므로 Ge 나노구조를 10 μm 두께의 PDMS 중간에 위치한 경우 더 큰 세기의 초음파를 발생시킬 수는 있지만, 반사파로 인하여 초음파의 펄스 폭이 커지게 된다.

IV. 결 론

본 논문에서는 광음향효과를 이용한 초음파 발생 소자를 제작하기 위하여 광흡수 율이 좋고 빠르게 주변으로 열에너지를 전달할 수 있는 Ge 나노구조를 이용하였다. 나노임프린트(nano-imprint), 레이저간섭노광(laser interference lithography)과 같은 고가의 복잡한 공정이 아니라, MAC 에칭을 이용하여 Ge 표면에 나노구조를 간단하게 생성하였다. Ge 나노구조에 PDMS를 스핀 코팅하여 초음파 발생 소자를 제작하고 발생되는 초음파의 세기를 실험적으로 측정하였다. Ge 나노구조가 PDMS와 쿼츠 중간에 위치한 경우 Cr 대비 약 3배, PDMS의 중앙에 위치한 경우 Cr 대비 8.5 배의 초음파 출력을 나타냈다. 이상의 실험결과를 통해 Ge 나노구조에서 발생하는 열에너지를 주변의 PDMS에 효율적으로 전달함과 동시에 쿼츠 기판으로의 손실을 최소화 하여야 함을 알 수 있었으며, 동시에 쿼츠에서 반사되는 초음파로 인한 초음파의 펄스 폭 증가를 주의해야 한다. Ge 나노구조의 위치를 조절하고 Ge 나노구조와 쿼츠 사이의 물질을 열전도가 낮은 물질로 교체함으로써 보다 효율적인 초음파 발생 소자가 가능할 것으로 기대된다. 여타 CNT-PDMS 또는 Au 미세 입자-PDMS 소자들과 비교하여, 본 논문에서 제시하는 Ge 나노구조 기반 초음파 발생 소자는 공정이 매우 단순할 뿐 아니라 기판에 무관하게 제작될 수 있어 그 적용 가능 영역이 매우 넓다.

감사의 글

이 논문은 2013년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No. NRF-2013R1A1A1058044). 또한, 2015년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단-나노·소재기술개발사업의 지원을 받아 수행된 연구임(2009-0082580).

References

1. M. Riccabona, T. R. Nelson, and D. H. Pretorius, “Three-dimensional ultrasound: accuracy of distance and volume measurements,” Ultrasound Obstet. Gynecol. **7**, 429-434 (1996).
2. D. S. Kopylova, I. M. Pelivanov, N. B. Podymova, and A. A. Karabutov, “Thickness measurement for submicron metallic coatings on a transparent substrate by laser optoacoustic technique,” Acoustical Physics **54**, 783-790 (2008).
3. S.-Y. Nam and S. Y. Emelianov, “Array-based real-time ultrasound and photoacoustic ocular imaging,” J. Opt. Soc. Korea **18**, 151-155 (2014).
4. R. J. von Gutfeld and H. F. Budd, “Laser-generated MHz elastic waves from metallic-liquid interfaces,” Appl. Phys. Lett. **34**, 617 (1979).
5. Y. Hou, J.-S. Kim, S. Ashkenazi, M. O’Donnell, and L. J. Guo, “Optical generation of high frequency ultrasound using two-dimensional gold nanostructure,” Appl. Phys. Lett. **89**, 093901 (2006).
6. T. Buma, M. Spisar, and M. O’Donnell, “High-frequency ultrasound array element using thermoelastic expansion in an elastomeric film,” Appl. Phys. Lett. **79**, 548-550 (2001).
7. A. de la Zerda, C. Zavaleta, S. Keren, S. Vaithilingam, S. Bodapati, Z. Liu, J. Levi, B. R. Smith, T.-J. Ma, O. Oralkan, Z. Cheng, X. Chen, H. Dai, B. T. Khuri-Yakub, and S. S. Gambhir, “Carbon nanotubes as photoacoustic molecular imaging agents in living mice,” Nat. Nanotechnol. **3**, 557-562 (2008).
8. H. W. Baac, J. G. Ok, H. J. Park, T. Ling, S.-L. Chen, A. J. Hart, and L. J. Guo, “Carbon nanotube composite optoacoustic transmitters for strong and high frequency ultrasound generation,” Appl. Phys. Lett. **97**, 234104 (2010).
9. R. J. Colchester, C. A. Mosse, D. S. Bhachu, J. C. Bear, C. J. Carmalt, I. P. Parkin, B. E. Treeby, I. Papakonstantinou, and A. E. Desjardins, “Laser-generated ultrasound with optical fibres using functionalised carbon nanotube composite coatings,” Appl. Phys. Lett. **104**, 173502 (2014).
10. E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids* (Academic Press, San Diego, USA, 1985).
11. R. R. Reeber and K. Wang, “Thermal expansion and lattice parameters of group IV semiconductors,” Mater. Chem. Phys. **46**, 259-264 (1996).
12. T. Kawase, A. Mura, K. Dei, K. Nishitani, K. Kawai, J. Uchikoshi, M. Morita, and K. Arima, “Metal-assisted chemical etching of Ge(100) surfaces in water toward nanoscale patterning,” Nanoscale Res. Lett. **8**, 151 (2013).
13. N. Bowden, W. T. S. Huck, K. E. Paul, and G. M. Whitesides, “The controlled formation of ordered, sinusoidal structures

by plasma oxidation of an elastomeric polymer," Appl. Phys. Lett. **75**, 2557-2559 (1999).
14. W. M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 96th ed. (CRC Press, 2015).
15. J. K. Tsou, J. Liu, A. I. Barakat, and M. F. Insana, "Role of ultrasonic shear rate estimation errors in assessing inflammatory response and vascular risk," Ultrasound in Med. and Biol. **34**, 963-972 (2008).