

Construcción de películas de Langmuir-Blodgett a partir de nanoestructuras

Construction of Langmuir-Blodgett films from nanostructures

Martín Caldera-Villalobos^{1,2*}, Violeta Álvarez-Venicio²,
María del Pilar Carreón-Castro².

¹ Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila, Ing. J. Cárdenas Valdez S/N, República, 25280 Saltillo, Coahuila, México.

² Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Cto. Exterior S/N, C.U., Coyoacán, 04510, CDMX, México.

*Correo electrónico: mcalderafcq@uadec.edu.mx, caldera_martin@hotmail.com

ORCID (MCV): 0000-0002-6769-4532

(VAV): 0000-0001-8908-5124

(MDPCC): 0000-0002-8271-6250

RESUMEN

La técnica de Langmuir-Blodgett es uno de los mejores métodos para fabricar películas delgadas algunas de sus principales ventajas son: un alto grado de control en el arreglo ordenado de las moléculas, control del espesor, morfología, topografía y su buena reproducibilidad. Inicialmente la técnica fue utilizada para sustancias con un carácter marcadamente anfifílico. Recientemente, la técnica de Langmuir-Blodgett ha sido aplicada exitosamente para obtener películas delgadas de otros materiales que no se habían utilizado comúnmente con esta técnica. Por ejemplo, nanoestructuras a base de óxidos, calcogenuros, metales nobles y alótropos de carbono como el grafeno, fullereno y nanotubos y redes metal-orgánicas. En base a lo anterior, el objetivo de este trabajo es presentar a manera de revisión bibliográfica algunos avances recientes en la técnica de Langmuir-Blodgett para la obtención de nanopelículas a partir de otros materiales nanoestructurados. Además, se hace un análisis de cómo el ordenamiento obtenido mediante esta técnica repercute en las propiedades y aplicaciones de las nanopelículas. Por último, se discuten los retos y desafíos futuros para esta técnica.

Palabras Clave: Nanopelículas, nanoestructuras bidimensionales, películas delgadas

ABSTRACT

The Langmuir-Blodgett technique is one of the best methods to manufacture well-ordered thin films and some of its main advantages are: a great control in the arrangement of the molecules, the control of the thickness of the film, the morphology, and the topography, in addition, these have good reproducibility. At first the technique was used for substances with a markedly amphiphilic character. Recently, the Langmuir-Blodgett technique has been successfully applied to obtain thin films of other materials that had not been commonly used with this technique, for example: nanostructures based on oxides, chalcogenides, noble metals and carbon allotropes such as graphene, fullerene and nanotubes, and metal-organic

frameworks. From the above, the aim of this work is to present a bibliographic revision about recent advances in the Langmuir-Blodgett technique for the obtaining of nanofilms using another nanostructured materials as building blocks. Further, it is studied how the ordering obtained by this technique influences the properties and applications of thin films. Finally, future challenges for this technique are discussed.

Palabras Clave: Nanofilms, two-dimensional nanoestructures, thin films.

Introducción

Se define como película delgada a una capa de material sólido cuyo espesor es menor o igual a 100 nm y que se encuentra depositada sobre una superficie o sustrato (Gould, Kasap, & Ray, 2017) y debido a sus dimensiones se consideran materiales nanoestructurados. Actualmente, existe un creciente interés en las películas delgadas debido a sus aplicaciones en transistores flexibles, sensores, dispositivos de almacenamiento y dispositivos opto-electrónicos, entre otras (Ariga, 2020). Con el uso creciente de la nanotecnología, la técnica de Langmuir-Blodgett (LB) ha ganado relevancia ya que ofrece una forma simple para construir películas con espesor nanométrico, además, tiene el potencial para construir películas continuas y homogéneas sobre un área muy grande (Bodik y col., 2018). Al principio, la técnica fue desarrollada para el estudio de moléculas anfifílicas como los ácidos grasos y sus sales. Sin embargo, esta técnica se usa actualmente para fabricar películas delgadas de una amplia variedad de materiales que incluyen polímeros, macrociclos, dendrímeros, colorantes, cristales líquidos, compuestos organometálicos, entre otros. La mayoría de los materiales antes mencionados son orgánicos. Sin embargo, la técnica de Langmuir-Blodgett también puede aplicarse con materiales de una naturaleza muy distinta. Existe una gran variedad de nanomateriales cero-dimensionales (0D), unidimensionales (1D) y bidimensionales (2D) que pueden ser utilizados como bloques de construcción de películas de Langmuir-Blodgett.

¿Qué son las películas de Langmuir-Blodgett?

Una película de Langmuir-Blodgett es una película formada por una monocapa de moléculas que se encuentra depositada sobre un sustrato. Este tipo de película se obtiene a partir de moléculas con carácter anfifílico, es decir que tienen una cabeza hidrofílica y una cola hidrofóbica. Cuando las moléculas anfifílicas son colocadas en una interfase agua-aire estas tienden a orientar su cabeza hidrofílica hacia la subfase agua, mientras que la parte hidrofóbica se orienta hacia la subfase aire. Al principio, las moléculas anfifílicas tienden a ocupar toda el área disponible en la superficie de la subfase agua (Figura 1a). Sin embargo, el área ocupada por las moléculas puede disminuirse mediante dos barreras que se aproximan entre sí de forma simétrica (Figura 1b, 1c). De esta forma, las moléculas anfifílicas se aproximan unas a otras formando una monocapa de moléculas densa y compacta (Figura 1d). Dicha monocapa de moléculas flotando en la subfase agua se conoce como monocapa de Langmuir y en ella las moléculas anfifílicas se encuentran alineadas verticalmente con respecto a la subfase agua.

La evolución de la monocapa de Langmuir en la interfase agua-aire puede ser monitoreada mediante el método de la placa de Wilhelmy, en cual se mide la fuerza vertical hacia abajo ejercida por la interfase sobre una placa. Esta técnica permite observar las diferentes fases por las que pasa la monocapa cuando se disminuye el área disponible. Dichas fases se pueden registrar en una isoterma de presión de superficie en función del área (Π -A) como se muestra en la Figura 1a. Cuando el área superficial disponible es muy grande las moléculas se encuentran dispersas y no interactúan entre sí. En estas condiciones no hay fuerza ejercida sobre la placa de Wilhelmy y esta etapa se denomina fase gas, la cual se observa en la isoterma como una línea horizontal. Al disminuir el área superficial por acción de las barreras móviles las moléculas se aproximan unas a otras llegando a estar muy próximas entre sí, pero conservan cierto grado de libertad y no tienen un patrón de ordenamiento a corto y largo alcance. A esta etapa de se le denomina fase líquida

y en la isoterma se registra como un ligero aumento en la pendiente. Al disminuir aún más el área disponible, las moléculas se empaquetan en una monocapa compacta con un alto grado de ordenamiento, formando la fase conocida como sólido. Dicha fase se identifica por un incremento drástico en la pendiente de la isoterma. Por último, al disminuir aún más el área disponible, las moléculas de la monocapa comienzan a apilarse unas sobre otras formando aglomerados debido a la sobre-compresión, a esta fase se le conoce como colapso de la monocapa. Para evaluar la tensión superficial se utiliza la placa de Wilhelmy la cual permite monitorear en tiempo real la evolución de la monocapa antes de realizar la transferencia a un sustrato sólido. Adicionalmente, la evolución de la monocapa en la interfase agua aire puede ser monitoreada mediante Microscopía de Ángulo de Brewster (BAM).

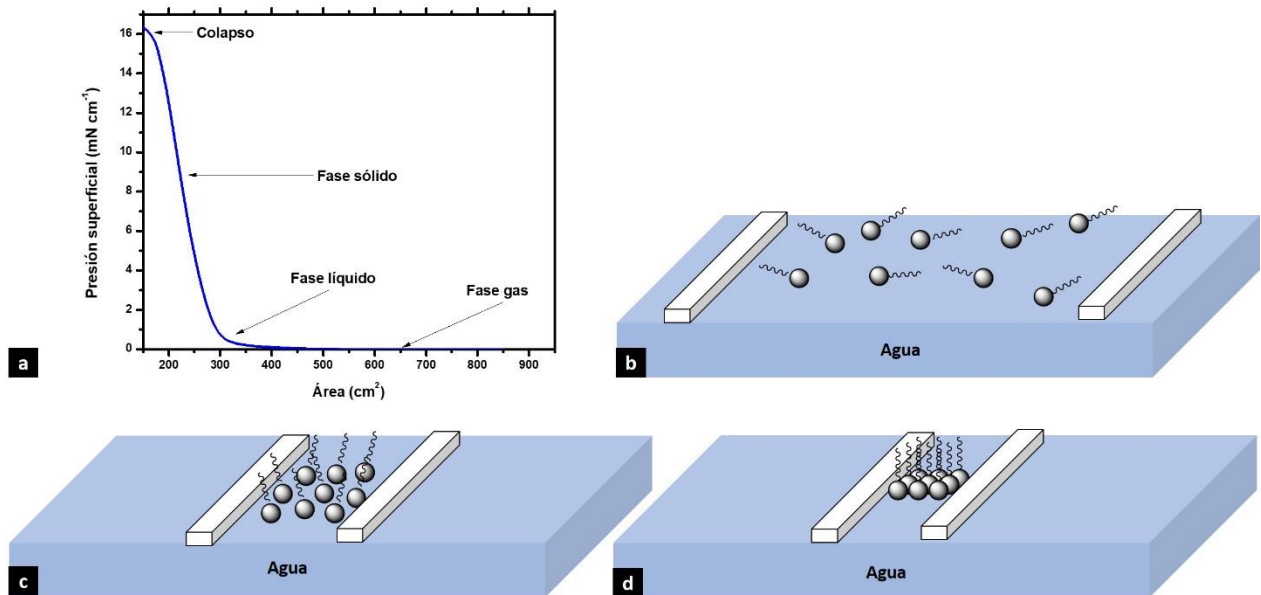


Figura 1. Evolución de una monocapa en la interfase agua-aire conforme disminuye el área superficial disponible: a) Isotherma Π -A de una monocapa de Langmuir y b) fase gas, c) fase líquido y d) fase sólido.

Fuente: Elaboración propia.

La fase sólida es la más adecuada para realizar la transferencia de la monocapa a un sustrato ya que es la que posee mayor grado de ordenamiento. Cuando se transfiere o deposita la monocapa en un sustrato sólido se le da el nombre de película Langmuir-Blodgett (LB). Para formar estas películas el sustrato entra o sale de forma vertical en la cuba donde se tiene la monocapa y las moléculas se adhieren al sustrato formando la película LB. Durante esta etapa es importante mantener la presión de superficie constante, por lo que el área de superficie debe disminuir conforme se transfiere la monocapa al sustrato sólido.

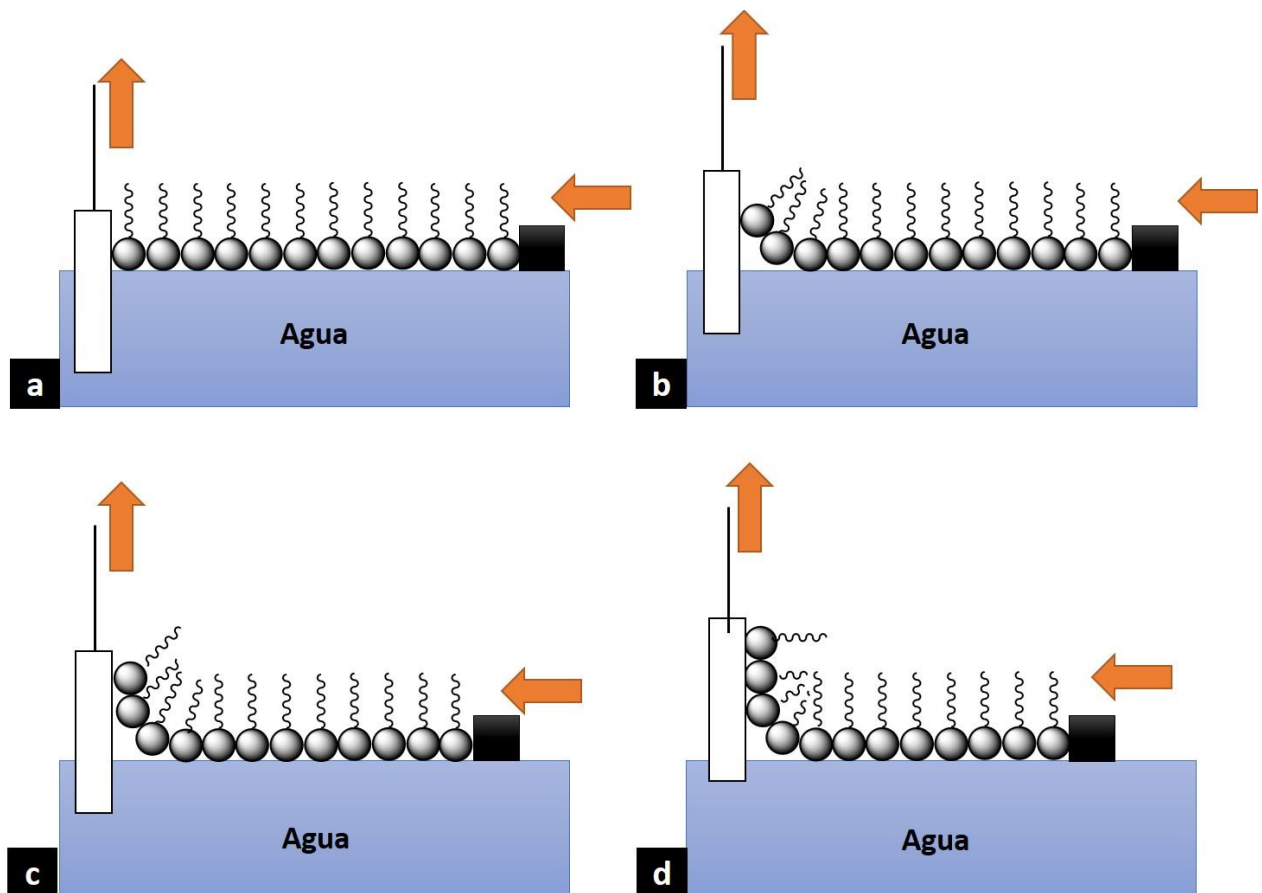


Figura 2. Depósito de una monocapa mediante la técnica de Langmuir-Blodgett: a) Monocapa fase sólido y sustrato vertical, b), c) y d) transferencia de la monocapa al sustrato.

Fuente: Elaboración propia.

Actualmente se ha encontrado que varios nanomateriales se comportan de forma similar a un anfífilo y forman monocapas de Langmuir estables en la interfase agua-aire. Por ejemplo, las partículas de óxidos como Fe_3O_4 , SiO_2 y TiO_2 poseen grupos -OH en la superficie que son capaces de interactuar con la subfase agua (Sandu, 2003). El óxido de grafeno tiene en su estructura grupos hidrofílicos -OH y -COOH mientras que los anillos de carbono fusionados tienen carácter hidrofóbico, por lo anterior el óxido de grafeno se comporta como un anfífilo y forma monocapas de Langmuir (Paulista Neto & Fileti, 2018). De manera similar a las moléculas anfifílicas, las nanoestructuras flotan y se orientan de forma específica en la superficie de la subfase agua cuando son dispersadas en la interfase agua-aire (Figura 3a). Al aproximar las barreras de la cuba una respecto a la otra, el área disponible disminuye y las nanoestructuras comienzan a empaquetarse en una monocapa de forma similar a como lo hacen las moléculas anfifílicas (Figura 3b, 3c). Finalmente, las nanoestructuras se empaquetan en una monocapa densa, compacta y ordenada (Figura 3d) cuya densidad de empaquetamiento dependerá de la presión superficial aplicada para formar la película. Es importante recordar, que para obtener películas con espesor nanométrico los materiales empleados como bloques de construcción también deben poseer dimensiones nanométricas. Al depositar varias monocapas de Langmuir sobre un mismo sustrato (película LB) el espesor de la película incrementa hasta alcanzar varias decenas de nanómetros.

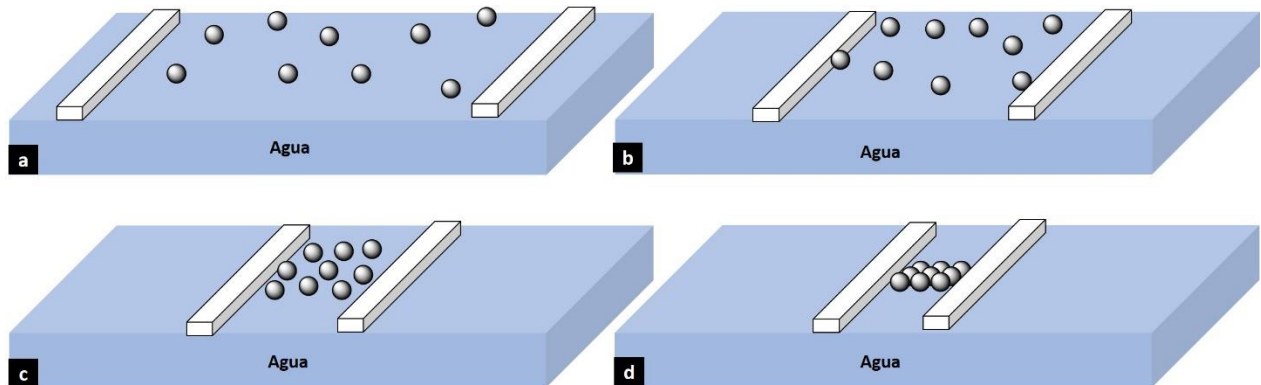


Figura 3. Representación de la formación de una película de Langmuir a partir de nanoestructuras cero-dimensionales.

Fuente: Elaboración propia.

La Figura 4 muestra una cuba de Langmuir que es el instrumento utilizado para fabricar las películas de Langmuir-Blodgett. En ella podemos observar una cuba de agua con dos barreras rectangulares móviles, una microbalanza con un plato de Wilhelmy para medir la presión de superficie y una pinza móvil para sujetar los sustratos en los cuales se depositará la monocapa. A pesar de que la fabricación de películas de Langmuir-Blodgett se realiza comúnmente utilizando instrumentación especializada, existen métodos alternativos que ponen esta técnica al alcance de cualquiera. Por ejemplo, la compresión de las monocapas en ausencia de barreras puede realizarse mediante la fuerza capilar inducida por un material poroso como una esponja, la cual es usada como un sifón en un extremo de la superficie de la subfase agua mientras la compresión de la monocapa ocurre en el extremo opuesto. De esta forma se puede prescindir de la cuba con barreras simétricas que se utiliza habitualmente en esta técnica. Este método ha sido aplicado exitosamente para la formación de monocapas de Langmuir de nanotubos de carbono y óxido de grafeno. Estas monocapas pueden ser transferidas sin ninguna fractura hacia un sustrato sólido manteniendo un alto grado de compactación y el método puede ser utilizado para depositar múltiples capas sobre el mismo sustrato (Xiao y col., 2016).

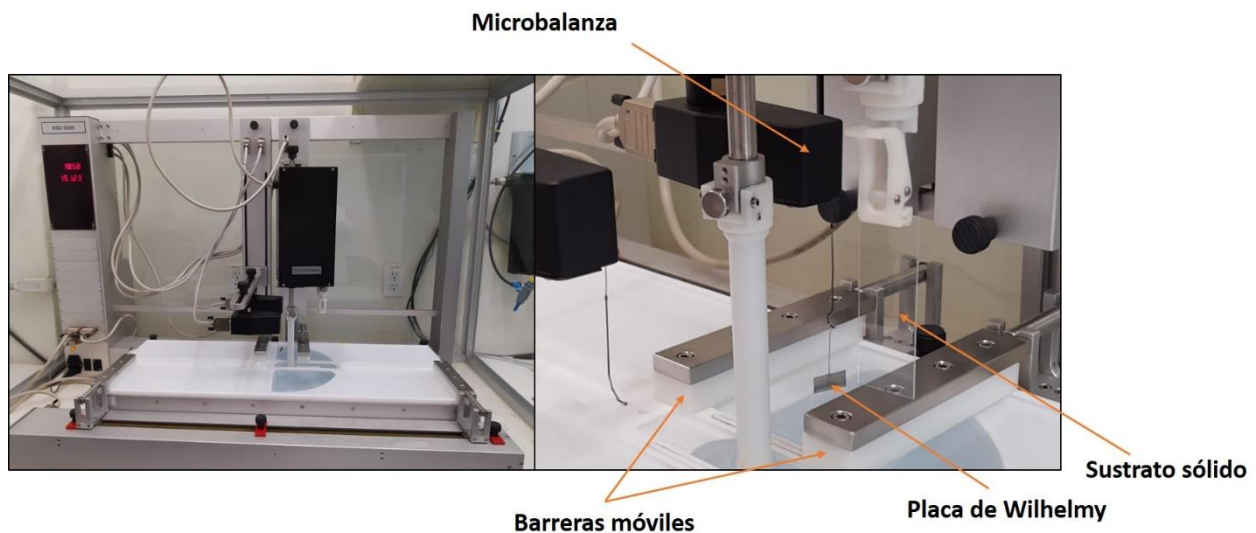


Figura 4. Cuba de Langmuir y algunos de sus componentes.

Fuente: Elaboración propia.

La técnica de Langmuir-Blodgett tiene muchas ventajas sobre otras técnicas empleadas para la fabricación de películas delgadas como deposición química de vapor, epitaxia, deposición de suspensión, recubrimiento por inmersión, recubrimiento por giro, recubrimiento por rocío y ensamblaje por filtración, entre ellas podemos mencionar la obtención de películas con un alto grado de orden, control sobre la densidad y espesor de la película, poco consumo de material y de energía, y alto grado de reproducibilidad (Xiao y col., 2016).

La técnica de Langmuir-Blodgett es adecuada para recubrir sustratos de áreas grades, para incrementar la productividad de esta técnica, Parchine y colaboradores combinaron las técnicas de Langmuir Blodgett y *roll to roll*, de esta forma, la película se forma en la interfase agua-aire y se deposita a través de un sistema de rodillos que transporta el sustrato de forma continua (Kohoutek y col., 2018). Con esta implementación lograron depositar de forma continua películas delgadas formadas por nanoesferas de óxido de silicio cubriendo un área de hasta 340 cm² (Parchine y col., 2016). Sin embargo, esta implementación está limitada al uso de materiales flexibles como sustratos.

Películas de LB a base de nanoestructuras de óxidos

Hasta la fecha, las nanoestructuras de óxidos metálicos más estudiadas para la construcción de películas de Langmuir-Blodgett son las nanopartículas y las nanoláminas obtenidas por exfoliación. Estas nanoestructuras son de tipo cero-dimensional y bidimensional respectivamente y son ideales para la construcción de películas delgadas cuyo espesor dependerá de las dimensiones de las nanoestructuras empleadas. Para preparar las monocapas de Langmuir se emplean soluciones coloidales que son dispersadas en la interfase agua-aire. Para aquellas nanoestructuras que son cero-dimensionales su patrón de ordenamiento es similar al de un conjunto de átomos en una red cristalina. De este modo las nanoestructuras cero-dimensionales en la monocapa se ordenan formando redes cuadradas, oblicuas o hexagonales (Figura 5).

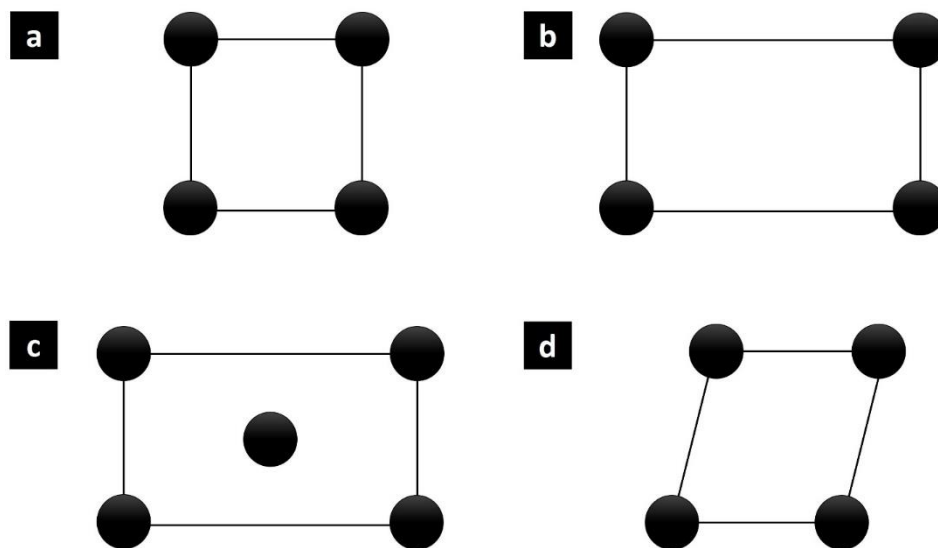


Figura 5. Redes de Bravais en un sistema bidimensional: a) cuadrada simple, b) cuadrada centrada, c) rectangular centrada y d) hexagonal.

Fuente: Elaboración propia.

Las nanopartículas esféricas de Fe_2O_3 forman súper-estructuras hexagonales cuando se ordenan en una película de Langmuir. De acuerdo con Ukleev y colaboradores el grado de ordenamiento obtenido depende del tamaño de las nanopartículas utilizadas. En experimentos realizados con nanopartículas monodispersas de 10 nm de óxido de hierro se obtuvieron monocapas con un alto grado de ordenamiento a largo alcance. Al utilizar nanopartículas de 20 nm se observó la formación de cúmulos tridimensionales con ordenamiento de corto alcance. Finalmente, empleando una mezcla de nanopartículas de 10 y 20 nm en una proporción de 3:1 se observó la formación de una monocapa ordenada formada por las nanopartículas de 10 nm con defectos formados por las nanopartículas de mayor tamaño (Ukleev y col., 2017). Dichos defectos son distorsiones en el patrón de ordenamiento de la película causadas por la presencia de una nanopartícula de mayor tamaño (Figura 6). Estos defectos son análogos a los defectos causados por un átomo sustitucional voluminoso en una solución sólida. De una forma similar, se han ensamblado nanodiscos de ZnO mediante la técnica de Langmuir-Blodgett formando una estructura que puede ser descrita como un cristal bidimensional (Meng y col., 2015).

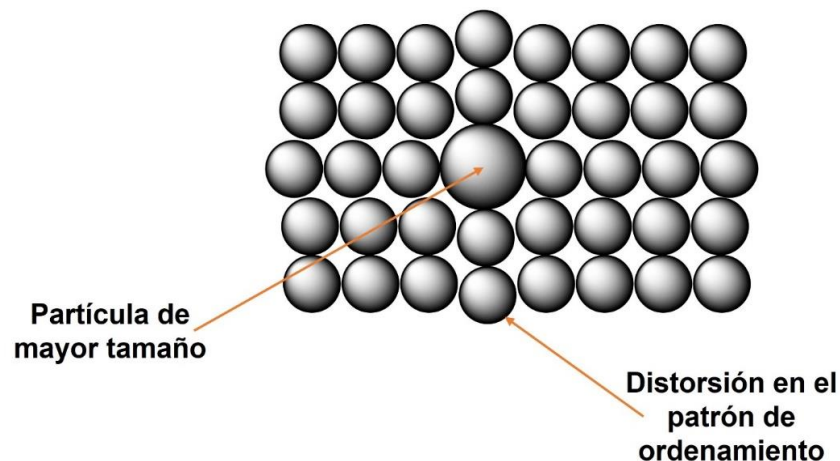


Figura 6. Representación de la formación de un defecto en una película de LB debido a la inserción de una nanopartícula de gran tamaño.

Fuente: Elaboración propia.

Debido a su alto grado de ordenamiento y a su actividad catalítica, las películas obtenidas a partir de nanopartículas de algunos óxidos metálicos son una plataforma ideal para el crecimiento de otros nanomateriales formando materiales compuestos con estructuras muy particulares. Por ejemplo, las películas de LB de nanopartículas de Fe_3O_4 y CoFe_2O_4 se han empleado para la síntesis de nanotubos de carbono alineados verticalmente (Figura 7). La nucleación y crecimiento de los nanotubos de ocurre en la superficie de las nanopartículas de óxido y debido al impedimento estérico crecen alineados verticalmente de forma espontánea. El diámetro de los nanotubos de carbono depende del tamaño de las nanopartículas y de la separación que existe entre ellas (Tamiya y col., 2018) (Sato y col., 2016) (Takagiwa y col., 2016)(Nakamura y col., 2016)

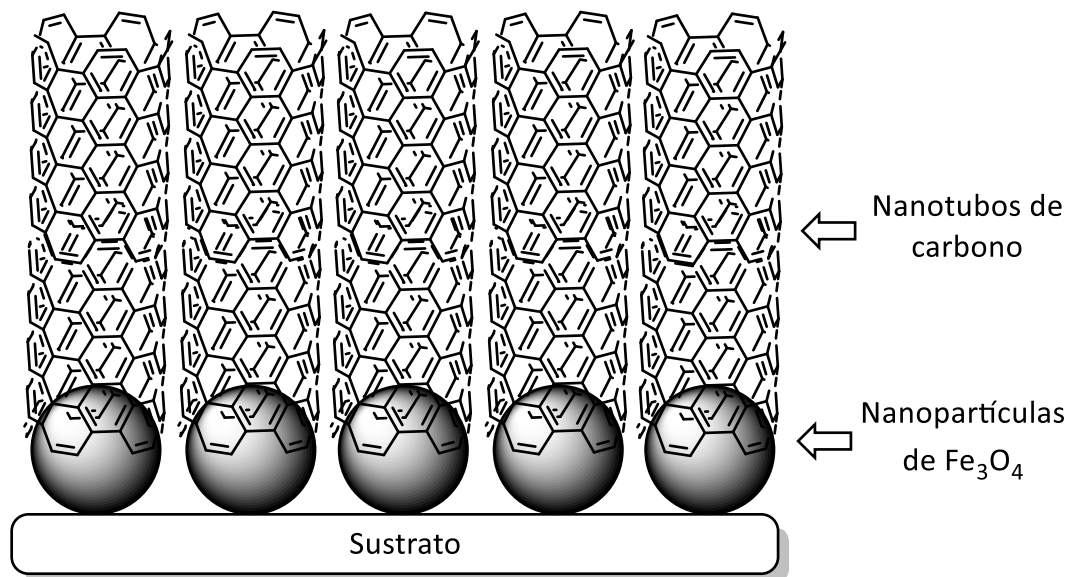


Figura 7. Representación de una película de nanotubos de carbono alineados verticalmente obtenida a partir de una película de Langmuir-Blodgett.

Fuente: Elaboración propia.

Algunos óxidos metálicos pueden ser exfoliados para obtener nanoláminas de espesor atómico de forma similar a como se produce el grafeno. Estas nanoláminas pueden auto ensamblarse en la interfase agua-aire para formar monocapas de Langmuir y posteriormente películas de Langmuir-Blodgett (Figura 8). Por ejemplo, el RuO_2 exfoliado forma monocapas estables en la interfase agua-aire que pueden ser depositadas sobre sustratos de policarbonato y pueden ser usadas para la fabricación de electrodos transparentes y flexibles (Yoo y col., 2017).

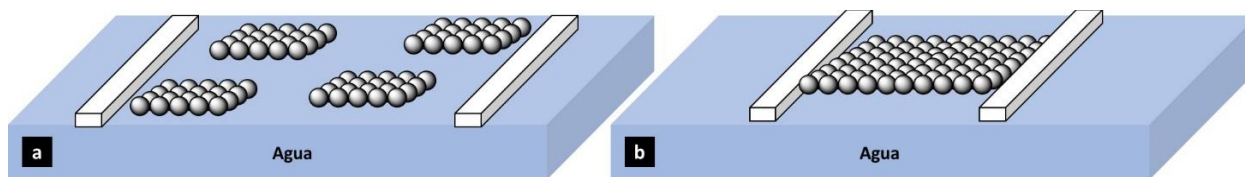


Figura 8. Representación de la formación de una película de Langmuir a partir de nanoestructuras bidimensionales.

Fuente: Elaboración propia.

A través de la técnica de Langmuir-Blodgett también se pueden obtener perovskitas artificiales con propiedades ferroeléctricas. El proceso consiste en crear una celda unitaria que se superpone a otra celda unitaria mediante la superposición alternada de láminas de óxidos distintos. Las nanoláminas de óxido se auto ensamblan en la interfase agua-aire por efecto de las fuerzas electrostáticas. Por ejemplo, la super red $(\text{Ti}_{0.87}\text{O}_2/\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10})_2(\text{Ti}_{0.87}\text{O}_2)$ fue obtenida mediante el depósito alternado de monocapas de $\text{Ti}_{0.87}\text{O}_2$ y $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$. Este tipo de superredes son únicas estructuralmente y no pueden ser fabricadas en bulto por ningún otro método (Kim y col., 2015). Recientemente, también se ha reportado que la técnica de Langmuir-Blodgett también puede ser aplicada a polioxometalatos en forma de cúmulos estabilizados con surfactantes catiónicos (Liu & Wang, 2020).

Películas de LB a base de calcogenuros metálicos

Los calcogenuros metálicos son compuestos formados por al menos un ion calcogenuro como S^{2-} , Se^{2-} , Te^{2-} o Po^{2-} y un catión metálico. Algunos calcogenuros nanoestructurados son bien conocidos por sus propiedades ópticas ya que son fluoróforos inorgánicos. Además, las propiedades de estos materiales suelen mejorar cuando el material se encuentra nanoestructurado. Se ha reportado la formación de monocapas de Langmuir estables a partir de puntos cuánticos de CTeSe/ZnS con tamaño promedio de 5 nm (Bursa y col., 2018). También se ha reportado la obtención de películas de Langmuir-Blodgett depositando monocapas de puntos cuánticos de PbS en sustratos de cuarzo (Cao y col., 2017).

Lo anterior tiene una repercusión importante en las propiedades ópticas de las películas preparadas de este tipo de nanomateriales. Por ejemplo, al incrementar la densidad de empaquetamiento de puntos cuánticos de CdSe en una película de Langmuir-Blodgett su intensidad de fluorescencia disminuye drásticamente. Esto se atribuye a que los mecanismos de relajación no radiativos de los fluoróforos los cuales están más favorecidos en las películas con un empaquetamiento denso. El mismo efecto también se observa cuando los puntos cuánticos forman aglomerados, para evitar este efecto negativo se han empleado surfactantes adsorbidos en la superficie de los puntos cuánticos que actúan como espaciadores evitando la aglomeración (Alejo y col., 2017). Es decir, las moléculas de surfactante adsorbidas en la superficie de los puntos cuánticos actúan como barreras que impiden el contacto interpartícula. Otra aplicación interesante de las películas de Langmuir-Blodgett de puntos cuánticos es su uso como amplificadores de la resonancia del plasmón superficial de nanoestructuras de metales nobles. Se ha reportado que las películas de puntos cuánticos de CdSe depositadas mediante Langmuir-Blodgett sobre nanopelículas de Au favorecen la excitación de los plasmones superficiales mediante un efecto de proximidad (Sharma y col., 2016). Al igual que los óxidos mencionados anteriormente, algunos calcogenuros como el MoS_2 pueden ser exfoliados como el grafito para obtener nanoláminas de espesor

atómico. Las nanoláminas de MoS₂ pueden colocarse en la interfase agua-aire y constituyen bloques de construcción adecuados para la formación de películas de Langmuir-Blodgett (Zhang y col., 2017). Zheng y colaboradores prepararon películas LB de nanoláminas de MoS₂ obtenidas por exfoliación y depositadas en sustratos de cuarzo (Zheng y col., 2018).

Finalmente, la interfase agua-aire resulta un medio adecuado para la síntesis de algunos calcogenuros nanoestructurados mediante reacciones interfaciales, las nanopartículas de estos calcogenuros pueden ser generadas *in situ* en una sola etapa haciendo reaccionar sales de ácidos grasos disueltas en la subfase agua con H₂S gaseoso que fluye en la subfase aire. Este proceso produce nanopartículas de sulfuros metálicos con un tamaño entre 22 y 25 nm que forman monocapas de Langmuir y que posteriormente son transferidas a sustratos de cuarzo (Karthik y col., 2016). Una variante de esta técnica consiste en la combustión de los precursores en la interfase agua-aire la cual ha sido aplicada exitosamente para sintetizar puntos cuánticos de CdS. Esta metodología también puede utilizarse para la síntesis *in situ* de puntos cuánticos de WO₃ que posteriormente son transferidos a sustratos sólidos mediante la técnica de Langmuir-Blodgett (Jadhav y col., 2015).

Películas de LB a base de nanoestructuras de metales nobles

Las nanopartículas metálicas son bien conocidas por sus propiedades ópticas, antibacteriales, catalíticas y magnéticas. Las propiedades antes mencionadas han sido estudiadas principalmente en soluciones coloidales, donde las nanopartículas metálicas están estabilizadas por diferentes sustancias que evitan la aglomeración. Chung reportó que las nanopartículas de Ag se ensamblan espontáneamente en una superestructura bidimensional en la interfase agua-aire, este ensamble bidimensional surge de las interacciones interpartícula específicas que dependen del tamaño de las partículas y de los surfactantes que las recubren (Chung, 2017). De acuerdo con Lin y Lu las fuerzas adhesivas establecidas entre nanopartículas de Au ensambladas en las monocapas de Langmuir incrementan exponencialmente

al aumentar la densidad de empaquetamiento a través del aumento de la presión de superficie (Lin & Lu, 2017). Kuo y colaboradores encontraron que las nanopartículas forman diferentes superestructuras en función de su propia forma, por ejemplo, los nanocubos se ensamblan formando una red cuadrada mientras que los nanocubo-octaedros se ensamblan en una red hexagonal al igual que las nanopartículas esféricas. Las películas de Langmuir-Blodgett de nanocubos y nanocubo-octaedros tienen aplicación como portamuestras que mejoran la sensibilidad y relación señal ruido en la espectrometría de masas de ionización/desorción láser asistida por superficie (Kuo y col., 2017). Además, el ensamble de nanocubos de plata en películas de Langmuir-Blodgett causa cambios importantes en sus propiedades ópticas. El espectro de absorción UV-Vis de una solución coloidal de nanocubos de plata muestra una banda de absorción en 440 nm, mientras que el espectro de absorción de una película LB formada por los nanocubos de Ag muestra dos bandas de absorción entre 500 y 900 nm debido al acoplamiento de los plasmones de superficie de los nanocubos que forman la súper-red (Banchelli y col., 2015). Lo anterior da un ejemplo de cómo las propiedades de las nanoestructuras cambian al ensamblarse en una película de Langmuir-Blodgett. La formación de redes bidimensionales hexagonales en la interfase agua-aire también se ha observado con nanopartículas de Au, al cambiar las nanopartículas por nanorodillos se observa la formación de un arreglo paralelo. Sin embargo, la formación de estos arreglos paralelos no siempre es posible ya que también se ha reportado la formación de estructuras dendríticas a través de la compresión y descompresión de nanorodillos de oro en la interfase agua-aire. Respecto a la densidad, se ha observado que las nanopartículas tienden a formar películas más compactas y densas que los nanorodillos. Las propiedades ópticas de estas nanoestructuras también cambian una vez que se han ensamblado en una película de Langmuir-Blodgett, particularmente se ha reportado un desplazamiento batocrómico de la banda de resonancia del plasmón de superficie en el espectro de absorción de las películas. Este desplazamiento puede ser aprovechado para el

desarrollo de nuevos fotosensibilizadores, quimiosensores y biosensores (Wu y col., 2017). Un aspecto interesante de las nanopartículas de Au en la interfase agua-aire es que pueden interactuar fuertemente con especies disueltas en la subfase agua formando monocapas mixtas que pueden ser transferidas a un sustrato sólido con ambos materiales simultáneamente, el resultado ~~nete~~ de este proceso es un co-depósito de las nanopartículas de Au y la sustancia disuelta en la subfase agua. Por ejemplo, esta interacción ha sido aprovechada para fabricar películas de Langmuir-Blodgett de nanopartículas de Au y porfirina de zinc (Camacho y col., 2015).

Además de las nanopartículas y nanorodillos, también se ha explorado la formación de películas de Langmuir-Blodgett a partir de otras nanoestructuras de metales nobles. Por ejemplo, Shi y colaboradores estudiaron la formación de películas de Langmuir a partir de nanoalambres de plata, ellos encontraron que la densidad y compactación de la película es mayor cuando los nanoalambres están recubiertos con una sustancia anfífila (Shi y col., 2017). También se han construido películas de Langmuir-Blodgett a partir de nano discos de plata las cuales han sido utilizadas como sustratos para el crecimiento de estructuras columnares útiles como polarizadores cromáticos (Mahmoud, 2016). Finalmente, se ha reportado que los cúmulos de oro de diferente tamaño como $Au_{25}R_{18}$, $Au_{38}R_{24}$, $Au_{144}SR_{60}$, and $Au_{333}SR_{79}$ ($R = C_{12}H_{25}$) también forman monocapas de Langmuir estables y uniformes que pueden ser transferidas a sustratos de silicio (Hirata y col., 2016). En otro estudio realizado con cúmulos se reportó que el tiempo de permanencia de la monocapa en la interfase agua aire antes de ser depositada en un sustrato tiene un efecto importante sobre la organización de los cúmulos en la película, evolucionando así a diferentes redes como la hexagonal compacta, cúbica simple, arreglos en forma de disco o una distribución completamente aleatoria (Swierczewski y col., 2021). Una de las aplicaciones de estas películas es la construcción de sensores de bilirrubina libre con límites de concentración a escala nanomolar (Xiao y col., 2021).

Los estudios realizados por Chen y colaboradores mostraron que la adición de un surfactante a la monocapa de nanopartículas de oro estabilizadas con tiolatos ayuda a incrementar la estabilidad de la monocapa y por consecuencia incrementa sus propiedades mecánicas. Sin embargo, es necesario seleccionar adecuadamente el surfactante empleado ya que se ha observado que los ácidos grasos comunes no aumentan la estabilidad de la monocapa, por el contrario, favorecen que las nanopartículas de Au sean expulsadas de la monocapa cuando se realiza la compresión evitando la formación de películas densas, compactas y libres de defectos (Chen y col., 2017).

Películas de LB a base de Fullerenos

La molécula de fullereno (C_{60}) tiene una forma esférica con un diámetro de 0.75 nm y al estar constituida únicamente por átomos de carbono posee un carácter altamente hidrofóbico. Por este motivo, se han sintetizado diferentes derivados de fullereno con grupos que le confieran carácter anfifílico y que sean adecuados para la fabricación de películas de Langmuir-Blodgett (Figura 9). La mayoría de estos derivados son insolubles en agua, pero pueden formar monocapas estables en la interfase agua-aire. Los fulerenos polihidroxilados (**1**) también llamados fulerenoles son unos de los derivados más simples del fullereno, son hidrosolubles y son capaces de formar películas de Langmuir-Blodgett (Noskov y col., 2019). Otra clase de derivados con largas cadenas alifáticas (**2**) han sido preparados mediante la funcionalización covalente de la molécula de fullereno para obtener compuestos formadores de películas de Langmuir-Blodgett (Neal & Nakanishi, 2021). En otra investigación se observó el autoensamblaje de un derivado anfifílico de fullereno (**3**) junto con ADN para formar nanoestructuras en forma de láminas (Ramesan y col., 2022). La formación de películas compuestas también se ha logrado mezclando los derivados catiónicos **4** y **5** con nanocristales de celulosa sulfatados, los cuales conducen el autoensamblaje y distribución homogénea de las moléculas de fullereno en la interfase agua-aire mejorando las propiedades fotoeléctricas de las películas

(Sawalha y col., 2020). Finalmente, las metodologías de reacciones *click* han sido aplicadas para unir covalentemente segmentos de polímeros hidrofílicos como el polietilenglicol (PEG) a moléculas de fullereno para obtener derivados anfifílicos (6) formadores de películas de Langmuir-Blodgett (Ou y col., 2019).

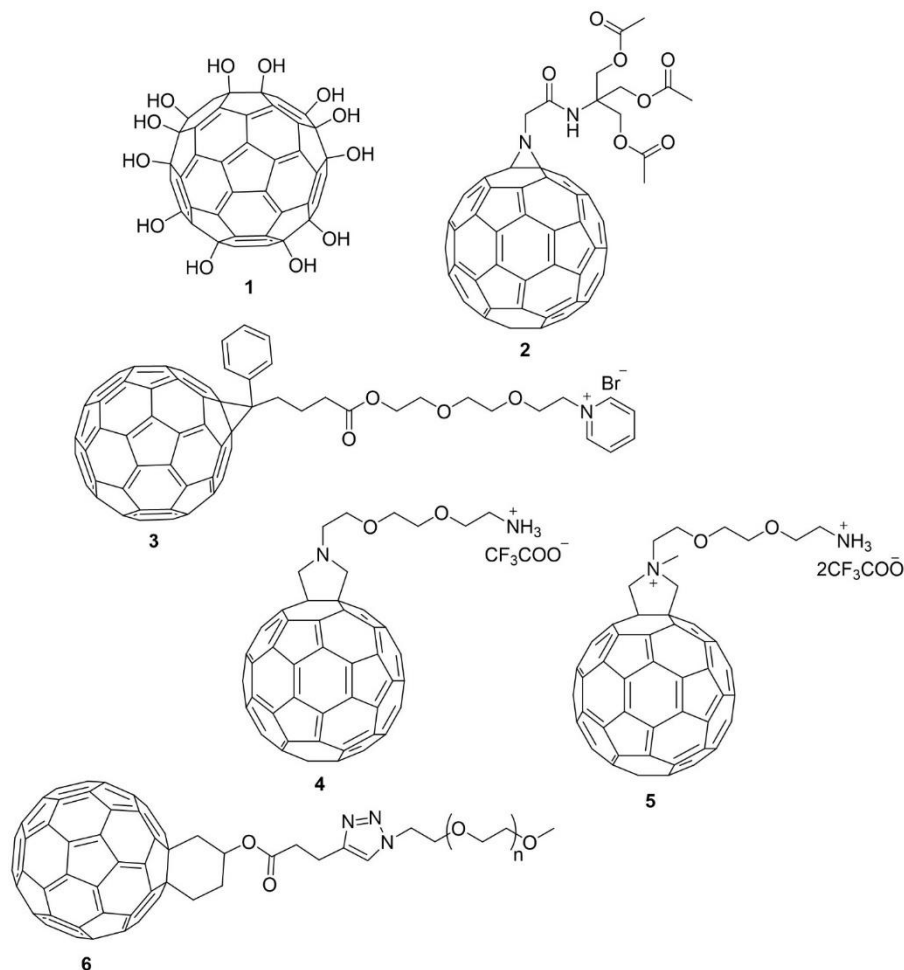


Figura 9. Derivados anfifílicos de fullereno utilizados para la construcción de películas de Langmuir-Blodgett.

Fuente: Elaboración propia.

Sin embargo, Amer y Altalebi demostraron que es posible obtener monocapas de Langmuir estables de fullereno a partir de soluciones preparadas en tolueno. De acuerdo con los autores, la concentración de fullereno en la interfase agua-aire es el parámetro clave para obtener monocapas estables sin formar aglomerados (Amer & Altalebi, 2018). De forma similar, es posible fabricar películas de Langmuir-Blodgett con puntos cuánticos de carbono de 5 nm, las películas formadas tienen un empaquetamiento compacto y un comportamiento mecánico rígido (Bodik y col., 2018).

Películas de LB a base de nanotubos de carbono

La interfase agua-aire es un medio ideal para ordenar nanotubos de carbono de forma paralela obteniendo películas delgadas con un alto grado de ordenamiento y con densidad elevada (Figura 10). Dicha alineación se logra realizando múltiples ciclos de compresión-expansión de una monocapa. La obtención de nanotubos de carbono alineados es de suma importancia porque ayuda a mejorar algunas propiedades eléctricas como la movilidad de cargas, la velocidad de conmutación y la transmisión de corriente (Gao y col., 2017). De acuerdo con Ramli y col., las soluciones de nanotubos de carbono empleadas para fabricar las películas deben tener una concentración sumamente baja para lograr la alineación paralela de los nanotubos en la interfase agua-aire. Por el contrario, el uso de soluciones con concentración elevada disminuye la calidad de las películas obtenidas (Ramli y col., 2016).

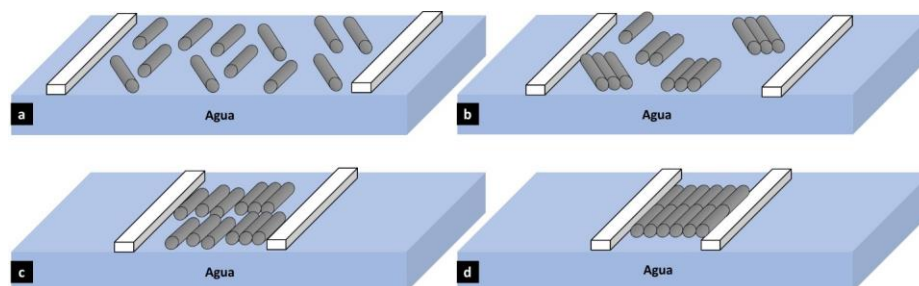


Figura 10. Representación de la formación de una película de Langmuir a partir de nanoestructuras unidimensionales.

Fuente: Elaboración propia.

Un estudio comparativo de películas delgadas de nanotubos de carbono de pared sencilla fabricadas mediante recubrimiento por inmersión, filtración y Langmuir-Blodgett mostró que esta última permite obtener un mejor control sobre la topografía de la superficie, homogeneidad y densidad de empaquetamiento. Además, las películas obtenidas por LB mostraron mayor transmitancia, menor rugosidad, mayor conductividad eléctrica y una variación mínima en las propiedades eléctricas (Yahya y col., 2017). Un aspecto interesante es que las propiedades eléctricas de las películas de nanotubos de carbono obtenidas mediante la técnica de Langmuir-Blodgett son anisotrópicas, es decir, las películas actúan como un conductor o dieléctrico dependiendo de la alineación de los nanotubos con respecto al plano de polarización (0 o 90° respectivamente) (Devanarayanan y col., 2016).

Las películas de Langmuir-Blodgett de nanotubos de carbono interactúan fuertemente con sustancias con actividad biológica. Recientemente, se ha reportado un aumento en la actividad catalítica de la enzima penicilinasasa cuando esta se encuentra en una película de Langmuir-Blodgett mixta con nanotubos de carbono y un fosfolípido (Scholl y col., 2017). También, se ha propuesto a las películas de Langmuir-Blodgett de nanotubos de carbono como un modelo que ayude a entender la interacción que existe entre los nanotubos y las biomembranas (Matyszewska y col., 2018). El entendimiento de estas interacciones podría repercutir el diseño de sistemas para la liberación controlada de fármacos a partir de películas de Langmuir-Blodgett mixtas.

Recientemente, las investigaciones realizadas sobre películas de Langmuir-Blodgett de nanotubos de carbono se enfocan principalmente en la formación de películas mixtas combinando nanotubos con materiales poliméricos, moléculas orgánicas, enzimas, etc. Algunos ejemplos de películas mixtas preparadas por la técnica de Langmuir-Blodgett incluyen: nanotubos de carbono/ácido esteárico/asparaginasa (Rodrigues Rola Possarle y col., 2020), nanotubos de carbono/alginato/bromuro de dioctadecildimetilamonio/ureasa (Rodrigues y col., 2018), nanotubos de carbono/polianilina (Abdulla & Pullithadathil, 2020), nanotubos

de carbono/nafión (Wu y col., 2019) y nanotubos de carbono/colorante (Chen y col., 2018). La combinación de materiales en estas películas mixtas permite incrementar la actividad de las enzimas incorporadas y mejora la sensibilidad de detección de ciertos analitos. Dichas mejoras se atribuyen al ordenamiento controlado de los componentes que sólo puede alcanzarse con la técnica de Langmuir-Blodgett.

Películas de LB a base de grafeno

Las películas delgadas de grafeno son prometedoras para la obtención de electrodos transparentes, a menudo estas exhiben una gran cantidad de defectos que disminuyen su conductividad eléctrica. Sin embargo, cuando se utiliza la técnica de Langmuir-Blodgett para formar la película, se disminuye la cantidad de defectos presentes en las películas mejorando las propiedades eléctricas, además, la conductividad eléctrica de estas películas puede ser incrementada mediante el tratamiento fotoquímico posterior con radiación ultravioleta y ozono (Tomasevic Ilic y col., 2018).

Las nanoláminas de grafeno son obtenidas con facilidad mediante exfoliación del grafito, convirtiéndose en bloques de construcción adecuados para fabricar películas de Langmuir-Blodgett. Este método permite obtener electrodos transparentes de alta calidad con potencial aplicación en electrónica flexible e impresa, así como en la tecnología de recubrimientos. Un aspecto importante es que las propiedades eléctricas de las películas de grafeno obtenidas mediante la técnica de Langmuir-Blodgett son mejores en comparación con aquellas obtenidas por filtración al vacío, el cual es el método más común para el depósito de grafeno en películas delgadas (Tomasevic-Ilic y col., 2016).

Las películas delgadas de grafeno obtenidas mediante la técnica de Langmuir-Blodgett en combinación un catalizador de platino ofrece una mejora sustancial al desempeño de celdas solares, este material provee una interfase conductora grande que mejora la eficiencia de la transferencia de carga incrementando su eficiencia. Además, al utilizar la técnica de Langmuir-Blodgett se permite disminuir

la cantidad de catalizador necesario para el funcionamiento de estos dispositivos (Ibrayev y col., 2018).

Finalmente, la técnica de Langmuir-Blodgett también ha sido utilizada para la fabricación de películas delgadas a partir de nanocintas de grafito (5-50 nm de espesor) depositadas sobre sustratos de polidimetilsiloxano hidrofílico con aplicación en sensores de pulso sanguíneo con alta sensibilidad (Alaferdov y col., 2017).

Películas de LB a base de óxido de grafeno

A diferencia del grafeno que es hidrofóbico, el óxido de grafeno tiene cierto carácter anfifílico debido a la presencia de grupos -COOH y -OH (hidrofílicos) y por lo tanto forma monocapas en la interfase agua-aire con mayor facilidad. Los materiales compuestos a base de óxido de grafeno tienen mucha utilidad en baterías de ion-litio, transistores, supercapacitores, dispositivos fotovoltaicos, sensores, etc. Sin embargo, estas aplicaciones requieren metodologías que permitan obtener películas delgadas, con un buen grado de ordenamiento y espesor uniforme. Las características de estas películas pueden ser modificadas en etapas posteriores al depósito mediante el tratamiento con plasma de argón, este tratamiento incrementa la cantidad de grupos hidrofílicos en la superficie de la película mejorando su mojabilidad, adhesividad y biocompatibilidad (Ibrahim y col., 2018).

Es fácil preparar complejos de óxido de grafeno y otras sustancias en la interfase agua-aire disolviendo una sustancia hidrosoluble en la subfase agua, en donde, las moléculas de un colorante catiónico y las láminas de óxido de grafeno interactúan electrostáticamente formando una monocapa mixta que puede ser transferida a un sustrato (Gür y col., 2015). Este enfoque ha sido aplicado para obtener monocapas mixtas de porfirina de zinc y óxido de grafeno (Ermakova y col., 2018). En otra investigación se encontró que las láminas de óxido de grafeno promueven el auto-ensamblaje de moléculas de colorantes e inducen la formación de agregados de tipo *H* y *J* (Song y col., 2017). La interacción entre las películas de materiales

grafénicos y moléculas de colorante puede modificar las propiedades vibracionales y de fluorescencia del colorante. Por ejemplo, De la O Cuevas y colaboradores observaron el apagamiento de la fluorescencia y una amplificación de la respuesta vibracional en moléculas de un colorante tipo BODIPY. Estos cambios resultan de las interacciones π - π entre los dominios formados por carbonos sp^2 del sustrato grafénico y los núcleos aromáticos del fluoróforo BODIPY (De la O-Cuevas y col., 2021). La técnica de Langmuir-Blodgett también permite preparar nanocompuestos de óxido de grafeno y Cu_2O o Cu complejando el óxido de grafeno con iones Cu^{2+} en la interfase agua-aire, una vez que la película ha sido depositada sobre un sustrato se produce la formación del óxido de cobre mediante tratamiento térmico. La principal ventaja de este método es que permite obtener una distribución uniforme de las partículas de óxido de cobre o cobre a lo largo de toda la película (Botcha y col., 2018).

La técnica de Langmuir-Blodgett también puede ser aplicada exitosamente para la fabricación de dispositivos electrocrómicos como las ventanas inteligentes de alto desempeño a partir de óxido de grafeno y óxido de molibdeno ya que permite obtener películas delgadas con espesor uniforme donde existe una fuerte interacción entre el óxido de grafeno y el óxido de molibdeno que confiere una alta capacidad de coloración y buena reversibilidad (Zhang y col., 2016).

La sobre compresión de una monocapa de óxido de grafeno en la interfase agua-aire causa el plegamiento de la monocapa de forma repetitiva y periódica de forma similar a como se arruga una hoja de papel. Los dobleces formados se conservan en la monocapa durante la transferencia a un sustrato sólido e incluso después de procesos posteriores como la reducción química (Silverberg & Vecitis, 2017). El plegamiento de monocapas de grafeno es una aproximación interesante para la obtención de nanoestructuras porosas. La deposición de múltiples capas de óxido de grafeno comprimidas más allá de la presión de colapso resulta en la formación de una nanoestructura altamente porosa con una estructura tridimensional. La porosidad de estos materiales se encuentra interconectada y es una plataforma

ideal para el almacenamiento de biomateriales dentro de los poros. Además, se ha encontrado que las nanoestructuras porosas de óxido de grafeno ayudan a la comunicación celular, transporte de nutrientes y oxígeno y eliminación de residuos del metabolismo celular. Por lo tanto, las nanoestructuras porosas de óxido de grafeno resultan adecuadas para construir bioelectrodos, y biosensores entre otros dispositivos (Jaafar y col., 2015).

Respecto a las propiedades eléctricas de las películas de Langmuir-Blodgett de óxido de grafeno, se ha encontrado que para obtener la conductividad en el plano en electrodos es necesario formar conjunciones entre las láminas de óxido de grafeno (Han, 2015). Esto puede ser logrado fácilmente durante la compresión controlada de la monocapa en la interfase agua aire.

Películas de LB a base de redes metal-orgánicas

Otra clase de materiales nanoestructurados con relevancia tecnológica en la actualidad son las redes metal-orgánicas conocidas comúnmente como MOFs. Estos sólidos cristalinos formados por átomos o cúmulos metálicos y conectores orgánicos destacan por sus poros nanoestructurados y han encontrado aplicaciones en la adsorción, catálisis, biomedicina, y generación de energía. La fabricación de películas de Langmuir-Blodgett con MOFs puede realizarse a partir de suspensiones de partículas que se dispersan en la interfase agua-aire o bien sintetizando *in situ* los MOFs en la subfase agua.

La implementación de la técnica de Langmuir-Blodgett con partículas de MOFs requiere que estas se encuentren recubiertas con un surfactante que les permita permanecer en una suspensión. De esta forma las partículas de MOFs pueden mantenerse flotando en la interfase agua-aire y durante el proceso de autoensamblaje (Yuan y col., 2021). La caracterización de las películas obtenidas muestra que las cristalinidad y porosidad intrínsecas de los MOFs se conservan en las películas resultantes (Andrés y col., 2019).

La síntesis de MOFs *in situ* se realiza disolviendo los iones metálicos en la subfase agua y dispersando sobre ella una solución que contiene al ligante. Este método ha sido aplicado para sintetizar un MOF de níquel (II) y 2,3,6,7,10,11-hexaaminotriphenileno y formar posteriormente nanopelículas con un alto grado de cristalinidad y elevada conductividad eléctrica (Ohata y col., 2021). Este método también ha sido aplicado para obtener MOFs en las interfase agua-aire a partir de ligantes derivados de porfirina (Liu y col., 2019). La principal ventaja de este método es que los MOFs obtenidos forman nanoláminas con un elevado grado de orientación, ya que debido a las fuerzas hidrofóbicas y a las interacciones π - π el plano basal de las nanoláminas permanece paralelo al plano de la subfase agua (Wang y col., 2021). La planaridad de las estructuras formadas mejora algunas propiedades como la capacidad de transporte de cargas haciendo de estos materiales alternativas prometedoras para el desarrollo de nuevos semiconductores (Rubio-Giménez y col., 2018).

Desafíos y retos de la técnica de Langmuir-Blodgett

Hasta este punto, se ha mostrado la gran versatilidad de la técnica de Langmuir-Blodgett para la construcción de películas delgadas a partir de diferentes nanomateriales. En la actualidad, esta técnica ha superado las limitaciones impuestas por el uso exclusivo de moléculas anfifílicas y se ha diversificado su aplicabilidad a una amplia gama de sustancias orgánicas, organometálicas e inorgánicas. Podemos anticipar que en el futuro la técnica podrá aplicarse a una gama aún más amplia de materiales y por consecuencia, las aplicaciones potenciales de las películas delgadas fabricadas por esta técnica aumentarán, también, de manera significativa.

Sin embargo, uno de los desafíos más importantes que enfrenta la técnica de Langmuir-Blodgett es su adaptación a la producción en masa. La mayor parte de las investigaciones realizadas se han llevado a cabo a escala de laboratorio y los equipos disponibles en el mercado ofrecen una capacidad limitada. Como se

mencionó anteriormente, la técnica de Langmuir-Blodgett se ha combinado con otras técnicas como el recubrimiento por rodillo para aumentar su capacidad productiva. No obstante, esta mejora sólo permite aumentar el área sobre la cual es posible depositar la película, pero aún es necesario optimizar otros aspectos de la técnica como el tiempo requerido para formar las monocapas de Langmuir en la interfase agua-aire, o el tiempo muerto que existe entre el depósito de dos monocapas sucesivas en el mismo sustrato.

Otro aspecto importante, es evitar la formación de defectos estructurales en la película como los mencionados anteriormente. Más allá de la técnica de Langmuir-Blodgett, esta problemática requiere mejorar los métodos de síntesis de las nanoestructuras que serán usadas como bloques de construcción, procurando que sean monodispersas o con baja polidispersidad en cuanto a tamaño.

Por último, uno de los nuevos desafíos que enfrenta la técnica de Langmuir-Blodgett es la formación de películas delgadas con compuestos sintetizados por microorganismos para la obtención de biopelículas.

La técnica de Langmuir-Blodgett es una ventana abierta a la innovación y desarrollo tecnológico. Sin embargo, el desarrollo de esta técnica aún se encuentra limitado enormemente por el difícil acceso a la instrumentación requerida.

Conclusiones

La técnica de Langmuir-Blodgett es una técnica sumamente versátil para la fabricación de películas nanoestructuradas. Su principal ventaja es la facilidad con la cual se adapta para fabricar nanopelículas a partir de diferentes materiales, partiendo de los materiales moleculares y llegando a los materiales nanoestructurados con diferente dimensionalidad. También, la técnica ofrece la posibilidad de llevar a cabo la síntesis *in situ* de diferentes nanomateriales usando métodos interfaciales. Además, las películas obtenidas mediante la técnica de Langmuir-Blodgett presenta un alto grado de orden, espesor uniforme, morfología regular y otras características que hacen de esta técnica un sustituto potencial para

otras técnicas como el recubrimiento por giro o la deposición química de vapor. Especialmente, cuando se requiere un alto grado de control en las características microestructurales de las películas. Sin embargo, esta técnica aun encuentra muchas limitaciones para adaptarse a la producción masiva haciéndola menos competitiva desde el punto de vista económico. No obstante, en muchos casos la técnica de Langmuir-Blodgett puede ser la única que permita obtener nanopelículas con ciertas características, especialmente cuando se trata de películas multicapa que combinan materiales de naturaleza muy diversa. Esto permitiría colocar a la técnica de Langmuir-Blodgett en un nicho competitivo donde se compense el alto costo-beneficio que ésta tiene. Podemos esperar que en futuro esta técnica adquiera mayor relevancia, cuando sus limitaciones productivas sean superadas y, especialmente, de cara a la tendencia actual, hacia la miniaturización tecnológica.

Bibliografía

- Abdulla, S., & Pullithadathil, B. (2020). Unidirectional langmuir-blodgett-mediated alignment of polyaniline-functionalized multiwalled carbon nanotubes for NH₃ gas sensor applications. *Langmuir*, 36(39), 11618–11628. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c02200>
- Alaferdov, A. V, Savu, R., Canesqui, M. A., Bortolucci, E., Joanni, E., Peressinoto, J., & Moshkalev, A. (2017). Graphite nanobelts characterization and application for blood pulse sensing. *International Journal of Metrology and Quality Engineering*, 8, 5. <https://doi.org/10.1051/ijmqe/2017003>
- Alejo, T., Paulo, P. M. R., Merchán, M. D., Garcia-Fernandez, E., Costa, S. M. B., & Velázquez, M. M. (2017). Influence of 3D aggregation on the photoluminescence dynamics of CdSe quantum dot films. *Journal of Luminescence*, 183, 113–120. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.11.002>
- Amer, M. S., & Altalebi, H. B. (2018). On the processing of monolayer C60

fullerene films and their mechanical properties. *Materials Research Express*, 5, 016407. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aaa21d>

Andrés, M. A., Sicard, C., Serre, C., Roubeau, O., & Gascón, I. (2019). Ultrathin hydrophobic films based on the metal organic framework UiO-66-COOH(Zr). *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 10, 654–665. <https://doi.org/10.3762/BJNANO.10.65>

Ariga, K. (2020). Don't Forget Langmuir-Blodgett Films 2020: Interfacial Nanoarchitectonics with Molecules, Materials, and Living Objects. *Langmuir*, 36(26), 7158–7180. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c01044>

Banchelli, M., Tiribilli, B., Pini, R., Matteini, P., & Caminati, G. (2015). Graphene oxide/silver nanocube composites for SERS detection of biomolecules. *International Conference on BioPhotonics*, 1–3. <https://doi.org/10.1109/BioPhotonics.2015.7304046>

Bodik, M., Siffalovic, P., Nadazdy, P., Benkovicova, M., Markovic, Z., Chlpik, J., Cirak, J., Kotlar, M., Micusik, M., Jergel, M., & Majkova, E. (2018). On the formation of hydrophobic carbon quantum dots Langmuir films and their transfer onto solid substrates. *Diamond and Related Materials*, 83, 170–176. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.02.011>

Botcha, V. D., Sutar, D. S., & Major, S. S. (2018). Study of GO-Cu₂O and RGO-Cu nanocomposite monolayer sheets prepared by modified Langmuir Blodgett route. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 118, 158–165. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.03.012>

Bursa, B., Rytel, K., Skrzypiec, M., Prochaska, K., & Wróbel, D. (2018). Thin films of CdTeSe/ZnS quantum dots on water subphase: Thermodynamics and morphology studies. *Dyes and Pigments*, 155, 36–41. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.01.035>

- Camacho, S. A., Aoki, P. H. B., De Assis, F. F., Pires, A. M., De Oliveira, K. T., Aroca, R. F., & Constantino, J. L. (2015). Co-deposition of gold nanoparticles and metalloporphyrin using the Langmuir-Blodgett (LB) technique for surface-enhanced Raman scattering (SERS). *Applied Spectroscopy*, 69(4), 451–456. <https://doi.org/10.1366/14-07625>
- Cao, W., Lin, Y., Patterson, R., Wen, X., Tapping, P. c, Kee, T., Veetil, B. P., Zhang, P., Zhang, Z., Zhang, Q., Reece, P., Bremner, S., Santosh, S., Conibeer, G., & Huang, S. (2017). Difference in hot carrier cooling rate between Langmuir-Blodgett and drop cast PbS QDs films due to strong electron-phonon coupling. *Nanoscale*, 9(43), 17133–17142. <https://doi.org/10.1039/C7NR05247B>
- Chen, K., Li, J., Xing, R., Jiao, T., Gao, F., & Peng, Q. (2018). Facile synthesis of self-assembled carbon nanotubes/dye composite films for sensitive electrochemical determination of Cd(II) ions. *Nanotechnology*, 29(44), 445603. <https://doi.org/https://doi.org/10.1088/1361-6528/aadbf7>
- Chen, Y., Su, H., Hung, C., Yang, P., Hu, Y., Lin, T., Lee, M., & Jeng, U. (2017). X-ray reflectivity studies on the mixed Langmuir-Blodgett monolayers of thiol-capped gold nanoparticles, dipalmitoylphosphatidylcholine, and sodium dodecyl sulfate. *Langmuir*, 33(41), 10886–10897. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b01559>
- Chung, S. (2017). Two-dimensional assembly of organically functionalized Ag nanoparticles at air-water interface. *Applied Chemistry for Engineering*, 28(1), 125–131. <https://doi.org/10.14478/ace.2017.1001>
- De la O-Cuevas, E., Alvarez-Venicio, V., Badillo-Ramírez, I., Islas, S. R., Carreón-Castro, M. del P., & Saniger, J. M. (2021). Graphenic substrates as modifiers of the emission and vibrational responses of interacting molecules: The case of BODIPY dyes. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular*

Spectroscopy, 246, 119020. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2020.119020>

Devanarayanan, V. P., Manjuladevi, V., Poonia, M., Gupta, R. K., Gupta, S. K., & Akhtar, J. (2016). Measurement of optical anisotropy in ultrathin films using surface plasmon resonance. *Journal of Molecular Structure*, 1103, 281–285. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2015.09.018>

Ermakova, E. V., Ezhov, A. A., Baranchikov, A. E., Gorbunova, Y. G., Kalinina, M. A., & Arslanov, V. V. (2018). Journal of Colloid and Interface Science Interfacial self-assembly of functional bilayer templates comprising porphyrin arrays and graphene oxide. *Journal of Colloid And Interface Science*, 530, 521–531. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.06.086>

Gao, Y., Deng, Y., Liao, Z., & Zhang, M. (2017). Aligned carbon nanotube field effect transistors by repeated compression-expansion cycles in Langmuir-Blodgett. *Proceedings of the 17th IEEE International Conference on Nanotechnology*, 731–734. <https://doi.org/10.1109/NANO.2017.8117288>

Gür, B., Sinoforoglu, M., & Meral, K. (2015). Fabrication of morphology controlled graphene oxide-dye composite films at the air water interface. *RSC Advances*, 5(1), 552–557. <https://doi.org/10.1039/b000000x>

Han, T. H. (2015). Direct assembly of graphene oxide on flexible substrates for highly transparent electrodes via the Langmuir-Blodgett technique. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 15(2), 1191–1194. <https://doi.org/10.1166/jnn.2015.9318>

Hirata, N., Sato, M., Tsunemi, E., Watanabe, Y., Tsunoyama, H., Nakaya, M., Eguchi, T., Negishi, Y., & Nakajima, A. (2016). Fabrication and characterization of floating memory devices based on thiolate-protected gold nanoclusters. *Journal of Physical Chemistry C*, 121(20), 10638–10644. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b09339>

- Ibrahim, S. A., Jaafar, M. M., Ng, F. L., Phang, S. M., Kumar, G. G., Majid, W. H. A., & Periasamy, V. (2018). Plasma-treated Langmuir–Blodgett reduced graphene oxide thin film for applications in biophotovoltaics. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 124, 59. <https://doi.org/10.1007/s00339-017-1468-2>
- Ibrayev, N., Seliverstova, E., & Zhumabekov, A. (2018). Preparation of graphene nanostructured films for photovoltaics. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 447, 012068. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/447/1/012068>
- Jaafar, M. M., Ciniciato, G. P. M. K., Ibrahim, S. A., Phang, S. M., Yunus, K., Fisher, A. C., Iwamoto, M., & Vengadesh, P. (2015). Preparation of a three-dimensional reduced graphene oxide film by using the Langmuir-Blodgett method. *Langmuir*, 31(38), 10426–10434. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b02708>
- Jadhav, A. H., Patil, S. H., Sathaye, S. D., & Patil, K. R. (2015). A method to form semiconductor quantum dot (QD) thin films by igniting a flame at air–liquid interface: CdS and WO₃. *Journal of Colloid and Interface Science*, 439, 121–128. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.10.029>
- Karthik, C., Manjuladevi, V., & Gupta, R. K. (2016). Langmuir monolayer assisted formation of cadmium sulfide nanoparticles at air-water interface and its role in alignment of bulk liquid crystal. *RSC Advances*, 6(52), 46607–46615. <https://doi.org/10.1039/C6RA01753C>
- Kim, Y.-H., Dong, L., Osada, M., Li, B. W., Ebina, Y., & Sasaki, T. (2015). Artificial design for new ferroelectrics using nanosheet-architectonics concept. *Nanotechnology*, 26(24), 244001. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/24/244001>

- Kohoutek, T., Parchine, M., Bardosova, M., Fudouzi, H., & Pemble, M. (2018). Large-area flexible colloidal photonic crystal film stickers for light trapping applications. *Optical Materials Express*, 8(4), 960–967. <https://doi.org/10.1364/OME.8.000960>
- Kuo, T.-R., Chen, Y.-C., Wang, C.-I., Shen, T.-H., Wang, H.-Y., Pan, X.-Y., Wang, D.-Y., Liou, C.-C., Chang, Y.-H., Chen, Y. C., Wu, Y. H., Liu, Y. R., Lin, Y. H., Hu, C. C., & Chen, C. C. (2017). Highly oriented Langmuir-Blodgett film of silver cuboctahedra as an effective matrix-free sample plate in surface-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry. *Nanoscale*, 9(31), 11119–11125. <https://doi.org/10.1039/C7NR04098A>
- Lin, G., & Lu, W. (2017). Self-assembly of hydrophobic gold nanoparticles and adhesion property of their assembled monolayer films. *Journal of Colloid And Interface Science*, 501, 241–247. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.04.065>
- Liu, C., Wang, C., Wang, H., Wang, T., & Jiang, J. (2019). Photoactive Porphyrin-Based Metal-Organic Framework Nanosheets. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2019(45), 4815–4819. <https://doi.org/10.1002/ejic.201900940>
- Liu, Q., & Wang, X. (2020). Polyoxometalate Clusters: Sub-nanometer Building Blocks for Construction of Advanced Materials. *Matter*, 2(4), 816–841. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2020.01.020>
- Mahmoud, M. A. (2016). Overgrowth of silver nanodisks on a substrate into vertically aligned nanopillars for chromatic light polarization. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(36), 23827–23836. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b07311>
- Matyszewska, D., Napora, E., Żelechowska, K., Biernat, J. F., & Bilewicz, R. (2018). Synthesis , characterization , and interactions of single-walled carbon nanotubes modified with doxorubicin with Langmuir-Blodgett biomimetic

membranes. *Journal of Nanoparticle Research*, 20(5), 143.

<https://doi.org/10.1007/s11051-018-4239-x>

Meng, Q., Honda, N., Uchida, S., Hashimoto, K., Shibata, H., & Fujimori, A. (2015).

Creation of giant two-dimensional crystal of zinc oxide nanodisk by method of single-particle layer of organo-modified inorganic fine particles. *Journal of Colloid And Interface Science*, 453, 90–99.

<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.04.058>

Nakamura, K., Kuriyama, N., Takagiwa, S., Sato, T., & Kushida, M. (2016). Film fabrication of Fe or Fe₃O₄ nanoparticles mixed with palmitic acid for vertically aligned carbon nanotube growth using Langmuir-Blodgett technique.

Japanese Journal of Applied Physics, 55, 03DD06.

<https://doi.org/10.7567/JJAP.55.03DD06>

Neal, E. A., & Nakanishi, T. (2021). Alkyl-Fullerene Materials of Tunable

Morphology and Function. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 94(6), 1769–1788. <https://doi.org/10.1246/bcsj.20210129>

Noskov, B. A., Timoshen, K. A., Akentiev, A. V., Chirkov, N. S., Dubovsky, I. M., Lebedev, V. T., Lin, S. Y., Loglio, G., Miller, R., Sedov, V. P., & Borisenkova, A. A. (2019). Dynamic Surface Properties of Fullerenol Solutions [Research-article]. *Langmuir*, 35(10), 3773–3779.

<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b04152>

Ohata, T., Nomoto, A., Watanabe, T., Hirosawa, I., Makita, T., Takeya, J., & Makiura, R. (2021). Uniaxially Oriented Electrically Conductive Metal–Organic Framework Nanosheets Assembled at Air/Liquid Interfaces. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(45), 54570–54578.

<https://doi.org/https://doi.org/10.1021/acsami.1c16180>

Ou, K., Xu, X., Shao, Y., Wang, W. J., Zhang, W. Bin, & Yang, S. G. (2019).

Langmuir-Blodgett Films of C60-end-capped Poly(ethylene oxide). *Chinese Journal of Polymer Science*, 37, 604–608. <https://doi.org/10.1007/s10118-019-2234-z>

Parchine, M., Mcgrath, J., Bardosova, M., & Pemble, M. E. (2016). Large area 2D and 3D colloidal photonic crystals fabricated by a roll-to-roll Langmuir-Blodgett method. *Langmuir*, 32(23), 5862–5869.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b01242>

Paulista Neto, A. J., & Fileti, E. E. (2018). Elucidating the amphiphilic character of graphene oxide. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(14), 9507–9515.
<https://doi.org/10.1039/c8cp00797g>

Ramesan, A. B., Vittala, S. K., & Joseph, J. (2022). DNA condensation and formation of ultrathin nanosheets via DNA assisted self-assembly of an amphiphilic fullerene derivative. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 226, 112352.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2021.112352>

Ramli, M. M., Isa, S. S. M., Ahmad Hambali, N. A. M., Isa, M. M., Kasjoo, S. R., Nor, N. I. M., Ahmad, N., Khalid, N., Murad, S. A. Z., & Isa, M. N. (2016). Carbon nanotubes based hydrogen sensor on paper using Langmuir-Blodgett technique. *3rd International Conference on Electronic Design*, 387–390.

Rodrigues, R. T., Morais, P. V, Nordi, C. S. F., Scho, M. J., Siqueira, J. R., & Caseli, L. (2018). Carbon Nanotubes and Algal Polysaccharides To Enhance the Enzymatic Properties of Urease in Lipid Langmuir – Blodgett Films. *Langmuir*, 34(9), 3082–3093. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b04317>

Rodrigues Rola Possarle, L. H., Siqueira Junior, J. R., & Caseli, L. (2020). Insertion of carbon nanotubes in Langmuir-Blodgett films of stearic acid and asparaginase enhancing the catalytic performance. *Colloids and Surfaces B:*

Biointerfaces, 192, 111032. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2020.111032>

Rubio-Giménez, V., Galbiati, M., Castells-Gil, J., Almora-Barrios, N., Navarro-Sánchez, J., Escorcia-Ariza, G., Mattera, M., Arnold, T., Rawle, J., Tatay, S., Coronado, E., & Martí-Gastaldo, C. (2018). Bottom-Up Fabrication of Semiconductive Metal–Organic Framework Ultrathin Films. *Advanced Materials*, 30(10), 1704291. <https://doi.org/10.1002/adma.201704291>

Sato, T., Nakamura, K., Takagiwa, S., & Kushida, M. (2016). Controlling the morphology of vertically-aligned carbon nanotubes using Langmuir-Blodgett deposited CoFe₂O₄, Fe₃O₄, and Fe nanoparticles with palmitic acid. *Thin Solid Films*, 616, 662–672. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.09.033>

Sawalha, S., Milano, F., Guascito, M. R., Bettini, S., Giotta, L., Operamolla, A., Da Ros, T., Prato, M., & Valli, L. (2020). Improving 2D-organization of fullerene Langmuir-Schäfer thin films by interaction with cellulose nanocrystals. *Carbon*, 167, 906–917. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.05.084>

Scholl, F., Morais, P., Gabriel, R., Schöning, M. J., Roberto, J., Jr, S., & Caseli, L. (2017). Carbon nanotubes arranged as smart interfaces in lipid Langmuir-Blodgett films enhancing the enzymatic properties of penicillinase for biosensing applications. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(36), 31054–31066. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b08095>

Sharma, A., Kumar, M., & Dhar, B. (2016). Quantum dot monolayer for surface plasmon resonance signal enhancement and DNA hybridization detection. *Biosensors and Bioelectronics*, 80, 477–482. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2016.02.013>

Shi, L., Liu, J., Yang, J., Cai, L., Shi, L., & Qiu, H. (2017). Langmuir-Blodgett assembly of transparent graphene oxide-silver microwire hybrid films with an antibacterial property. *New Carbon Materials*, 32(4), 344–351.

[https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(17\)60127-6](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(17)60127-6)

Silverberg, G. J., & Vecitis, C. D. (2017). Wrinkling and periodic folding of graphene oxide monolayers by Langmuir-Blodgett compression. *Langmuir*, 33, 9880–9888. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b02289>

Song, J., Ma, K., Jiao, T., Xing, R., Zhang, L., & Zhou, J. (2017). Preparation and self-assembly of graphene oxide-dye composite Langmuir films: Nanostructures and aggregations. *Colloids and Surfaces A*, 529, 793–800. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.06.071>

Swierczewski, M., Maroni, P., Chenneviere, A., Dadras, M., Lee, L., Bürgi, T., Swierczewski, M., Maroni, P., Chenneviere, A., Dadras, M., & Lee, L. (2021). Deposition of extended ordered ultrathin films of Au₃₈(SC₂H₄Ph)₂₄ nanocluster using Langmuir – Blodgett technique. *Small*, 17(27), 2005954. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/sml.202005954>

Takagiwa, S., Kanasugi, O., Nakamura, K., & Kushida, M. (2016). Synthesis of vertically-aligned carbon nanotubes from Langmuir-Blodgett films deposited Fe Nanoparticles on Al₂O₃/Al/SiO₂/Si substrate. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 16(4), 3289–3294. <https://doi.org/10.1166/jnn.2016.12312>

Tamiya, S., Sato, T., & Kushida, M. (2018). Diameter control of vertically aligned carbon nanotubes using CoFe₂O₄ nanoparticle Langmuir-Blodgett films. *Japanese Journal of Applied Physics*, 57(3S2), 03EG15. <https://doi.org/10.7567/JJAP.57.03EG15>

Tomasevic-Ilic, T., Pesic, J., Milosevic, I., Vujin, J., Matkovic, A., Spasenovic, M., & Gajic, R. (2016). Transparent and conductive films from liquid phase exfoliated graphene. *Optical and Quantum Electronics*, 48, 319. <https://doi.org/10.1007/s11082-016-0591-1>

Tomasevic Ilic, T., Jovanovic, D., Popov, I., Fandan, R., Pedrós, J., Spasenovic,

- M., & Gajic, R. (2018). Reducing sheet resistance of self-assembled transparent graphene films by defect patching and doping with UV/ozone treatment. *Applied Surface Science*, *458*, 446–453.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.07.111>
- Ukleev, V., Khassanov, A., Snigireva, I., Konovalov, O., Dudnik, M., Dubitskiy, I., & Vorobiev, A. (2017). Self-assembly of a binary mixture of iron oxide nanoparticles in Langmuir film: X-ray scattering study. *Materials Chemistry and Physics*, *202*, 31–39. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.08.069>
- Wang, Z., Walter, L. S., Wang, M., Petkov, P. S., Liang, B., Qi, H., Nguyen, N. N., Hamsch, M., Zhong, H., Wang, M., Park, S., Renn, L., Watanabe, K., Taniguchi, T., Mannsfeld, S. C. B., Heine, T., Kaiser, U., Zhou, S., Weitz, R. T., ... Dong, R. (2021). Interfacial Synthesis of Layer-Oriented 2D Conjugated Metal-Organic Framework Films toward Directional Charge Transport. *Journal of the American Chemical Society*, *143*(34), 13624–13632.
<https://doi.org/10.1021/jacs.1c05051>
- Wu, Y.-H., Imae, T., & Ujihara, M. (2017). Surface enhanced plasmon effects by gold nanospheres and nanorods in Langmuir-Blodgett films. *Colloids and Surfaces A*, *532*, 213–221. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.05.015>
- Wu, Y., Kou, J., Wang, L., Cheng, L., & Lu, K. (2019). Langmuir-blodgett films of naflon-nitrogen doped carbon nanotubes as new sensing materials for the determination of caffeine in tea. *International Journal of Electrochemical Science*, *14*, 11166–11177. <https://doi.org/10.20964/2019.12.50>
- Xiao, P., Gu, J., Wan, C., Wang, S., He, J., Zhang, J., Huang, Y., Kuo, S. W., & Chen, T. (2016). Ultrafast formation of free-standing 2D carbon nanotube thin films through capillary force driving compression on air/water interface. *Chemistry of Materials*, *28*(19), 7125–7133.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b03420>

- Xiao, W., Liu, J., Xiong, Y., Li, Y., & Li, H. (2021). Fluorescent sensing of free bilirubin at nanomolar level using a Langmuir–Blodgett film of glucuronic acid–functionalized gold nanoclusters. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 413, 7009–7019. <https://doi.org/10.1007/s00216-021-03660-6>
- Yahya, P., Theng, L. L., Mustaza, S. M., Abdullah, H., & Amin, N. (2017). Characterization of transparent conducting carbon nanotube thin films prepared via different methods. *Sains Malaysiana*, 46(7), 1103–1109. <https://doi.org/10.17576/jsm-2017-4607-13>
- Yoo, S., Kim, J., Moon, H., Kim, S. Y., Ko, D.-S., Shin, W. H., Hwang, S., Jung, D. W., Sul, S., Kwak, C., Roh, J. W., & Lee, W. (2017). Strong enhancement of electrical conductivity in two-dimensional micrometer-sized RuO₂ nanosheets for flexible transparent electrodes. *Nanoscale*, 9(21), 7104–7113. <https://doi.org/10.1039/c6nr09894k>
- Yuan, H., Liu, G., Qiao, Z., Li, N., Buenconsejo, P. J. S., Xi, S., Karmakar, A., Li, M., Cai, H., Pennycook, S. J., & Zhao, D. (2021). Solution-Processable Metal–Organic Framework Nanosheets with Variable Functionalities. *Advanced Materials*, 33(29), 2101257. <https://doi.org/10.1002/adma.202101257>
- Zhang, H., Jeon, K., & Seo, D. (2016). Equipment-free deposition of graphene-based molybdenum oxide nanohybrid Langmuir-Blodgett films for flexible electrochromic panel application. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(33), 21539–21544. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b04985>
- Zhang, Y., Xu, L., Walker, W. R., Tittle, C. M., Backhouse, C. J., & Pope, M. A. (2017). Langmuir films and uniform, large area transparent coatings of chemically exfoliated MoS₂ single layers. *Journal of Materials Chemistry C*, 5, 11275–11287. <https://doi.org/10.1039/C7TC02637D>
- Zheng, Q., Wang, J., Wang, Y., & Chen, Z. (2018). Novel molybdenum disulfide

Langmuir Blodgett thin film as a saturable absorber for a passively Q-switched Nd:GdVO₄ laser. *Optical Materials Express*, 8(10), 3176–3183.
<https://doi.org/10.1364/OME.8.003176>