

# Microestructura y propiedades eléctricas de bismuto y óxido de bismuto depositados por magnetron sputtering UBM

D.M. Otálora B.<sup>a</sup>, J.J. Olaya Flórez<sup>b,\*</sup>, A. Dussan<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Física, Grupo de Materiales Nanoestructurados y sus Aplicaciones,  
Universidad Nacional de Colombia - Bogotá

<sup>b</sup>Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica,  
Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Colombia,

\*e-mail: jjolayaf@unal.edu.co

Received 18 August 2014; accepted 8 January 2015

En este trabajo, se fabricaron películas delgadas de Bismuto (Bi) y Óxido de Bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) a temperatura ambiente mediante la técnica de Sputtering con Magnetron Desbalanceado (UBM - UnBalance Magnetron) sobre sustratos de vidrio. Las propiedades microestructurales y eléctricas de las muestras fueron estudiadas mediante difracción de rayos X (XRD) y el método para Medición de Propiedades Físicas - PPMS (Physical Property Measurement System), respectivamente. La resistividad a oscuras del material fue medida para un rango de temperaturas entre 100 y 400 K. A partir de las medidas de XRD se observó el carácter policristalino del Bi asociado a la presencia de fases por encima del pico principal,  $2\theta=26.42^\circ$  y un crecimiento gobernado por una estructura Romboédrica. Los parámetros cristalinos fueron obtenidos para ambos compuestos de Bi y  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . A partir de los análisis de los espectros de la conductividad en función de la temperatura se estableció que el mecanismo de transporte que gobierna la región de altas temperaturas ( $T>300$  K) es el de portadores térmicamente activados. A partir de las medidas de conductividad se encontró que las energías de activación para el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y Bi fueron de 0.0094 y 0.015 eV, respectivamente.

*Descriptor:* Bismuto; óxido de bismuto; propiedades eléctricas; propiedades estructurales.

In this work, bismuth (Bi) and bismuth oxide ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) thin films were prepared, at room temperature, by Sputtering Unbalanced Magnetron (UBM - Unbalance Magnetron) technique under glass substrates. Microstructural and electrical properties of the samples were studied by X-ray diffraction (XRD) and System for Measuring Physical Properties - PPMS (Physical Property Measurement System). Dark resistivity of the material was measured for a temperature range between 100 and 400 K. From the XRD measurements it was observed a polycrystalline character of the Bi associated to the presence of phases above the main peak,  $2\theta = 26.42^\circ$  and a growth governed by a rhombohedral structure. Crystal parameters were obtained for both compounds, Bi and  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . From the analysis of the spectra of the conductivity as a function of temperature, it was established that the transport mechanism that governs the region of high temperature ( $T>300$  K) is thermally activated carriers. From conductivity measurements the activation energies were obtained of 0.0094 eV and 0.015 eV for  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  and Bi, respectively.

*Keywords:* Bismuth; bismuth oxide; electrical properties; structural properties.

PACS: 73.40.-c; 73.61.-r.

## 1. Introducción

El bismuto es un material conocido como un semi metal que presenta características particulares, tales como sus diferencias marcadas en las propiedades de superficie y volumen, la banda de brecha prohibida (gap), la existencia de estados electrónicos superficiales, una alta movilidad de portadores, baja masa efectiva, baja densidad de portadores y un gran camino libre medio, etc, [1-2]. El Bi es uno de los elementos más usados para aplicaciones a escalas nanométricas, como son las películas delgadas, nanopartículas, multicapas nanoestructuradas, entre otros [3-9].

Por otra parte, dentro de los óxidos asociados con el Bi, se encuentra el óxido de bismuto,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , el cual ha sido investigado debido al potencial en sus propiedades ópticas y eléctricas tales como, un alto valor en su banda de energía prohibida, permitividad dieléctrica así como una fotoconductividad y fotoluminiscencia notable, que lo hace relevante en aplicaciones como las pilas de combustible, sensores, conductores iónicos, materiales fotoeléctricos, superconductores de alta temperatura y cerámicos funcionales [10-14]. El  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  presenta seis polimorfos, de los cuales los más comunes son

$\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  y  $\gamma$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Cada uno de estos tiene una estructura y propiedades características.

En este trabajo se depositaron películas delgadas de bismuto (Bi) y óxido de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) por medio de la técnica de sputtering con magnetron desbalanceado. Se estudiaron las propiedades estructurales mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X. Las propiedades eléctricas fueron estudiadas a través del método de las cuatro puntas mediante el uso de un sistema PPMS - Sistema para Medición de Propiedades Físicas. En este trabajo se presenta una correlación entre las propiedades estructurales y de transporte.

## 2. Parte experimental

Películas delgadas de bismuto y óxido de bismuto fueron depositadas por el método de sputtering con magnetron desbalanceado sobre sustratos de vidrio a temperatura ambiente. Los sustratos fueron sometidos a procesos de limpieza rigurosa antes de la etapa de deposición del material. Para su depósito se usó un blanco de bismuto (99.999 % de pureza).

TABLA I. Condiciones de deposición para la fabricación de las películas delgadas de bismuto.

Parámetro	Valor
Potencia	40 W
Distancia sustrato - blanco	50 mm
Presión base	$\sim 9 \times 10^{-4}$ Pa
Presión trabajo	$\sim 0.5$ Pa
Flujo de gas (Argón)	9 sccm

TABLA II. Parámetros de deposición para la fabricación de las películas delgadas de óxido de bismuto.

Parámetro	Valor
Potencia	40 W
Distancia sustrato - blanco	50 mm
Presión base	$\sim 9 \times 10^{-4}$ Pa
Presión trabajo	$\sim 0.5$ Pa
Flujo de gas (80 % Argón - 20 % Oxígeno)	9 sccm

El ambiente de crecimiento estaba compuesto de argón de ultra alta pureza para el caso del bismuto y de una mezcla de Argón - oxígeno en proporción en flujos de 80-20 sccm para el óxido de bismuto. En las Tablas I y II se reportan los valores para los parámetros de síntesis de las muestras.

El espesor de las películas medido con un Perfilometro Dektak 150, fue de  $120 \pm 10$  nm en promedio para todas las muestras.

Para la caracterización micro estructural se realizaron medidas de difracción de rayos X (XRD) usando el equipo X-pertPro Panalytical en el modo Bragg-Brentano, con línea monocromática  $K\alpha$  del cobre, cuya longitud de onda es de  $1.540998 \text{ \AA}$ , una corriente de trabajo de 40 mA y una diferencia de potencial de 45 kV. La morfología de las películas fue estudiada usando un microscopio electrónico de barrido (SEM) FEI QUANTA 200.

Se utilizó el método de las cuatro puntas FPP (por sus siglas en inglés, Four Point Probe) en su configuración lineal, para la caracterización eléctrica a temperatura ambiente. El rango de corriente utilizado fue de 5 a 5000  $\mu\text{A}$ . Se utilizó una sonda del fabricante Lucas Signatone que cuenta con puntas de carburo de tungsteno con un radio de 0.0012 pulgadas, un espaciamiento entre puntas de 0.04 pulgadas y una presión constante aplicada de 45 gramos. Para la medición de la resistividad en función de la temperatura se usó el equipo: Sistema para Medición de Propiedades Físicas (PPMS) de Quantum Design con el módulo de Resistividad.

### 3. Resultados y Discusión

#### 3.1. Caracterización Microestructural

En la Fig. 1 se muestra el espectro de difracción de una muestra representativa de una película delgada de bismuto. A par-

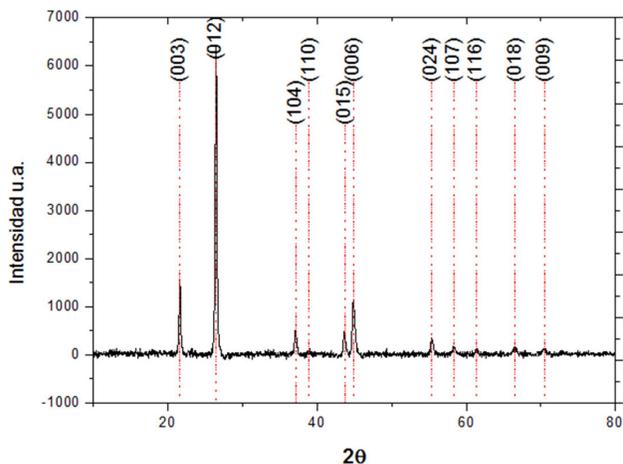


FIGURA 1. Patrón de difracción de rayos X para una muestra representativa de bismuto depositado por UBM sputtering. Se indican los planos cristalinicos asociados al material.

tir de esta figura (ver Fig. 1) se puede observar que el Bi está caracterizado por la presencia de varios picos entre  $20^\circ$  y  $70^\circ$  para el barrido  $2\theta$ .

Se observa una orientación preferencial mixta con direcciones y ángulos de difracción que se resumen en la Tabla III. Lo anterior es un indicativo de la evidencia de un material policristalino con una estructura Romboédrica ( $a = b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$ ); se encontró que las constantes de red tienen valores de:  $a = 4.5839 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.5839 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.1642 \text{ \AA}$ .

A partir de los análisis de XRD fue posible establecer la presencia de tensiones residuales asociadas al cambio de las posiciones de los picos experimentales con respecto a los picos de difracción del patrón de referencia (Se utilizó como referencia la ficha del código 01-085-1331).

La presencia de dichas tensiones se pudo establecer gracias a mediciones del espectro de difracción de otros materiales realizados en el mismo equipo de XRD con el objeto

TABLA III. Posiciones y planos de difracción presentados en el bismuto, obtenidos a partir del espectro XRD mostrado en la Fig. 1.

(hkl)	Experimental $2\theta$	Referencia $2\theta$	Incertidumbre (%)
0 0 3	21.5788	22.593	4.489001018
0 1 2	26.4179	27.266	3.110467249
1 0 4	37.0802	38.135	2.765963026
1 1 0	38.9679	39.737	1.935475753
0 1 5	43.6466	44.78	2.531040643
0 0 6	44.8557	46.13	2.762410579
0 2 4	55.3327	56.252	1.634253004
1 0 7	58.3039	59.658	2.269771028
1 1 6	61.2854	62.483	1.916681337
0 1 8	66.418	67.836	2.090335515
0 0 9	70.3583	71.983	2.257060695

de descartar errores técnicos. Estas pueden estar relacionadas con la influencia de los parámetros de síntesis sobre los procesos de nucleación del compuesto.

La Fig. 2 muestra el diagrama de difracción para una muestra representativa de óxido de bismuto depositado bajo las condiciones ya mencionadas (ver Tabla II). Se observa una orientación preferencia mixta con señales en las direcciones resumidas en la Tabla IV, que corresponden a la fase del óxido de bismuto en su fase  $\beta$ , de acuerdo a las tarjetas PDF (por sus siglas en inglés, power diffraction file). Esta relación fue usada como referencia para la identificación de la fase del óxido (referencia 01 - 078 - 1793) y bismuto (01 - 085 - 1331). Teniendo en cuenta lo anterior y de acuerdo a lo encontrado el bismuto presenta una estructura romboédrica y el óxido una estructura tetragonal ( $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ), las constantes de red para cada uno de estos son: bismuto: a (Å)=4.5664, b (Å)=4.5664, c (Å)=12.0114. Óxido de bismuto  $\beta$ : a (Å)=8.1747, b (Å)=8.1747, c (Å)=5.4110.

Al igual que en el caso anterior correspondiente a lo encontrado en las muestras de bismuto, las películas delgadas de óxido de bismuto también presentan tensiones residuales. Debido a la cercanía de los picos principales de difracción que presentan los distintos polimorfos del bismuto, se rea-

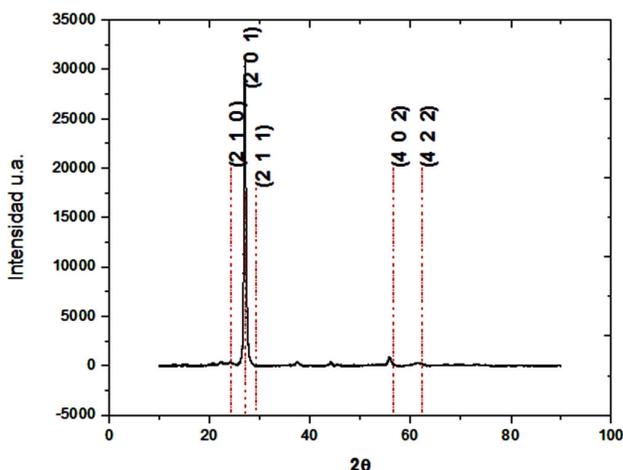


FIGURA 2. Patrón de difracción experimental de una muestra representativa de óxido de bismuto. Se muestran los picos correspondientes al óxido de bismuto en su fase  $\beta$

TABLA IV. Reporte de las posiciones y planos cristalinos para el Óxido de bismuto, obtenidos a partir del espectro XRD mostrado en la Fig. 2.

(hkl)	Experimental $2\theta$	Referencia $2\theta$	Incertidumbre (%)
2 1 0	24.2371	25.713	5.739898106
2 0 1	26.9987	27.945	3.386294507
2 1 1	29.2883	30.278	3.268709954
4 0 2	56.498	57.752	2.171353373
4 2 2	62.2039	62.975	1.224454148

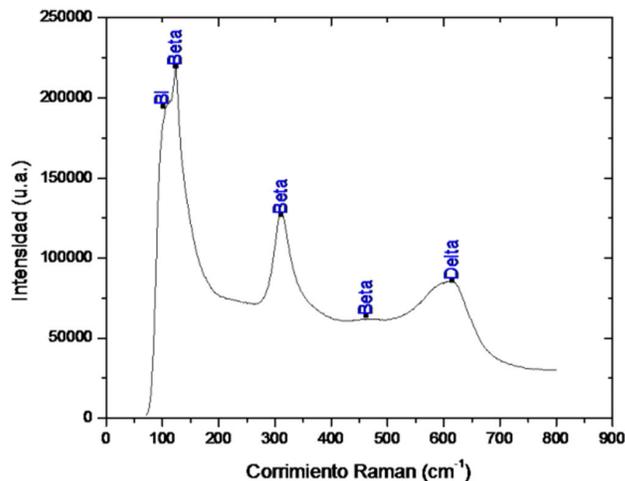


FIGURA 3. Espectro Raman de una película delgada de óxido de bismuto depositado por "sputtering" con magnetrón desbalanceado. Se indican los picos con sus fases.

lizó un análisis por microscopía Raman con el objeto de confirmar la composición en fases de la muestra.

En la Fig. 3 se muestra un espectro Raman para el óxido de bismuto crecido por sputtering UBM. Como se puede observar en la Fig. 3, el óxido de bismuto presenta cinco señales Raman que se encuentran entre 100 - 700  $\text{cm}^{-1}$ . La presencia de picos en las posiciones 463, 310 y 124  $\text{cm}^{-1}$  confirman la presencia de la fase  $\beta$ -  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Sin embargo, por medio de este análisis se logró mostrar la existencia de la fase  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  en las muestras de óxido de bismuto, que se evidencia con el pico posicionado en 616  $\text{cm}^{-1}$ . Finalmente, la señal correspondiente al bismuto ( $101^{-1}$ ) se asocia a la presencia de gotas de bismuto sobre la superficie de las muestras, como se comprobó por medio SEM.

En la Fig. 4 se observa, mediante imágenes SEM, la microestructura de los recubrimientos producidos para las muestras de Bi y  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Se puede observar que en general las superficies son muy homogéneas, las imperfecciones son apenas visibles a 5000x de aumento, sin embargo, son claramente observables los "droplets" o especie de gotas, compuestas de bismuto, marcadas por caminos rectos a lo largo de la superficie de bismuto. Estos "droplets" se presentan tanto en los recubrimientos de bismuto, Fig. 4a y 4b, como en las películas delgadas de óxido de bismuto, Fig. 4c, y pueden estar asociados a procesos térmicos que involucran el bajo punto de fusión del bismuto.

Al comparar las micrográficas a 20000x del bismuto, Fig. 4b, con las pertenecientes al óxido de bismuto, Fig. 4c, con la misma magnificación, es claro, que el tamaño y cantidad de estos "droplets" son menores para el óxido de bismuto. Dando lugar, a que estos últimos presenten superficies más uniformes.

Finalmente, de acuerdo al modelo de zonas establecido por Movcham, Demchysim y Thorton, se concluye que el crecimiento de las películas en el presente trabajo puede corresponder a la zona T [22].

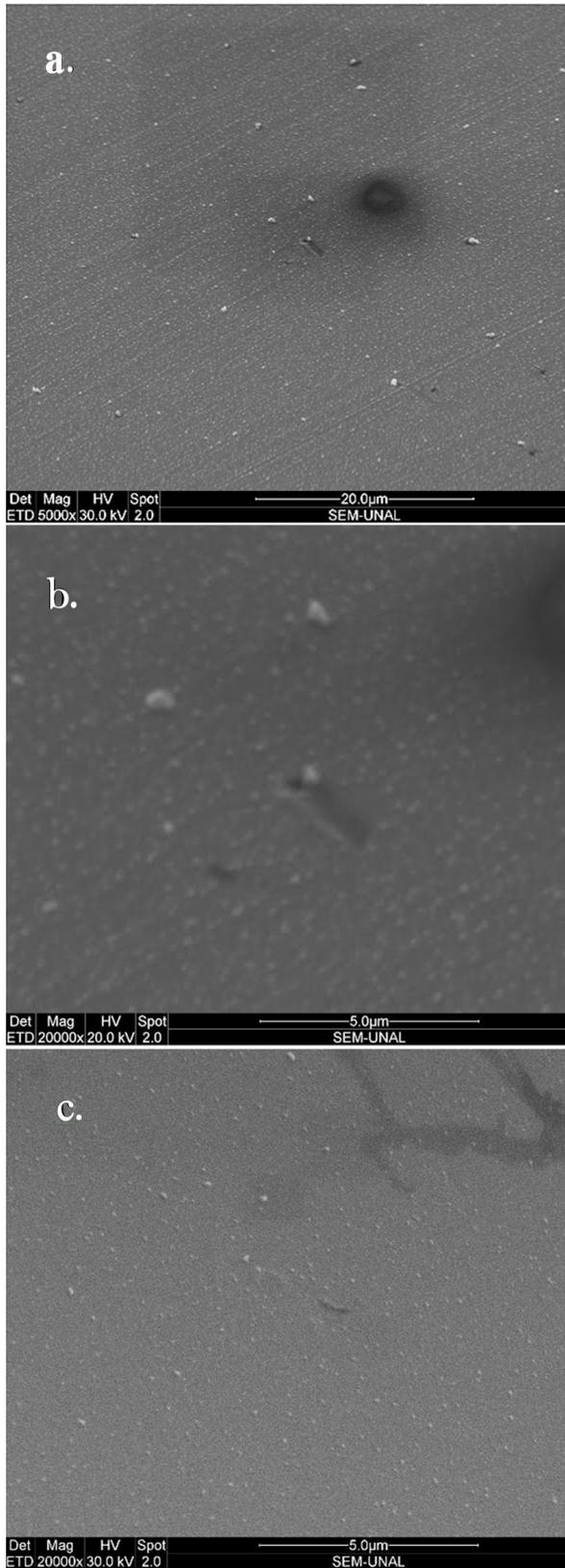


FIGURA 4. Micrografías SEM para las superficies de las muestras de a. bismuto a) 5000x, b). bismuto 20000x, c). óxido de bismuto 20000x.

### 3.2. Caracterización eléctrica

El método de FPP para evaluar la resistividad viene dado por la siguiente expresión:

$$\rho = \frac{kv}{I} \tag{1}$$

donde  $K$  es una constante que depende de la configuración y espaciamento de los contactos, y  $V, I$  hacen referencia al voltaje y la corriente respectivamente. Si la película es grande en extensión comparada con el arreglo de sondas y el espaciamento entre las sondas es mayor que el espesor de la película:

$$k = \frac{\pi}{\ln 2} t R_1 \left( \frac{b}{s}, \frac{a}{b} \right) \tag{2}$$

donde  $R_1$  es la corrección adicional que se aplica debido a la forma rectangular finita de la muestra [15],  $a$  y  $b$  son las dimensiones de la muestra (ancho y largo),  $t$  es el espesor y  $s$  es el espaciamento entre las puntas. El valor de la constante de corrección  $R_1$  depende tanto del valor de la relación entre

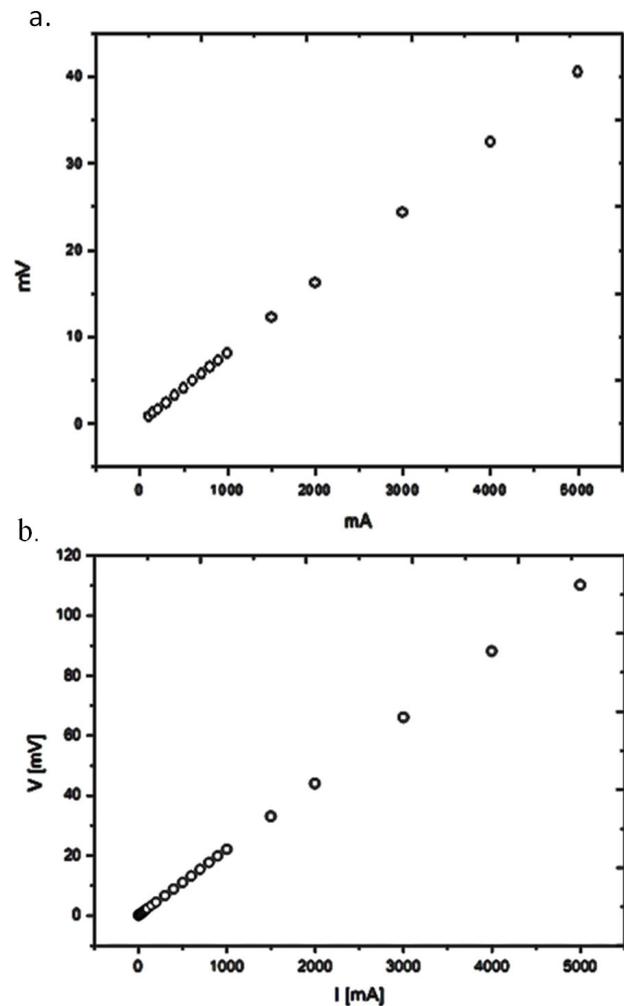


FIGURA 5. Curvas de voltaje versus corriente a temperatura ambiente para: a. bismuto, b. Óxido de bismuto.

el ancho de la muestra y la distancia entre sondas y la relación entre el ancho y el largo de la misma.

Para el caso presente:

$$R_1 = 0.96 \tag{3}$$

En la Fig. 4 se presentan las micrografías obtenidas para la muestra de Bi marcada como muestra de referencia. A partir de esta figura es posible observar una superficie caracterizada por la presencia de “droplets” o especies de Bi con forma de granos distribuidos homogéneamente en toda la región. Estos se encuentran con concentraciones de compuesto de Bi y su presencia se asocia al bajo punto de fusión del bismuto. La cantidad y tamaño de los “droplets” son mayores en las superficies de las muestras de bismuto que las de los óxidos.

Las curvas de voltaje en función de la corriente obtenidas a temperatura ambiente que resultan de las mediciones con el método FPP para el bismuto se muestra en la Fig. 5a. Se puede observar que el comportamiento eléctrico del material a temperatura ambiente es óhmico, por lo tanto la pendiente de esta recta está relacionada con la resistencia del material.

Se obtiene que, para el bismuto depositado por sputtering:

$$\rho = 3.6 \times 10^{-5} \text{ } \Omega \text{ m}$$

Para el óxido de bismuto se obtiene que, Fig. 5b, su comportamiento también es óhmico, con lo cual la resistividad obtenida es:

$$\rho = 2.3 \times 10^{-5} \text{ } \Omega \text{ m}$$

En las mediciones de la resistividad en función de la temperatura se realizó un análisis tipo Arrhenius para el cálculo de la energía de activación. Así, en el caso de transporte a altas temperaturas se tiene un modelo de conducción de portadores de carga por medio de saltos activados térmicamente, es decir, los portadores ganan energía a través de la interacción de estos con las vibraciones térmicas de la red o fonón y de las fluctuaciones aleatorias térmicas [18-21]. Este es un modelo en el cual los saltos se producen entre sitios cercanos, dando como resultado una dependencia de la conductividad con la temperatura según la expresión [19]:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E}{k_b T}} \tag{4}$$

donde  $E$  es la energía de activación,  $\sigma_0$  es un prefactor de la conductividad con una dependencia despreciable con la temperatura,  $k_b$  es la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura absoluta [19]. De las mediciones con el equipo PPMS se obtiene la resistividad de la muestra como una función de la temperatura, y es claro de la Ec. (4) que para simplicidad en el análisis de estos resultados se realiza la gráfica de  $\ln \sigma$  vs.  $1000/T$ . En la Fig. 6 se muestra la gráfica respectiva para el bismuto.

Se puede observar, a partir de la Fig. 6, que para altas temperaturas altas un comportamiento casi lineal, de manera que del ajuste se tiene que para el bismuto:

$$E \approx 0.015 \text{ eV}$$

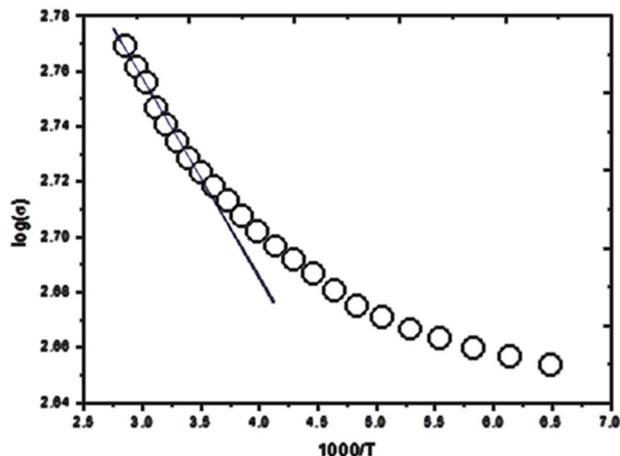


FIGURA 6.  $\log \sigma$  vs.  $1000/T$  para la película de bismuto depositada por UBM sputtering.

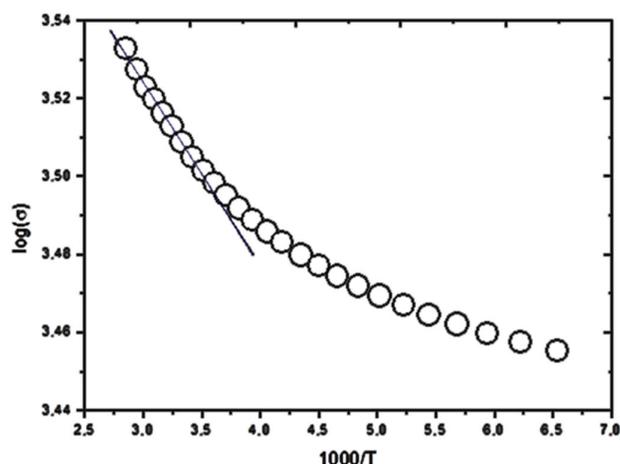


FIGURA 7.  $\log \sigma$  vs.  $1000/T$  para el óxido de bismuto depositado por sputtering UBM.

Para el caso del óxido de bismuto ( $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ), la gráfica de  $\ln \sigma$  vs.  $1000/T$  se muestra en la Fig. 7. Del análisis a altas temperaturas se obtiene para estas una energía de activación de:

$$E = 0.0094 \text{ eV}$$

Del gráfico anterior (ver Fig. 7), se puede observar que para el caso de bajas temperaturas este representa otro mecanismo de transporte. Ahora, se sabe que para bajas temperaturas el transporte de carga es de tipo hopping [21]. Para conocer si este se presenta entre vecinos cercanos o es de rango variable, se analizó el gráfico para  $\log \sigma$  vs.  $T^{-1/4}$ , tal como se aprecia en la Fig. 8.

De la teoría [18-21] se tiene que la relación entre la conductividad y la temperatura viene dada por:

$$\sigma = \sigma_0 e^{\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}} \tag{5}$$

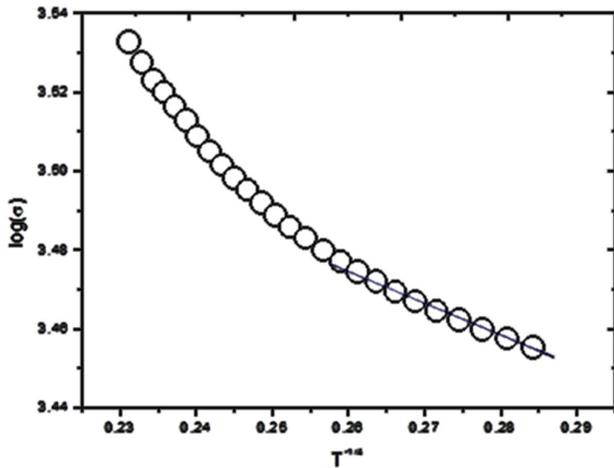


FIGURA 8.  $\log \sigma$  vs.  $T^{-1/4}$  para el óxido de bismuto depositado por sputtering UBM.

Donde  $\sigma_0$  y  $T_0$  son constantes que dependen del material y  $T$  es la temperatura absoluta.  $T_0$  pueden expresarse como:

$$T_0 = \frac{c^4 \alpha^3}{k_B N_F} \quad (6)$$

donde  $N_F$  es el número de estados en el nivel de Fermi y  $\alpha$  es la longitud de localización,  $C$  es una constante que está en el rango de 1.84 a 2.28 y:

$$0.3 \text{ nm} \leq \alpha^{-1} \leq 3 \text{ nm}$$

Por otra parte, se obtiene que las siguientes expresiones para la energía de hopping y la distancia, respectivamente:

$$W = k_B (T_0 T^3)^{1/4} \quad (7)$$

$$R = \frac{3}{8} T^{1/4} T^{-1/4} \left( \frac{1}{\alpha} \right) \quad (8)$$

Así, se tiene que para altas temperaturas:

$$\log \sigma = \log \sigma_0 - \left( \frac{T_0}{T} \right)^{1/4} \log e \quad (9)$$

Por lo tanto, del intercepto dado por el ajuste lineal se puede obtener un valor para  $\sigma_0$  y de la pendiente se obtiene  $T_0$ :

$$\sigma_0 = 4852.14 \quad (10)$$

$$T_0 = 12.32 \text{ K} \quad (11)$$

Ahora teniendo en cuenta que  $1.84 \leq c \leq 2.28$  y  $\alpha^{-1} = 8 \text{ \AA}$  [17], se puede calcular la densidad de estados, con ayuda de la Ec. (6):

$$N_F = 2.155 \times 10^{31} \text{ m}^{-3}$$

Finalmente, la energía de hopping y el rango de hopping esta dado como:

$$R = 1.87 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$w = 0.00692 \text{ eV}$$

El grado de localización de portadores de carga en los estados de captura es:

$$\frac{R_{hop}}{\alpha^{-1}} \quad (12)$$

Si esta razón es mayor que la unidad (ver Ec. 10), indica que los portadores de carga están muy localizados (resultando en un comportamiento poco conductor) lo que implica que el hopping es de tipo VRH y no por vecinos cercanos [16]. Pero si esta relación es menor que 1 el hopping de rango variable - VRH no se puede aplicar y el proceso de conducción en la región de bajas temperaturas se atribuye a tunelamiento térmicamente asistido de los portadores a través de las fronteras de grano [16].

Aplicando esta condición para el caso del óxido de bismuto se tiene que:

$$\frac{R}{\alpha^{-1}} < 1 \quad (13)$$

Esto indica que el transporte en el  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , depositado en este trabajo, a baja temperatura es de tipo hopping entre vecinos cercanos.

## 4. Conclusiones

Las películas de bismuto y óxido de bismuto presentaron una estructura policristalina con una orientación preferencial (0 1 2) y (2 0 1), respectivamente, siendo la fase identificada para el óxido de bismuto la  $\beta$  y una estructura romboédrica para el bismuto. A temperatura ambiente la resistividad para ambos materiales se encuentra en el orden de  $10^{-5} \Omega \cdot \text{m}$  siendo la del óxido de bismuto la más baja. A altas temperaturas, en las cuales el transporte eléctrico es dominado por saltos activados térmicamente, las energías de activación para el bismuto es mayor que para el óxido de bismuto, confirmando el hecho de que, para los depósitos crecidos en este trabajo, el óxido resulta ser mejor conductor eléctrico. Del estudio a bajas temperaturas del comportamiento eléctrico del óxido de bismuto se concluye que el transporte eléctrico es de tipo hopping entre vecinos cercanos, por lo tanto, la activación sigue siendo asistida térmicamente, posiblemente produciendo tunelamiento a través de las fronteras de grano.

## Agradecimientos

Éste trabajo fue soportado por proyectos de COLCIENCIAS, Universidad Nacional de Colombia-DIB, Cod Quipu No. 201010020958. J.J. Olaya Flórez agradece el apoyo recibido del proyecto Bisnano.

1. O.L. Depablos Riviera, *Estabilidad estructural de películas delgadas de óxido de bismuto ( $\delta$  - Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)*. Tesis Maestría. (Universidad Nacional Autónoma de México. 2013. México D.F.)
2. Ph. Hofmann, *Progress in Surface Science* **81** (2006) 191.
3. M.S. Dresselhaus *et al.*, *Nanowires and nanotubes*, *Materials Science and Engineering: C* **23** (2003) 129.
4. L.D. Hicks, M.S. Dresselhaus, *Physical Review B* **47** (1993) 16631
5. Y.-M. Lin, X. Sun, M.S. Dresselhaus, *Physical Review B* **62** (2000) 4610.
6. A.S. Iyengar, Dong Liang, Xuan P.A. Gao, A.R. Abramson, *Acta Materialia* **60** (2012) 2369.
7. M.O. Boffoué, *et al.*, *Thin Solid Films* **322** (1998) 132.
8. A. Jacquot, *et al.*, *Applied Surface Science* **156** (2000) 169.
9. L. Kumari, *et al.*, *Applied Surface Science* **253** (2007) 5931.
10. C.M. Bedoya Hincapié, M.J. Pinzón Cárdenas, J.E. Alfonso Orjuela, E. Restrepo Parra, J.J. Olaya Florez, *Physicalchemical Properties Of Bismuth And Bismuth Oxides: Synthesis, Characterization And Applications*. *Dyna* year 79, Nro. 176, pp. 139.
11. L. Zhang, Y. Hashimoto, T. Taishi, I. Nakamura, and Q.-Q. Ni, *Appl. Surf. Sci.* **257** (2011) 6577.
12. Nowak-Wozny, D., Janiczek, T., Mielcarek, W. and Gajewski. J.B., Fractional electrical model for modified bismuth oxide. *J. Electrostatics*, **67**, (2009), pp. 18.
13. L. Leontie, M. Camaran, M. Delibas, G.I. Rusu, *Materials Research Bulletin* **36** (2001) 1629
14. L. Leontie, M. Camaran, M. Alexe, C. Harnagea, *Surface Science* **507-510** (2002) 480 .
15. F.M. Smits, *The Bell System Technical Journal* (1958) 711.
16. S.I. Pawan K.V. KKA, C. Ferdinand, P. C. Jagadish, R. Mathu *Journal of Materials Science* **20** (1985) 246.
17. Yu.A. Vidadi, Ya. Yu. Guseinov, V.E. Bagiev, T.Yu. Rafiev, *Physica B: Condensed Matter* **173** (1991) 415.
18. A. Dussán Cuenca, *Propiedades Ópticas, Eléctricas y de Estructura Electrónica de Películas Delgadas de Silicio Microcristalino Hidrogenado Dopadas con Boro  $\mu$ c-Si:H: (B)*. (Tesis Doctoral. Grupo de Energías no Convencionales-INTEC-UNL. Argentina, Diciembre 2004).
19. J. Brunson, *Hopping Conductivity and Charge Transport in Low Density Polyethylene*. (Tesis Doctoral. UTAH STATE UNIVERSITY. Logan, Utah).
20. M. Pollak. B. Shklovskii, *Hopping Transport In Solids. Modern Problems In Condensed Matter Sciences*. (Volume 28. North-Holland Amsterdam. Oxford, N Ew York. Tokyo.)
21. A. Jeroen Houtepen, Tesis Doctoral. Charge injection and transport in quantum confined and disordered systems Electrochemical gating of quantum-dot solids and conducting polymers.
22. J.M. Albella, *Láminas delgadas y recubrimientos. Preparación, propiedades y aplicaciones*. (Universidad Politécnica de Catalunya. Consejo superior de investigaciones científicas).