



## DALDIRMALI KAPLAMA SİSTEMİ İLE 2B MALZEMELERİN KAPLANMASI

Özge SAĞLAM\*

İzmir Ekonomi Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü, İzmir, Türkiye

### Anahtar Kelimeler

*Nanofilm,  
Nanolevha,  
Pullandırma,  
Tabaka-Tabaka Yöntemi,  
Daldırmalı Kaplama Sistemi.*

### Öz

İki boyutlu (2B) malzeme ailesinin bir üyesi olan inorganik nanolevhalar bir ya da birkaç atom kalınlığına sahip olup yığın katmanlı oksit malzemelerin kimyasal olarak pullandırılması ile elde edilmektedir. Bu çalışmada, nanolevhalarından meydana gelen nanofilmlerin tabaka-tabaka yöntemi ile üretilmesi için bir daldırmalı kaplama sistemi tasarlanarak üretilmiştir. Sistemin nanofilm üretimindeki performansını test etmek amacıyla  $Nb_6O_{17}$  nanolevhalar kullanılmıştır. Bunun için katmanlı  $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$  malzemesi pullandırılarak kalınlıkları yaklaşık 2 nm nanolevhalar elde edilmiştir. Daha sonra, negatif yüklü  $Nb_6O_{17}$  nanolevhalar ve pozitif yüklü polidialildimetilamonyum klorür (PDDA), otomatik daldırma sistemi kullanılarak kuartz alttaşlar üzerine dönüşümlü olarak yerleştirilmiştir.  $Nb_6O_{17}/PDDA$ 'in 5 kaplama döngüsüne sahip yüzey, atomik kuvvet mikroskobu ile taranarak alttaşın etkili şekilde kaplandığı görüntülenmiştir. Ayrıca, absorpsiyon spektrisi,  $Nb_6O_{17}/PDDA$ 'in çeşitli kaplama döngüleri için kaydedilmiştir. Daldırmalı kaplama sistemi ile elde edilen absorpsiyon değerindeki artış literatürde raporlanmış manuel kaplama sonucunda elde edilen absorpsiyon oranındaki artış ile kalitatif olarak benzer özellikler göstermiştir. Bu çalışmada önerilen düşük maliyetli ve laboratuvar ortamında geliştirilen sistemin de nanofilm kaplama araştırmalarında kullanılabileceği ortaya konmuştur.

## 2D MATERIALS COATED BY AUTOMATED DIPPING SYSTEM

### Keywords

*Nanofilm,  
Nanosheet,  
Exfoliation,  
Layer-by-Layer Method,  
Automated Dipping System.*

### Abstract

Inorganic nanosheets, members of the two-dimensional (2D) materials family, have one or several atomic thickness and they are obtained by chemical exfoliation of bulk layered oxide materials. In this study, automated dipping system was designed and manufactured to apply layer-by-layer method for fabrication of nanofilms composed by nanosheets. The performance of the system for nanofilm productions was determined using  $Nb_6O_{17}$  nanosheets. Therefore, layered inorganic  $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$  material was exfoliated to yield  $Nb_6O_{17}$  nanosheets having thickness around 2 nm. Negatively charged  $Nb_6O_{17}$  nanosheets and positively charged polydiallyldimethylammonium chloride (PDDA) were alternately deposited layer-by-layer method onto quartz substrates using automated dipping system. An atomic force microscopy (AFM) image visualized 5 deposition cycles of  $Nb_6O_{17}/PDDA$  pair with an effective coverage of the surface. Moreover, absorption spectra were recorded for various increasing deposition cycles of  $Nb_6O_{17}/PDDA$  pair. The increase in the absorbance value obtained with the system was qualitatively similar to the increase in the absorbance ratio obtained in the manual coating results reported in the literature. It is shown that the low cost coating system proposed in this study can be used in nanofilm fabrication.

### Alıntı / Cite

Sağlam, Ö., (2020). Daldırmalı Kaplama Sistemi ile 2B Malzemelerin Kaplanması, Mühendislik Bilimleri ve Tasarım Dergisi, 8(1), 20-32.

### Yazar Kimliği / Author ID (ORCID Number)

Ö. Sağlam, 0000-0002-5583-3662

### Makale Süreci / Article Process

<b>Başvuru Tarihi / Submission Date</b>	14.09.2018
<b>Revizyon Tarihi / Revision Date</b>	23.07.2019
<b>Kabul Tarihi / Accepted Date</b>	05.08.2019
<b>Yayın Tarihi / Published Date</b>	20.03.2020

\* İlgili yazar / Corresponding author: ozge.saglam@ieu.edu.tr, +90-232-488-8254

## 1. Giriş (Introduction)

İki boyutlu (2B) malzemeler silikon tabanlı teknolojilere alternatif olarak araştırılmakta olup 2004 yılında grafenin izolasyonu ile 2B malzemeler üzerine yapılan çalışmalar hız kazanmıştır. Karbonun iki boyutlu bal peteği örgülü yapısına sahip grafen (Novoselov vd., 2004) , grafitin mekanik olarak ayrılması sonucunda elde edilmektedir. Grafenle beraber 2B malzemelere olan ilgi artmış ve değişik yapıdaki 2B malzemeler de yoğun olarak çalışılmaya başlanmıştır. Bu kapsamda araştırılan inorganik oksit nanolevhalar, katmanlı oksit malzemelerden üretilmektedir. Grafenden farklı şekilde, inorganik oksit nanolevhalar mekanik-pullandırma ile değil, katmanlı oksit malzemelerin kimyasal olarak pullandırılması ile 2B haline getirilir. Ayrıca, bu malzemeler pullandırıldıkları katmanlı yapının kristal özelliklerine göre magneto-optik (Osada vd., 2011), optoelektronik (Akatsuka vd., 2012), fotokatalitik (Izawa vd., 2006), yüksek-k dielektrik (Akatsuka vd., 2009), elektrokimyasal (Altuntasoglu vd., 2008), ve fotolüminesans (Ida vd., 2007) özellikler gösterir. Son yıllarda oksit nanolevhaların kullanım alanını genişleterek nanolevhalarından meydana gelen süperkafes yapılar da çalışılmaya başlanmıştır. Bu kapsamda ana katmanlı yapının kompozisyonu değiştirilerek elde edilen değişik tipte nanolevhalar birleştirilerek aşağıdan-yukarıya yöntemiyle nanolevhaların özelliklerini taşıyan ya da nanolevhaların etkileşimiyle yeni özellikler kazanan nanofilm üretimi (Li vd., 2016) yapılmaktadır. İnorganik nanolevhalarla yapılan 'beher epitaksisi' olarak da adlandırılan ıslak kimya yaklaşımları, demet epitaksisi ile kıyaslandığında yöntemsel olarak çok basit, ucuz ve çevreci olup araştırmacılara da atomik düzeyde çalışabilme imkanı sağlamaktadır (Uppuluri vd., 2018). Ayrıca nanofilm üretiminde yapı taşı olarak kullanılan nanolevhalar, ihtiyaç halinde metal komplekslerle, poliyonlarla ve mevcut demet epitaksisi ile birleştirilmesi güç malzemelerle bir araya gelebilir (Keller vd., 1994). Böylece inorganik nanolevhaların birleştirilmesiyle oluşturulan hibrit malzeme üretimi ve süper kafes tipli yapıların geliştirilmesi ve nanolevhalarından aygıt yapımı mümkün olmaktadır (Cai vd., 2014).

Nanolevhalarından oluşan nanofilmler, yukarıda bahsedilen beher epitaksisi olarak bilinen tabaka-tabaka ve flokülasyon yöntemleri ile üretilmektedir (Ma vd. 2010). Özellikle, elektrostatik ardışık adsorpsiyon yöntemi olan tabaka-tabaka yöntemi bu amaç için çok etkilidir (Wang vd., 2005). Tabaka-tabaka yöntemi kullanılarak nanometre kalınlıkta kompozit filmler üretmek mümkündür (Hata vd., 2007).

Tabaka-tabaka yöntemi ile üretilen nanofilmlerin kaliteleri nanolevhaların kristal yapısına ve yük yoğunluğuna bağlıdır (Nguyen vd. 2016). Ancak işlem manuel yapıldığında, kişiye ve zamana bağlı olarak oluşacak farklılıklar ve insana bağlı hatalar kaplama işleminin bir standarttan uzaklaştırmaktadır. Ayrıca nanofilm kalitesi kullanılan nanolevhaların yanal alanına ve elektrostatik yüküne bağlıdır. Dolayısıyla eğer yeni tipte nanofilm üretilecekse filmin kalitesini arttırmak adına daldırma, yıkama ve kurutma süreleri gibi parametrelerin sistematik olarak değiştirilmesi gerekmektedir. Bu nedenle, bu çalışmada nanofilm üretiminde kullanılan tabaka-tabaka yöntemi için otomatik daldırma kaplama sistemi tasarlanıp üretilmiştir. Sistem ile araştırmacılar, parametre değerlerini manuel kaplamaya göre daha kontrollü değiştirerek, üretilen nanofilm kalitesinde kararlılık ve sürdürülebilirlik sağlayabilecektir. Bu sistem ile negatif yüklü Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> nanolevhalar ve pozitif yüklü PDDA kullanılarak 1, 3 ve 5 katmanlı filmler elde edilmiş ve sistemin başarısı test edilmiştir. Geliştirilen sistem piyasadaki muadillerine göre düşük bütçeli ve kolay imal edilmiştir. Bunun yanında sistem, muadilleriyle film kalitesi olarak benzer nanofilm üretimi yapmakta olup araştırmacıların sistemi kendileri de üretebilmesi için sistemin bileşenleri detaylı olarak çalışmada sunulmuştur.

## 2. Kaynak Araştırması (Literature Survey)

Son yıllarda, fonksiyonel nanofilmlerin aşağıdan-yukarıya yüzey modifikasyon yöntemleri ile tasarlanması ve üretilmesi ve böylece istenen özelliklere sahip yeni tip nano yapıların oluşturulması araştırmacılar arasında sıklıkla kullanılan bir stratejidir. Aşağıdan-yukarıya nanofabrikasyon yöntemleri arasında en bilinenleri, Langmuir-Blodgett (LB) (Wang vd., 2014) ve kendiliğinden toplanan monotabakalardır (Kondo vd., 2013). Her iki yöntemle de sık konumlu ve iyi organize edilmiş tekli tabakalardan oluşan nanofilmler üretilse de bu yöntemlerin bir takım dezavantajları bulunmaktadır. Örneğin, LB yöntemi ile nano yapıların üretim süreci uzundur ve yöntemin kullanılabilmesi için pahalı ve özelleşmiş ekipmanlara ihtiyaç duyulmaktadır. Bu yöntem ile düzenli mono tabakalardan çok katmanlı nanofilmler üretilse de eğer katman ile altta arasında güçlü bir moleküler etkileşim olmazsa, moleküllerin hava-su ara yüzeyinden alttaşa transferi zorlaşır ve bu durum nanofilmlerin mekanik olarak kararsızlığına yol açar. Öte yandan, kendiliğinden toplanan mono tabakaların en belirgin dezavantajları, ambiyant koşullar altında filmlerin kararsızlığı ve sağlamlıklarında karşılaşılan sorunlardır. Bunun yanında, filmlerin tek tabakalı yapıları nedeniyle bazı moleküller, alttaşa bağlanmak için ekstra, spesifik bir bileşiğe ihtiyaç duymakta bu da bu yöntemle çok katmanlı nanofilm üretimini zorlaştırmaktadır. Bahsedilen yöntemlerin yanında, fonksiyonel ince filmler üretmek için darbeli lazer biriktirme (Seo vd., 2018), kimyasal buhar biriktirme (Wang., 2018) gibi yöntemler de sıklıkla kullanılmaktadır. Ancak bu yöntemlerin de yüksek ekipman maliyetleri ile kullanılan nanomalzemelerin ve bu nanomalzemelerin biriktirildiği yüzeylerin çeşitliliğinde sınırlamalar bulunmaktadır. Bu nedenle, neredeyse her yüzey üzerinde sağlam ve çok tabakalı nanofilmler üretebilen ve bunu

filmlerde kullanılan nanomalzemelerin çeşitliliğini sınırlandırmadan yapan, basit, ucuz ve esnek bir yöntem olarak tabaka-tabaka yöntemi bahsedilen yöntemler arasında öne çıkmaktadır.

Tabaka-tabaka yöntemi ilk olarak 1960' larda karşıt yüklü inorganik mikropartiküllerin ince filmlerinin imalatında kullanılmıştır (İler vd., 1966). Bu yöntem daha sonra, geniş bir polielektrolit yelpazesine uygulanmıştır (Decher ve Hong, 1991). Oksit nanolevhalarla uygulamak için de karşıt yüklü polidialildimetilamonyum klorür (PDDA) ve polietilenimin gibi polikasyonlar kullanılmıştır (Sasaki vd., 2001). Böylece alttaşı oksit nanolevhaların koloidal süspansiyonuna ve uygun polielektrolitlerin sulu bir solüsyonuna daldırarak nanometre kalınlıkta kompozit nanofilmler elde edilmiştir. Tabaka-tabaka yöntemiyle nanolevhaların tipini, katman sayısını, katman sıralamasının ardışık birikimini değiştirerek süperkafes yapılar oluşturmak oldukça pratik olup yukarıda bahsedilen çalışmalarda da gösterildiği gibi bu yöntem ile nanolevhalarından nanofilmler üretilmektedir. Tabaka-tabaka yöntemi kullanılarak nanofilm üretildiğinde katman sayısındaki artış, filmlerin UV-görünür bölge absorpsiyonlarındaki ve XRD desenlerinin şiddetinde artışa yol açmakta ve böylece nanofilm üretiminin başarısı test edilebilmektedir. Örneğin, Sasaki vd. tarafından yapılan çalışmada pozitif yüklü PDDA ile negatif yüklü ~1.2 nm kalınlığa sahip titanyum oksit nanolevhalar [ $Ti_{1.8}O_{2.46}$  ( $\delta = 0.0875$ )] tabaka-tabaka yöntemi ile birleştirilerek farklı katmanlara sahip nanofilmler üretilmiştir. Nanofilmlere eklenen her katmandan sonra nanofilmin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumunda titanyum oksit nanolevha tabanlı olarak 265 nm' de artış meydana gelmiştir. Bu durum, farklı konsantrasyonlara sahip titanyum oksit nanolevha çözeltileri kullanılarak da tekrarlanmıştır. Bir başka çalışmada ise PDDA polikasyonları ile manganez oksit (MnO) nanolevhaları tabaka-tabaka yöntemi birleştirilerek nanofilmler üretilmiştir (Wang vd., 2003). Üretilen filmlerde, nanolevhaların katman sayısına bağlı olarak filmlerin UV-görünür bölge absorpsiyon spektrumunda 380 nm' de lineer bir artış meydana gelmiştir. Filmlerin X-ışını kırınım desenlerinde konumlanmış  $2\theta = 9.6^\circ$  Bragg pikinin şiddetinde de PDDA/MnO filminin biriktirme sayısı ile doğru orantılı bir artış görülmüştür.

Bununla birlikte oksit nanolevhalarından oluşan nanofilmin yapısı yüksek çözünürlüklü transmisyon elektron mikroskobu görüntüleri ile de gösterilebilmektedir (Li vd., 2010). Ayrıca nanolevhalar ile grafen (Yang vd., 2012), fonksiyonel moleküller (Altuntasoglu vd., 2008), metal nanopartiküller (İda vd., 2006), nanotüpler (Ding vd., 2011) birleşmesi ile nanofilmlerin farklı versiyonları tabaka-tabaka yöntemi sayesinde üretilmektedir. Süper kafes yapılar ile tek bir malzemeyle elde edilemeyen birçok fonksiyon, nanofilm yapısında yapılacak dikkatli bir tasarım ile elde edilmiştir. Örneğin, yapılan bir çalışmada tabaka-tabaka yöntemi kullanılarak ferromanyetik nanolevhalar olan  $Ti_{0.8}Co_{0.2}O_2$  ve  $Ti_{0.6}Fe_{0.4}O_2$  oluşturdukları süperkafes yapılarda ise nanolevhalar arasındaki d-d geçişleri ( $Co^{2+}-Fe^{3+}$ ) sayesinde oluşan manyetik-optik yanıt  $\sim 3 \times 10^5$  deg  $cm^{-1}$  seviyesine ulaşmıştır (Osada vd., 2011). Başka bir çalışmada, metalik ve dielektrik nanolevhalarından oluşan filmler sandviç yapıya benzer şekilde sıralı olarak tabaka-tabaka yöntemi ile üst üste konulmuştur. Çalışmanın amacı her tabakası nanolevha bazlı ultra ince kapasitörlerin üretimi için ilk uygulamanın geliştirilmesidir. Bu nedenle,  $Ru_{0.95}O_2 / Ca_2Nb_3O_{10} / Ru_{0.95}O_2$  nanolevhalar kullanılarak yapılan kapasitör uygulamasında dielektrik tabaka olan  $Ca_2Nb_3O_{10}$  nanolevhası  $SrRuO_3$  alttaş üzerine Langmuir Blodgett tekniği ile kaplanmıştır (Wang vd., 2014). 28 nm gibi bir kalınlığa sahip olmasına rağmen, sistem aslında ultra ince kapasitör olarak çalışmış ve yüksek kapasitans yoğunluğuna ( $\sim 30 \mu F/cm^2$ ) ulaşmıştır. Elde edilen kapasitans yoğunluğu, ticari  $BaTiO_3$  tabanlı kapasitörlere ( $\sim 20 \mu F/cm^2-5 \times 10^4 nm$ ) oranla yaklaşık 2000 kat daha yüksektir, son teknolojiye sahip  $HfO_2$  tabanlı ultra ince kapasitörlerin ( $\sim 0.9 \mu F/cm^2-10 nm$ ) yaklaşık 10 katına sahiptir. Diğer bir çalışma tabaka-tabaka yöntemi ile fotokatalitik oksidatif  $TiNbO_5$ ,  $Ti_2NbO_7$ ,  $Ti_5NbO_{14}$  ve  $Nb_3O_8$  nanolevhaların oluşturdukları nanofilmlerde foto-indüklenmiş hidrofilik dönüşüm özelliği gözlemlenmiştir. En yüksek dönüşüm aktivitesine sahip olan  $Nb_3O_8$  pullardaki aktivite, katmanlı yapısına göre yaklaşık 60 misli daha büyüktür (Shibata vd., 2011). Bu özellikleri bu malzemelerin, kendi kendine temizleme ve sis giderici fotokatalitik kaplama uygulama alanlarında kullanılmasına yol açmıştır.

Yapılan bilimsel literatür taramasında anlaşılmıştır ki literatürde nanofilm fabrikasyonunda kullanılan tabaka-tabaka yöntemi için özelleşmiş daldırma kaplama sisteminin üretimini adım adım ortaya koyan herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Bu sistem, nanofilmlerin üretiminde araştırmacıya kolaylık sağlamakta olup muadillerine göre maliyeti oldukça düşüktür. Sistem, azot gazı ile entegre olup gazın alttaşı kurutma süresi, akış hızı ve gaz nozülünün alttaşa olan mesafesi ayarlanabilmektedir. Ayrıca nanofilm üretimindeki reçeteler kayıt altında tutularak kaplama anlık ve grafiksel olarak da takip edilebilmektedir. Bunun yanında nanolevhalar, koloidal olarak çözeltilerde buldukları için nanolevhaların çökmemesi için sistemin çalkalama özelliği bulunmaktadır. Böylece nanolevha çözeltisi değiştirilmeden uzun süre nanofilm üretiminde kullanılabilir. Bu avantajları sayesinde araştırmacıya kolaylık sağlayan sistemin bileşenleri detaylı olarak sunulan çalışmada verilerek sistemin nanofilm üretimindeki performansını test etmek için de farklı katman sayılarına sahip nanofilmler üretilerek karakterize edilmiştir.

### 3. Materyal ve Yöntem (Material and Method)

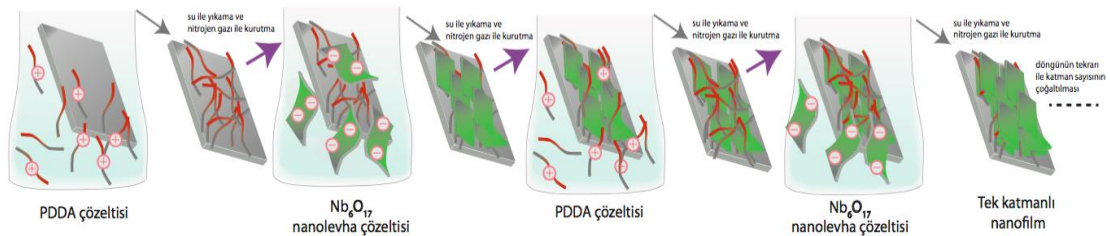
#### 3.1. Nanolevha Sentezi (Synthesis of Nanosheets)

Katmanlı malzeme  $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$  klasik katı hal yöntemi ile üretildi. Bunun için  $K_2CO_3$  (Sigma-Aldrich-209619, %99.99) ve  $Nb_2O_5$  (Sigma-Aldrich-203920, %99.99) stokiyometrik oranlarda karıştırılarak 1423 K' de 12 saat boyunca kalsine edildi. Malzeme sentezlendikten sonra tabakalarına ayırmak için kullanılan pullandırma yönteminden önce, katmanlı yapı proton formuna dönüştürüldü. Protonasyon işlemi için, sentezlenen oksitli toz malzemeden 0.5 g alınarak 50 ml 3M HCl (Isolab Chemicals-932.106, %37 wt.) çözeltisi ile 5 gün boyunca oda sıcaklığında çalkalanması (Çalkalayıcı: IKA KS 4000 IC Control) sağlandı. Protonasyon işleminin verimini arttırmak için bu süre boyunca asit çözeltisi üç kez değiştirildi. Pullandırma işlemi için 0.5 g iyon değiştirilmiş katmanlı malzeme ile 50 mL 0.1 M tetrabutylamonyum (TBA, 86854 Supelco, %40 wt.) çözeltisi oda sıcaklığında beş gün çalkalandı. Reaksiyonun gerçekleşmesinden sonra çözelti 3000 rpm ile 30 dakika santrifüj (Santrifüj cihazı: Hanil Science Industrial Combi 514R) edildi. Üstte kalan süzöntü olan  $Nb_6O_{17}$  (NbO) nanolevhaları içeren kolloidal kısım, nanofilm üretiminde kullanılmak üzere çöken kısımdan ayrıldı.

#### 3.2. Nanofilm Üretimi (Nanofabrication of Nanofilms)

Nanofilmlerin hazırlanması için kuartz alttaşlar 1cm x 2 cm ebatlarında kesildi. Kesilen alttaşlar 10 ml' lik sırasıyla aseton (Sigma-Aldrich-24201, >%99.99) ve isopropanol (Sigma-Aldrich-24137, ≥%99.5) ile 20' şer dakika ultrasonik banyoda temizlendi ve azot gazı ile kurutuldu. Alttaşlar daha sonra daldırılmalı kaplama sistemine alındı. Burada kaplama yapılan alttaşın yüzey alanı ~1 cm<sup>2</sup> olup alttaş önce % 5 wt' lik PDDA çözeltisine (Sigma-Aldrich-409014, %20 wt.) daldırılarak 5 dakika çözeltinin içinde bekletildi. Fazla miktardaki PDDA, alttaşın saf suya daldırılması ile giderildi ve alttaş saf azot gazıyla kurutuldu. Son olarak 10 dakika nanolevha çözeltisine daldırılıp saf su ile yıkanarak tekrar azot gazı ile kurutuldu. Böylece, tek katmanlı nanofilm elde edildi. Bu işlemler dönüşümlü olarak tekrar edilerek 5 katmana kadar nanofilm elde edildi. Nanofilm tabaka-tabaka yöntemiyle üretim basamakları Şekil 1' deki gibidir.

Daha önce NbO nanolevhası kullanılarak manuel kaplama ile nanofilm üretilmiştir (İda vd., 2006). İda vd. tarafından yapılan çalışmada alttaş 10 dk. boyunca nanolevha çözeltisine daldırılmış ve sonrasında saf suya bir kez daldırılarak kaplama yapılmıştır. Yine aynı çalışmada, oluşturulan nanofilmlerin absorpsiyonunda, kaplama sayısına göre artış görülmüş ve nanofilm oluşumu ayrıca atomik kuvvet mikroskobu ile de gözlemlenmiştir. Bu sebeple, sunulan çalışmada aynı parametreler kullanılmıştır. Kurutma süresi nitrojen gazının çıkış hızına ve nozül ile alttaş arasındaki mesafeye bağlı olup bu çalışmada kurutma işlemi, alttaş üzerinde çözelti kalmayınca kadar 30 sn. boyunca sürdürülmüştür. Nozül ile alttaş arasındaki mesafe ise 1 cm olacak şekilde ayarlanarak gazın çıkış hızı ~0.84 x 10<sup>-3</sup> m<sup>3</sup>/sn.' ye getirilerek kurutma işlemi yapılmıştır. Kurutma işlemi üfleme şeklinde yapıldığı için sistem ile farklı atmosferik (nem, sıcaklık vb.) koşullarda çalışılmamaktadır.



Şekil 1. Nanofilmin tabaka-tabaka yöntemiyle üretilmesi (Fabrication of nanofilms by layer-by-layer method)

#### 3.3 Malzemelerin Karakterizasyonu (Characterization of Materials)

Katmanlı malzemenin kristal yapısı, X-ışını difraktometresi ile analizi yapıldı. Bunun için Cu K $\alpha$  radyasyonlu Philips X'Pert Pro X-Ray difraktometresi ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) kullanıldı. Nanolevhaların tabaka kalınlıkları ve üretilen filmlerin yüzey yapısı Hitachi 5100N atomik kuvvet mikroskobu (AKM) ile tespit edildi. Nanofilmlerin katman sayısına bağlı absorpsiyon değerleri, Perkin Elmer Lambda 750 UV/vis/NIR spektrofotometre ile ölçüldü.

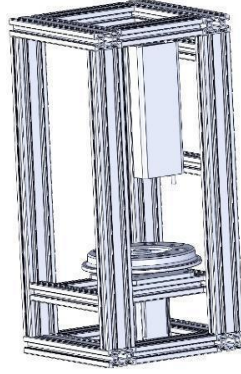
#### 3.4 Daldırılmalı Kaplama Sistemi Tasarımı ve Üretimi (Design and Manufacturing of Automated Dipping System)

Sistem tasarlanırken ilk olarak manuel kaplama sırasındaki deney adımları, elektromekanik olarak taklit edilerek

sistem bileşenleri ortaya çıkarıldı. Doğrusal aktüatör, alttaşı dikey pozisyonda ve aynı hızda nanolevha çözeltisine daldırması için kullanıldı. Alttaşın kaplama basamakları arasında kurutulmasını sağlamak için nitrojen gazını püskürten bir nozül, kurutma mesafesi, püskürtme hızı ve süresi ayarlanabilir şekilde sisteme entegre edildi. Böylece kaplama işlemi kullanıcıdan bağımsız hale gelerek işlemden bir standardizasyon ve tekrarlanabilirlik sağlandı. Farklı tipte nanolevha ve polimer çözeltileri kullanılabilmesi için sekiz gözlü bir taret geliştirildi. Ayrıca araştırmacının deney adımlarını kontrol etmesi için anlık olarak bilgilendirildiği reçete bazlı arayüz tasarlandı. Böylece, manuel kaplama sırasında araştırmacı tarafından takip edilen deney basamakları, bilgisayar destekli hale getirildi.

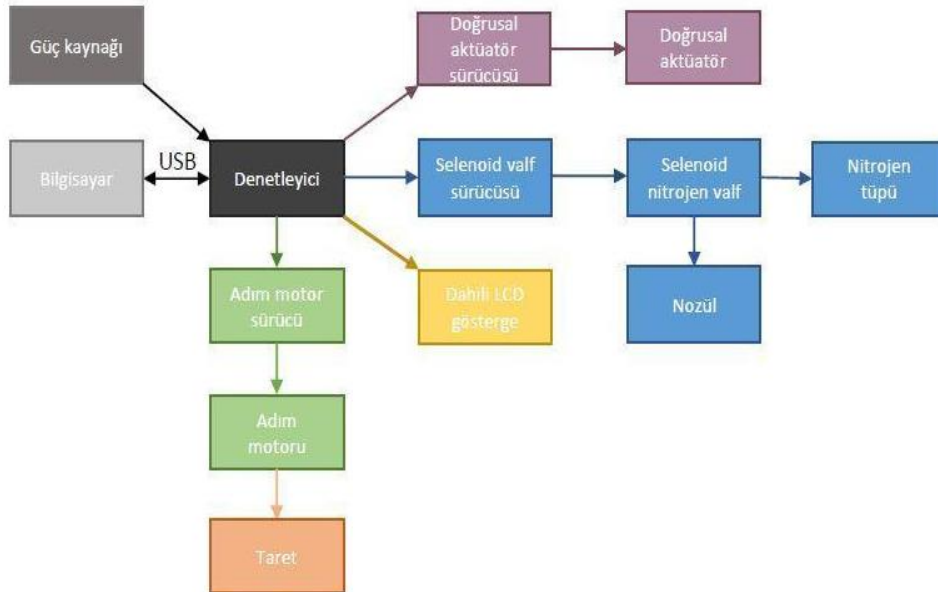
### 3.4.1 Mekanik Tasarım (Mechanical Design)

Solidworks programı aracılığı ile sistemin katı modeli oluşturuldu (Bkz. Şekil 2). Ardından oluşturulan katı modeller üzerinden teknik resimler elde edildi. Bu teknik resimler aracılığı ile CNC talaşlı imalat metotları kullanılarak taret üretildi. Sigma profiller kullanılarak taşıyıcı iskelet oluşturuldu. SW Simulation programı ile oluşturulan katı modellere uyularak sigma profiller ve taret birbirine monte edildi.

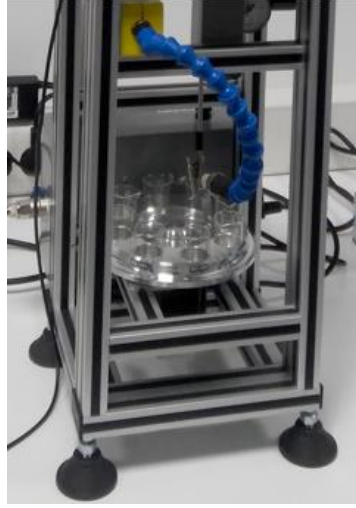


Şekil 2. Sistemin katı hal modeli (Solid-state model of the system)

Sistemin bileşenleri Şekil 3' de şematik olarak gösterilmekte olup genel görüntüsü Şekil 4' deki gibidir.



Şekil 3. Daldırma sisteminin bileşenleri (Components of the automated dipping system)



Şekil 4. Daldırılmalı kaplama sisteminin genel görüntüsü (General view of the automated dipping system)

### 3.4.2 Denetleyici (Controller)

Kendisine bağlı çevre bileşenlerini sahip olduğu gömülü yazılım ile yöneten ana bileşendir.

### 3.4.3 Çevre Bileşenler (Peripheral Components)

#### 3.4.3.1 Selenoid Valf (Solenoid Valf)

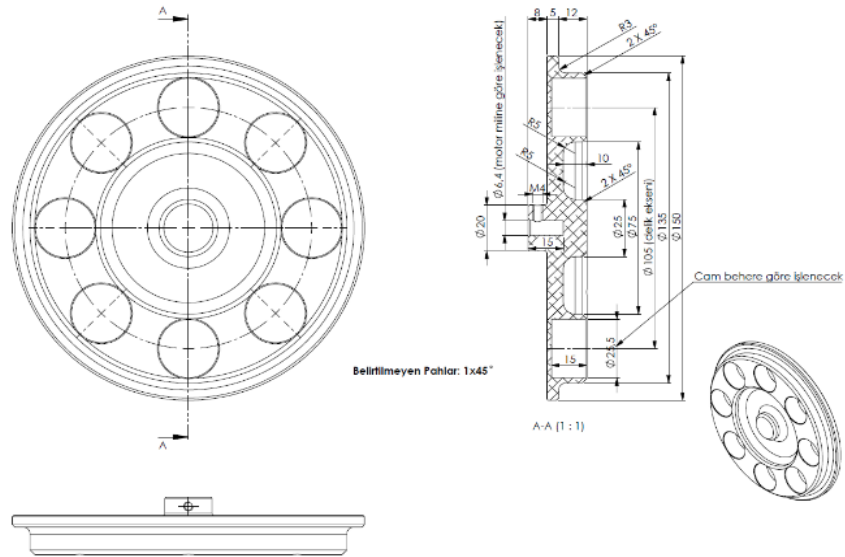
Azot gazı akışını istenilen zaman ve süreler içerisinde yazılım kontrolü altında denetlenmesini sağlamaktadır. Selenoid valf olarak PVD marka G1/4" bağlantılı genel maksatlı bir valf kullanılmıştır.

#### 3.4.3.2 Selenoid Valf Sürücüsü (Solenoid Valf Controller)

Denetleyiciden gelen denetim sinyallerini selenoid valfi çalıştıracak seviyelere yükselten bileşendir. Valf sürücüsü Carlo Gavazzi marka SSR' dir.

#### 3.4.3.3 Taret (Turret)

Dairesel olarak çözeltilerin yerleştirildiği alüminyum malzemeden CNC talaşlı imalat teknikleri ile işlenmiş bir taşıyıcı düzenektir. Teknik çizimi Şekil 5'de verilmiştir. Taret özel üretim olup ileride daha fazla çözelti ile çalışabilmek için 10 ml'lik beher kaplarının boyutlarına göre sekiz gözlü olarak tasarlanmıştır.



Şekil 5. Taret'in teknik çizimi (Technical drawing of the turret)

### 3.4.3.4 Adım Motoru Sürücüsü (Stepper Motor Controller)

Adım motorunu denetleyiciden gelen denetim sinyalleri aracılığıyla kontrol eden bileşendir.

### 3.4.3.5 Adım Motoru (Stepper Motor)

Çözeltilerin yerleştirildiği dairesel düzenek olan taret yazılım denetimde açılabilir olarak pozisyonlayan bileşendir.

### 3.4.3.6 Doğrusal Aktüatör Sürücüsü (Linear Actuator Controller)

Denetleyiciden gelen denetim sinyallerini, altta taşıyıcı alt sisteme gerekli güçte ileten bileşendir.

### 3.4.3.7 Doğrusal Aktüatör (Linear Actuator)

Altta taşıyan doğrusal aktüatör sürücüsü tarafından kontrol edilen altta dikey olarak pozisyonlayan bileşendir.

### 3.4.3.8 Dahili LCD Gösterge (Inner LCD Display)

Araştırmacının anlık sistem durumu hakkında bilgilendirildiği dahili bir gösterge ekranıdır. 4 satır ve her satır başına 20 karakterlik bir kapasiteye sahiptir.

### 3.4.3.9 Güç Kaynağı (Power Supply)

Şebeke enerjisini denetleyici dahil tüm bileşenlerin ihtiyaç duyduğu voltaj ve akım değerlerinde sağlayan bir bileşendir. Güç kaynağının teknik özellikleri, toplam kurulu güç tüketimi olan 25 W' tan % 20 güvenlik payı bırakılarak belirlenmiştir.

### 3.4.3.10 USB Arayüz (USB Interface)

Denetleyici ile bilgisayar arasında veri alışverişini sağlayan USB 2.0 standardında bir devre bileşendir.

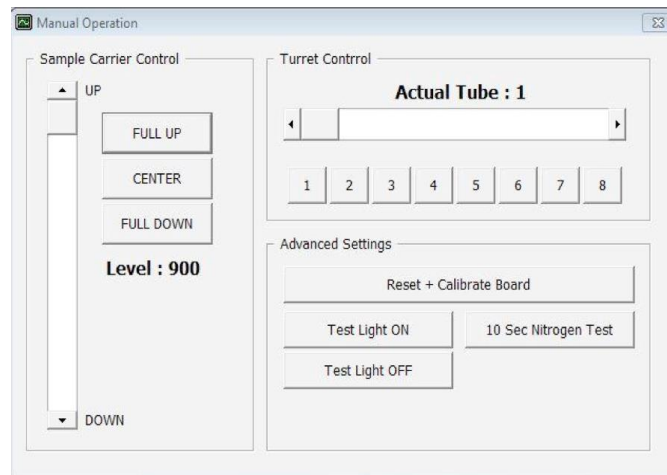
Tesisat bağlantıları dışı bağlantılar ve otomatik bağlantı elemanları ile yapılmıştır.

## 3.4.4 Bilgisayar Yazılımı (Software)

Hazır bir yazılım yerine sistem için özel olarak geliştirilen yazılım, Visual Basic kullanılarak hazırlanmıştır. Manuel ve otomatik operasyon olarak yazılım iki ana kısımdan oluşmaktadır.

### 3.4.4.1 Manuel kontrol (Manual Control)

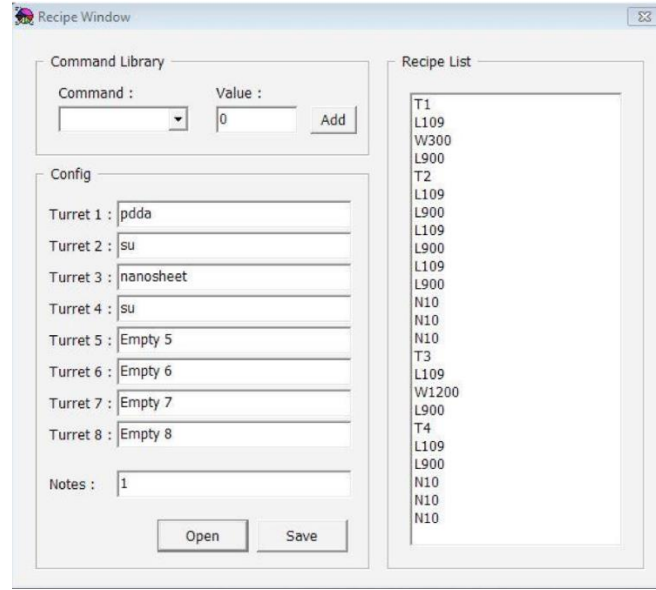
Bu kısımda sistemin bütün fonksiyonları manuel olarak çalıştırılıp durdurulabilir. Temel amacı test, ilk çalıştırma ve fonksiyonların ayarlanması için olan bu özellikler kullanıcı tarafından istenildiğinde rutin işlemler için kullanılabilir.



Şekil 6. Yazılımda manuel kontrolün gerçekleştiği pencere (Software control window for manual operation)

### 3.4.4.2 Otomatik Kontrol (Automatic Control)

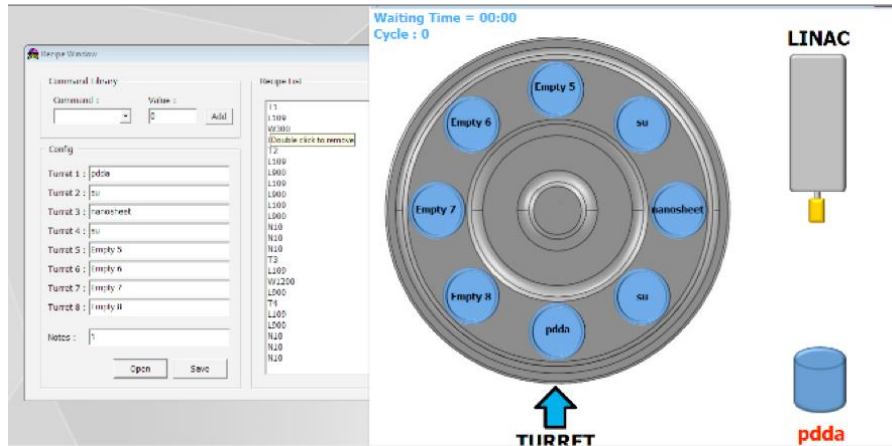
Bu kısımda reçete bazlı ardışık işlemler sırası temeli ile hazırlanmış otomatik kumanda reçete ve izleme penceresi olarak iki kısımdan oluşmaktadır. Reçete penceresinde çözeltiler isimlendirilir ve her bir pozisyona bir çözelti atanır. Komut listesinden seçilecek komutlar ve bu komutlara ait ilgili parametreler reçete listesine eklenir. İstenildiği takdirde bu veriler kaydedilip geri çağrılabilir.



Şekil 7. Otomatik kontrolün gerçekleştiği ve reçetenin girildiği pencere (Software control window for automatic operation and recipe configuration)

### 3.4.4.3 İzleme Penceresi (Monitoring Screen)

Taretin ve doğrusal aktüatörün gerçek zamanlı grafiksel görselleştirilmesi üzerine sistemin anlık durumu takip edilebilmektedir.



Şekil 8. Taretin ve doğrusal aktüatörün anlık olarak takip edildiği pencere (Software control window for instant tracking of the turret and the linear actuator)

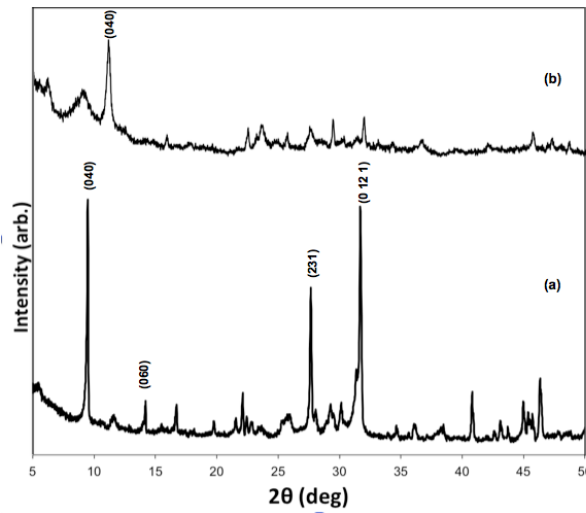
## 4. Deneysel Sonuçlar (Experimental Results)

Katmanlı oksit malzemelerde ara katmanlardaki yük yoğunluğu fazla olup bu da malzemelerin kimyasal olarak pullandırılmasını güçleştirmektedir. Ancak katmanlı oksit malzemeler arasındaki iyonlar kolaylıkla değiştirilebilmektedir. Böylece malzemeler yüksek kalitede kimyasal olarak pullandırılır. Pullandırma işlemi sırasıyla iyon değişimi, ozmotik şişme ve pullandırmadan oluşan çok aşamalı kimyasal bir süreçtir. TBA gibi organo-amonyum iyonlarının eklenmesi ile tetiklenen, hidrasyona bağlı ozmotik şişme, nanolevhaların üretimindeki en önemli aşamadır. Yapılan araştırmalara göre, ara katmanın normal şartlardaki mesafesi yaklaşık



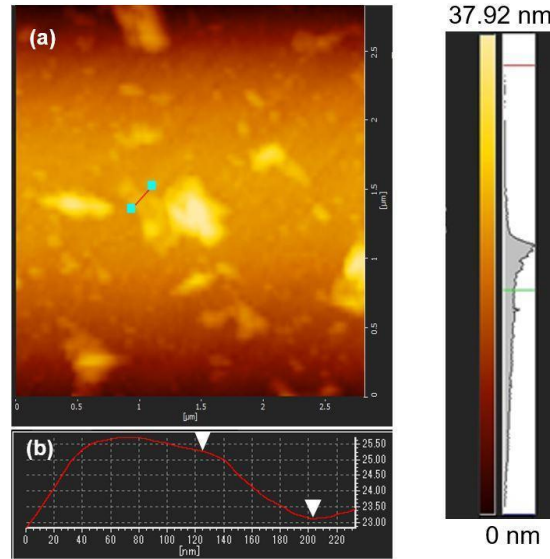
100 katı kadar şişebilmektedir (Ma vd., 2006). Ozmotik olarak şişmiş katmanlı yapı bir amin çözeltisi ile karıştırılırsa katmanları birbirinden ayrılarak nanolevhalar üretilir. İyon değişimi sonrası ozmotik şişme ve dolayısıyla kimyasal pullandırma bir çok faktöre bağlıdır. Bunların başında konak tabakanın kompozisyonu, yük yoğunluğu, pullandırmada kullanılan çözgen, çözgenin polaritesi, büyüklüğü ve dielektrik özellikleri ve tabakalar arası iyonun çeşidi gelmektedir. Bu sebeple, bu çalışmada  $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$  önce HCl ile ara katmanlar protone edilmiş ve katmanların ozmotik olarak şişmesi sağlanarak bir amonyum çözeltisi olan TBA çözeltisi kullanılarak pullandırılmıştır.

Şekil 9 (a)' da  $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$  X-ışını kırınım deseni gösterilmektedir. Madaro vd. tarafından üretilen  $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$  kristal malzemesinin X-ışını kırınım deseninde en yoğun kırınım çizgisi (040) pikine ait olup  $9.5 \text{ \AA}$  değerine karşılık gelmektedir (Madaro vd., 2011). Şekil 9' da verilen X-ışını kırınım desenindeki (040) pikinin d-değeri ise  $9.35 \text{ \AA}$  değerine tekabül etmekte olup bu da katmanlı malzemenin plakaların büyümesinin Madaro vd. ile uyumlu olarak b eksenine dik olarak oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca katmanlı malzemenin kristal yapısının tepe pozisyonları ortorombik  $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$  fazının XRD desenleriyle uyum içinde olup malzemenin JCPDS kart numarası 21-1297' dir. Şekil 9 (b)'de ise  $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$  katmanlı malzemenin protonasyon değişimi reaksiyonundan sonra X-ışını kırınım deseni görülmektedir. Katmanlı malzemenin b eksenindeki büyümesini gösteren bir kısım (040) pikinde sağa doğru kayma meydana gelmiştir. Bu da katmanlar arası mesafenin azalarak malzemenin kısmi şekilde protone olduğunu göstermektedir.

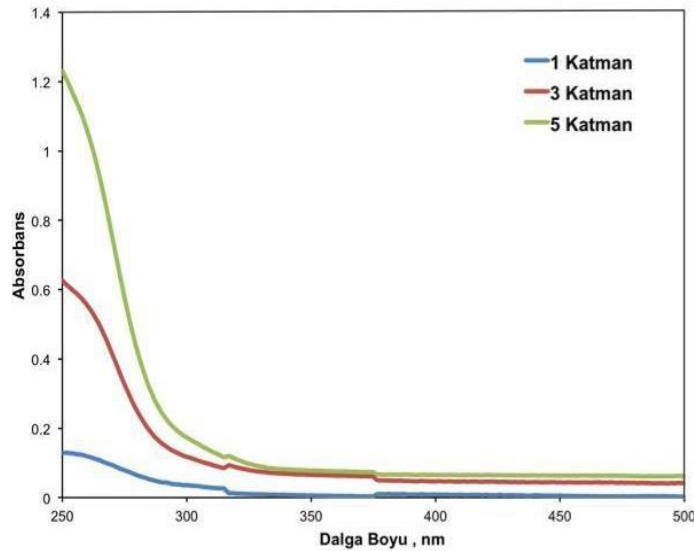


**Şekil 9.** (a) Katmanlı  $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$  'nin X-ışını kırınım deseni (b) katmanlı malzemenin proton değişimi sonrası X-ışını kırınım deseni ((a) X-ray diffraction pattern of the layered  $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$  material (b) X-ray diffraction pattern of protonated layered material

Şekil 10 (a) 'da verilen AKM görüntüsü, katmanların birbirinden ayrılarak nanolevhaları oluşturduğunu göstermektedir. Pullandırılmış tabakaların yükseklik analizine bakıldığında nanolevhaların en düşük kalınlıkları yaklaşık 2 nm olarak saptanmıştır. Tekli NbO nanolevhasının kalınlığının 1 nm olup (Izawa vd. 2006) çözeltideki nanolevhaların ise en az iki katmandan itibaren oluştuğu anlaşılmaktadır. Ancak bu durum nanolevhaların negatif yüklü olmasını etkilemediği için pozitif yüklü PDDA çözeltisi kullanılarak nanofilmler oluşturulmuştur. Böylece daldırma kaplama sisteminin nanofilm üretimindeki kullanılabilirliği test edilmiştir. Aslında kaplama sistemi manuel yöntemle bir farklılık göstermese de kişiye bağlı oluşabilecek farklılardan ve yapılabilecek olası hatalardan üretimi koruyarak süreci standardize etmektedir. Sistem, daldırma açısında, daldırma süresinde, kurutma mesafesi ve süresinde kullanıcıya bağlı farklar ortaya koymaz. Bu da nanofilm üretiminin otomatize edilmesini sağlamaktadır.



Şekil 10. Nanolevhanın AKM görüntüsü ve nanolevhanın yükseklik profili (AFM image and height profile of the nanosheets)



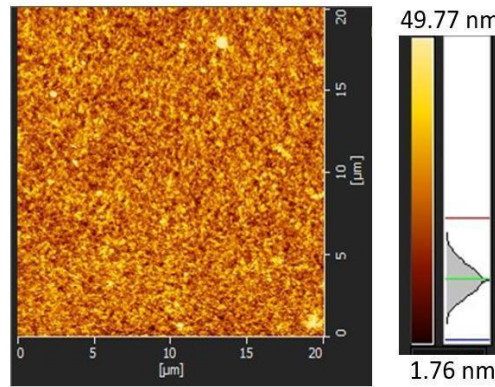
Şekil 11. Tabaka-tabaka yöntemi üretilen nanofilmlerin UV-vis absorpsiyon spektrumu (UV-vis absorption spectra of the nanofilms fabricated by layer-by-layer method)

Nanofilmler, daldırmalı kaplama sistemi kullanılarak tabaka-tabaka yöntemi ile hazırlandı. Negatif yüklü NbO nanolevhalar ve pozitif yüklü PDDA çözeltisi kuartz alttaş üzerinde sıralı adsorpsiyon ile yerleştirildi. Böylece 1, 3 ve 5 katmanlı filmler üretilerek UV-vis spektrumlarına bakıldı. Şekil 11' de görülen 250-300 nm aralığında absorbans artışı nanolevhaların absorbansından dolayı (İda vd., 2006) meydana gelmektedir. İda vd. tarafından yapılan bu çalışmada, NbO nanolevhalarının ve  $Tb^{3+}$  iyonlarının manuel olarak tabaka-tabaka yöntemi ile bir araya getirilmesi ile nanofilm üretilmiştir. İlgili çalışmada kullanılan NbO nanolevhaların kalınlıkları AKM ile 1.03 nm olarak belirlenmiştir. Üretilen nanofilmin 1. katmanında elde edilen absorbans değeri 250 nm dalga boyunda  $\sim 0.28'$  e ulaşırken 3. katmanında  $\sim 0.32$  ve 5. katmanda  $\sim 0.35'$  e çıktığı görülmüştür. Kaplama sistemi ile üretilen nanofilmdeki absorbans değerleri ise Tablo 1' de İda vd. çalışmasında elde edilen değerler ile karşılaştırılabilirliği için Şekil 11' den alınarak özetlenmiştir. İki kaplama arasında absorbans değerlerinde farklılıklar olduğu görülmüştür. İda vd. tarafından kullanılan nanolevha çözeltisinin kalınlıkları 1.03 nm olan tekli nanolevhalarından oluşmaktadır. Kaplama sistemi ile üretilen nanofilmde ise en az iki katmandan oluşan nanolevhalar içeren çözelti kullanılmıştır. (bkz. Şekil 10). Bu da iki kaplama arasında absorbans değerlerinde farklılıklara neden olmuştur. Ancak, UV-vis spektrumlarındaki absorpsiyon yoğunluğu, tabaka sayısındaki artış ile orantılı olup PDDA-NbO nanofilmlerin tabaka-tabaka yöntemi kullanılarak daldırmalı kaplama sistemi ile de üretilebildiğini göstermiştir. Bu sonuç ayrıca manuel olarak üretilen nanofilmlerde katman sayısına bağlı absorbans oranındaki artışın, farklı boyutlarda nanolevhalar kullanılmasına rağmen sürece getirilen standardizasyon sayesinde kaplama sistemi ile de tekrarlanabilir olduğunu göstermiştir.

**Tablo 1.** Manuel kaplama (Ida vd. 2006) ve mevcut çalışmadaki kaplama sistemi ile elde edilen farklı katman sayılarına bağlı absorbands değerleri (Absorbance values of LBL nanofilms with 1, 3, 5 layers coated by manual operation (Ida et al. 2006) and the automated dipping system)

Nanofilmdeki Katman Sayısı	Absorbans Değeri (Ida vd. 2006-Manuel Kaplama)	Absorbans Değeri (Daldırmalı Kaplama Sistemi)
1	0.28	0.13
3	0.32	0.63
5	0.35	1.23

Nanolevhaların farklı boyutlara yani farklı yanal alana ve kalınlığa sahip olmalarının nedenleri kısacık anlatılacak olunursa: Nanolevhalar kimyasal pullandırma ile üretilirken TBA molekülleri tabakalar arasına girerek ara katmanda ozmotik bir şişmeye neden olur. Mekanik çalkalamanın etkisi ile katmanlar birbirlerinden kontrolsüz bir şekilde ayrılır ve kırılır. Bu sebeple, kimyasal pullandırmayla üretilen nanolevhaların yanal alanlarında boyut farklılıkları meydana gelebilir (Maluangnont vd., 2013). Nanolevhaların kalınlıkları ise protonasyon işleminin verimine bağlıdır. Eğer protonasyon işlemi sırasında katmanlar arasındaki potasyum atomları hidrojen atomları ile tamamıyla yer değiştirmez ise katmanlar kısmi şekilde pullanarak farklı kalınlıklarda nanolevhalar elde edilir.



**Şekil 12.** Beş katmanlı nanofilm yapısının AKM görüntüsü (AFM image of the five-layered nanofilm)

Şekil 12 'deki AKM görüntüsü, 5 katmanlı filmin yüzey morfolojisini göstermekte olup genel olarak filmin düzgün bir yapıda olduğu anlaşılmaktadır.

## 5. Sonuç ve Tartışma (Result and Discussion)

Yapılan çalışmada, tabaka-tabaka yöntemi için bir daldırmalı kaplama sistemi üretilmiştir. Bunun için SW Simulation programı ile oluşturulan katı modellere göre sigma profiller ve taret üretilerek birbirlerine monte edilmiştir. Sistem kısaca bir denetleyici ve bu denetleyiciye bağlı çevre bileşenlerini sahip olan bir gömülü yazılım ile yönetilmektedir. Sistemin performansını test etmek amacıyla nanofilm üretilmesi için NbO nanolevhaları sentezlenmiştir. Bunun için katmanlı  $K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$  malzemesi klasik katı hal yöntemi ile üretilip malzemenin ara katmanı protone edilerek pullandırılmıştır. Bu işlemler sonucunda kalınlıkları yaklaşık 2 nm nanolevhalar elde edilmiştir. Nanofilm üretimi için negatif yüklü NbO nanolevhalar ve pozitif yüklü PDDA çözeltisi, otomatik daldırma sistemi kullanılarak kuartz alttaşlar üzerine dönüşümlü olarak yerleştirilmiştir. Daldırmalı kaplama sistemi ile elde edilen absorbands değerindeki artış manuel kaplama ile elde edilen nanofilmlerdeki absorbands oranındaki artış ile kalitatif olarak benzer özelliklere sahip olduğu görülmüştür. 250-300 nm aralığında katman sayısına bağlı olarak meydana gelen absorbands artışının nanolevhaların absorbandsından dolayı meydana geldiği için bu sonuca varılmıştır. Ancak iki kaplama arasında absorbands değerlerinde farklılıklar da görülmüştür. Manuel kaplamada (Ida vd. 2006) kullanılan nanolevha çözeltisi kalınlığı yaklaşık 1 nm olan tekli nanolevhalar meydana gelmektedir. Kaplama sistemi ile kullanılan çözelti ise en az iki katmandan oluşan nanolevhalar oluşmaktadır. Bu da manuel ve kaplama sistem kullanılarak yapılan kaplamalarda absorbands değerlerinde farklılıklara neden olmuştur. Ancak farklı boyutlarda nanolevhalar kullanılmasına rağmen sürece getirilen standardizasyon sayesinde katman sayısına bağlı olarak meydana gelen absorbands artışı, kaplama sistemi ile de tekrarlanabilmektedir.

Manuel kaplama ile aynı basamakları takip eden nanofilm üretim süreci, çalışmada sunulan daldırmalı kaplama sistemi kullanıldığında daldırma ve kurutma ilgili parametrelerde farklıları elimine ederek süreci standardize etmekte ve sürece manuel kaplamaya göre tekrarlanabilirlik kazandırmaktadır. Ayrıca sistemde üretim reçeteleri kayıt altına alınarak sistemdeki izleme penceresi sayesinde kaplamanın anlık ve grafiksel olarak kullanıcı

tarafından takip edilmesi mümkün hale gelmektedir. Çalışmada sunulan ve piyasadaki muadillerine göre çok daha düşük maliyetle üretilen kaplama sisteminin nanofilm üretim çalışmalarında kullanılabileceği düşünülmektedir.

### Teşekkür (Acknowledgement)

Bu çalışma, TÜBİTAK tarafından 117M512 numaralı proje kapsamında desteklenmiştir.

### Çıkar Çatışması (Conflict of Interest)

Yazar tarafından herhangi bir çıkar çatışması beyan edilmemiştir. No conflict of interest was declared by the author.

### Kaynaklar (References)

- Akatsuka, K., Haga, M., Ebina, Y., Osada, M., Fukuda, K., Sasaki, T. 2009. Construction of Highly Ordered Lamellar Nanostructures through Langmuir-Blodgett Deposition of Molecularly Thin Titania Nanosheets Tens of Micrometers Wide and Their Excellent Dielectric Properties, *ACS Nano*, 3, 1097–1106.
- Akatsuka, K., Takanashi, G., Ebina, Y., Haga, M., Sasaki, T. 2012. Electronic band structure of exfoliated titanium-and/or niobium-based oxide nanosheets probed by electrochemical and photoelectrochemical measurements, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116, 12426–12433.
- Altuntasoglu, O., Matsuda, Y., Ida, S., Matsumoto, Y. 2010. Syntheses of zinc oxide and zinc hydroxide single nanosheets, *Chemistry of Materials*, 22, 3158–3164.
- Altuntasoglu, O., Unal, U., Ida, S., Goto, M., Matsumoto, Y. 2008. Characterization of self-assembled films of NiGa layered double hydroxide nanosheets and their electrochemical properties, *Journal of Solid State Chemistry*, 181, 3257–3263.
- Cai, X., Ma, R., Ozawa, T. C., Sakai, N., Funatsu, A., Sasaki, T., 2014. Superlattice assembly of graphene oxide (GO) and titania nanosheets: fabrication, in situ photocatalytic reduction of GO and highly improved carrier transport. *Nanoscale*, 6, 23, 14419-14427.
- Decher, G., Hong, J.-D. 1991. Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process, consecutive adsorption of anionic and cationic bipolar amphiphiles on charged surfaces, in: *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia*, 321–327.
- Ding, S., Chen, J.S., Lou, X. W. D. 2011. One-Dimensional Hierarchical Structures Composed of Novel Metal Oxide Nanosheets on a Carbon Nanotube Backbone and Their Lithium-Storage Properties, *Advanced Functional Materials*, 21, 4120–4125.
- Hata, H., Kobayashi, Y., Mallouk, T. E. 2007. Encapsulation of anionic dye molecules by a swelling fluoromica through intercalation of cationic polyelectrolytes. *Chemistry of Materials*, 19, 1, 79–87.
- Ida, S., Araki, K., Unal, U., Izawa, K., Altuntasoglu, O., Ogata, C., Matsumoto, Y. 2006. Photoluminescence properties of multilayer oxide films intercalated with rare earth ions by the layer-by-layer technique, *Chemical communications*, 3619–3621.
- Ida, S., Ogata, C., Unal, U., Izawa, K., Inoue, T., Altuntasoglu, O., Matsumoto, Y. 2007. Preparation of a blue luminescent nanosheet derived from layered perovskite  $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_9$ , *Journal of the American Chemical Society*, 129, 8956–8957.
- Iler, R.K. 1966. Multilayers of colloidal particles, *Journal of colloid and interface science*, 21, 569–594.
- Izawa, K., Yamada, T., Unal, U., Ida, S., Altuntasoglu, O., Koinuma, M., Matsumoto, Y. 2006. Photoelectrochemical oxidation of methanol on oxide nanosheets, *The Journal of Physical Chemistry B*, 110, 4645–4650.
- Keller, S. W., Kim, H.-N., Mallouk, T. E., 1994. Layer-by-Layer Assembly of Intercalation Compounds and Heterostructures on Surfaces: Towards Molecular "Beaker" Epitaxy, *Journal American Chemical Society*, 116, 8817–8818.
- Kondo, T., Yamada, R., Uosaki, K. 2013 *In Organized Organic Ultrathin Films: Fundamentals and Applications*, 1st ed.; Ariga, K., Ed., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 7–42.
- Li, B.-W., Osada, M., Ebina, Y., Ueda, S., Sasaki, T. 2016. Coexistence of Magnetic Order and Ferroelectricity at 2D Nanosheet Interfaces, *Journal of the American Chemical Society*, 138, 7621–7625.
- Li, B.-W., Osada, M., Ozawa, T.C., Ebina, Y., Akatsuka, K., Ma, R., Funakubo, H., Sasaki, T. 2010. Engineered interfaces of artificial perovskite oxide superlattices via nanosheet deposition process, *ACS Nano*, 4, 6673–6680.
- Ma, R., Liu, Z., Li, L., Iyi, N., Sasaki, T. 2006. Exfoliating layered double hydroxides in formamide: a method to obtain positively charged nanosheets, *Journal of Materials Chemistry*, 16, 3809–3813.
- Ma, R., Sasaki, T., 2010. Nanosheets of oxides and hydroxides: Ultimate 2D charge-bearing functional crystallites, *Advanced Materials*, 22, 5082–5104.
- Madaro, F., Sæterli, R., Tolchard, J.R., Einarsrud, M.A., Holmestad, R. and Grande, T., 2011. Molten salt synthesis of  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ ,  $\text{K}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$  and  $\text{KNb}_3\text{O}_8$  crystals with needle- or plate-like morphology. *CrystEngComm*, 13, 1304–1313.
- Maluangnont, T., Matsuba, K., Geng, F., Ma, R., Yamauchi, Y., Sasaki, T. 2013. Osmotic swelling of layered compounds as a route to producing high-quality two-dimensional materials. A comparative study of tetramethylammonium versus tetrabutylammonium cation in a lepidocrocite-type titanate. *Chemistry of Materials*, 25, 15, 3137–3146.
- Nguyen, M. D., Yuan, H., Houwman, E. P., Dekkers, M., Koster, G., ten Elshof, J. E., Rijnders, G. 2016. Highly oriented growth of piezoelectric thin films on silicon using two-dimensional nanosheets as growth template layer. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 8, 45, 31120–31127.
- Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., Firsov, A.A. 2004. Electric field effect in atomically thin carbon films, *Science*, 306, 666–669.
- Osada, M., Sasaki, T., Ono, K., Kotani, Y., Ueda, S., Kobayashi, K. 2011. Orbital reconstruction and interface ferromagnetism in self-assembled nanosheet superlattices, *ACS Nano*, 5, 6871–6879.
- Sasaki, T., Ebina, Y., Tanaka, T., Harada, M., Watanabe, M., Decher, G. 2001. Layer-by-layer assembly of titania nanosheet/polycation composite films, *Chemistry of Materials*, 13, 4661–4667.

- Seo, S., Choi, H., Kim, S. Y., Lee, J., Kim, K., Yoon, S., Lee, B. H., Lee, S. 2018. Tungsten Diselenide: Growth of Centimeter-Scale Monolayer and Few-Layer WSe<sub>2</sub> Thin Films on SiO<sub>2</sub>/Si Substrate via Pulsed Laser Deposition, *Advanced Materials Interfaces*, 5, 1870098.
- Shibata, T., Takanashi, G., Nakamura, T., Fukuda, K., Ebina, Y., Sasaki, T. 2011. Titanoniobate and niobate nanosheet photocatalysts: superior photoinduced hydrophilicity and enhanced thermal stability of unilamellar Nb<sub>3</sub>O<sub>8</sub> nanosheet, *Energy and Environmental Science*, 4, 535–542.
- Uppuluri, R., Gupta A. R., Rosas, A. S., Mallouk, T. E. 2018. Soft chemistry of ion-exchangeable layered metal oxides, *Chemical Society Reviews*, 47, 2401-2430.
- Wang, L., Omomo, Y., Sakai, N., Fukuda, K., Nakai, I., Ebina, Y., Takada, K., Watanabe, M., Sasaki, T. 2003. Fabrication and characterization of multilayer ultrathin films of exfoliated MnO<sub>2</sub> nanosheets and polycations. *Chemistry of Materials*, 15, 15, 2873-2878.
- Wang, C., Osada, M., Ebina, Y., Li, B.-W., Akatsuka, K., Fukuda, K., Sugimoto, W., Ma, R., Sasaki, T., 2014. All nanosheet ultrathin capacitors assembled layer-by-layer via solution-based processes, *ACS Nano*, 8, 2658–2666.
- Wang, L., Sakai, N., Ebina, Y., Takada, K., Sasaki, T. 2005. Inorganic multilayer films of manganese oxide nanosheets and aluminum polyoxocations: fabrication, structure, and electrochemical behavior. *Chemistry of Materials*, 17, 6, 1352-1357.
- Wang, Z., Shen, Y., Ito, Y., Zhang, Y., Du, J., Fujita, T., Hirata, A., Tang, Z., Chen, M. 2018. Synthesizing 1T–1H Two-Phase Mo<sub>1-x</sub>W<sub>x</sub>S<sub>2</sub> Monolayers by Chemical Vapor Deposition. *ACS Nano*, 12, 1571-1579.
- Yang, N., Zhang, Y., Halpert, J.E., Zhai, J., Wang, D., Jiang, L. 2012. Granum-Like Stacking Structures with TiO<sub>2</sub>-Graphene Nanosheets for Improving Photoelectric Conversion, *Small*, 8, 1762–1770.