# Capítulo 6 Optimización del proceso de oxidación térmica de cobre

# Chapter 6 Optimization of the copper thermal oxidation process

LÓPEZ-RAMIREZ, Roberto\*

Tecnológico de Estudios Superiores de Jocotitlán

ID 1er Autor: Roberto, López-Ramirez / ORC ID: 0000-0001-8341-3684, CVU CONACYT ID: 233228

**DOI:** 10.35429/H.2021.11.105.116

roberto.lopez@tesjo.edu.mx

A. Ledesma (Coord.) Ciencias de la Ingeniería y Tecnología. Handbooks-TX-©ECORFAN-México, 2021.

## Abstract

En este trabajo se presentan mejoras para la optimización del proceso de oxidación térmica de cobre. La primera etapa incluye la fabricación de tapas del reactor, el cual tiene una geometría cilíndrica. Este implemento tendrá repercusión al mantener un ambiente hermético durante la oxidación del cobre. La segunda mejora al proceso es la caracterización de la zona plana. Se sabe que en los reactores cilíndricos, la temperatura no es uniforme en cierta longitud, lo cual puede verse beneficiado por la determinación de la longitud en la cual dicha temperatura es constante. Esta caracterización se realizó a 1000 °C. La tercera mejora que se aplicó fue el diseño de un soporte porta-muestras para las láminas de cobre que serán oxidadas. Debido a la alta temperatura que se encuentra en la zona de reacción, es complicado manejar cualquier tipo de material para la introducción, la fijación y la extracción de las muestras. Por tanto, el diseño realizado en Solid Works permitirá una manipulación adecuada no solo de las láminas de cobre, sino de cualquier otro tipo de metal que se requiera calentar a altas temperaturas.

# Optimización

## 1. Introducción

El comportamiento de los circuitos integrados se encuentra descrito por una gran variedad de propiedades, tales como son: eléctricas, magnéticas, ópticas y térmicas, por su ordenamiento atómico y por su estructura cristalina (Ceballos et al., 2001). Hoy en día, gracias al avance científico y tecnológico los semiconductores tienen un gran i mpacto en la tecnología, desde componentes discretos hasta circuitos integrados. Por ejemplo, en el desarrollo de aparatos electrodomésticos, vehículos y hasta edificios inteligentes, e incluso máquinas teledirigidas para la exploración de otros planetas, así como una enorme gama de adelantos que propician el avance de la humanidad.

Por lo cual, su importancia de conseguir Circuitos Integrados (CI) con estas características, es tal, que grandes empresas de semiconductores como INTEL, IBM y TEXAS INSTRUMENTS, por mencionar algunas, invierten grandes cantidades de dinero en fabricar CI para sacar al mercado productos electrónicos cada vez más sofisticados que respondan a las necesidades de las nuevas aplicaciones(Club de la república, 1998)(Horeinstein, 1997) (Rodríguez, 2000)(Santamaría, 1994)(Albella et al., 1996). Más aún, el tamaño tan reducido de la mayoría de los aparatos que utilizamos diariamente en nuestros hogares y trabajos, se debe al empleo de semiconductores como Silicio (Si) y Germanio (Ge), que han desplazado a los componentes encapsulados (Lamberti et al., 2016)(Sandoval, 2001)(Farrera, 2001). Para la formación de dichos componentes es necesario la implementación de diferentes métodos de obtención, tales como pulverización catódica, epitaxia molecular, depósito por capas atómicas, evaporación térmica, oxidación térmica, entre otras. La oxidación es uno de los procesos básicos en la fabricación de CI, ya que el óxido es generado de una manera más eficiente (Albella, 1996)(Lamberti, 2016)(Kofstad, 1972)(Rapp, 1965). ¿Qué es la oxidación térmica?: consiste en obtener óxidos metálicos a temperaturas elevadas en atmósferas de oxígeno (O), hidrógeno (H), aire o vacío, mediante un horno calentado por resistencias. En el extremo del horno se mantiene un flujo de aire filtrado que elimina el polvo y minimiza la contaminación de las láminas. La temperatura de oxidación está normalmente en el rango de 900 a 1200°C (Lorenzo, 2020)(Capsule report, 2001).

El óxido de cobre en dispositivos opto-electrónicos ha ganado impulso recientemente porque es un óxido semiconductor, entre la gran variedad de óxidos semiconductores. Fue la primera sustancia conocida que se comportaba como semiconductor. Los diodos rectificadores basados en este se utilizaron industrialmente ya en 1924, mucho antes de que el silicio se convirtiera en el estándar (Martínez, 2020)( Capsule report, 2001). El Óxido de cobre exhibe un comportamiento como semiconductor debido a sus conductividades eléctrica y térmica, destacando resistencia a la corrosión, brindando la facilidad de una buena fabricación y resistencia al esfuerzo.

El óxido de cobre tiene aplicaciones como semiconductor tipo-p, porque tiene una estrecha banda prohibida de 1.2 eV (Kubaschewski, 1967). La oxidación de semiconductores es uno de los procesos básicos en la fabricación de los circuitos integrados; dicho proceso nos puede llevar a un inmenso uso de componentes electrónicos (Vlack, 1975)(Hopkins, 1967)(Kilboum, 1988).

En este trabajo se propone el mejoramiento del proceso experimental para la obtención de semiconductores, mediante la técnica de oxidación térmica, a través de la implementación de diferentes estrategias ingenieriles, tales como el diseño y fabricación de tapas para sellar al tubo de cuarzo del reactor, la caracterización en temperatura del horno para encontrar la zona plana, la propuesta de diseño del soporte para las muestras de óxido de cobre (canoa), la comparación del % de masa y espesor en laminas de óxido de cobre entre un horno tubular y un horno de mufla, con el objetivo de obtener láminas de óxido de cobre que puedan ser utilizadas a largo plazo en dispositivos electrónicos.

# 2. Metodología experimental

En esta sección se describen las etapas de la optimización del proceso de obtención de óxido de cobre por la técnica de oxidación térmica, divididas en tres etapas, mencionadas a continuación: diseño y fabricación de las tapas del reactor, caracterización de la zona plana y diseño del soporte porta-muestras.

# 2.1. Diseño y fabricación de las tapas del reactor

# 2.1.1. Selección del material

El material usado para la fabricación de las tapas y contratapas fue Acrilonitrilo butadieno estireno, o también conocido como ABS (por sus siglas en inglés Acrylonitrile Butadiene Styrene , ya que es un plástico muy resistente al alargamiento de rotura (20%) y al calor (soporta hasta 230° C) , y es frecuentemente utilizado en el área de automatización, industria, e incluso en aplicaciones domésticas.

# 2.1.2. Diseño de las tapas del reactor en solidworks

Se diseñó un par de tapas y contratapas para un tubo de cuarzo de dos pulgadas de diámetro. La tapa se creó a partir de una geometría cilíndrica cuyas dimensiones fueron: diámetro externo: 2 plg, diámetro interno: 1.15 plg, diámetro de sello (O-ring): 1.27 plg, espesor 1.5 plg. Para acoplar la tapa con el tubo de cuarzo se diseñó una contratapa (diámetro externo 2 plg y diámetro interno 1.15 plg) con 6 barrenos, las dimensiones de los barrenos fue; diámetro de 0.1 plg. Además se creó un barreno central con pivote que permitió la conexión de un cople para tubing de polietileno de <sup>1</sup>/<sub>4</sub> de plg.

# 2.1.3. Impresión 3D

Para usar el archivo del diseño de solidworks (con extensión .sldprt) en la impresora A6, se convirtió el formato del archivo origen a formato de impresora STL , que se utilizó en el software "Ultimaker Cura". En el software la impresora se configuró de (Anexo 2) AT8 a A6 para que fuera compatible a la hora de imprimir el diseño. Los parámetros de impresión fueron los siguientes: -Tipo de material: ABS -Temperatura de impresión: 200 °C -Temperatura de plancha: 60°C -Velocidad de impresión: 50 mm/s. En la ventana de trabajo del Ultimaker; se maquinó el diseño que se mandó a imprimir, mejorando el soporte de impresión mediante una plataforma base, conocida como balsa, que permitió estabilidad al sólido. Para imprimir las tapas se procedió a verificar los valores programados, que quiere decir esto, el software cuenta con un simulador que permitió reproducir el maquinado de la pieza, esta simulación mostró los posibles errores de colisión que se pudieran presentar durante la impresión del sólido.

Las tapas y contratapas se perforaron en un taladro de banco; ocupando una broca del número 28 (0.141 plg), después se le dío una cuerda milimétrica interna usando un machuelo 10-24 NC (24 hilos por pulgada con rosca estándar). Debido al calor emitido por el horno y a la posible fundición de las tapas (considerando que el ABS soporta una temperatura máxima de aproximadamente 230 °C previo a su deformación), cada extremo del tubo se calibró con respecto a la entrada del horno dejando una separación de 3.5 cm; eso permitió mantener las láminas en el centro del horno. Por otra parte, también evitó que uno de los extremos del tubo quedará más cerca del horno, y eso pudiera provocar que una de las dos tapas se deformara debido a la temperatura emitida.

# 2.2. Caracterización de la zona plana

Se caracterizó la zona plana del reactor mediante el monitoreo y registro de temperatura, usando un termopar tipo k acoplado a un controlador TCN4S (usado como monitor auxiliar). Este controlador sirvió para monitorear la temperatura dentro del reactor. Las mediciones de temperatura se hicieron partiendo del centro del reactor, asumiendo que en esta posición la lectura del sensor debe corresponder al "process value" (PV) o temperatura de trabajo del horno, la cual es indicada por el controlador de temperatura del sistema. La lectura de la temperatura se realizó cada centímetro, a partir del centro del horno y se considero negativos y positivos los desplazamientos hacia la izquierda y derecha, respectivamente. Para lograr la medición dentro del horno se marcaron puntos entre centímetro a través del cable del termopar, lo que permitió calibrar y ubicar su posición dentro del horno. La distancia entre puntos fue de 1 cm y se eligió para evitar variaciones significativas de temperatura en la lectura a lo largo de la longitud del horno.

Se tomó una referencia central del tubo (establecer un punto cero o punto de origen) con respecto al horno; para ello se marcaron tres puntos del tubo de cuarzo, que permitió el empate con el centro y los extremos del horno. Al iniciar la caracterización de la zona plana de temperatura, el tubo de cuarzo se colocó dentro del horno y a su lado la punta del sensor (termocupla k), se encendió el controlador del horno y se programó una temperatura de 1000 grados, después se encendió el controlador del monitor para sensar la temperatura real dentro del horno (controlador auxiliar TNC4S). La caracterización de la zona plana fue de un intervalo aproximado de -2 cm a 8 cm lo que dió una área de trabajo de 10 cm, este intervalo permitió mejorar el proceso de oxidación dentro del tubo de cuarzo; ya que las muestras se encontraban en un espacio constante de temperatura. Dentro de la caracterización de la zona plana se pudo observar el incremento de temperatura, el cual se estabilizó al llegar al setpoint (valor de referencia). Al llegar al SetPoint la temperatura se verificó (Observando los controladores para ver posibles cambios de temperatura) determinando un tiempo de media hora; el tiempo empezó a correr una vez alcanzada la temperatura máxima (945°C); en ese tiempo se comprueba que la temperatura sea constante dentro del área de la zona plana, después de esto la temperatura final tendió a descender.

Este descenso e incremento sirvió para experimentos de menor o mayor poder calorífico; que quiere decir esto; debido a las condiciones de zona, se pudo ubicar muestras en diferentes distancias que requirieron de una oxidación personalizada, ambiente de temperatura baja, media o alta. La caracterización de la zona plana se basó en el estudio temperatura-distancia, el registro se plasmó en una tabla de valores. La medición empezó en cero cm con una temperatura registrada en el horno de 23°C y 20°C en el monitor, después de 10 minutos se registró la temperatura tomando aún el punto de inicio (cero) con una temperatura de 401°C, este paso se realizó 17 veces (pasos a estabilizar la temperatura) hasta alcanzar 900°C en cero cm. Luego se recorrió el sensor un cm cada 10 minutos, se registraron los valores y se monitoreo el proceso hasta el enfriamiento. El registro de la caracterización de la zona plana tuvo un tiempo estimado de 6 horas 30 minutos.

# 2.3. Diseño del soporte de las muestras

Se diseñó un soporte de muestras para la colocación de las láminas de cobre, con el motivo de evitar la deformación (concavidad) en las láminas de óxido de cobre. Ya que anteriormente las láminas tomaban la forma de la canoa debido a la temperatura utilizada en el proceso (1000°C) provocando que se rompieran. El soporte se diseñó usando SolidWorks 2018. El cilindro fue creado en la vista del plano alzado, después se extruyó el sólido dejando un medio círculo que servio para formar el soporte. Las dimensiones del diseño fue de: diámetro 1.95 plg con una longitud de 1.8 plg. El soporte tuvo un espacio para la colocación y separación de las muestras para evitar el contacto entre ellas, también constó de un barreno central.

La utilidad de haber diseñado el soporte se presentó en la manipulación de las láminas; ya que el proceso se hizo más práctico. Las tres divisiones con las que se diseñó sirvió para colocar las muestras y evitar la deformación; además el barreno transversal se usó para el acoplamiento de una varilla de acero inoxidable. La varilla de acero inoxidable sirvió para introducir el soporte dentro del tubo, ya que es difícil manipular las muestras cuando eran introducidas en su interior, debido a las dimensiones del tubo. La selección del material del soporte se propuso tomando en cuenta el punto de fusión, ya que en el proceso de oxidación térmica se temperaturas aproximadas de 1000°C, lo que hace que los materiales con puntos de utilizan fusión menores a 1000°C se deformen. Considerando también la resistencia a la oxidación; si no queriamos contaminar las muestras, fue necesario introducir un material que evitó el desprendimiento de gases debido a la temperatura usada por la oxidación. El material que se propuso fue; la aleación 310/310S de acero inoxidable para aplicaciones de temperaturas elevadas (1200°C). Su contenido de cromo y níquel proporciona una resistencia a la corrosión y una resistencia superior a la oxidación (1450 a 1460°C punto de fusión).

## 3. Resultados y discusiones

#### 3.1. Diseño y fabricación de las tapas del reactor

El diseño fue mediante solidworks para crear un par de tapas y contratapas que se ensamblaron en un tubo de cuarzo de dos pulgadas de diámetro (figura 1a). La tapa exhibió una geometría cilíndrica con seis barrenos (figura 1b). En la figura 1c se muestra el diseño que se implementó para crear la tapa. La tapa constó de un barreno central que permitió la conexión de un cople para tubing de polietileno (figura 1d).

Figura 1 Diseños de sellado del reactor de oxidación térmica: a) tubo de cuarzo; b) geometría de la tapa; c) dimensiones de la tapa; d) vista frontal de la tapa; e) geometría de la contratapa; f) dimensiones contratapa; g) área de sello ( seccion roja).



Para acoplar la tapa con el tubo de cuarzo se diseñó una contratapa (figura 1e). El acople mecánico se hizo mediante 6 tornillos hexagonales (5/32-6 x 1/2 plg). En la figura 1f se muestra el diseño de la contratapa y los barrenos. La introducción del O-ring (figura 1g) permitió un sellado hermético en el proceso de oxidación térmica. Las dimensiones se propusieron para lograr el acople mecánico con el tubo de cuarzo.

Después las tapas fueron impresas con las características antes mencionadas en la metodología, en la figura 2a y 2b se pueden observar la balsa que sirvió de soporte para que el sólido no sufriera deformaciones en la impresión.

# Figura 2 Maquinado de tapa: a) creación del soporte conocida como balsa ; b) tapa al 90% de impresión



El tiempo de impresión de las dos tapas fue de aproximadamente ocho horas con 14 minutos, en el caso de las contratapas fue de cuatro horas. Finalmente las tapas y contratapas fueron perforadas en un taladro de banco; como se muestra en la figura 3a, se le dio una cuerda milimétrica interna usando un machuelo (figura 3b). La contratapa, el tubo y la tapa fueron ensamblados y fijados con seis tornillos hexagonales como se muestra en la figura 3c. Además cada extremo del tubo se calibró con una separación de 3.5 cm desde el extremo de la tapa hasta la entrada del horno (figura 3d) y se midió la resistencia de las tapas mediante dos pruebas. La temperatura en la superficie de la tapa se midió con un multímetro y con un termopar (figura 3e y 3 f).

**Figura 3** Comprobación y montaje del diseño: a) perforación del sólido; b) cuerda interna milimétrica; c) ensamble del prototipo; d) prototipo dentro del horno tubular; e) pruebas de temperaturas; f) observaciones de resistencia del ABS.



# **3.2** Caracterización de la zona plana

La caracterización de la zona plana del reactor requirió de un termopar (figura 4a) acoplado a un controlador (figura 4b). Este controlador sirvió para monitorear la temperatura dentro del reactor.

Figura 4 Material de caracterización: a) Sensor tipo k; b) Controlador TNC4S.



Se calibró el termopar cada centímetro con la ayuda de una unidad de medida (figura 5a regla 30 cm) permitiendo ubicar su posición dentro del horno. Además se marcaron tres puntos en el tubo para empatar el centro con los extremos del horno, lo que evitó variaciones de temperatura debido a la longitud del tubo (figura 5b). La caracterización de la zona plana se llevó a cabo introduciendo la punta del sensor dentro del horno (figura 5c), después se encendieron los dos controladores y se llevó el registro de temperatura donde se caracterizó la zona plana, la variación de temperatura que se presentó fue de más menos 2 grados entre el controlador del horno y el controlador monitor (figura 5d).

Figura 5 Calibración de los componentes del horno: a) señalización del sensor; b) tubo de cuarzo marcado; c) sensor y tubo de cuarzo dentro del reactor; d) monitoreo de temperaturas.



La zona de trabajo incluyó una región lineal de 10 cm, que es la que se considera como plana, donde la temperatura es uniforme y no hay un gradiente de temperatura importante que pueda afectar las propiedades del metal que se está oxidando (figura 6). La caracterización de la zona plana se basó en el estudio temperatura-distancia, el registro se plasmó en una tabla de valores. Estos intervalos se reflejan en la tabla 1



Figura 6 Determinación del área de trabajo de la zona plana

Tabla 1 Datos de zona plana a 1000°C para la oxidación de cobre

No-	Distancia	Temperatura			Temperatura	
	Cm	1000 °C	С		1000 °C	C
	6-03-20	horno	referencia	10-03-20	horno	referencia
1	0	23	20	0	20	18
2	0	401	559	0	409	560
3	0	563	739	0	564	728
4	0	672	806	0	662	790
5	0	739	839	0	730	823
6	0	782	859	0	778	846
7	0	825	882	0	817	866
8	0	840	890	0	834	876
9	0	859	902	0	855	888
10	0	869	908	0	866	895
11	0	879	915	0	875	902
12	0	890	923	0	881	907
13	0	894	926	0	886	910
14	0	897	928	0	889	913
15	0	899	932	0	893	918
16	0	900	932	0	895	919
17	0	900	932	0	897	920
18	1	912	944	-1	898	915
19	2	912	945	-2	898	908
20	3	912	941	-3	899	900
21	4	912	937	-4	899	888
22	5	912	934	-5	899	887
23	6	912	928	-6	900	864
24	7	913	923	-7	901	842
25	8	915	916	-8	900	842
26	9	916	904	-9	901	821
27	10	916	896	-10	901	830
28	11	917	883	-11	902	786
29	12	917	883	-12	902	765
30	13	917	881	-13	902	749
31	14	917	868	-14	902	725
32	15	918	860	-15	902	685
33	16	918	845	-16	902	682
34	17	918	821	-17	903	638
35	18	917	810	-18	903	603
36	19	917	783	-19	903	543
37	20	918	700	-20	903	530
38	21	918	698	-21	903	414
39	22	918	560	-22	904	258

# 3.3 Diseño del soporte de las muestras

La propuesta del diseño del soporte sirvió para la colocación de las láminas de cobre (figura 7a), que se ocuparon durante la experimentación de oxidación térmica. El diseño buscó evitar la deformación debido a la temperatura utilizada en el proceso (1000°C), ya que las láminas tomaban la forma de la canoa (figura 7b). En la figura 8a y 8 b se muestra el cilindro que fue hecho en solidworks que sirvió para formar el soporte.

Figura 7 Laminas de cobre: a) lámina de 10x10x0.1 mm; b) soporte de muestras con tubo de cuarzo.



Figura 8 Software SolidWorks: a) Estructura de la canoa en 3D; b) Acoplamiento de la canoa dentro del tubo de cuarzo



La zona de colocación (zona azul) y separación (zona roja) de las muestras se propuso para evitar el movimiento y contacto entre ellas (figura 9a y 9b). En el soporte se creó un barreno transversal que se acopló a una varilla de acero inoxidable (figura 10a), que sirvió para introducir el soporte dentro del tubo (figura 10b).



Figura 9 Diseño del soporte: a) Dimensiones del soporte; b) Diseño de separación para muestras

Figura 10 Canoa y tubo de cuarzo: a) Canoa con orificio para la varilla; b) Acoplamiento de la varilla y canoa



# Anexos

# **Propiedades ABS**

Propiedades	ABS	Unidad	Norma	
Temperatura de impresión	210 a 250	°C	ISO306 DIN53460	
temperatura de la cama caliente	80 a 110	°C		
Temperatura de fusión exacta	N/A	Amorfo		
Resistencia al corte	12	KJ/M2	ISO 179 DIN 53453	
Módulo de elasticidad	2.3	KN/mm2	ISO 178 DIN 53457	
Alargamiento de rotura	20	%	DIN 53455	
Temperatura de distorsión al frío	-40	°C		
Resistencia del material a:				
Gasolina			0	
Diesel			+	
Agua de mar			+	
Ácido clorhídrico 10%	0 = CONDICIONAL CONSTANTE		0	
Soluciones alcalinas duras	+= CONSTANTE		+	
Soluciones alcalinas blandas			+	
Influencias atmosféricas			0	
Ácido láctico			+	
Acetona			+	

# Características de impresora

# ANET A8

Compatibilidad, el software funciona con sistemas operativos (Windows XP, Windows 7, Windows 8, Windows 10, Mac y Linux)

No.	Descripción	Características
1	Volumen de impresión	220x220x240 mm
2	Material de la estructura	acrílico
3	Plataforma de impresión	aluminio
4	Cabezales	1
5	Diámetro del cabezal	0.4 mm
6	Espesor de capa	0.1-0.3 mm
7	Impresión sin conexión mediante tarjeta	SD
8	Pantalla LCD	Si
9	Velocidad de impresión	100 mm/s
10	Diámetro de filamento	1.75 mm
11	Formato de archivo	G-Code, OBJ, STL
12	Precisión del eje X/Y	0.012 mm
13	Precisión del eje Z	0.004 mm
14	Voltaje	12 V
15	Software	Cura, Repetier (parte del servidor)
16	Contenido	Impresora para ensamblar
17	Certificados	EMC, FCC, LVD, RoHs

# Termopar tipo K

Tipo de Termopar	Composición química	Rango de aplicación usual (°C)	Notas
В	Platino 30% Rodio	1370 a 1700	Fácilmente contaminado, requiere protección
+-0.5%	(+)		
	Platino 6% Rodio (-)		
C*			Sin resistencia a la oxidación, vacío, hidrógeno o atmósferas inertes
E**			No someterlo a la corrosión en temperaturas criogénicas
+-1.7°C 0 +-0.5%			
J			recomendado en atmósferas reductoras. El cable de
+-2.2°C o +-0.75%			fierro se somete a oxidación en altas temperaturas- usar
			un cable grueso para compensar
k			Satisface en atmósferas oxidantes
+-2.2°C o +- 2.0%			

# Conclusiones

Se aplicaron varias mejoras al proceso de oxidación térmica de cobre en horno resistivo. Estas mejoras están fundamentadas en el diseño y fabricación de piezas mecánicas, así como caracterización de algunos parámetros del proceso.

Las tapas permitieron sellar el sistema herméticamente mediante el acoplamiento del tubo con las tapas, el barreno central permitió fluir gas dentro del proceso de oxidación. Además el ajuste de las distancias entre el horno y las tapas evitó el deterioro del material ya que debido a la temperatura emitida por el reactor se deformarían.

Los controladores, el sensor, el multímetro, por mencionar algunos; permitieron caracterizar la zona plana, la cual fue determinada en un intervalo de -2 a 8 cm permitiendo encontrar una temperatura constante.

La deformación que sufren las láminas de óxido de cobre debido a la canoa de cuarzo se puede evitar mediante la implementación de la propuesta del soporte de muestras

# Referencias

A. J. M. y J. M. MARTÍNEZ-DUART, Fundamentos de electrónica física y microelectronica, Madrid, España: ADDISON-WESLEY/UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID.

A. Lamberti, M. Fontana, S. Bianco y E. Tresso, «Flexible solid-state Cu x O-based pseudosupercapacitor by thermal oxidation of copper foils.,» ELSEVIER, vol. 41, n° 27, pp. 1170011708, July 20 of 2016.

A. Lamberti, M. Fontana, S. Bianco y E. Tresso, «Flexible solid-state Cu x O-based pseudo supercapacitor by thermal oxidation of copper foils.,» ELSEVIER, vol. 41, n° 27, pp. 1170011708, July 20 of 2016.

B. T. Kilboum, de of Metals, May 1988, pp. 22-27.

Ceballos, J.L. (2001).Diseño de circuitos integrados analógicos de baja potencia para acondicionamiento de señales débiles. (Tesis de maestría).Universidad Nacional de La Plata. Club de La República. (1998). El humanismo frente al avance científico y tecnológico: . Santiago de Chile: Agencia Chilena.

E. L. E. a. C. A. O. Kubaschewski, Metallurgical Thermochemistry, 4th pergamon Press, 1967.

F. Sandoval-Ibarra, «El silicio y sus propiedades como material sensor,» REVISTA MEXICANA DE FÍSICA, vol. 47, nº 2, pp. 107-115, Abril del 2001.

L. H. V. Vlack, Materiales para ingenieria, Compañia Editorial Continental, S. A., 1975.

L. I. Q. Farrera G., «CONDUCTORES SEMICONDUCTORES Y AISLANTES.».

M. N. Horenstein, Circuitos y dispositivos microelectrónicos. Prentice-Hall Hispanoamericana, 1997.

M. Martinez, «Materiales Electronicos,» http://ocw.usal.es/ensenanzastecnicas/materialeselectronicos/contenido/MaterialesElectronicos/Te ma\_4\_Oxidac\_a.pdf. [Último acceso: 04 2020].

O. K. a. B. Hopkins, Oxidation of Metals and Alloys, 2nd Butterworths, 1967.

P. Kofstad, Nonstoichiometry Diffusion and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides, Wiley-Interscience, 1972.

R. Rapp, Corrosion, 1965, pp. 21-382.

Rodríguez Pedro Claudio., Semiconductores: teoría constructiva, montajes y circuitos típicos. Librería y Editorial Alsina, 2000.

S. L. A, «Reducción del Voltaje de Umbral de un Diodo de Unión CuO-p/ZnO-n». Mex Febrero 2020.

Santamaría Tomás Pollán, Electrónica digital. Universidad de Zaragoza, 1994.

U.S.E.P.A, «Recovery of spent sulfuric acid from steel pickling operations,» EUA, 1978 [16] B. Balamurunga and B.R. Mehta, Thin Solid Films 396 (2001) 90.