

Önrendeződéssel előállított ZnO és ZnO₂ vékonyrétegek szenzorikus alkalmazása

SEBŐK Dániel,¹ ÁBRAHÁM Nóra¹ és DÉKÁNY Imre^{1,2,*}

¹MTA-SZTE Szupramolekuláris és Nanoszerkezetű Anyagok Kutatócsoport, Dóm tér 8., 6720, Szeged, Magyarország

²Szegedi Tudományegyetem, Orvosi Vegytani Intézet, Dóm tér 8., 6720, Szeged, Magyarország

1. Bevezetés

A nanoméretű cink-oxid az utóbbi évtizedekben széleskörű érdeklődésre tart számot előnyös tulajdonságai miatt, melyeknek köszönhetően eredményesen alkalmazható az elektronika, az optika, a fotonika vagy a katalízis területén.^{1,2} Különös figyelmet kaptak a ZnO nanorészecskékből különböző technikával felépíthető vékonyrétegek, amelyek mások mellett a szenzorika területén rejtenek magukban számos lehetőséget.

A ZnO nanoméretű részecskéinek előállítására számos eljárás áll rendelkezésre, hagyományosan a kolloidkémiaiban ismert módszereken alapulva. Az egyik legelterjedtebben használt szintézismódszer során lúgos alkohol oldatban hidrolizálják el a cink-acetát-dihidrát prekursorzt,^{3,4} így 10 nm-nél kisebb, gömb alakú részecskéket lehet előállítani. További módszerek állnak rendelkezésre szerves, illetve vizes közegű preparációhoz, amelyekkel nagyon változatos méretű és morfológiájú részecskék állíthatók elő.⁵⁻⁷ Monodiszperz, azaz egyforma méretű és szabályos gömb alakú ZnO részecskék előállítására alig néhány példa található az irodalomban, egy ilyen módszer a cink-acetát-dihidrát hidrolízise dietilén-glikolban.^{8,9}

A félvezetők közül, köztük a különböző mérettel és morfológiával rendelkező ZnO nanoszerkezetekből kialakított vékonyrétegek szenzorikus alkalmazása igen elterjedt.¹⁰⁻¹⁴ A filmek preparálására is számos módszer ismeretes, úgymint a különböző fizikai és kémiai vékonyréteg-leválasztási technikák, a spray pirolízis, a szol-gél eljárás, az LbL (Layer-by-Layer) és Langmuir-Blodgett módszerek.¹⁵⁻²⁰

A gőz- és gázdetektálásra alkalmazott módszerek túlnyomó része elektromos elven alapszik (vezetőképesség vagy ellenállás mérés), míg a folyadékfázisban történő (jelölésmentes) érzékelés általában törésmutató-meghatározással kapcsolatos optikai elven nyugszik (pl. hullámvezető technika / „Optical Waveguide Lightmode Spectroscopy”, OWLS).

Munkánk során egy újszerű optikai mérési elvet és berendezést dolgoztunk ki, mely a néhány száz nanométer vastagságú rendezett ZnO vékonyrétegekről visszaverődő fény (reflexió) spektrumának analízisén alapszik. Az interferencia szélsőértékekkel modulált reflexió spektrum a felületi adszorpció következtében eltolódik a nagyobb hullámhosszak irányába. Az eltolódás mértékéből számitással és kalibrációval meghatározható a fajlagos adszorbeált mennyiség. A szenzorfelület kémiai módosítással érzékenyíthető és szelektívvé tehető.

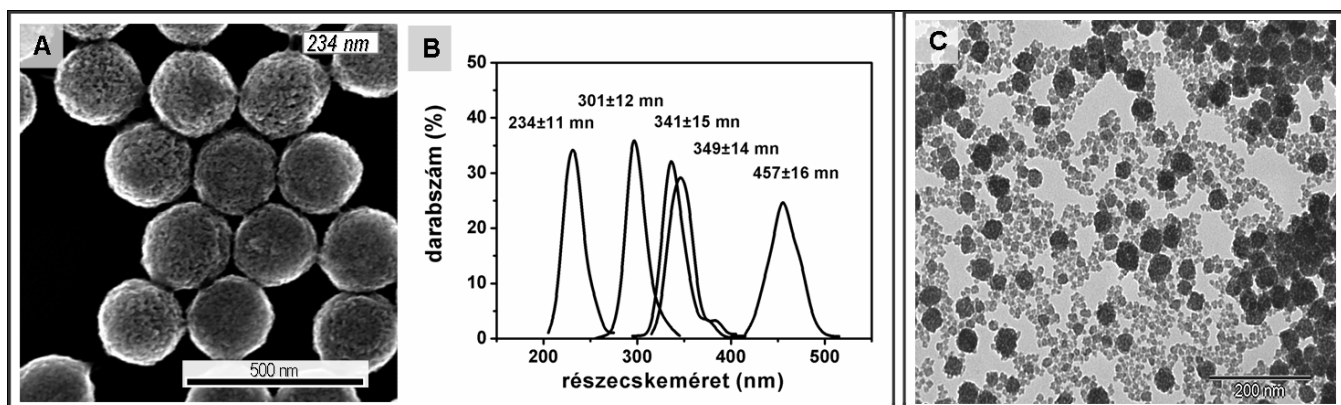
2. Eredmények és értékelésük

A szenzor felületeként funkcionáló részecskéket kétféle eljárással állítottuk elő. Az egyik módszer során dietilén-glikolban 160°C-on cink-acetát-dihidrát hidrolízisével szabályos gömb alakú, monodiszperz ZnO részecskéket kaptunk a 200–500 nm mérettartományban (1.A–B Ábra). Az aggregációs típusú növekedés során nagy számú primer kristály áll össze egy nagyobb méretű gömböt képezve. A primer alegységek méretét röntgendiffrakciós mérésekből határoztuk meg, amely mintától függően 9–15 nm között volt. Speciális struktúrájukból adódóan a részecskék nagy fajlagos felületűek (50–80 m²/g), és jelentős porozitást mutatnak (30–40%), amelyeket nitrogén adszorpció-deszorpció mérések alapján jellemeztünk.²⁰

A másik szintézis során a részecskéket cink-acetát-dihidrát vizes közegű fotolízisével állítottuk elő, ekkor a prekursorból hidrogén-peroxid jelenlétében UV besugárzás hatására 50–150 nm-es cink-peroxid részecskék keletkeznek (1.C Ábra).¹³ A nanoszol koncentrációja 8,5 g/L, pH-ja enyhén savas (pH ~ 4,5–5), mely két szempontból is fontos paraméter: i) alacsonyabb (pH < 4) érték esetén a részecskék feloldódnak a közegben, ii) magasabb pH esetén pedig nem kellően biztosított a részecskék pozitív felületi töltése, amely az LbL filmépítési technika során szükséges. Termogravimetriás (TG, DTG) vizsgálatokkal megállapítottuk, hogy a 60°C-on beszáritással nyert ZnO₂ porminta 250°C-on történő hőkezeléssel maradéktalanul átalakul cink-oxiddá, a hőmérséklet további növelésével (400–800°C) egyre nagyobb kristályossági fok érhető el, melyre a röntgen-diffraktogramok egyre csökkenő félértékisélességéből következtettünk.

Vékonyrétegek előállításához a kétféle részecske esetén két különböző eljárást használtunk. Az egyforma méretű, szabályos gömb alakú ZnO részecskékből lehetőség van rendezett vízfelszíni Langmuir-filmek előállítására, illetve ezek szilárd hordozókra is átvihetők a Langmuir-Blodgett (LB) technika segítségével (2.A Ábra). A Langmuir-kádban víz/levegő határfelületben megfelelő felületi tulajdonságú, egyforma részecskékből létrehozható egy részecske vastagságú, hexagonálisan rendezett film. A részecskék határfelületbeli viselkedése oldalnyomás vs. terület izorermákkal jellemezhető, ez alapján megállapítható a tömör film kialakulása. A vízfelszíni film többféle módszerrel is átvihető különböző hordozókra (Langmuir-Blodgett, Langmuir-Schäfer, Roll-to-roll), kísérleteink során a legelterjedtebb LB-technikát használtuk. Ezzel a módszerrel (ahogyan a 2. Ábrán is látszik) a hordozó mindkét oldalán kialakul a film, illetve a filmképzési

* Főszerző. Tel.: 62/544-210; fax: 62/544-042; e-mail: i.dekany@chem.u-szeged.hu

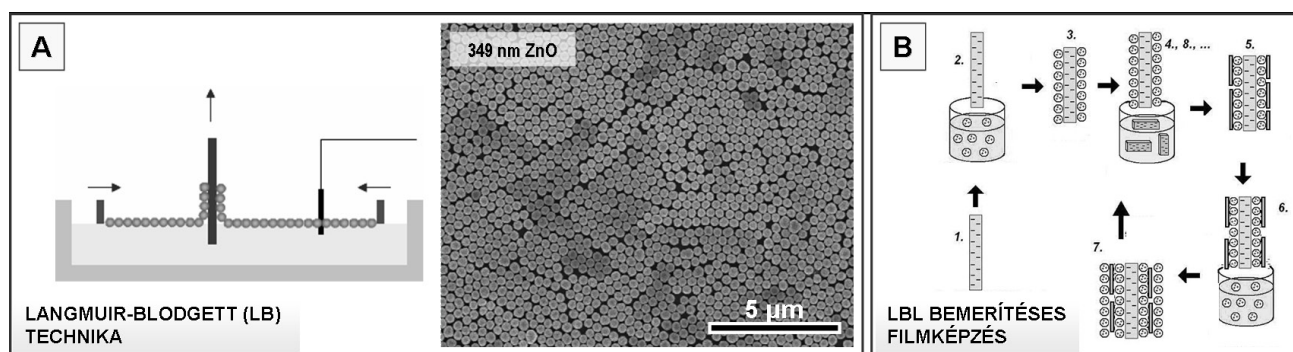


1. **Ábra.** A) Szabályos gömb alakú, monodiszperz részecskék pásztázó elektronmikroszkópos (SEM) felvétele, B) jellemző méreteloszlási görbék az egyes ZnO szolokban, C) ZnO₂ részecskék transzmissziós elektronmikroszkópos felvétele.

eljárás ismétlésével lehetőség van többrétegű filmek előállítására is. A fentebb bemutatott ZnO részecskékből sikeresen előállítottunk rendezett, tömör vízfelszíni filmeket, amelyeket azután hidrophil felületű üveglemezre vittünk fel. Egy ilyen rendezett, egyrétegű film pásztázó elektronmikroszkópos képe látható a 2.A Ábrán. Az optikai (reflexió) vizsgálatokhoz a 234 nm átlagos méretű ZnO részecskékből többrétegű (1–5) filmeket építettünk fel, a nagyobb részecskeméret esetén a részecskék fényelnyelése illetve fényszórása már jelentősebb hibát okoz a későbbiekben bemutatásra kerülő optikai számításoknál. A nagyobb (300–500 nm) részecskékből felépített rendezett filmek fotonikus kristályként viselkednek, a transzmittancia spektrumokon megjelenik az ún. fotonikus tiltott sáv (ang. „photonic band gap”).

A másik, ún. bemejtéses önrendező eljárás (rétegről-rétegre építkezés, ang. „Layer-by-Layer self-assembly”, LbL) során az ellentétes (felületi) töltésű kolloidok alternálódva egymásra

épülését alkalmaztuk (2.B Ábra). A negatív felületi töltésű (ft.) üveg vagy Si hordozón az első réteget a pozitív ft. ZnO₂ ill. ZnO nanorészecskék alkotják, majd öblítés és szárítás után a következő lépésben történik a negatív ft. agyagásvány (pl. Na-hektorit) vagy polianion (pl. polisztirol-szulfonát, PSS), kvázi „kötőanyag” adszorpciója. E két lépés tetszőleges számú ismétlésével kapunk különböző kettősrétegszámú [(+)/(–)]_n vékonyrétegeket. A filmek esetünkben jellemzően 15, 20 vagy 25 kettősrétegből állnak (rétegvastagság, $d \sim 400\text{--}700$ nm). Magasabb rétegszám esetén a filmek rendezettsége, ezáltal átlátsósága és reflexiója rohamosan csökken, kevesebb számú réteg esetén pedig a film rétegvastagsága olyan alacsony, hogy a látható fény interferenciája (ill. az interferencia által okozott moduláció) nem, vagy nem elégséges mértékben fejődik ki a reflexió spektrumokon. Mind a vékonyrétegek fizikai paramétereinek meghatározásához, mind pedig a szenzorként való alkalmazáshoz szükséges feltétel, hogy a reflexió spektrumok a látható fény hullámhossz-tartományában legalább 2–3 szélsőértékkel rendelkezzenek.

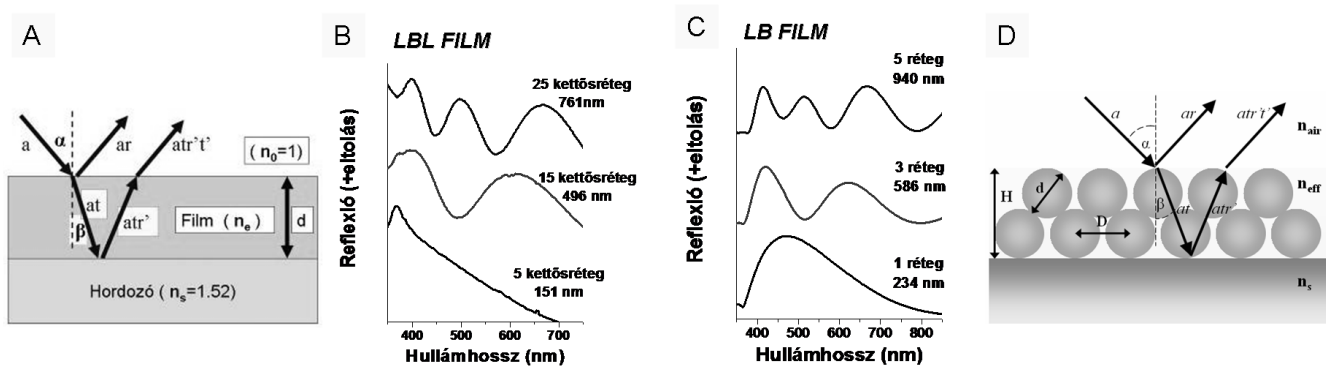


2. **Ábra.** A) A Langmuir–Blodgett-technika elve, illetve egy 349 nm-es ZnO részecskékből készített egyrétegű LB-film SEM képe. B) Az LbL bemejtéses filmképzési eljárás folyamata.

A vékonyrétegek jellemzéséhez (rétegvastagság, hullámhosszfüggő törésmutató meghatározása, visszavert fény intenzitásának számítása stb.) különböző optikai modelleket alkottunk és minden esetben a vékonyréteg homogenizálására törekedtünk.

Az ún. bemejtéses önrendező (LbL) eljárással elkészített filmek modellezésekor egy hordozóból és három komponensből álló rendszert vettünk alapul: üveghordozó, törésmutatója $n_s=1,52$; ZnO₂ ill. ZnO réteg, $n=n(\lambda)$;

„kötőanyag”, n_k ; pórus, $n_p=1$. Utóbbi három szerepét ún. effektív közeg közelítéssel (szilárdtest–pórus átlagolással) vettük figyelembe,²¹ mely a filmet egy állandó rétegvastagságú (d) és effektív törésmutatójú (n_e) közegként kezeli (3.A Ábra). Az ily módon kialakított, hordozóból és homogén rétegből álló rendszerben kétsugaras interferencia modellt alkalmaztunk, azaz csak a réteg felületéről közvetlenül visszaverődő és a filmen keresztülhaladó, hordozó felületéről visszaverődő sugarakat összegeztük komplex amplitúdók módszerével. Végeredményül a



3. Ábra. Az LbL (A) és LB (D) technikával készített filmek jellemzésére használt modellek és a különböző vastagságú vékonyrétegekről visszaverődő fény spektrumai (B,C).

következő egyenletet kaptuk:

$$I_r \sim r^2 + r'^2(1-r^2)^2 + 2rr'(1-r^2)\cos(4\pi n_e d \cos\beta / \lambda), \quad (1)$$

ahol r a film felületének amplitúdó reflexiója, t a ritkább közeg felőli áthaladás amplitúdó transzmissziója, r' a szubsztrát amplitúdó reflexiója, t' a sűrűbb közeg felőli áthaladás amplitúdó transzmissziója, n_e a közeg effektív törésmutatója λ hullámhosszon, d a rétegvastagság és β a törés szöge.²² Az (1) egyenlet által leírt görbét a mért spektrumra illesztve határozható meg d és $n_e(\lambda)$ értéke a film szerkezetének pontos ismerete nélkül.

Ezzel szemben a rendezett ZnO részecskés filmek esetén lehetőség van pontosan kiszámítani a film effektív törésmutatóját és rétegvastagságát a részecskék és a film tulajdonságainak ismeretében (részecske átmérő (d), részecske porozitás (p), rétegszám (k), szomszédos részecskék középpontjainak távolsága a filmben (D)). A bemerítéses filmképzéssel létrehozott vékonyrétegeknél alkalmazott modellt a rendezett filmekre érvényes számításokkal egészítettük ki (3.D Ábra).²³ A vékonyrétegek vastagságát (H) a következő egyenlet alapján határoztuk meg:

$$H = d + (k-1)\sqrt{d^2 - \frac{D^2}{3}} \quad (2)$$

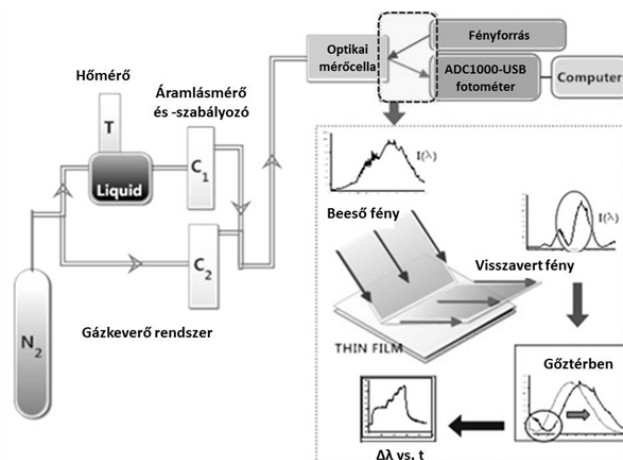
a filmek effektív törésmutatójának számításánál pedig figyelembe vettük a részecskék filmbeli térfogattörtjét (f_p):

$$f_p = \frac{kd^3\pi}{3\sqrt{3}D^2H}. \quad (3)$$

A számolások és a mért görbére való illesztés segítségével meghatározhatók a filmbeli részecske-részecske távolságok, továbbá a filmek effektív törésmutatója és vastagsága.

A 3.C és 3.D Ábrákon bemutatjuk az LBL bemerítéssel készített filmek és az LB-filmek esetén mért reflexió spektrumokat. Megfigyelhető, hogy a rétegszám növekedésével mindkét esetben nő az interferencia miatt jelentkező szélsőértékek száma, továbbá szembetűnő a hasonlóságuk. Ennek oka, hogy a sugarak által bejárt optikai úthossz (a törésmutató és a rétegvastagság szorzata) ugyanannyi, ami az LB filmek esetén kisebb törésmutatót és nagyobb rétegvastagságot jelent az LBL filmekhez viszonyítva.

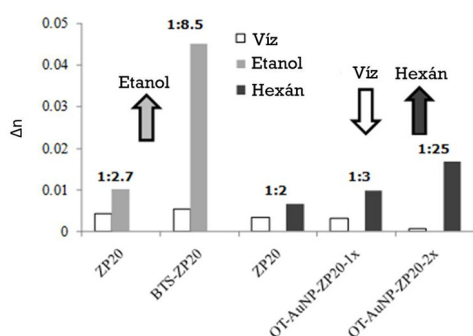
Az (1) egyenletből látható, hogy a visszaverődött sugarak intenzitása (I_r) és a reflexió spektrumok szélsőértékeihez tartozó hullámhosszak erősen függenek a közeg effektív törésmutatójától. Amennyiben gőz vagy gáz adszorbeálódik a film felületén és/vagy pórusaiban, az n_e növekedése miatt a spektrumok a nagyobb hullámhosszak felé tolnak el. A jelenség vizsgálata és kvantitatív jellemzése céljából mérési berendezést készítettünk (4. Ábra). Ennek főbb elemei: 1) gázkeverő rendszer, melyben a gőz-/gázkoncentrációk beállítása történik; 2) a gázkeverő rendszer főága egy optikai szálakkal ellátott mérőcellába torkollik, melyben a vékonyrétegről visszaverődő fény szinképét detektáljuk; 3) számítógépes programot fejlesztettünk, mely minden időpillanatban rögzíti az interferenciával modulált reflexió spektrum egy kiválasztott tartományát, a szinképszakaszra történő polinom-illesztéssel csökkenti a jel/zaj viszonyt és valós időben meghatározza a különböző gőzkoncentrációkhoz tartozó adszorpció következtében megnövekedett effektív törésmutatót a minimum- (vagy maximum-) helyhez tartozó hullámhosszon. Az adatokat az idő függvényében ábrázolva információt nyerhetünk az adszorbeált mennyiséget illetően. Ennek pontos értéke a spektrum eltolódásából számíttással és/vagy kalibrációval határozható meg, melyből az egyensúlyi relatív gőznyomások ismeretében megadhatjuk az adszorpció izotermát.



4. Ábra. A gőz-/gázadszorpció meghatározására szolgáló optikai mérőberendezés és mérési elv sematikus ábrája.

A fent bemutatott mérési elv és berendezés felhasználásával vizsgáltuk az előállított ZnO₂ vékonyrétegek adszorpció

tulajdonságait ill. szenzorikus alkalmazhatóságát. Ezen túlmenően kísérletet tettünk a szenzorfelület érzékenyítésére és a szelektivitás növelésére. Víz, etanol és hexán gőz adszorpcióját mértük eredeti (ZP20), butil-triklórszilánál (BTS-ZP20) és oktántiollal borított arany nanorészecskékkel egyszer (OT-AuNP-ZP20-1x) ill. kétszer (OT-AuNP-ZP20-2x) módosított 20 kettősrétegszámú ZnO₂/PSS vékonyrétegek felületén. Megállapítottuk, hogy a butil-triklórszilánál való kezelés hatására a vízgőz adszorpciója kis mértékben változott, ezzel szemben az etilalkohol gőz adszorbeált mennyisége többszörösére növekedett, az eredeti víz: etanol arány 1:2,7 –ről 1:8,5 –re növekedett (5. Ábra), mely a szelektivitás növekedésére enged következtetni. Az oktántiollal borított arany nanorészecskékkel való felületmódosítást két tény indokolta: az egyik, hogy az alkilol vegyületek hosszú szénláncai hidrofobizálják a felületet, ezzel elősegítve a hexán gőz adszorpcióját, másfelől a kis átmérőjű (d=2 nm) és hidrofób felületű arany nanorészecskék képesek a vékonyréteg felületi pórusait lezárni, ezáltal megakadályozni a víz molekulák film belseje felé történő átjutását. Megállapítottuk, hogy a felületmódosítással hidrofobizáltuk a szenzor felületét, melynek hatására az adszorbeált víz mennyisége drasztikusan lecsökkent, míg a megkötődött hexán gőz mennyisége jelentősen nőtt, a kettő aránya 1:2-ről 1:25 értékre, kvázi egy nagyságrenddel növekedett (5. Ábra).



5. Ábra. Víz, etanol és hexán gőz adszorpció hatására bekövetkező törésmutató változások eredeti (ZP20), butil-triklórszilánál kezelt (BTS-ZP20) és oktántiollal borított arany nanorészecskékkel módosított (OT-AuNP-ZP20-1x ill. -2x) ZnO₂/PSS filmek esetén.

3. Összefoglalás

Munkánk során dietilén-glikol közegben 200–500 nm mérettartományba eső, monodiszperz ZnO ill. vizes közegben 50–150 nm ZnO₂ nanorészecskéket állítottunk elő. Előbbiekől Langmuir–Blodgett-módszerrel hexagonálisan rendezett filmeket készítettünk, míg utóbbiakat ún. önrendeződéses bemeztetés (LbL) technikával alkalmaztuk vékonyrétegek előállítására. A filmeket különböző szilárdtest és hullámoptikai modellekkel jellemeztük, meghatároztuk a rétegek vastagságát és hullámhosszfüggő törésmutatóját, valamint a rendezett LB-filmek további strukturális paramétereit. Megállapítottuk, hogy a vékonyrétegek effektív törésmutatója gőz- ill. gázadszorpció hatására megnövekszik, melynek hatására a vékonyrétegekről visszaverődő fény interferencia szélsőértékekkel modulált spektruma a magasabb hullámhosszak irányába tolódik el. Ezt az új típusú optikai mérési elvet alkalmaztuk a

vékonyrétegek felületén megkötődő víz, etanol és hexán gőz mennyiségének jellemzésére. A filmek felületét sikeresen módosítottuk butil-triklórszilánál, melynek következtében a szenzor érzékenysége jelentős mértékben nőtt etanol gőzével szemben. Oktántiollal borított arany nanorészecskékkel való hidrofobizálás hatására az adszorbeált vízgőz mennyisége drasztikusan lecsökkent, míg a hexán gőzzel szembeni érzékenység többszörösére növekedett. A bemutatott kutatás jelentős előrelépést jelent egy új típusú optikai elven működő (bio)szenzor fejlesztésében, a mérési elv gázfázisból folyadék üzemmódba történő átültetésével.

Köszönetnyilvánítás

A kutatás az Európai Unió és Magyarország támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával a TÁMOP 4.2.4.A/2-11-1-2012-0001 azonosító számú „Nemzeti Kiválóság Program – Hazai hallgatói, illetve kutatói személyi támogatást biztosító rendszer kidolgozása és működtetése konvergencia program” című kiemelt projekt keretei között valósult meg.

Hivatkozások

1. Wang, Z. L.: Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications, *J. Phys.: Condens. Matter* **2004**, *16*, R829–R858.
2. Özgür, Ü.; Alivov, Ya. I.; Liu, C.; Teke, A.; Reshchikov M. A.; Doğan S.; Avrutin V.; Cho S.-J.; Morkoç H. *J. Appl. Phys.* **98** (2005) 041301.
3. Bahnemann, D.W.; Kormann, C.; Hoffmann, M.R. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 3789–3798.
4. Spanhel, L.; Anderson, M.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2826–2833.
5. Rodriguez-Gattorno, G.; Santiago-Jacinto, P.; Rendon-Vázquez, L.; Németh, J.; Dékány, I.; Diaz, D. *J. Phys. Chem. B.* **2003**, *107*, 12597–12604.
6. Pál, E.; Hornok, V.; Oszkó, A.; Dékány, I. *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **2009**, *340*, 1–9.
7. Guo, L.; Yang, S. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2268–2274.
8. Jezequel, D.; Guenot, J.; Jouini, N.; Fivet, F. *Materials Science Forum* **1994**, *152-153*, 339–342.
9. Seelig, E. W.; Tang, B.; Yamilov, A.; Cao, H.; Chang, R. P. H.: Self-assembled 3D photonic crystals from ZnO colloidal spheres, *Materials Chemistry and Physics* **2003**, *80*, 257–263.
10. Cheng, X.L.; Zhao, H.; Huo, L.H.; Gao, S.; Zhao, J.G. *Sensor. Actuat. B-Chem.* **2004**, *102*, 248–252.
11. Zhang, J.; Liu, X.; Wu, S.; Cao, B.; Zheng, S. *Sensor. Actuat. B-Chem.* **2012**, *169*, 61–66.
12. Wang, X.J.; Wang, W.; Liu, Y.L. *Sensor. Actuat. B-Chem.* **2012**, *168*, 39–45.
13. Sebők, D.; Janovák, L.; Dékány, I. *Appl. Surf. Sci.* **2010**, *256*, 5349–5354.
14. Pál, E.; Sebők, D.; Hornok V.; Dékány, I. *J. Colloid Interf. Sci.* **2009**, *332*, 173–182.
15. Phan, T.L.; Yu, S.C.; Vincent, R.; Dan, N.H.; Shi, W.S. *J. Lumin.* **2010**, *130*, 1142–1146.
16. Pál, E.; Seemann, T.; Zöllmer, V.; Busse, M.; Dékány, I. *Colloid. Polym. Sci.* **2009**, *287*, 481–485.
17. Krunk, M.; Katerski, A.; Dedova, T.; Acik, I.O.; Mere, A. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* **2008**, *92*, 1016–1019.
18. Decher, G.; Schlenoff, J.B. *Multilayer thin films*, WILEY-VCH Verlag GmbH & KGaA: Weinheim, **2003**.
19. Pál, E.; Hornok, V.; Sebők, D.; Majzik, A.; Dékány, I. *Colloid. Surface. B.* **2010**, *79*, 276–283.

20. Ábrahám, N.; Sebök, D.; Papp, Sz.; Körösi, L.; Dékány I. *Colloid. Surface. A.* **2011**, *384*, 80–89.
21. Astrova, E. V.; Tolmachev, V. A. *Mater. Sci. and Eng. B* **2000**, *69-70*, 142–148.
22. Sebök, D. Ph.D. Dissertation, University of Szeged, 2012.
23. Ábrahám, N. Ph.D. Dissertation, University of Szeged, 2013.

Sensorial application of ZnO and ZnO₂ thin films prepared by self-assembly techniques

In this work we have presented the synthesis of ZnO and ZnO₂ nanoparticles, the preparation of thin films by self-assembly techniques (Layer-by-Layer/LbL dip coating and Langmuir-Blodgett) and the development of a novel gas sensor based on optical reflectance measurements.

Monodispersed, spherical ZnO particles in the size range of 200–500 nm were synthesized in diethylene glycol media. Scanning electron microscopic images and transmission electron microscopic images revealed that the particles are monodispersed spheres with standard deviation less than 5% (Fig. 1.A and 1.B.). The aggregation type growth mechanism resulted in high surface area (50–80%) and highly porous structure, which were characterized by nitrogen adsorption and desorption measurements. X-ray diffraction measurements revealed the crystallinity of the primary particles, the average size of the crystallized subunits is 9–15 nm. In the other process zinc peroxide nanoparticles were prepared by the photolysis of zinc acetate dihydrate in aqueous medium (Fig. 1.C). It leads to the formation of ZnO₂ nanoparticles with diameter in the range of 15–150 nm, with increasing size during the synthesis. We investigated the optical and structural properties of the prepared nanoparticles, we determined their size and studied their thermal decomposition and surface charge. During high temperature heat treatment ($T > 210$ °C) there is a structural change of zinc peroxide, and the result of thermal degradation are ZnO particles. The heat treatment (200–800 °C) results a systematical primary particle size change from 15 nm to 60 nm (calculated by Debye–Scherrer equation).

Langmuir-films at the air/water interface were formed with the monodispersed ZnO particles, the measured surface pressure vs. surface area isotherms showed that the particles form stable, hexagonally close packed monolayer on the water surface. We have used Langmuir–Blodgett technique for transferring the floating monolayers of ZnO particles onto solid substrates (Fig. 2.A). Single and multilayered films were prepared for optical measurements. Layer-by-Layer self-assembly technique was used to prepare thin films from the positively surface charged ZnO₂ particles and negatively surface charged binding materials (PSS, poly(styrenesulfonate) as polyelectrolyte, and Na-hectorite as layered silicate) with 15–25 bilayer number ($d \sim 400$ – 700 nm) (Fig. 2.B).

The main goal of the work was to develop a profiling method to measure and calculate the optical properties of hybrid thin films, mainly the effective refractive index (as a function of wavelength) and layer thickness. The former's importance is given by the fact that in the presence of gases and vapors the reflection spectrum of the films is shifting toward the higher wavelength range because of the increasing effective refractive index.

Reflectance spectra were measured and fitted with appropriate optical models which considered also the special particle arrangement (Fig. 3.). The parameters of the optical model assigned effective refractive index, film thickness and average particle-particle distance in the film.

We have observed that the reflection spectra of the ZnO₂/PSS hybrids shift toward the higher wavelengths if they are in atmosphere that contains water or organic vapors. Exploiting this phenomenon we have developed a sensor based on the change of optical properties of these thin films for the detection and characterization of the adsorption of vapors. A light source, a liquid holder unit with temperature control, a gas mixer containing vapor dosing unit, a sample holder and a photometer as detector are the parts of the four-channel gas-flow sensor system (Fig. 4.). The system is capable for recording reflection spectra in every second and converting the wavelength shift to refractive index change. One of the key element of the method is to precisely determine the position of a local extreme value of the measured curve. The noise level exceeds many times the intensity difference between two neighboring data points, thus finding the right value can be missed easily. To find the real value of the local minimum (or maximum), we have used nine degree polynomial fitting of reflection curves, which resulted in a high quality smoothing in the monitoring of minimum wavelengths. The specific adsorbed amount was determined from the refractive index change after calibration with quartz crystal microbalance (QCM).

The ZnO₂/PSS hybrid films were modified with butyl trichlorosilane and octanethiol coated gold nanoparticles to increase the sensitivity and hydrophobicity of the sensor surface. In case of butyl trichlorosilane we have found that the surface became highly sensitive for the vapor of ethanol. After modification the specific adsorbed amount of ethanol was nine times higher than the original, while for water it was only tripled, so the quantity of adsorbed ethyl alcohol were four times higher than water quantity. The treatment by octanethiol coated gold nanoparticles caused the surface to become completely hydrophobic, which had significant effect in the adsorbed amounts: 25-times higher adsorption was observed for hexane compared to water (Fig. 5.)

ACKNOWLEDGEMENT

This research was supported by the European Union and the State of Hungary, co-financed by the European Social Fund in the framework of TÁMOP-4.2.4.A/ 2-11/1-2012-0001 'National Excellence Program'.