



Revista Internacional de Investigación e Innovación Tecnológica

Página principal: www.riit.com.mx

Nanopartículas de Cobre: Técnicas de síntesis y desarrollo de películas conductoras

Copper Nanoparticles: Synthesis techniques and development of conductive films

Alaniz-Hernández, M.A.*, Pérez-Olguín, I.J.C.

Departamento de Ingeniería Industrial y Manufactura; Instituto de Ingeniería y Tecnología; Universidad Autónoma de Ciudad Juárez; C. P 32315. Ciudad Juárez, Chihuahua.
al206596@alumnos.uacj.mx*; ivan.perez@uacj.mx

Innovación tecnológica: Revisión del estado del arte referente a los procesos de obtención de nanopartículas y su posterior aplicación en el desarrollo de películas conductoras para su implementación en dispositivos electrónicos.

Área de aplicación industrial: Nanotecnología, electrónica: Laboratorios de desarrollo de nanomateriales, manufactura de dispositivos electrónicos.

Recibido: 25 enero 2022

Aceptado: 07 septiembre 2022

Abstract

Conductive films based on Cu nanoparticles have a wide variety of applications in industries such as electronics, medicine, green energy, etc. To develop this, multiple physical and chemical synthesis techniques have been implemented. However, for future development, understanding the mechanisms that lead to obtaining specific properties on a larger scale outside of research is necessary. We can see in texts, several methodologies leading to the attainment of certain properties have been described. The purpose of this review is to provide an overview of the chemical techniques for the synthesis of copper nanoparticles commonly reported in the literature, the deposition techniques for obtaining conductive particles and their applications. The information reviewed may in turn lead to the development of new strategies, improving the properties of the materials developed.

Key Words: chemical reduction; copper nanoparticles; nanoparticles synthesis; spin coating; thin film technology.

Resumen

Las películas conductivas a base de nanopartículas de Cu tienen una amplia variedad de aplicaciones en industrias como la electrónica, la medicina, energías verdes, etc. Para su desarrollo, se han implementado múltiples técnicas de síntesis físicas y químicas. Sin embargo, para el desarrollo a futuro, la comprensión de los mecanismos que conllevan a la obtención de propiedades específicas a una escala mayor es necesario, sobre todo fuera del ámbito de la investigación. En la literatura, se han descrito varias metodologías que conducen a la obtención de ciertas propiedades. El objetivo de esta revisión es ofrecer una visión general de las técnicas químicas de síntesis de nanopartículas de cobre comúnmente reportadas en la literatura, las técnicas de depósito para la obtención de películas conductivas y sus aplicaciones. La información revisada puede conducir a su vez al desarrollo de nuevas estrategias, mejorando las propiedades de los materiales desarrollados.

Palabras Clave: nanopartículas de cobre; reducción química; síntesis de nanopartículas; técnica de spin coating; tecnología de películas delgada.

1. Introducción

El creciente desarrollo de la nanotecnología ha atraído la atención de la industria y los investigadores, al introducirse nuevas y mejoradas propiedades de los materiales a escala nanométrica (Parveen et al., 2016). De manera general dichas propiedades están ligadas con las características morfológicas de los materiales, nano-alambres (Li et al., 2020), nanopartículas (Hejazy et al., 2018), nanocompuestos (Qiu et al., 2015), nano-esferas (Qiao et al., 2014), nano-varillas (Yonezawa, 2015), polvos (Maji, Krishna, & Chakraborty, 2018), suspensiones (Kamal, Ali, & Xianjun, 2020), puntos cuánticos (Zhong et al., 2012), películas (Artur, 2018), entre otras. Cada una de ellas presenta una gama de aplicaciones variada que va de la mano con las herramientas tecnológicas necesarias para su obtención. Particularmente hablando, la tecnología de película delgada y de recubrimientos (muy similares en su naturaleza), son técnicas que pueden ser aplicadas para modificar o agregar nuevas propiedades sobre un sustrato, mediante la aplicación de una lámina o recubrimiento funcionalizado con nanomateriales

(Hishimone et al., 2018). Las películas conductivas son estructuras depositadas sobre un sustrato dieléctrico o menos conductor que la lámina o película que lo recubre. Dicha película debe conservar sus propiedades eléctricas, ópticas y mecánicas al momento de ser depositada sobre el sustrato. Recientemente, el uso de nanomateriales metálicos conductores como el cobre y la plata, son utilizados como propuesta de mejora en la propiedades eléctricas/electrónicas de los dispositivos (Hishimone et al., 2018).

Las películas de cobre son de gran interés para su uso como materiales de interconexión en circuitos integrados multicapa, debido a su alta conductividad y excelente resistencia a la migración de electrones (Yonezawa, 2015). Existen varios métodos para la preparación de películas de Cu y la metodología más reportada es la MOCVD (deposición química de vapores orgánicos metálicos) debido a la capacidad de generar películas uniformes y su alta selectividad para introducir solo los elementos deseados (Gottschalch et al., 2017). Sin embargo, las deposiciones en solución también tienen potencial (ej. *spin*

coating, dip coating, ink jet) y, en particular, la electrodeposición ha demostrado ser capaz de integrarse eficazmente en los procesos estándar de semiconductores de óxido metálico complementarios (CMOS), así como de producir capas nanoestructuradas (Gottschalch et al., 2017; May, Pena, & Roy, 2018).

El cobre (Cu) es uno de los materiales eléctricos más importantes principalmente debido a su elevada conductividad, solo desplazado por la plata, pero destacando por su abundancia y su relativo bajo costo (Hishimone et al., 2018). Las nanopartículas de cobre han demostrado aplicaciones prometedoras en varias áreas de aplicación como agentes de disipación térmica, agentes antimicrobianos y fúngicos, lubricantes, moldeo por inyección de metales, catalizadores, electrónica flexible, conductores transparentes, etc. (Sakka, 2017). La producción de nanopartículas de cobre es mucho más desafiante en comparación con otros metales, debido a que estas son bastante inestables en solución acuosa (Umer et al., 2012). Cuando las nanopartículas de cobre son expuestas al aire libre, la aglomeración aparece inmediatamente debido a los procesos oxidativos que ocurren en su superficie. Para evitar este problema es posible utilizar una atmósfera inerte, por ejemplo, argón o nitrógeno. En algunos casos, se han utilizado disolventes inorgánicos. La presencia de polímeros protectores o tensioactivos también se emplea para la síntesis de nanopartículas de cobre, evitando los problemas de oxidación (Umer et al., 2012; Karthik et al., 2015).

Las nanopartículas de cobre pueden producirse mediante diferentes técnicas, generalmente clasificadas como métodos ascendentes (*bottom-up*) o químicos y descendentes (*top-down*) o físicos. En el enfoque ascendente, las nanopartículas se

construyen mediante átomos, moléculas o clusters. En los enfoques descendentes, una pieza a nivel macroscópico de un material se reduce a dimensiones nanométricas mediante técnicas de corte, esmerilado o molienda, es decir, su preparación es a partir de entidades mayores sin control a nivel atómico (X. Fu et al., 2018). Otro enfoque reportado en los últimos años es la síntesis biológica, aunque podría considerarse como parte del enfoque químico, presenta sus propios retos y oportunidades. Las técnicas del enfoque físico incluyen la evaporación térmica (García-Illamas et al., 2017), la ablación por láser (Goncharova, Kharlamova, Lapin, & Svetlichnyi, 2019), la molienda mecánica (Q. Fu, Stein, Li, & Zheng, 2020; Smirnov, 2019), entre otras; mientras que proceso de síntesis química incluye la electroquímica (Khodashenas & Ghorbani, 2014), la reducción química (Jardón-maximino et al., 2018), fotoquímica (Bárta et al., 2019), sonoquímica (Han & Min, 2020), poliol (Trung, Thi, & Anh, 2019), etc. El enfoque del presente artículo de revisión es describir algunas de las técnicas de síntesis de nanopartículas de cobre, así como las metodologías para el desarrollo de películas conductivas a partir de estas y sus áreas de aplicación.

2. Síntesis de nanopartículas de cobre

Como se mencionó anteriormente, las nanopartículas de cobre pueden ser obtenidas a través de múltiples técnicas. La reducción química es una de las técnicas de síntesis mayormente empleadas para la obtención de nanopartículas de Cu. El método de polioles, la síntesis electroquímica o la síntesis asistida por microondas son utilizadas con menor frecuencia. Algunas de las técnicas más eficientes son explicadas en detalle a continuación.

2.1. Reducción química

Entre las distintas técnicas de síntesis, la reducción química se destaca debido a que es un método fácil, rentable y eficiente de aplicar, otorgando control sobre el tamaño y de la dispersión mediante la optimización de los parámetros de síntesis, por ejemplo, la relación molar del estabilizador con la sal precursora, así como del agente reductor (Khan et al., 2016; Jardón-maximino et al., 2018). El crecimiento de las nanopartículas depende de diversas variables, como la concentración de iones metálicos, el tipo de agente reductor empleado, el pH y la temperatura. Los tiempos de reacción son parámetros clave en la síntesis de nanopartículas. La técnica de reducción química suele incluir la reducción de sales metálicas en diversos disolventes y agentes reductores (Khan et al., 2016; Dang et al., 2011).

En 2015 Sierra-Avila y colaboradores (Sierra-ávila et al., 2015), sintetizaron nanopartículas de cobre a través del método de reducción química, utilizando Polialilaminas como agentes estabilizadores, obteniendo nanopartículas con una morfología esférica y tamaños <31 nm. Los autores destacan la concentración del agente estabilizador para la formación de nanopartículas de mayor pureza. Este mismo año Khalid y colaboradores (Zafar & Shamaila, 2015), sintetizaron nanopartículas de cobre por el método de reducción química, empleando borohidruro de sodio (NaBH_4) como agente reductor, obteniendo un tamaño promedio de partícula de 14-55 nm. En este artículo los autores justifican el uso del ácido ascórbico como agente antioxidante, y se propone el uso de este con una concentración de 0.02 M, para obtener tamaños menores de los 100 nm en las partículas.

2.2. Síntesis hidrotermal

En la síntesis hidrotermal, la reacción química requiere de una autoclave sellada, donde los precursores se exponen a temperaturas superiores a sus puntos de ebullición. Cuando el solvente utilizado es agua la técnica es conocida como “hidrotermal”, de lo contrario la técnica es conocida como solvotermal o descomposición térmica (Fuente-hernández, 2015). La técnica emplea la solubilidad en agua de las sustancias inorgánicas a temperaturas y presiones elevadas, teniendo como consecuencia la cristalización del material disuelto en el disolvente. El disolvente empleado (agua) a elevadas temperaturas juega un papel esencial en la transformación de los precursores. Por debajo de los 100 °C la presión de vapor del agua en estado líquido es inferior a la del punto de ebullición, la cual incrementa directamente en proporción con la temperatura (Fuente-hernández, 2015; Schäf, Ghobarkar & Knauth, 2004). En el modo de alta presión, generada al interior del reactor, los resultados de síntesis son obtenidos de manera destacable debido a que la solubilidad de los compuestos aumenta en relación directa con la presión/temperatura. La temperatura, la presión del agua y el tiempo de reacción son los tres principales parámetros físicos en la síntesis hidrotermal (Schäf, Ghobarkar & Knauth, 2004; Seku et al., 2018). Durante 2016 Rahmatolahzadeh y colaboradores (Rahmatolahzadeh, Aliabadi, & Motevalli, 2016), emplearon la síntesis hidrotermal para la obtención de nanopartículas de cobre, se reportó el uso de hidrato de hidracina como agente reductor ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) y etilendiamina como agente estabilizador, se estableció la temperatura del autoclave a 180 °C por 12 horas. El tamaño de partícula resultante fue de aprox. 15 nm, la actividad fotocatalítica de está fue probada mediante la reducción del azul de metileno bajo luz solar visible,

obteniendo una reducción significativa de dicho compuesto.

En 2016 Muralisankar y asociados (Muralisankar et al., 2016), desarrollaron nanopartículas de cobre mediante síntesis hidrotermal; emplearon hidrato de hidracina ($N_2H_4 \cdot H_2O$) como agente reductor y dodecil bencen sulfonato de sodio (SDBS) como estabilizador. La síntesis se llevó a cabo en autoclave sellado a 180 °C por 12 h. El tamaño de partícula obtenido fue de aprox. 185-200 nm. Dos años más tarde Seku y sus colaboradores (Seku et al., 2018), sintetizaron nanopartículas de cobre con un tamaño promedio de partícula de aprox. 14 nm. Reportaron el uso de hidrato de hidracina como agente reductor y L-ácido ascórbico con una concentración de 0.001 M como agente antioxidante. La actividad antibacterial y antifúngica de las nanopartículas fue probada en en diversas cepas patogénicas, obteniendo resultados favorables.

2.3. Síntesis asistida por microondas

La técnica de microondas consiste en aplicar energía electromagnética con frecuencias en el rango de 300 MHz a 300 GHz, donde los periodos de exposición a esta energía influyen directamente en las propiedades de las nanopartículas de Cu. La principal ventaja de esta técnica de síntesis es su capacidad de calentamiento significativo durante la reacción química (Fuente-hernández, 2015). El calentamiento por microondas no sólo es responsable de la reducción del óxido metálico y la formación de nanopartículas, sino que al mismo tiempo la reacción de reducción se ve afectada favorablemente. Las nanopartículas tienden a formar aglomerados fácilmente cuando el tiempo del tratamiento térmico se mantiene durante mucho tiempo, con el uso de microondas se puede reducir significativamente los tiempos de tratamiento térmico al alcanzar temperaturas elevadas en

un menor periodo de tiempo, además de lograr una distribución de calentamiento más homogénea (Powar et al., 2019).

En 2016 Sreeju, Rufus y Philip (Sreeju, Rufus, & Philip, 2016), obtuvieron nanopartículas de cobre con un tamaño promedio de 15 nm. La síntesis se llevó a cabo utilizando hidrato de hidracina como agente reductor y posteriormente se sometió a radiación por microondas a una potencia de 720 W por 90 segundos. La citotoxicidad y la actividad antimicrobiana fueron evaluadas durante esta investigación, reportando resultados positivos. Cuatro años más tarde Naik, Shivashankar y Bindu (Naik, Shivashankar, & Bindu, 2020), sintetizaron nanopartículas de cobre mediante el método de reducción asistido por microondas; empleando glicina e hidróxido de potasio como agentes reductores, la solución resultante se sometió a radiación por microondas durante 10 minutos. El tamaño promedio de partícula obtenido fue de entre 85 y 38 nm, la actividad antimicrobiana de las nanopartículas fue reportada en esta investigación, los involucrados reportan un aumento en la actividad antimicrobiana en función de la disminución del tamaño de partícula.

2.4. Método de los polioles

El proceso de poliol se refiere a un polialcohol que actúa no sólo como disolvente, sino también como agente reductor débil, que, combinado con una base sirve como medio para la reducción de sales metálicas. En este proceso, un precursor inorgánico sólido se suspende en un poliol líquido. A continuación, la solución se agita y se calienta hasta una temperatura determinada, suficiente para alcanzar el punto de ebullición del poliol (Carroll et al., 2011).

De manera general, el método implica la reducción de iones Cu^{2+} utilizando agentes

reductores fuertes (hidracina, por ejemplo) en solventes orgánicos polares, en presencia de polivinilpirrolidona (PVP). Debido a los pares ion-electrón de oxígeno de los grupos carbonilo, este polímero coordina iones Cu^{2+} , que luego se reducen a CuO (Carroll et al., 2011; Dement & Rudoy, 2012). Además, el PVP estabiliza la dispersión de las nanopartículas de cobre que se forman y al mismo tiempo impide que las partículas sufran el fenómeno de oxidación, al formarse una barrera polimérica propiciada por el fenómeno de adsorción sufrido en la superficie de las nanopartículas (Dement & Rudoy, 2012). Además, debido a su polaridad y altos puntos de ebullición, los polioles son disolventes adecuados para ser aplicados en la síntesis de nanopartículas metálicas asistida por microondas (Dement & Rudoy, 2012). A pesar de que es posible controlar propiedades de las nanopartículas como el tamaño, la forma o la estructura cristalina a través de los parámetros de reacción, la reacción en sí es compleja de entender y se requiere de múltiples experimentos antes de logra definir los parámetros necesarios para lograr obtener una característica en específico (Favier & Pla, 2019).

En 2017 Boita y sus colaboradores (Boita et al., 2017) sintetizaron nanopartículas de cobre a través del método de los polioles. Los autores reportan el uso de etilenglicol, PVP, citrato de sodio y ácido ascórbico; destacando la adición del agente reductor de manera controlada, las condiciones de reacción del experimento se mantuvieron bajo agitación constante a una temperatura de $34\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 3.5 horas. El resultado obtenido fueron nanopartículas de cobre con un tamaño promedio de 1.5 nm. Tres años más tarde Lee y sus colegas (Lee, Kim, & Shin, 2020), desarrollaron nanopartículas de cobre por método de los polioles, utilizando PVP, etilenglicol y ácido L-ascórbico como precursores. Las condiciones de la reacción se mantuvieron en agitación vigorosa constante

a una temperatura de $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 30 minutos. El tamaño promedio de partícula obtenido fue de 65 nm. La actividad catalítica de las nanopartículas fue evaluada a través de su capacidad de reducción frente al compuesto orgánico 4-nitrofenol.

2.5. Síntesis electroquímica

La síntesis electroquímica ha cobrado importancia en la obtención de nanomateriales, principalmente debido a su bajo costo, empleo de bajas temperaturas, alta pureza del producto, simplicidad y bajo impacto ambiental. A través de este método se utiliza la electricidad como fuerza de control para la reacción química. La síntesis electroquímica se efectúa haciendo pasar una corriente eléctrica entre dos electrodos separados por un electrolito (Khodashenas & Ghorbani, 2014). De esta manera, la síntesis ocurre entre la interfaz electrodo/electrolito. De manera general, para la producción de nanopartículas de cobre se utiliza una solución electrolítica compuesta por una sal de cobre y ácido sulfúrico. La tasa de reducción de la reacción puede ser controlada a través de la variación del voltaje aplicado, lo que permite controlar el tamaño de nanopartícula objetivo (Khodashenas & Ghorbani, 2014; Umer, Naveed, & Rafique, 2012).

En 2012 Mandke y Phatahn (Mandke & Pathan, 2012) sintetizaron nanopartículas de cobre con un tamaño promedio de 512 nm, a través de la técnica de síntesis electroquímica. Reportaron el uso de sulfato de cobre, ácido cítrico y acetona como precursores. En 2014 Zhang y Hua (Zhang & Hua, 2014) desarrollaron nanopartículas de cobre mediante síntesis electroquímica, partiendo de óxido de cobre y un solvente compuesto por urea y cloruro de colina como precursores. Para el experimento se utilizaron celdas cilíndricas de tres electrodos, con una capacidad volumétrica de 50 ml. El tamaño

promedio de partícula reportado fue de 36 a 270 nanómetros, dependiendo de la temperatura de reacción.

2.6. Síntesis verde o biológica

Los procedimientos de síntesis verde involucran el uso de plantas, extractos u herramientas biotecnológicas que actúan directamente en las reacciones de síntesis, ya sea como agentes reductores o estabilizadores. Estas técnicas han sido aplicadas con mayor frecuencia en los últimos años, principalmente debido a su elevada disponibilidad, la relación costo-beneficio, su naturaleza amigable con el medio ambiente y el no generar subproductos tóxicos. Desde el punto de vista ecológico son más seguras para el medio ambiente, resultando ser una alternativa a los métodos físicos y químicos convencionales (H. Lee et al., 2011; Waris et al., 2021).

La síntesis biológica de nanopartículas emplea el enfoque *bottom-up*, las nanopartículas se sintetizan utilizando agentes reductores y estabilizadores. Para efectuar la síntesis se siguen tres pasos fundamentales: en primer lugar, la selección del solvente, en segundo lugar, se elige el agente reductor ecológico y, por último, la selección de un material no tóxico como agente de recubrimiento para estabilizar las nanopartículas resultantes (Ra, 2017). La síntesis de nanopartículas de Cu empleando agua como solvente y algodón como estabilizante y reductor, es un método económico, escalable y fácil de implementar a nivel industrial (Perez-Álvarez et al., 2021).

2.6.1. Plantas y extractos

Una gran variedad de plantas y extractos de éstas han sido ampliamente reportados para la síntesis de nanopartículas de Cu. Los extractos de plantas son una fuente ideal para la producción de nanopartículas de metales y óxidos metálicos. La síntesis a partir de

plantas es un proceso fácil y sencillo, seguro y de bajo consumo energético, además de aportar una mayor estabilidad a las nanopartículas (H. Lee et al., 2011; Waris et al., 2021). Usualmente la sal metálica se combina con los extractos de plantas y la reacción toma un par de horas en completarse a temperatura ambiente. Los extractos de plantas contienen diversos tipos de metabolitos bioactivos, como flavonoides, fenoles, proteínas, terpenoides y taninos, que actúan como agentes reductores y estabilizadores capaces de reducir las sales metálicas hasta llegar a la formación de nanopartículas. Los extractos obtenidos a partir de las plantas generan electrones que provocan la reducción de las sales de cobre (H. Lee et al., 2011).

En 2019 Rajeshkumar y colaboradores (Rajeshkumar et al., 2019), emplearon la síntesis verde utilizando el extracto de la planta *cissus arnotiana* para la obtención de nanopartículas de cobre. La síntesis consistió en reaccionar sulfato de cobre con el extracto de la planta, la reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente y se mantuvo bajo agitación constante durante un tiempo aproximado de 4 h; el tamaño promedio de partícula reportado fue de 60-90 nm.

2.6.2. Algas

Las microalgas contienen una amplia variedad de compuestos polifenólicos como consecuencia de sus propiedades antioxidantes. Los extractos obtenidos de las microalgas pueden ser usados como agentes de recubrimiento y reducción en la síntesis de nanopartículas, lo cual hace que el proceso sea no-tóxico y no dañino para el medio ambiente (Bhattacharya et al., 2019). La velocidad de crecimiento de las algas y su alta productividad de biomasa, son algunas ventajas en comparación con otros microorganismos, volviendo factible su cultivo. Las algas pueden crecer tanto en

aguas limpias como residuales, agregando el factor medioambiental como una ventaja adicional (Bhattacharya et al., 2019; Harishchandra et al., 2020).

En 2018 Arya y sus colaboradores (Arya et al., 2018), reportaron la síntesis de nanopartículas de cobre mediante el uso de algas verdes. Las condiciones de reacción reportadas fueron de una temperatura de 100 °C bajo agitación vigorosa durante 24 h. Una vez transcurrido el tiempo de reacción la solución resultante fue centrifugada durante 15 min y lavada con agua desionizada. El resultado obtenido fueron nanopartículas de cobre con un tamaño de entre 10-100 nm.

2.6.3. Microorganismos

El uso de microorganismos tiene un uso potencial en la síntesis de nanopartículas de cobre. A pesar de que su obtención no es tan sencilla como sucede con las plantas o los extractos, aun así, su cultivo sigue siendo una alternativa viable y de bajo costo, pues la complejidad de los procedimientos es relativamente baja (Waris et al., 2021). Es bien sabido de las capacidades de diversos microorganismos, principalmente bacterias, de sobrevivir en ambientes tóxicos que resultan mortales para otros seres vivos. En respuesta al estrés oxidativo, las bacterias producen varios compuestos que contienen grupos tiol. Estas moléculas actúan como agentes de recubrimiento y evitan la oxidación de las nanopartículas (Din & Rehan, 2017; Waris et al., 2021).

En 2015 Meyer y sus colegas (Meyer et al., 2014), emplearon la bacteria *thermoanaerobacter sp.*, comúnmente encontrada en las aguas termales chinas, para la síntesis de nanopartículas de cobre. Durante la síntesis las bacterias fueron incubadas durante un día junto al precursor metálico, en este caso cloruro de cobre,

manteniendo la temperatura a 65 °C. Durante el periodo de incubación se utilizó ácido nitrilotriacético (NTA) como agente gelador, además de ácido oleico, ácido ascórbico, cisteína y sulfato de amonio como agentes surfactantes. Finalmente, las nanopartículas fueron recolectadas a través de centrifugado a 8000 rpm durante 10 minutos y lavadas cuatro veces con agua desionizada. El resultado reportado fueron nanopartículas de cobre con un tamaño promedio de entre 3-70 nm.

2.6.4. Enzimas y biomoléculas

Existe una creciente atracción por el tema de la síntesis de nanopartículas metálicas con biomoléculas como el ADN, aminoácidos o proteínas, con el fin de reducir o eliminar el uso y la generación de sustancias tóxicas o peligrosas. Las biomoléculas, componentes básicos de la vida, desempeñan las funciones vitales en los organismos vivos, han sido utilizadas para diseñar y sintetizar nanoestructuras complejas a nivel molecular (Xiong, Wu, & Xue, 2013), (Veerapandian et al., 2012). Por ejemplo, el ADN está compuesto de un esqueleto de fosfatos de carga negativa y bases nitrogenadas, lo cual le otorga múltiples sitios de interacción con diferentes cationes metálicos, principalmente a través de mecanismos de interacción electrostática o de coordinación (Qing, Z. et al, 2019). Uno de los primeros experimentos para incorporar secuencias de ADN para la obtención de nanopartículas de cobre fue reportada por un grupo de investigadores de origen alemán (Rotaru et al., 2010); la síntesis se llevó a cabo empleando diversas secuencias de ADN de cadena sencilla y doble cadena (ssDNA & dsDNA). El tamaño promedio de partícula obtenido fue de entre 12-30 nm, los autores destacan el control de sobre el tamaño de partícula basado en número de bases nitrogenada que componen a la cadena de ADN (Rotaru et al., 2010).

Tabla 1. Comparativa entre los diferentes métodos de síntesis de nanopartículas de cobre.

Método de Síntesis	Precursor	Agente estabilizador	Temperatura	Tamaño de partícula	Referencia
Reducción química	Sulfato de cobre pentahidratado	Polialilaminas	60 °C	<31 nm	Sierra-Ávila et al., 2015
Síntesis Hidrotermal	Cloruro de Cobre Dihidratado	Dodecil bencen sulfonato de sodio	180 °C	185-200 nm	Muralisankar et al., 2016
Síntesis asistida por microondas	Sulfato de cobre pentahidratado	Hidracina	Microondas 720 W	15 nm	Sreeju, Rufus, & Philip, 2016
Método de los Polioles	Cloruro de cobre	Citrato de sodio	34 °C	1.5 nm	Boita et al., 2017
Síntesis Electroquímica	Óxido de Cobre	Urea/Cloruro de Colina	30-60 °C	36-270 nm	Zhang & Hua, 2014
Síntesis Verde	Sulfato de cobre	<i>Cissus arnotiana</i>	Ambiente	60-90 nm	Rajeshkumar et al., 2019
Síntesis Biológica	Ácido ascórbico	<i>thermoanaerobacter sp</i>	65 °C	3-70 nm	Meyer et al., 2014

3. Técnicas de depósito

Las propiedades fisicoquímicas de una película dependen directamente del método empleado para su depósito (Abegunde, Akinlabi, & Oladijo, 2019). Es posible obtener películas a través de diversas técnicas como *sputtering* (Nikitin, Pleskunov, & Strunskus, 2018), deposición por pulso laser (Mejias Sánchez et al., 2009), deposición por capa atómica (Neill et al., 2013), deposición química por vapor (X. Zhang et al., 2015), spray pirólisis (Chotipanich et al., 2018), *dip coating* (Raship et al., 2017), *Doctor Blade* (North et al., 2019), *spin coating* (Ma et al., 2016), etc. Cada una presenta sus propias ventajas y desventajas en función del tipo de materiales con los que se trabajará, así como el grado de complejidad de las herramientas tecnológicas necesarias para su implementación (Abegunde et al., 2019). En la presente sección se describen algunas de las técnicas mayormente empleadas en la obtención de películas de cobre.

3.1. Sputtering

El cobre en forma de película fina es un material muy barato con excelentes

propiedades eléctricas y ópticas, motivo por el cual es muy recomendado para el desarrollo de aplicaciones en microelectrónica. Para la mayoría de las aplicaciones es deseable que la resistividad de las películas de Cu sea lo más parecida posible a la de su contraparte en escala macrométrica (Solovyev et al., 2017). La técnica de *sputtering* proporciona una ruta de deposición física de vapor favorable para la obtención de películas delgadas de Cu, debido a su controlabilidad sobre el grosor de la película, bajas temperaturas de reacción, adhesión, facilidad de la técnica, cuidado del ambiente y el alto grado de pureza obtenidos (Tan et al., 2018). Sin embargo, tiene sus limitaciones técnicas en cuanto a la calidad de la película, debido principalmente a la baja relación de ion-átomo depositados (Solovyev et al., 2017). Generalmente, las películas conductoras de cobre depositadas por la técnica de *sputtering*, obtienen una resistividad eléctrica de $\sim 10 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ con un grosor de aprox. 10 nm (Solovyev et al., 2017). La tecnología de *sputtering* es capaz de depositar películas metálicas o no metálicas en sustratos de superficies textiles como el poliéster, el algodón, el lino, la seda,

la lana, la poliamida, el ácido poliláctico y el polipropileno, utilizando el proceso de *sputtering* adecuado es posible depositar sobre diferentes materiales, utilizando diversos tipos de gases (Tan et al., 2018). Para el depósito de nanopartículas de cobre mediante la técnica de *sputtering*, en 2019 Abdullah y colaboradores (Abdullah et al., 2019); utilizaron sustratos de vidrio convencionales y las condiciones del depósito se mantuvieron bajo atmósfera de argón, a una temperatura de 24 °C durante aprox. 4-16 min. El espesor final de la película fue de aproximadamente 35-45 nm. Los autores destacan el crecimiento del espesor en función del tiempo de depósito.

3.2. Deposición por capa atómica (ALD)

La deposición de capa atómica (ALD) es preferida para depositar películas uniformes de gran área superficial, por lo que se considera una de las técnicas más importantes para la fabricación de dispositivos a escala nanométrica (Guo et al., 2015). La deposición de capas atómicas proporciona un control preciso del espesor de la película y su composición, debido a que como su nombre lo indica los materiales son depositados capa por capa. Además, se pueden utilizar temperaturas de deposición relativamente bajas para hacer crecer películas uniformes y de alta calidad en grandes superficies (Maeng et al., 2015). Este método está basado en reacciones químicas superficiales que ocurren de manera secuencial en fase gaseosa, lo que permite la síntesis de películas con las características anteriormente destacadas (Schneider, Lincot, & Donsanti, 2016). Sin embargo, este proceso suele requerir largos tiempos de procesamiento debido a las reacciones superficiales y al uso de equipos costosos de vacío que no compensan los bajos rendimientos obtenidos (Boysen et al., 2020).

En 2014 Kalutarage y sus colaboradores (Kalutarage, Clendenning, & Winter, 2014), lograron el depósito de películas de cobre a través de la técnica ALD, para ello emplearon borano dimetilamina ($\text{BH}_3(\text{NHMe}_2)$) como agente reductor, así como una atmósfera de nitrógeno y una temperatura de sublimación de 80-100 °C. Se utilizaron sustratos Ru/SiO₂ para el depósito de las películas de cobre; el espesor de las películas obtenidas varió entre 10-35 nm, mientras que el tamaño de partícula se encontró dentro de 10-90 nm y una resistividad de 7.8-21.4 $\mu\Omega$ cm.

3.3. Deposición química por vapor (CVD)

El término deposición química de vapor (CVD, por sus siglas en inglés) abarca desde métodos de deposición continua hasta métodos más específicos como el depósito capa por capa conocido como ALD, descrito anteriormente (Gordon et al., 2015). El depósito a través de CVD implica el flujo de compuestos precursores en estado gaseoso dentro de una cámara de reacción, en la que un cambio en el estado termodinámico induce la conversión del precursor sobre la superficie objetivo (sustrato); este cambio puede ser causado por cualquier variable del sistema, generalmente a través de mecanismos térmicos (Gordon et al., 2015). En un proceso típico de CVD el precursor reacciona con un gas secundario para producir una película objetivo. Esta reacción debe tomar lugar en la superficie objetivo para que se forme una película, motivo por el cual el sustrato debe ser activado, es decir, se deben generar cargas en su superficie para interactuar con los precursores (Gordon et al., 2015). Este proceso ocurre de manera continua, debido a que la película siempre se está formando a una velocidad específica y su uniformidad depende en gran medida del transporte de masa del precursor sobre la película, así como de la velocidad de captación del precursor en la superficie (Gordon et al., 2015). La

capacidad selectiva de la técnica de CVD de lograr la deposición de películas delgadas sobre determinado tipo de sustratos, se ha vuelto una necesidad al trabajar dispositivos en la escala nanométrica (Babar et al., 2015). Una de las principales ventajas de la deposición selectiva es que simplifica el proceso de fabricación al eliminar algunos de los pasos en el grabado pistas conductivas (Babar et al., 2015).

En 2020 Prud et al. (Prud et al., 2020), desarrollaron películas de cobre mediante la técnica de CVD. El depósito se realizó sobre sustratos de silicio y acero inoxidable; la atmósfera empleada consistió en hidrógeno y nitrógeno, manteniendo una temperatura de entre 150-250 °C y una presión de 1333 Pa, durante 90-420 min. El resultado obtenido fueron películas de cobre con un tamaño de partícula de entre 210-350 nm, con una resistividad de 7.6-17 $\mu\Omega$ cm.

3.4. *Spin coating*

El método de depósito por *spin coating* es una técnica sencilla, poco costosa, rápida y fiable para obtener películas delgadas (Samarasekara & Premasiri, 2018). Es un procedimiento empleado para generar películas/recubrimientos delgados sobre casi cualquier tipo de superficie (llamadas sustratos); comúnmente implica el depósito en solución de los precursores directamente en el centro de un sustrato y su rotación a gran velocidad (Dahman & Omri, 2015; Qin, Fan, & Watanabe, 2015). A continuación, la fuerza centrífuga generada por la rotación provoca que la solución se extienda a lo largo de toda la superficie del sustrato, dejando a su paso un recubrimiento/película delgada del material precursor sobre la superficie de éste (Dahman & Omri, 2015; Qin et al., 2015). El espesor final de la película dependerá de diferentes factores como: el número de capas, las propiedades de la solución precursora y los parámetros de velocidad-tiempo de

depósito (Dahman & Omri, 2015; Qin et al., 2015; Er, Icli, & Ozenbas, 2020).

Generalmente se divide a la técnica en cuatro etapas principales: depósito, rotación del sustrato, aceleración-estabilización y adelgazamiento del fluido, y por último, evaporación de solventes (Tyona, 2013), (Yeh et al., 2016), Sayed & Shaban, 2015). En la primera etapa se deposita la solución precursora sobre la superficie del sustrato (Tyona, 2013; Yeh et al., 2016; Sayed & Shaban, 2015); para ello existen dos formas de hacerlo: el depósito estático, que consiste en realizar el depósito mientras este se encuentra inmóvil y el depósito dinámico, el cual implica hacerlo mientras el sustrato rota suavemente.

En la segunda etapa se expulsa al fluido fuera de la superficie, debido a la rotación del sustrato y la acumulación de la solución precursora sobre un punto específico; la combinación de los parámetros de velocidad y tiempo definen el espesor de la película resultante (Tyona, 2013; Yeh et al., 2016; Sayed & Shaban, 2015). En la tercera etapa el fluido adelgaza al extenderse y desprenderse del sustrato, el comportamiento del flujo depende de las propiedades de los fluidos presentes en la solución precursora, si presenta viscosidad constante y su espesor es uniforme a través de la superficie producirá un recubrimiento uniforme una vez se haya evaporado, dando pie a la cuarta y última etapa (Tyona, 2013; Khmissi, Sayed, & Shaban, 2016). En esta, el fluido alcanza su punto máximo de adelgazamiento, quedando solo en pie el proceso de evaporación de los solventes. Las últimas dos etapas ocurren de manera simultánea, pero en cada una predomina un fenómeno en particular, ya sea el flujo o la evaporación respectivamente (Tyona, 2013; Khmissi et al., 2016).

En 2017 Liu et al. (Liu et al., 2017), prepararon películas de cobre mediante la

técnica de *spin coating*, para lo cual emplearon sustratos de vidrio convencionales. Las condiciones de preparación fueron una velocidad de 1000 rpm durante 12 segundos bajo una atmósfera de aire. Posteriormente los depósitos fueron tratados térmicamente bajo una atmósfera inerte a una temperatura de 100-400 °C. El tamaño de partícula obtenido varió en función de la temperatura de secado, dando como resultado valores de entre 120-640 nm.

3.5. Dip coating

El método de *dip coating* es una técnica fácil y económica ampliamente utilizada en muchas áreas de la industria, para depositar sobre casi cualquier tipo sustrato, incluyendo materiales metálicos, cerámicos, polímeros, etc. La técnica puede definirse como la deposición de soluciones base acuosa sobre una superficie (Tang & Yan, 2016; Ban, Ohya, & Takahashi, 2002). Comúnmente, los materiales objetivo se encuentran disueltos en las soluciones que se usan para recubrir la superficie del sustrato, una vez sobre la superficie se sedimentan y posteriormente con la evaporación del solventes se obtiene una película seca, con el material en fase sólida sobre la superficie (Prabeesh, Vysakh, Selvam, & Potty, 2018). El método consiste en sumergir un sustrato en la solución que contiene los materiales precursores de la película, para asegurar que el sustrato se ha recubierto en su totalidad; a continuación, se retira el sustrato de la solución y se repite el proceso (Tang & Yan, 2016). Hay que tener en cuenta que este proceso, aparentemente sencillo, implica parámetros químicos y físicos multivariables relativamente complejos. Durante la inmersión el recubrimiento, el grosor y la morfología de las películas depositadas son determinados por diferentes parámetros como el tiempo de inmersión, la velocidad y los ciclos de inmersión, la densidad y la viscosidad, la tensión superficial, la superficie del sustrato y

las condiciones de evaporación de las soluciones precursoras, etc. (Tang & Yan, 2016; Amri et al., 2019; Raimondo et al., 2017).

Esta técnica de depósito representa una vía eficaz para depositar sobre grandes superficies, sin la necesidad de invertir en equipos demasiado complejos (Shariffudin et al., 2015). El depósito por dip coating tiene la ventaja sobre la técnica de spin coating de depositar directamente de procesos en solución por ejemplo, sol-gel (Ziti et al., 2019), en grandes áreas asegurando el control del espesor y la estructura de la película mediante la velocidad y los ciclos de inmersión (Ziti, Hartiti, Labrim, Fadili, Joël, et al., 2019). Además, la fuerza centrífuga aplicada durante el depósito por spin coating provoca la pérdida de material; por el contrario con la técnica dip coating se utiliza aproximadamente el 100% de la solución precursora (Ziti et al., 2019), (Wu et al., 2017).

Para el depósito de películas delgadas de cobre Ban y su colegas (Ban et al., 2002), emplearon una solución a base de acetato de cobre, dietanolamina y 2-propanol, esta solución fue depositada sobre sustratos de vidrio, sumergiéndolo completamente durante 30 segundos. Las películas fueron tratadas térmicamente a una temperatura de aprox. 300-600 °C durante 30 minutos bajo atmósfera de nitrógeno. El resultado fueron películas delgadas con un espesor de entre 40-100 nm, con un tamaño de partícula de 100-150 nm.

3.6. Deposición por pulso láser

La deposición por pulso láser (PLD, por sus siglas en inglés) es un método eficaz para lograr películas de composición homogénea y espesor controlado. A diferencia de otros métodos de deposición, como la deposición de capa atómica (ALD) o la deposición por

sputtering, la transferencia de materia se consigue mediante una pluma de plasma inducida por láser que se expande a presiones de gas variables en un rango de 10^{-7} a 1 mbar (Chen et al., 2015). Una de las principales ventajas de la PLD como técnica de deposición es la capacidad para lograr una transferencia estequiométrica del material objetivo en el sustrato (Rajendiran, Meehan, & Wagenaars, 2020). Sin embargo, en la práctica, el predecir el crecimiento de la película delgada resulta complicado, sin un adecuado planteamiento de la técnica (Chen et al., 2015; Rajendiran et al., 2020). Además, la PLD suele requerir temperaturas elevadas del sustrato o procesos de post sinterizado, para conseguir películas de alta calidad, lo

que impide la deposición directa en sustratos sensibles al calor, como los plásticos (Rajendiran et al., 2020; Romaine A Isaacs et al., 2017).

Para el depósito de películas delgadas de cobre mediante la técnica de PLD Vaziri y su colega (Vaziri & Hajiesmaeilbaigi, 2015), emplearon sustratos de vidrio irradiados por un láser con una energía de 1.5 J cm^{-2} y una longitud de pulso de $\tau = 20 \text{ ns}$. El láser se orientó en un ángulo de 45° mientras el sustrato se hacía girar a una velocidad de 60 rpm. El resultado obtenido fueron nanopartículas de cobre con un espesor de entre 8-75 nm y un tamaño de partícula $<100 \text{ nm}$.

Tabla 2. Comparativa entre los diferentes métodos de deposición de películas de cobre.

Técnica de depósito	Sustrato	Atmósfera	Tiempo	Temperatura	Resistividad	Tamaño de partícula/ Espesor	Referencia
<i>Sputtering</i>	Vidrio	Argón	4-16 min	24 °C	$\sim 10 \mu\Omega \text{ cm}$	35-45 nm	Abdullah et al., 2019
ALD	Ru/SiO ₂	Nitrógeno	250-2000 ciclos	80-100 °C	$7.8-21.4 \mu\Omega \text{ cm}$	10-35 nm	Kalutarage, Clendenning, & Winter, 2014
CVD	SiO ₂ y Al	H ₂ /N ₂	90-420 min	150-250 °C	$7.6-17 \mu\Omega \text{ cm}$	210-350 nm	Prud et al., 2020
<i>Spin coating</i>	Vidrio	Ambiente	12 seg	100-400 °C	$1-5 \Omega \text{ cm}$	120-640 nm	Liu et al., 2017
<i>Dip coating</i>	Vidrio	Ambiente	30 seg	300-600 °C	ND	40-100 nm	Ban et al., 2002
PLD	Vidrio	Ambiente	15-75 min	1.50 J cm^{-2}	ND	8-75 nm	Vaziri & Hajiesmaeilbaigi, 2015

4. Aplicaciones

Como se mencionó anteriormente los nanomateriales tienen la virtud de ser multifuncionales, la mayoría de ellos tienen múltiples áreas de aplicación y el cobre no es la excepción. En la presente sección se identifican algunas de las más relevantes y desarrolladas en la literatura.

4.1. Dispositivos electrónicos

Recientemente, el aumento de la demanda de diversos dispositivos electrónicos ha dado lugar a un importante desarrollo en la

investigación relacionada con los nanomateriales y su aplicación en la creación de nuevas alternativas, que permitan la creación de productos novedosos (Bradley et al., 2017). Como ya se mencionó anteriormente el oro y la plata son preferidos para el desarrollo de estas soluciones, sin embargo, debido a su alto costo no son viables para producirse en masa. Para superar estas limitaciones, se han realizado diversos estudios para desarrollar tintas conductoras a base de materiales compuestos que puedan sustituir a las nanopartículas de plata y oro (W. Yang, Valeria, Liu, & Watson, 2015; Jun,

Lee, & Ryu, 2020). El cobre es una alternativa competitiva en este caso, ya que en forma de nanopartículas poseen una buena conductividad y un bajo costo (Jun et al., 2020), estas son usadas en la fabricación de circuitos flexibles en escalas mucho menores a las convencionales. Principalmente, la reducción de los patrones conductivos y el desarrollo de componentes electrónicos de mayor potencia y menor tamaño, han permitido la creación de dispositivos cada vez más portables y con mayores capacidades (Jun et al., 2020; Huang et al., 2017).

4.2. Degradación de compuestos orgánicos

Actualmente, los investigadores han dado gran importancia a la eliminación de los compuestos químicos tóxicos que contaminan el medio ambiente. Por lo tanto, se han enfocado los esfuerzos al desarrollo de metodologías para convertir los contaminantes orgánicos tóxicos en simples elementos inofensivos y eliminar la contaminación del medio ambiente (Saidani et al., 2015). La actividad fotocatalítica se encuentra entre los métodos más eficaces que han demostrado su potencial en esta área. Hasta ahora se han estudiado varios fotocatalizadores, tales como el CdS, el TiO₂, el Fe₂O₃ y el ZnO, debido a sus propiedades, por ejemplo, su elevada área superficial, su amplio espectro de absorción óptica, la cantidad de sitios activos disponibles a lo largo de su superficie, entre otras (Saravanakkumar et al., 2019; Janczarek et al., 2017). Las nanopartículas de óxido de cobre son un material prometedor debido a sus propiedades fotoconductoras y fotoquímicas, este presenta una semiconductividad de tipo p, con una energía de banda prohibida de 1,2 eV y valores bajos de resistencia eléctrica; La conductividad eléctrica del CuO disminuye cuando se expone a especies reductoras, como es el caso de los contaminantes orgánicos (Saidani et

al., 2015; Zarpelon et al., 2020; Dong et al., 2018).

4.3. Dispositivos fotovoltaicos

La fabricación de electrodos conductores transparentes sobre sustratos poliméricos mecánicamente flexibles y sensibles al calor es crucial para el desarrollo a futuro de los dispositivos fotovoltaicos (Zhao et al., 2016). El desarrollo de un electrodo conductor flexible y transparente (FTCE), es necesario para obtener una alta conductividad eléctrica, transparencia óptica, flexibilidad mecánica y estabilidad química a largo plazo, que no se puede conseguir con los óxidos conductores transparentes de una sola capa, como el óxido de indio y estaño (ITO) que es utilizado de manera convencional. Usualmente la plata (Ag) es el material conductor preferido para el desarrollo de este tipo de estructuras, por lo que es necesario buscar alternativas de bajo costo para su desarrollo a grande escala (Zhao et al., 2015; Zhao et al., 2016).

Es aquí donde el Cu ha recibido mucha atención como candidato prometedor para sustituir a la plata como material conductor debido a su baja resistividad eléctrica (1.68 $\mu\Omega$ cm a 25 °C) que es comparable a la de la Ag (1.59 $\mu\Omega$ cm a 20 °C); además de su relativo bajo costo en comparación al de la plata (Zhao et al., 2015). Las propiedades del cobre no solo se limitan a sus propiedades conductoras, también es posible obtener óxidos semiconductores a partir del mismo material. Este tipo de materiales puede ser empleado en diversas partes de la estructura de los dispositivos fotovoltaicos, como por ejemplo, capas buffer, capas absorbente o agentes dopantes (Zhao et al., 2016; X. Li et al., 2019; Paeng et al., 2015).

4.4. Aplicaciones biomédicas

Una de las aplicaciones biomédicas de las nanopartículas de cobre, son los biosensores o sensores (Mohammadi & Taheri, 2018).

Estos son un dispositivo de análisis y pruebas que recogen los electrones en la reacción y convierten la concentración de la sustancia detectada en una señal de cambio fisicoquímico, ampliamente utilizados en el diagnóstico clínico, el control industrial, el análisis de alimentos y medicamentos (J. Yang et al., 2017). Se ha estudiado la medición de las concentraciones de glucosa explorando el biosensor de glucosa no enzimático basado en nanopartículas de cobre (J. Yang et al., 2017; Pötzelberger et al., 2018), que es un biosensor muy eficiente y estable gracias a sus ventajas de buen rendimiento electrocatalítico, excelente rentabilidad y fiable estabilidad (Hao et al., 2019).

4.5. Bactericidas

Como se observó anteriormente el rápido avance de la nanotecnología ha contribuido al desarrollo y la producción de nanomateriales destinados a mejorar el rendimiento y la eficacia de los procesos de descontaminación del agua (Gehrke & Somborn-schulz, 2015). Los materiales que se han utilizado para esto son las nanopartículas de óxidos de plata, zinc, titanio y cobre (Q. Li et al., 2008). Específicamente las nanopartículas de cobre tienen una baja toxicidad para los mamíferos, pero son tóxicas para muchos microorganismos, lo que ofrece un nuevo potencial para la desinfección del agua contaminada (Q. Li et al., 2008; Zarpelon et al., 2020). Estas nanopartículas no producen subproductos de desinfección tóxicos como otros desinfectantes (Q. Li et al., 2008) y han demostrado una mayor eficacia en la descontaminación de aguas residuales cuando se aplican correctamente, lo que aumenta su aceptación en procesos de desinfección (Piotr, 2015). Nanocompuestos poliméricos con elevada actividad antimicrobiana son excelentes candidatos para ser empleados en la purificación de agua (Jardón-Maximino et al., 2021; Sierra Ávila et al., 2018).

5. Conclusiones

La fabricación de películas de cobre es un área de investigación dinámica y en constante evolución, sus propiedades son de gran importancia para el rendimiento y la fiabilidad. En la actualidad, las tecnologías de síntesis y fabricación de películas conductoras presentan ventajas y desventajas para las demandas industriales y eléctricas, sin embargo, los avances indican que es posible su aplicación en un futuro cercano. Por ello, es necesario comprender los fenómenos que conducen a la obtención de las propiedades requeridas por el sector industrial. Los principales problemas residen en la obtención de grandes cantidades de materia prima, sin implicar el uso de tecnología demasiado costosa para su desarrollo. Además, algunas propiedades como la superficie del cobre (espesor de la capa de óxido, especies de cobre), tamaño de partículas, resistividad eléctrica, etc., no alcanzan lo requerido por los estándares industriales. Se han desarrollado varias técnicas para la obtención de películas conductoras de un manera factible tecnológicamente y viable económicamente para satisfacer las demandas requeridas en la industria, pero aún no se ha encontrado un enfoque predominante. Gracias a esta revisión, se puede lograr una mejor comprensión y la posibilidad de futuros desarrollos/tecnologías.

6. Referencias

- Abdullah, M. R., Harun, N. H., Ibrahim, S. N., & Wahab, A. A. (2019). Thin film coating of copper nanoparticles with DC magnetron sputtering via physical vapor deposition Thin Film Coating of Copper Nanoparticles with DC Magnetron Sputtering via Physical Vapor Deposition, *020120*(July).
- Abegunde, O. O., Akinlabi, E. T., & Oladijo,

- O. P. (2019). Overview of thin film deposition techniques, *6* (September 2018), 174–199. <https://doi.org/10.3934/matserci.2019.2.174>
- Amri, A., Hasan, K., Taha, H., Rahman, M. M., Herman, S., Awaltanova, E., ... Jiang, Z. (2019). Surface structural features and optical analysis of nanostructured Cu-oxide thin film coatings coated via the sol-gel dip coating method. *Ceramics International*, *45*(10), 12888–12894. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.03.213>
- Artur, R. (2018). The Use of Copper Oxide Thin Films in Gas-Sensing Applications. *Coatings*, *425*, 2-19.
- Arya, A., Gupta, K., Chundawat, T. S., & Vaya, D. (2018). Biogenic Synthesis of Copper and Silver Nanoparticles Using Green Alga *Botryococcus braunii* and Its Antimicrobial Activity, *2018*.
- Babar, S., Mohimi, E., Trinh, B., Girolami, G. S., & Abelson, J. R. (2015). Surface-Selective Chemical Vapor Deposition of Copper Films through the Use of a Molecular Inhibitor, *4*(7), 60–63. <https://doi.org/10.1149/2.0061507jss>
- Ban, T., Ohya, Y., & Takahashi, Y. (2002). Novel approach to deposition of copper thin films by dip-coating method, (c), 1449–1451.
- Bárta, J., Procházková, L., Van, V., Kuzár, M., Nikl, M., & Č, V. (2019). Applied Surface Science Photochemical synthesis of nano- and micro-crystalline particles in aqueous solutions, *479*(January), 506–511. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.02.087>
- Bhattacharya, P., Swarnakar, S., Ghosh, S., & Majumdar, S. (2019). Journal of Environmental Chemical Engineering Disinfection of drinking water via algae mediated green synthesized copper oxide nanoparticles and its toxicity evaluation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *7*(1), 102867. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.102867>
- Bradley, D. I., Guénault, A. M., Gunnarsson, D., Haley, R. P., Holt, S., & Jones, A. T. (2017). On-chip magnetic cooling of a nanoelectronic device, (February), 1–9. <https://doi.org/10.1038/srep45566>
- Carroll, K. J., Reveles, J. U., Shultz, M. D., Khanna, S. N., & Carpenter, E. E. (2011). Preparation of Elemental Cu and Ni Nanoparticles by the Polyol Method : An Experimental and Theoretical Approach, 2656–2664.
- Chen, J., Lv, Y., Döbeli, M., Li, Y., Shi, X., & Chen, L. (2015). Composition control of pulsed laser deposited copper (I) chalcogenide thin films via plasma / Ar interactions, 1–6. <https://doi.org/10.1007/s40843-015-0039-0>
- Chotipanich, J., Hanim, S., Bakar, A., Arponwichanop, A., Yonezawa, T., & Kheawhom, S. (2018). Copper conductive patterns through spray-pyrolysis of copper-diethanolamine complex solution, 1–15.
- Boysen, N., Misimi, B., Muriqi, A., Wree, J. L., Hasselmann, T., Rogalla, D., ... & Devi, A. (2020). A carbene stabilized precursor for the spatial atomic layer deposition of copper thin films. *Chemical Communications*, *56*(89), 13752-13755.

- Dahman, S. R. H., & Omri, S. D. K. (2015). Effect of drying temperature on the structural and optical characteristics of Cu_2SnS_3 thin films synthesized by simple spin coating technique. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*.
<https://doi.org/10.1007/s10854-015-3532-z>
- Dement, O. V., & Rudoy, V. M. (2012). Copper Nanoparticles Synthesized by the Polyol Method and Their Oxidation in Polar Dispersion Media . The Influence of Chloride and Acetate Ions, *74(6)*, 668–674.
<https://doi.org/10.1134/S1061933X1206004X>
- Din, M. I., & Rehan, R. (2017). Synthesis , Characterization , and Applications of Copper Nanoparticles. *Analytical Letters*, *50(1)*, 50–62.
<https://doi.org/10.1080/00032719.2016.1172081>
- Dong, J., Ye, J., Ariyanti, D., Wang, Y., Wei, S., & Gao, W. (2018). Graphical abstract. *ECSN*.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.012>
- Er, U., Icli, K. C., & Ozenbas, M. (2020). Spin-coated copper (I) thiocyanate as a hole transport layer for perovskite solar cells, 293–304.
- Favier, I., & Pla, D. (2019). Palladium Nanoparticles in Polyols : Synthesis , Catalytic Couplings , and Hydrogenations.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00204>
- Fu, Q., Stein, M., Li, W., & Zheng, J. (2020). Conductive films prepared from inks based on copper nanoparticles synthesized by transferred arc discharge.
- Fu, X., Cai, J., Zhang, X., Li, W., Ge, H., & Hu, Y. (2018). Top-down fabrication of shape-controlled , monodisperse nanoparticles for biomedical applications ☆. *Advanced Drug Delivery Reviews*.
<https://doi.org/10.1016/j.addr.2018.07.006>
- Fuente-hernández, J. De. (2015). Copper : Synthesis Techniques in Nanoscale and Powerful Application as an Antimicrobial Agent, 2015.
- Garcia-llamas, E., Merino, J. M., Gunder, R., Neldner, K., Greiner, D., Steigert, A., ... Caballero, R. (2017). $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin film solar cells grown by fast thermal evaporation and thermal treatment. *Solar Energy*, *141*, 236–241.
<https://doi.org/10.1016/j.solener.2016.11.035>
- Gehrke, I., & Somborn-schulz, A. (2015). Innovations in nanotechnology for water treatment, 1–17.
- Schäf, O., Ghobarkar, H., & Knauth, P. (2004). Hydrothermal synthesis of nanomaterials. In Nanostructured materials (pp. 23-41). Springer, Boston, MA.
- Goncharova, D. A., Kharlamova, T. S., Lapin, I. N., & Svetlichnyi, V. A. (2019). Chemical and Morphological Evolution of Copper Nanoparticles Obtained by Pulsed Laser Ablation in Liquid. *The Journal of Physical Chemistry C*, *123*, 21731–21742. research-article.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b03958>
- Gordon, P. G., Solid, E. C. S. J., Sci, S.,

- Technol, N., Gordon, P. G., Kurek, A., & Barry, T. (2015). Trends in Copper Precursor Development for CVD and ALD Applications JSS FOCUS ISSUE ON ADVANCED INTERCONNECTS: MATERIALS, PROCESSING, AND RELIABILITY Trends in Copper Precursor Development for CVD and ALD Applications. <https://doi.org/10.1149/2.0261501jss>
- Gottschalch, V., Blaurock, S., Benndorf, G., Lenzner, J., & Krautscheid, H. (2017). Copper Iodide synthesized by iodization of Cu-films and deposited using MOCVD. *Journal of Crystal Growth*. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2017.04.033>
- Guo, Z., Li, H., Chen, Q., Sang, L., Lizhen, Y., Liu, Z., & Wang, X. (2015). Low-Temperature Atomic Layer Deposition of High Purity, Smooth, Low Resistivity Copper Films by Using Amidinate Precursor and Hydrogen Plasma Low-Temperature Atomic Layer Deposition of High Purity, Smooth, Low Resistivity Copper Films by Using Amidinate Precursor and Hydrogen Plasma TOC graphic. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b02137>
- Han, C. H., & Min, B. G. (2020). Superhydrophobic and Antibacterial Properties of Cotton Fabrics Coated with Copper Nanoparticles through Sonochemical Process, *21*(4), 785–791. <https://doi.org/10.1007/s12221-020-9925-5>
- Hao, X., Jia, J., Chang, Y., Jia, M., & Wen, Z. (2019). Electrochimica Acta Monodisperse copper selenide nanoparticles for ultrasensitive and selective non-enzymatic glucose biosensor. *Electrochimica Acta*, *327*, 135020. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135020>
- Harishchandra, B. D., Pappuswamy, M., Pu, A., Shama, G., Pragatheesh, A., Arumugam, V. A., & Sundaram, R. (2020). Copper Nanoparticles: A Review on Synthesis, Characterization and Applications, *5*(4), 201–210. <https://doi.org/10.31557/APJCB.2020.5.4.201>
- Huang, K., Tsukamoto, H., Yong, Y., Chiu, H., Nguyen, M. T., Yonezawa, T., & Liao, Y. (2017). RSC Advances Stabilization of the thermal decomposition process of self-reducible copper ion ink for direct printed conductive patterns †, 25095–25100. <https://doi.org/10.1039/c7ra01005b>
- Isaacs, R A, Zhu, H., Preston, C., Mansour, A., Lemieux, M., Zavalij, P. Y., ... Hu, L. (2015). Nanocarbon-copper thin film as transparent electrode Nanocarbon-copper thin film as transparent electrode, *193108*. <https://doi.org/10.1063/1.4921263>
- Isaacs, Romaine A, Jaim, H. M. I., Cole, D. P., Gaskell, K., Rabin, O., & Salamanca-riba, L. G. (2017). AC SC. *Carbon*. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.06.047>
- Jardón-maximino, N., Pérez-alvarez, M., Sierra-ávila, R., Ávila-orta, C. A., Jiménez-regalado, E.,
- Bello, A. M., ... Cadenas-pliego, G. (2018). Oxidation of Copper Nanoparticles Protected with Different Coatings and Stored under Ambient Conditions, *2018*.
- Jardón-maximino, N., Pérez-alvarez, M.,

- Sierra-ávila, R., Ávila-orta, C. A., Jiménez-regalado, E., Bello, A. M., ... Cadenas-pliego, G. (2018). Oxidation of Copper Nanoparticles Protected with Different Coatings and Stored under Ambient Conditions, *2018*.
- Jun, H. Y., Lee, E. J., & Ryu, S. O. (2020). Synthesis and characterization of copper ink and direct printing of copper patterns by inkjet printing for electronic devices. *Current Applied Physics*, *20*(7), 853–861.
<https://doi.org/10.1016/j.cap.2020.04.003>
- Kalutarage, L. C., Clendenning, S. B., & Winter, C. H. (2014). Low-Temperature Atomic Layer Deposition of Copper Films Using Borane Dimethylamine as the Reducing Co-reagent.
- Kamal, M., Ali, A., & Xianjun, H. (2020). Journal of Colloid and Interface Science Colloidal stability mechanism of copper nanomaterials modified by ionic liquid dispersed in polyalphaolefin oil as green nanolubricants. *Journal of Colloid And Interface Science*, *578*, 24–36.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.05.092>
- Khan, A., Rashid, A., Younas, R., & Chong, R. (2016). A chemical reduction approach to the synthesis of copper nanoparticles. *International Nano Letters*, *6*(1), 21–26.
<https://doi.org/10.1007/s40089-015-0163-6>
- Khmissi, H., Sayed, A. M. El, & Shaban, M. (2016). Structural , morphological , optical properties and wettability of spin-coated copper oxide ; influences of film thickness , Ni , and (La , Ni) co-doping. *Journal of Materials Science*.
<https://doi.org/10.1007/s10853-016-9894-7>
- Khodashenas, B., & Ghorbani, H. R. (2014). Synthesis of copper nanoparticles : An overview of the various methods, *31*(7), 1105–1109.
<https://doi.org/10.1007/s11814-014-0127-y>
- Lee, H., Lee, G., Jang, N. R., Yun, J. H., Song, J. Y., & Kim, B. S. (2011). Biological synthesis of copper nanoparticles using plant extract Characterization of Copper Nanoparticles 2 . 3 Chemical Synthesis of Copper, *1*, 371–374.
- Lee, Y., Kim, K., & Shin, I. (2020). Antioxidative metallic copper nanoparticles prepared by modified polyol method and their catalytic activities.
- Li, Q., Mahendra, S., Lyon, D. Y., Brunet, L., Liga, M. V, Li, D., & Alvarez, P. J. J. (2008). Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: Potential applications and implications. *Water Research*, *42*(18), 4591–4602.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.08.015>
- Li, X., Xiao, D., Wu, L., Wang, D., Wang, G., & Wang, D. (2019). CdTe thin film solar cells with copper iodide as a back contact buffer layer. *Solar Energy*, *185*(April), 324–332.
<https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.04.082>
- Liu, W., Guo, J., Fan, Z., Wang, X., Yu, D., Chen, R., ... He, P. (2017). Influence of Heat Treatment on the Morphologies of Copper Nanoparticles Based Films by a Spin Coating Method, *2017*.
- Ma, W., Soroush, A., Anh, T. Van, Brennan,

- G., Rahaman, S., Asadishad, B., & Tufenkji, N. (2016). Spray- and spin-assisted layer-by-layer assembly of copper nanoparticles on thin- fi lm composite reverse osmosis membrane for biofouling mitigation. *Water Research*, 99, 188–199. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.04.042>
- Maeng, W., Lee, S., Park, J., & Park, J. (2015). Author ' s Accepted Manuscript properties. *Ceramics International*. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.12.109>
- Maji, N. C., Krishna, H. P., & Chakraborty, J. (2018). Low-cost and high-throughput synthesis of copper nanopowder for nano fl uid applications. *Chemical Engineering Journal*, 353(April), 34–45. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.07.065>
- Mandke, M. V., & Pathan, H. M. (2012). Electrochemical growth of copper nanoparticles: Structural and optical properties. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 686, 19–24. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2012.09.004>
- Boita, J., Nicolao, L., Alves, M. C., & Morais, J. (2017). Controlled growth of metallic copper nanoparticles. *New Journal of Chemistry*, 41(23), 14478-14485.
- Li, X., Wang, Y., Yin, C., & Yin, Z. (2020). Copper nanowires in recent electronic applications: progress and perspectives. *Journal of Materials Chemistry C*, 8(3), 849-872.
- May, E., Pena, D., & Roy, S. (2018). Surface & Coatings Technology Electrodeposited copper using direct and pulse currents from electrolytes containing low concentration of additives. *Surface & Coatings Technology*, 339(January), 101–110. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.01.067>
- Mejias Sánchez, Y., Cabrera, N., Ii, C., Margarita, A., Fernández, T., Orgel, I. ; ... Iv, M. (2009). La nanotecnología y sus posibilidades de aplicación en el campo científico-tecnológico Nanotechnology and its possibilities of application in the scientific-technological field. *Revista Cubana de Salud Pública*, 35(3), 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.jenvp.2014.05.007>
- Powar, N. S., Patel, V. J., Pagare, P. K., & Pandav, R. S. (2019). Cu nanoparticle: Synthesis, characterization and application. *Chemical Methodologies*, 3(4), 457-480.
- Meyer, H. M., Kidder, M., Joshi, P. C., Jellison, G. E., Phelps, T. J., Graham, E., & Moon, J. (2014). Size tunable elemental copper nanoparticles: extracellular synthesis by thermoanaerobic bacteria and capping molecules †. *Journal of Materials Chemistry C: Materials for Optical and Electronic Devices*, 3, 644–650. <https://doi.org/10.1039/C4TC02356K>
- Mohammadi, S., & Taheri, A. (2018). Progress in Chemical and Biochemical Research Ultrasensitive and selective non-enzymatic glucose detection based on pt electrode modified by carbon nanotubes @ graphene oxide / nickel hydroxide- Nafion hybrid composite in alkaline media, 1(1), 1–10.
- Muralisankar, T., Bhavan, P. S., Radhakrishnan, S., Seenivasan, C., &

- Srinivasan, V. (2016). Journal of Trace Elements in Medicine and Biology The effect of copper nanoparticles supplementation on freshwater prawn *Macrobrachium rosenbergii* post larvae, *34*, 39–49.
- Dang, T. M. D., Le, T. T. T., Fribourg-Blanc, E., & Dang, M. C. (2011). Synthesis and optical properties of copper nanoparticles prepared by a chemical reduction method. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, *2*(1), 015009.
- Naik, T. R. R., Shivashankar, S. A., & Bindu, P. J. (2020). Materials NanoScience Microwave-assisted synthesis of copper nanoparticles: influence of copper nanoparticles morphology on the antimicrobial activity, *7*(2), 62–67.
- Neill, B. J. O., Jackson, D. H. K., Crisci, A. J., Farberow, C. A., Shi, F., Alba-rubio, A. C., ... Dumesic, J. A. (2013). Stabilization of Copper Catalysts for Liquid-Phase Reactions by Atomic Layer Deposition ** *Angewandte*, *60*(43), 14053–14057. <https://doi.org/10.1002/ange.201308245>
- Nikitin, D., Pleskunov, P., & Strunskus, T. (2018). gas aggregation and found by in situ X-ray. <https://doi.org/10.1039/c8nr06155f>
- North, S. M. E., Jeong, R., Sandwell, A., & Park, S. S. (2019). ScienceDirect ScienceDirect Enhanced Hybrid Copper Conductive Ink for Low Power Selective Laser Enhanced Ink Laser Enhanced Hybrid Hybrid Copper Copper Conductive Conductive Ink for for Low Low Power Power Selective Selective Laser Sintering Sintering. *Procedia Manufacturing*, *48*, 743–748. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2020.05.108>
- Qiu, S., Lin, Z., Zhou, Y., Wang, D., Yuan, L., Wei, Y., ... & Chen, G. (2015). Highly selective colorimetric bacteria sensing based on protein-capped nanoparticles. *Analyst*, *140*(4), 1149–1154.
- Karthik, P. S., & Singh, S. P. (2015). Conductive silver inks and their applications in printed and flexible electronics. *Rsc Advances*, *5*(95), 77760–77790. <https://doi.org/10.1039/C5RA08205F>
- Paeng, D., Yoo, J., Yeo, J., Lee, D., Kim, E., Ko, S. H., & Grigoropoulos, C. P. (2015). Low-Cost Facile Fabrication of Flexible Transparent Copper Electrodes by Nanosecond Laser Ablation, 1–6. <https://doi.org/10.1002/adma.201500098>
- Hejazy, M., Koohi, M. K., Bassiri Mohamad Pour, A., & Najafi, D. (2018). Toxicity of manufactured copper nanoparticles-A review. *Nanomedicine Research Journal*, *3*(1), 1–9.
- Parveen, F., Sannakki, B., Mandke, M. V., & Pathan, H. M. (2016). Solar Energy Materials & Solar Cells Copper nanoparticles: Synthesis methods and its light harvesting performance. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, *144*, 371–382. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.08.033>
- Piotr, P. S. (2015). *Ac ce pt*. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2015.02.009>
- Pötzelberger, I., Mardare, C. C., Uiberlacker, L. M., Hild, S., & Hassel, A. W. (2018). Optimum Copper-Palladium Catalyst from a Combinatorial Library for

- Sensitive Non-Enzymatic Glucose Sensors, 359–369. <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8564-x>
- Prabeesh, P., Vysakh, K. V, Selvam, I. P., & Potty, S. N. (2018). Cu₂ZnSnS₄ Thin Films by Dip Coating from Metal-Thiourea Precursor Solution: Effect of Sulphurization Temperature on the Formation and Structural, Optical and Electrical Properties. <https://doi.org/10.1007/s11664-018-6438-8>
- Prud, N., Constantoudis, V., Turgambaeva, A. E., Krisyuk, V. V, Samélor, D., Senocq, F., & Vahlas, C. (2020). Chemical vapor deposition of Cu films from copper (I) cyclopentadienyl triethylphosphine: Precursor characteristics and interplay between growth parameters and film morphology. *Thin Solid Films*, 701(March), 137967. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.137967>
- Shariffudin, S. S., Khalid, S. S., Sahat, N. M., Sarah, M. S. P., & Hashim, H. (2015, November). Preparation and characterization of nanostructured CuO thin films using sol-gel dip coating. In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (Vol. 99, No. 1, p. 012007). IOP Publishing. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/99/1/012007>
- Qiao, J., Fan, M., Fu, Y., Bai, Z., Ma, C., Liu, Y., & Zhou, X. (2014). SC. *Elsevier Ltd.* <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.09.147>
- Qin, G., Fan, L., & Watanabe, A. (2015). Effect of copper nanoparticle addition on the electrical and optical properties of thin films prepared from silver nanoparticles, 49–56. <https://doi.org/10.1063/5.0008938>
- Qing, Z., Bai, A., Xing, S., Zou, Z., He, X., Wang, K., & Yang, R. (2019). Progress in biosensor based on DNA-templated copper nanoparticles. *Biosensors and Bioelectronics*, 137, 96-109.
- Ra, M. (2017). A Review on Synthesis, Characterization and Applications of Copper Nanoparticles Using Green Method, 12(4). <https://doi.org/10.1142/S1793292017500436>
- Rahmatolahzadeh, R., Aliabadi, M., & Motevalli, K. (2016). Cu and CuO nanostructures: facile hydrothermal synthesis, characterization and photocatalytic activity using new starting reagents. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, (ii). <https://doi.org/10.1007/s10854-016-5504-3>
- Raimondo, M., Veronesi, F., Boveri, G., Guarini, G., Motta, A., & Zanoni, R. (2017). Applied Surface Science Superhydrophobic properties induced by sol-gel routes on copper surfaces. *Applied Surface Science*, 422, 1022–1029. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.257>
- Rajendiran, S., Meehan, D., & Wagenaars, E. (2020). Plasma-enhanced pulsed laser deposition of copper oxide and zinc oxide thin films Plasma-enhanced pulsed laser deposition of copper oxide and zinc oxide thin films, 065323(March). <https://doi.org/10.1063/5.0008938>
- Rajeshkumar, S., Menon, S., S, V. K., Tambuwala, M. M., Bakshi, H. A.,

- Mehta, M., ... Kumar, D. (2019). Journal of Photochemistry & Photobiology, B: Biology Antibacterial and antioxidant potential of biosynthesized copper nanoparticles mediated through *Cissus arnotiana* plant extract, 197(April). <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2019.111531>
- Raship, N. A., Sahdan, M. Z., Adriyanto, F., Nurfazliana, M. F., & Bakri, A. S. (2017). Effect of Annealing Temperature on the Properties of Copper Oxide Films Prepared by Dip Coating Technique, 030121. <https://doi.org/10.1063/1.4968374>
- Umer, A., Naveed, S., Ramzan, N., & Rafique, M. S. (2012). Selection of a suitable method for the synthesis of copper nanoparticles. *Nano* 7: 1230005.
- Rotaru, A., Dutta, S., Jentsch, E., Gothelf, K., & Mokhir, A. (2010). Selective dsDNA-Templated Formation of Copper Nanoparticles in Solution. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(33), 5665-5667.
- Saidani, T., Zaabat, M., Aida, M. S., & Boudine, B. (2015). Effect of copper doping on the photocatalytic activity of ZnO thin films prepared by sol-gel method. *Superlattices and Microstructures*. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2015.09.029>
- Sakka, Y. (2017). A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application. A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/263/3/032019>
- Samarasekara, P., & Premasiri, N. G. K. V. M. (2018). Optical properties of spin coated and sol-gel dip coated cupric oxide thin films. arXiv preprint arXiv:1806.03976.
- Saravanakkumar, D., Abou, H., Brahmi, Y., & Ayeshamariam, A. (2019). OpenNano Synthesis and characterization of CuO / ZnO / CNTs thin films on copper substrate and its photocatalytic applications. *OpenNano*, 4(September 2018), 100025. <https://doi.org/10.1016/j.onano.2018.11.001>
- Sayed, A. M. El, & Shaban, M. (2015). Structural, Optical and Photocatalytic properties of Fe and (Co, Fe) co-doped Copper Oxide Spin Coated Films. *SPECTROCHIMICA ACTA PART A: MOLECULAR AND BIOMOLECULAR SPECTROSCOPY*. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2015.05.010>
- Schneider, N., Lincot, D., & Donsanti, F. (2016). Atomic layer deposition of copper sulfide thin films. *Thin Solid Films*. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.01.015>
- Seku, K., Ganapuram, B. R., Pejjai, B., Kotu, G. M., & Narasimha, G. (2018). Hydrothermal synthesis of Copper nanoparticles, characterization and their biological applications, 9(1), 7-14.
- Smirnov, A. V., Chesnokov, A. E., & Vidyuk, T. M. (2019, November). Formation of the internal structure of copper particles during their ball milling followed by spheroidization. In *Journal of Physics:*

- Conference Series (Vol. 1404, No. 1, p. 012045). IOP Publishing.
- Sierra-ávila, R., Pérez-alvarez, M., Cadenaspiego, G., Padilla, V. C., Ávila-orta, C., Camacho, O. P., ... Jiménez-barrera, R. M. (2015). Synthesis of Copper Nanoparticles Using Mixture of Allylamine and Polyallylamine, *2015*.
- Solovyev, A. A., Semenov, V. A., Oskirko, V. O., Oskomov, K. V., Zakharov, A. N., & Rabotkin, S. V. (2017). Properties of ultra-thin Cu films grown by high power pulsed magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, *631*, 72–79. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.04.005>
- Hishimone, P. N., Nagai, H., Morita, M., Sakamoto, T., & Sato, M. (2018). Highly-conductive and well-adhered cu thin film fabricated on quartz glass by heat treatment of a precursor film obtained via spray-coating of an aqueous solution involving Cu (II) complexes. *Coatings*, *8*(10), 352.
- Sreeju, N., Rufus, A., & Philip, D. (2016). SC. *Journal of Molecular Liquids*. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.06.080>
- Janczarek, M., & Kowalska, E. (2017). On the origin of enhanced photocatalytic activity of copper-modified titania in the oxidative reaction systems. *Catalysts*, *7*(11), 317. <https://doi.org/10.3390/catal7110317>
- Tan, X., Liu, J., Niu, J., Liu, J., & Tian, J. (2018). Recent Progress in Magnetron Sputtering Technology Used on Fabrics. <https://doi.org/10.3390/ma11101953>
- Tang, X., & Yan, X. (2016). Dip-coating for fibrous materials: mechanism, methods and applications. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 0–1. <https://doi.org/10.1007/s10971-016-4197-7>
- Yeh, M. Y., Lei, P. H., Lin, S. H., & Yang, C. D. (2016). Copper-zinc-tin-sulfur thin film using spin-coating technology. *Materials*, *9*(7), 526. <https://doi.org/10.3390/ma9070526>
- Trung, D. B., Thi, T., & Anh, K. (2019). POLYOL-MEDIATED SYNTHESIS OF SIZE-CONTROLLED COPPER NANOPARTICLES UNDER MICROWAVE IRRADIATION, *17*(12), 21–23.
- Tyona, M. D. (2013). A theoretical study on spin coating technique. *Advances in Materials Research*, *2*(4), 195–208. <https://doi.org/10.12989/amr.2013.2.4.195>
- Umer, A., Naveed, S., Ramzan, N., & Rafique, M. S. (2012). SELECTION OF A SUITABLE METHOD FOR THE, *7*(5). <https://doi.org/10.1142/S1793292012300058>
- Vaziri, M. R. R., & Hajiesmaeilbaigi, F. (2015). Accepter t. *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2015.04.050>
- Veerapandian, M., Sadhasivam, S., Choi, J., & Yun, K. (2012). Glucosamine functionalized copper nanoparticles: Preparation, characterization and enhancement of anti-bacterial activity by ultraviolet irradiation. *CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL*, *209*, 558–567. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.08.054>

- Waris, A., Din, M., Ali, A., Ali, M., Afridi, S., & Baset, A. (2021). A comprehensive review of green synthesis of copper oxide nanoparticles and their diverse biomedical applications. *Inorganic Chemistry Communications*, 123(October 2020), 108369. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.108369>
- Wu, L., Yang, D., Fei, L., Huang, Y., Wu, F., Sun, Y., ... Xiang, Y. (2017). Dip-Coating Process Engineering and Performance Optimization for Three-State Electrochromic Devices. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-2163-0>
- Xiong, J., Wu, X., & Xue, Q. (2013). Journal of Colloid and Interface Science Biomolecule-assisted synthesis of highly stable dispersions of water-soluble copper nanoparticles. *Journal of Colloid And Interface Science*, 390(1), 41–46. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.09.030>
- Yang, J., Tan, W., Chen, C., Tao, Y., Qin, Y., & Kong, Y. (2017). PT CR. *Materials Science & Engineering C*. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.04.097>
- Yang, W., Valeria, C. W., Liu, A. C., & Watson, D. (2015). Microstructure and electrical property of copper films on a flexible substrate formed by an organic ink with 9.6 % of Cu content. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26(11), 8973–8982. <https://doi.org/10.1007/s10854-015-3580-4>
- Yonezawa, T. (2015). The mechanism of alkylamine-stabilized copper fine particles towards improving the electrical conductivity of copper films at low sintering temperature, 3(23). <https://doi.org/10.1039/c5tc00745c>
- Zafar, N., & Shamaila, S. (2015). SYNTHESIS OF COPPER NANOPARTICLES BY CHEMICAL REDUCTION, (November). <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.1085.0643>
- Zarpelon, F., César, M., Aguzzoli, C., Machado, G., Crespo, S., & Giovanela, M. (2020). Journal of Environmental Chemical Engineering Preparation , characterization and application of polymeric thin films containing silver and copper nanoparticles with bactericidal activity. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(3), 103745. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103745>
- Zhang, Q. B., & Hua, Y. X. (2014). Electrochemical synthesis of copper nanoparticles using cuprous oxide as a precursor in choline chloride – urea deep eutectic solvent : nucleation and growth mechanism †. *Physical Chemistry Chemical Physics*. <https://doi.org/10.1039/C4CP03041A>
- Zhang, X., Xu, S., Jiang, S., Wang, J., Wei, J., & Xu, S. (2015). Applied Surface Science Growth graphene on silver – copper nanoparticles by chemical vapor deposition for high-performance surface-enhanced Raman scattering. *Applied Surface Science*, 353, 63–70. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.06.084>
- Zhao, G., Kim, S. M., Lee, S., Bae, T., Mun, C., Lee, S., ... Song, M. (2016). Bendable Solar Cells from Stable ,

Flexible , and Transparent Conducting Electrodes Fabricated Using a Nitrogen-Doped Ultrathin Copper Film, 4180–4191.
<https://doi.org/10.1002/adfm.201600392>

Zhao, G., Wang, W., Bae, T., Lee, S., Mun, C., Lee, S., ... Yun, J. (2015). electrode for highly efficient flexible solar cells. *Nature Communications*, 1–8.
<https://doi.org/10.1038/ncomms9830>

Zhong, J., Xiang, W., Zhao, H., Zhao, W., Chen, G., & Liang, X. (2012). Synthesis , characterization , and third-order nonlinear optical properties of copper quantum dots embedded in sodium borosilicate glass. *Journal of Alloys and Compounds*, 537, 269–274.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.05.046>

Ziti, A., Hartiti, B., Labrim, H., Fadili, S., Joël, H., Nkuissi, T., & Ridah, A. (2019). Effect of copper concentration on physical properties of CZTS thin films deposited by dip-coating technique. *Applied Physics A*, 0(0), 0.
<https://doi.org/10.1007/s00339-019-2513-0>

Ziti, A., Hartiti, B., Labrim, H., Fadili, S., Tahri, M., & Belafhaili, A. (2019). Application of Taguchi method to optimize the sol – gel dip-coating process of the semiconductor Cu₂ZnSnS₄ with good optical properties. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 364–373.
<https://doi.org/10.1007/s10971-019-05040-0>