

# Medida de condutividade no escuro em materiais fotorrefrativos

Relatório final de atividades do projeto de iniciação científica para a disciplina Iniciação Científica (F590), coordenada pelo professor José J. Lunazzi

Período: 1º semestre de 2012

Danilo Capovilla  
d081082 at dac.unicamp.br

Orientador: Jaime Frejlich  
frejlich at ifi.unicamp.br

Laboratório de Óptica (LO-DFMC)  
Instituto de Física “Gleb Wataghin” - UNICAMP, Campinas - SP

# Sumário

<b>1</b>	<b>Objetivos</b>	<b>2</b>
1.1	Objetivo geral . . . . .	2
1.2	Objetivos específicos . . . . .	2
<b>2</b>	<b>Introdução</b>	<b>2</b>
2.1	Materiais fotorrefrativos . . . . .	2
2.2	Amplificador lock-in . . . . .	4
<b>3</b>	<b>Metodologia</b>	<b>5</b>
3.1	Aquisição de dados . . . . .	5
3.2	Processamento dos dados . . . . .	6
<b>4</b>	<b>Resultados</b>	<b>7</b>
<b>5</b>	<b>Conclusão</b>	<b>12</b>
<b>6</b>	<b>Divulgação do projeto</b>	<b>12</b>
<b>7</b>	<b>Parecer do orientador do projeto</b>	<b>12</b>
<b>8</b>	<b>Referências</b>	<b>13</b>

# 1 Objetivos

Medir a condutividade em materiais pouco condutores utilizando instrumentação desenvolvida no Laboratório de Óptica do IFGW/UNICAMP. O estudo será particularmente focado nos cristais fotorrefrativos, mas não exclusivamente.

## 1.1 Objetivo geral

Introduzir o estudante à pesquisa científica experimental em Física.

## 1.2 Objetivos específicos

- Se familiarizar com o uso de um equipamento de precisão, fabricado em nosso laboratório, para a medida de condutividade em materiais com alta resistência, em temperaturas variando de 30°C até 130°C;
- Usar o equipamento para medir a condutividade no escuro de diferentes materiais, principalmente cristais fotorrefrativos;
- Utilizar os resultados obtidos para caracterizar o mecanismo que rege a condutividade e localizar o nível de Fermi dentro da banda proibida (band gap) dos materiais, assim como estudar a influência dos dopantes, principalmente em cristais da família das silenitas.

# 2 Introdução

## 2.1 Materiais fotorrefrativos

Há uma crescente demanda por materiais ópticos não-lineares para uma variedade de aplicações lasers e fontes coerentes, dispositivos eletro-ópticos, tecnologias de comunicações e processadores e computadores ópticos. Óptica não-linear é um campo vasto com necessidade de materiais com diversas propriedades. Os cristais fotorrefrativos, que exibem mudanças no índice de refração sob iluminação inomogênea, constituem um ramo relevante do campo.

Os cristais fotorrefrativos são em geral materiais eletro-ópticos e fotocondutivos. Um campo elétrico aplicado em um material eletro-óptico produz mudanças em seu índice de refração, um fenômeno também chamado de efeito de Pockel. Por outro lado, fotocondutividade significa que luz de comprimento de onda adequado é capaz de gerar portadores de carga livres para moverem-se por difusão ou por arraste sob ação de um campo elétrico.

No caso dos materiais fotorrefrativos, que em geral apresentam uma larga banda proibida que os fazem transparentes na faixa do espectro de luz visível (caso das silenitas, titanato de bário, niobato de lítio e outros) ou infravermelho próximo (caso do CdTe, ZnTe, GaAs, InP e outros), a luz excita portadores de carga de estados localizados (centros fotoativos) dentro da banda proibida para os estados estendidos (banda de condução ou de valência) onde se movem, são recapturados e excitados novamente e assim por diante. Durante este processo os portadores de carga progressivamente se acumulam nas regiões mais escuras da amostra enquanto a velocidade de excitação e a de recaptura

dos portadores de carga na região iluminada tendem a se compensar. Desta forma, cargas de um sinal se acumulam nas regiões escuras enquanto deixam cargas de sinal oposto nas regiões mais claras. Esta modulação espacial de cargas produz um campo elétrico associado. A combinação de ambos os efeitos dão origem ao assim chamado efeito fotorrefrativo: a luz produz um campo elétrico baseado na fotocondução modulado espacialmente que por sua vez produz uma modulação do índice de refração via efeito eletro-óptico. Essa mudança pode ser reversível por ação luminosa ou por relaxação, até mesmo no escuro.

A ação luminosa em um material fotosensível pode acarretar mudanças na polarizabilidade elétrica das moléculas, e desta forma uma mudança no índice de refração complexo surgirá. Esta mudança pode ser sensível ou não dependendo do intervalo do espectro de comprimentos de onda analisado. A componente imaginária do índice de refração (o coeficiente de extinção, relacionado à absorção) ou a componente real (o propriamente dito índice de refração) podem ser mais afetadas quando observados em um certo intervalo de comprimentos de onda. Esse é o caso de corantes, alguns sais de prata, cristais calcogênicos, fotorresistivos e outros materiais. Quando mudanças sensíveis ocorrem na componente real do índice de refração desses materiais, eles são chamados também de fotorrefrativos pois eles de fato exibem mudanças no índice de refração real sob ação luminosa. Essas mudanças podem ser reversíveis ou não. Qual é a diferença essencial entre esses processos e aqueles que mencionamos anteriormente? A diferença é que no primeiro sempre envolve o estabelecimento de um campo elétrico gerado por cargas distribuídas no volume e a produção de mudanças no índice de refração via efeito eletro-óptico (ou Pockel). Deveríamos então chamar eles de materiais foto-eletro-refrativos ao invés de simplesmente fotorrefrativos. Entretanto, o último rótulo genérico está tão disseminado na literatura atualmente que seria difícil mudar isso agora. Usaremos então somente o rótulo fotorrefrativos, mas deve ficar claro que geralmente materiais de naturezas diferentes são chamadas pelo mesmo nome.

Os materiais fotorrefrativos são utilizados para gravar informações convertendo a modulação de um padrão luminoso projetado no material em um campo elétrico gerado pela distribuição volumétrica de cargas e a correspondente modulação volumétrica do índice de refração. Essa informação gravada pode ser recuperada e lida utilizando um feixe de luz. O tempo que ela pode ficar armazenada no escuro depende da condutividade no escuro: quando menor ela é, por mais tempo persiste gravada no material a modulação volumétrica de cargas. A medida da condutividade no escuro em diferentes temperaturas nos permite encontrar a energia de ativação do material. Diferentes mecanismos que atuam na condutividade no escuro podem existir para o mesmo material mas alguns deles podem predominar em diferentes intervalos de temperaturas. Este é o motivo pelo qual é importante medir a energia de ativação mais próximo quanto possível do intervalo de temperatura de operação, pois certamente encontraremos um valor que caracteriza o material sob condições próximas daquelas habituais de trabalho. No entanto, a condutividade no escuro de materiais fotorrefrativos é particularmente difícil de se medir na faixa próxima da temperatura ambiente devido aos valores extremamente baixos que geralmente possuem. Além disso, medidas dc diretas podem ser distorcidas pela barreira de potencial que surge da migração de cargas livres pelo material sob a ação do campo elétrico externo utilizado para a medição.

## 2.2 Amplificador lock-in

O amplificador lock-in é um aparelho de precisão comercial multifuncional utilizado basicamente na medição de sinais ou correntes de baixa intensidade, recuperando o sinal (ou a corrente) de um ambiente ruidoso ou medindo sinais em ambientes com relativamente baixos níveis de ruído com alta resolução. Os amplificadores lock-in modernos oferecem muito mais funções do que apenas essas duas principais.

Na montagem do experimento utilizamos o amplificador lock-in, do fabricante Ametek, modelo Signal Recovery Lock-In 7265, para:

- gerar sinal senoidal com precisão (tensão e frequência controlados) para conduzir o experimento;
- medir a magnitude da corrente senoidal resultante e sua defasagem relativa à tensão aplicada;
- comunicar com o computador;
- intermediar, entre o computador e o controlador de temperatura, a comunicação da informação de temperatura dentro da câmara.

Seguindo o diagrama de blocos da figura 1 podemos ter uma ideia do funcionamento interno do amplificador lock-in aplicado ao nosso experimento.

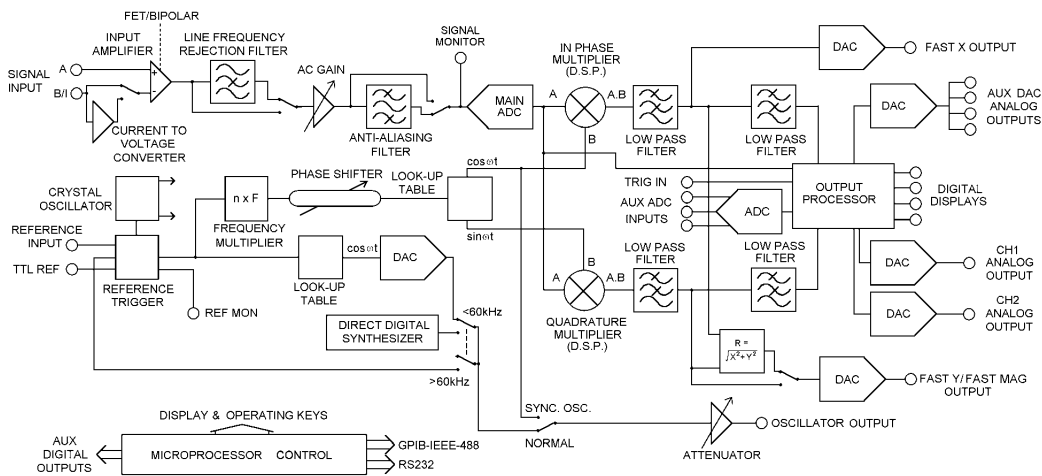


Figura 1: Diagrama de blocos do amplificador lock-in.

O processo começa com uma onda quadrada gerada pelo conjunto *crystal oscillator* e *reference trigger*. O conjunto de elementos *look-up table* e um conversor *digital-to-analog converter* (DAC) converte a onda quadrada em uma variando senoidalmente (ou cossenoidalmente; indiferente, o importante é que a referência que o aparelho utiliza é de um cosseno). A saída *reference monitor* (REF MON) fornece uma onda quadrada e pode ser utilizada como *trigger* em outro aparelho, como um osciloscópio, para sincronizá-los. A saída senoidal do DAC passa através de um *attenuator* (atenuador) que controla a tensão máxima da saída do aparelho pelo *oscillator output* (terminal de saída do oscilador do lock-in).

O sinal atravessa a amostra e a corrente resultante entra pelo terminal  $B/I$  do lock-in. O aterramento da saída do oscilador e do terminal de entrada da corrente (carcaça do conector BNC) são comuns entre si e com a carcaça da câmara do experimento, para eliminar uma boa parte do ruído externo, por este motivo a saída do sinal e a entrada da corrente possuem apenas um terminal cada (pino interno do conector BNC). A corrente é convertida em tensão e pré-amplificada pelo conjunto *current-to-voltage converter* e *input amplifier* (deve-se ativar o conversor pelo painel frontal do aparelho). A configuração deste sistema é *FET*, pois possui menor nível de ruído acrescentado pelo próprio aparelho, comparado com a configuração *bipolar*. O elemento *line frequency rejection filter* foi desativado, pois a frequência de operação do aparelho não está entre os harmônicos da frequência da rede elétrica (60Hz). A tensão recebe um ganho em *AC gain*, onde sua intensidade é aumentada para melhorar a precisão da medida; quanto mais intensa é a tensão sobre o medidor, mais precisa é a leitura. Todos os elementos pelos quais passou a resposta do experimento podem acrescentar ruídos em diversas frequências ao sinal. O *anti-aliasing filter* é um elemento que restringe a banda permitida, e pode ser configurado em *wide-bandwidth* (desativado) ou *low-noise* (ativado). Em nosso experimento ativamos este filtro. A saída *signal monitor* (SIG MON) pode ser utilizada para visualizar o formado da onda em um osciloscópio logo antes de ser convertida em sinais digitais pelo *analog-to-digital converter* (ADC).

Uma fração da onda que sai do oscilador passa por um *frequency multiplier* (multiplicador de frequência), que está desativado, portanto apenas o primeiro harmônico do sinal de saída do oscilador passa através dele; passa também por um *phase shifter*, que aplica uma defasagem neste sinal, comparado com o sinal que sai do oscilador, e também está desativado, portanto o sinal continua igual ao da referência, e entra em um elemento *look-up table*, que o divide em dois sinais: um igual ao de entrada e outro defasado em um quarto de ciclo em relação ao sinal de entrada. O sinal entrada pode estar defasado em relação à referência do oscilador de algum ângulo, devido a efeitos capacitivos (ou indutivos) do experimento, então ele é o cosseno (referência do aparelho) acrescido de um ângulo. A expressão para este sinal pode ser expandida em termos de um cosseno (referência; componente *in-phase*, ou em fase, da resposta do experimento) e de um seno (referência defasada em um quarto de ciclo; componente *quadrature*, ou em quadratura, da resposta do experimento). O conjunto composto pelo *in-phase multiplier* e *low-pass filter* e o conjunto *quadrature multiplier* e *low-pass filter* medem, separadamente, a intensidade da componente *in-phase* e *quadrature*, respectivamente. As saídas FAST X e FAST Y/FAST MAG (configurada manualmente para fornecer Y ou MAG) possuem um DAC e se conectadas em um osciloscópio, nos fornecem uma visão em tempo real da forma da onda de cada componente, *in-phase* no caso da saída X, *quadrature* no caso da saída Y e a magnitude do sinal no caso da saída MAG.

## 3 Metodologia

### 3.1 Aquisição de dados

Medidas de condutividade no escuro nos cristais fotorrefrativos em regime dc, com a utilização de equipamentos padrão como o eletrômetro, não é a melhor opção. Como o processo de condução elétrica desses cristais ainda são pouco conhecidos, não poderíamos

deixar de lado a possibilidade do material dispôr de mecanismos internos capazes de contrabalancear, em parte, um campo elétrico aplicado (pode-se também pensar que o material criou uma barreira de potencial para os portadores de carga). Em regime dc o campo elétrico aplicado é constante e o material possui muito tempo para contrabalancear esse campo, e este campo parcialmente contrabalanceado é aquele que gera a corrente elétrica que medimos, então pouquíssimo saberíamos sobre a condutividade do material, saberíamos ainda menos se a forma como o material contrabalancea o campo elétrico depender da temperatura. Para tentar contornar este problema, as medidas de condutividade no escuro são feitas em regime ac, extrapolando os valores para a frequência zero.

Medidas de condutividade no escuro feitas com o impedancímetro, equipamento padrão para este tipo de medida, possui limitações desinteressantes para este projeto. A primeira é o intervalo de frequências do campo elétrico aplicado, que deve ser na faixa dos MHz, relativamente alto para uma boa confiabilidade da extrapolação para frequência zero. A segunda e mais crítica é o intervalo de temperatura que a amostra deve ser submetida, acima de 400°C. Fenômenos de condução que predominam nesta faixa de temperatura podem não ser os mesmos predominantes na faixa de temperatura ambiente, conseqüentemente a energia de ativação não é necessariamente a mesma. A condutividade do cristal fotorrefrativo é, em geral, baixíssima e aumenta com a temperatura. Como o aumento da temperatura não é um recurso nosso, precisamos de um equipamento confiável e capaz de medir correntes menos intensas.

No Laboratório de Óptica/IFGW-UNICAMP foi desenvolvido um protótipo de equipamento, que opera em regime ac, para medir a condutividade no escuro, mais sensível que o impedancímetro. A figura 2 mostra este equipamento. A temperatura de operação do equipamento varia entre 30-140°C e a frequência pode ser reduzida até da ordem de Hz.

O equipamento é composto por um notebook (1) que controla e captura os dados do amplificador lock-in (2) (este gera um sinal de tensão e frequência controlados e mede a corrente resultante, em torno de pA) e de um controlador de temperatura (3). A câmara da amostra (4) possui um aquecedor de alta potência, revestimento térmico sobre a superfície interna da câmara, blocos metálicos maciços para conduzir rapidamente o calor e mantêr a temperatura constante e uma placa de alumina (excelente isolante elétrico, muito bom condutor térmico e de dimensões bem maiores que as dos materiais analisados) sobre a qual colocamos o material analisado.

## 3.2 Processamento dos dados

Uma coleção de dados capturada pelo notebook, resultado de uma medida habitual, contém mais de 800 valores de corrente (metade deles para a magnitude e a outra metade para a componente em fase). Na tabela 1 podemos ver um arquivo texto com os dados experimentais de uma medida simples, cruzando dois valores de temperatura, com dois de frequência e dois de tensão. O processamento de dados manual requer muito tempo e a análise fica limitada pelo tempo investido em gráficos e tabelas. Além de resolver esse problema é muito mais prático (e cômodo) ter um programa que execute o trabalho por nós.

Para tal criamos um programa baseado na versão 8 do software *Mathematica* que cria

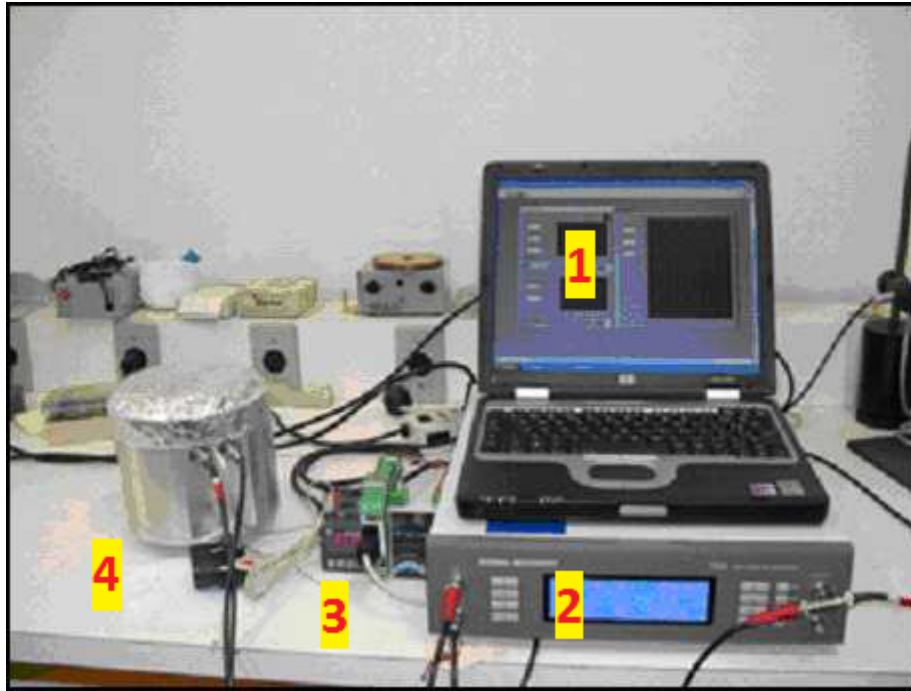


Figura 2: Vista do equipamento: um notebook (1) controla e captura os dados provenientes do amplificador lock-in (2) e do controlador de temperatura (3). A câmara da amostra (4) possui um aquecedor de alta potência, revestimento térmico sobre a superfície interna da câmara, blocos metálicos maciços para conduzir rapidamente o calor e mantê-la a temperatura constante e uma placa de alumina (excelente isolante elétrico, muito bom condutor térmico e de dimensões bem maiores que as dos materiais analisados) sobre a qual colocamos o material analisado.

tabelas e gráficos que podem ser editados diretamente por outros programas. Este programa atualmente conta com compatibilidade total com as versões 7 e 6 do mesmo software. Possui quase 25,000 caracteres, divididos entre código puro, indentação, espaçamento e linhas de comentário (dentro delas estão as instruções ao usuário, observações e possíveis implementações futuras). Só de código puro são mais de 15,000 caracteres, comparável com um texto de 20 páginas.

## 4 Resultados

A configuração transversal dos eletrodos, figura 3a, possui caminho elétrico bem conhecido e de imediato encontramos o valor da condutividade do material através das medidas, porém é grande o efeito da capacitância interna. Consideramos então uma possível alternativa para contornar as distorções causadas pela capacitância, a configuração coplanar dos eletrodos, figura 3b. Apesar de o caminho elétrico ser desconhecido, à princípio essa configuração não estaria tão sujeita a barreiras de potencial, mas não encontramos uma diferença notável entre as duas configurações que justificasse adotar tal alternativa.

Os gráficos da figura 4 mostram que a dependência da corrente que atravessa um cristal de  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  (BSO), figura (a), é linear com a tensão, portanto o cristal é um material





ômico, como um resistor comum, figura (b). A mesma variação linear da corrente com a tensão foi observada para todos os cristais fotorrefrativos que medimos e para todas as temperaturas do intervalo 30-140°C. Para encontrarmos o valor da condutividade, encontramos primeiro a condutância  $G$  do material pela taxa de variação do polinômio de primeira ordem ajustado aos pontos.

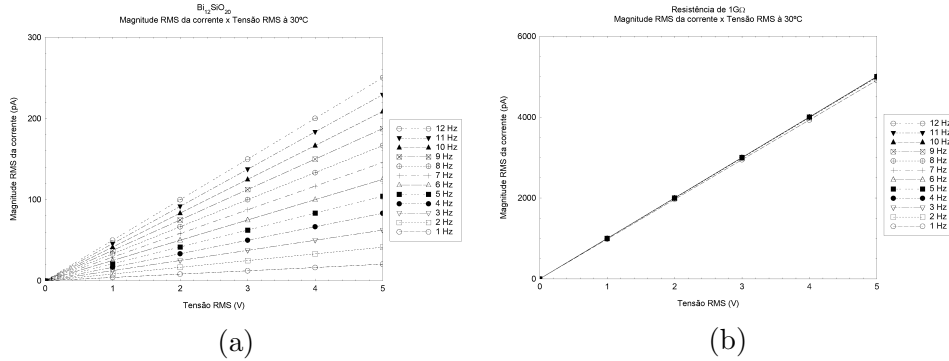


Figura 4: Gráfico da corrente contra a tensão de (a) um cristal de BSO e (b) uma resistência conhecida e igual a  $1G\Omega$ .

$$I = G \cdot V \quad (1)$$

Sendo o material de forma cilíndrica e os eletrodos sobre as bases, a condutividade  $\sigma$  é relacionada com a condutância pela equação:

$$\sigma = G \frac{l}{A} \quad (2)$$

onde  $A$  é a área superficial das bases e  $l$  é a separação entre elas.

A condutividade no escuro do cristal de Bi<sub>12</sub>TiO<sub>20</sub> dopado com vanádio (BTO:V) não apresentou dependência expressiva com frequência (apenas alguma nas frequências mais baixas), porém depende bastante da temperatura, como podemos ver no gráfico da figura 5. A condutividade no escuro deste cristal, dentre as observadas, é a única independente da frequência.

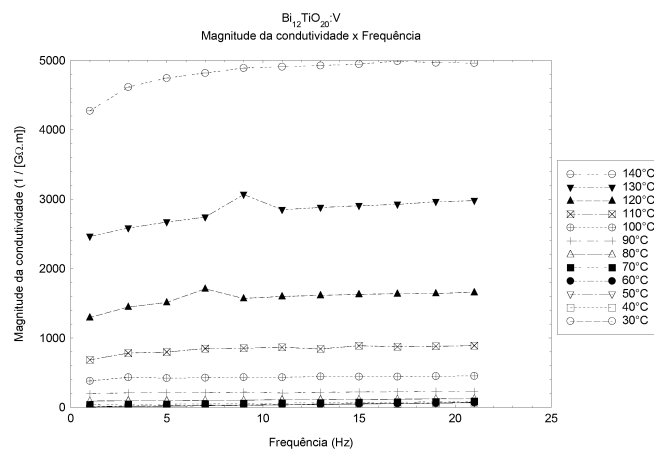


Figura 5: Magnitude da condutividade contra a frequência de um cristal de BTO:V

As condutividades dos outros cristais fotorrefrativos que medimos apresentaram dependência com a frequência, como mostram as figuras 6a, 6b e 6c, referente aos cristais de BSO, BTO e BTO dopado com chumbo (BTO:Pb), respectivamente. A condutividade do resistor que utilizamos como comparação também depende da temperatura e nas mais altas apresentou uma dependência com a frequência, figura 7a. A condutância de uma associação RC em paralelo (com uma capacitância de  $20.7pF$ ) apresenta uma curva semelhante à dos cristais, figura 7b; a condutividade resistiva aumenta com a temperatura enquanto a capacitiva permanece constante. O comportamento sugere que para as altas frequências predomina a condutividade capacitiva do material, estabelecida por dipolos internos, enquanto para as baixas frequências a parte resistiva se sobrepõe. Os gráficos que vemos são combinações desses dois efeitos. Ainda não entendemos muito bem o motivo pelo qual a parte resistiva depende da frequência e pretendemos estudar com mais profundidade este fenômeno na continuação deste projeto de iniciação científica.

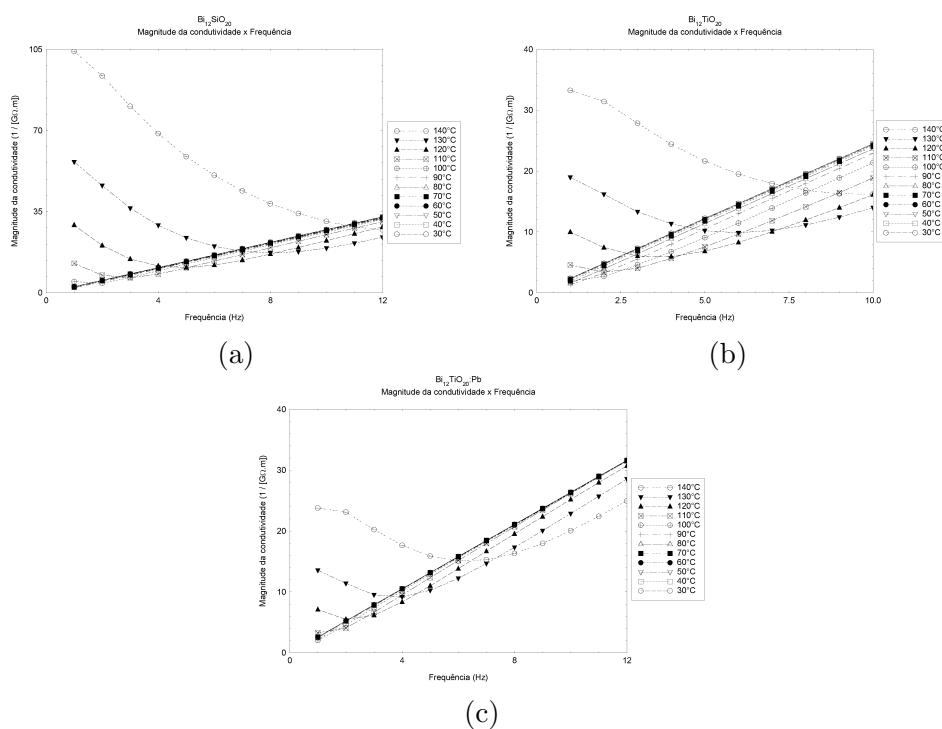


Figura 6: Gráficos da condutividade contra a frequência dos cristais de: (a) BSO, (b) BTO e (c) BTO:Pb.

Segue na figura 8 o diagrama de Arrhenius associado a cada um dos cristais encontrado utilizado o equipamento desenvolvido no laboratório e a tabela 2 com as energias de ativação correspondentes.

	BSO	BTO	BTO:Pb	BTO:V
Energia de ativação (eV)	0.77	0.73	0.70	0.82

Tabela 2: Energias de ativação dos cristais fotorrefrativos, encontradas utilizando o equipamento desenvolvido no laboratório.

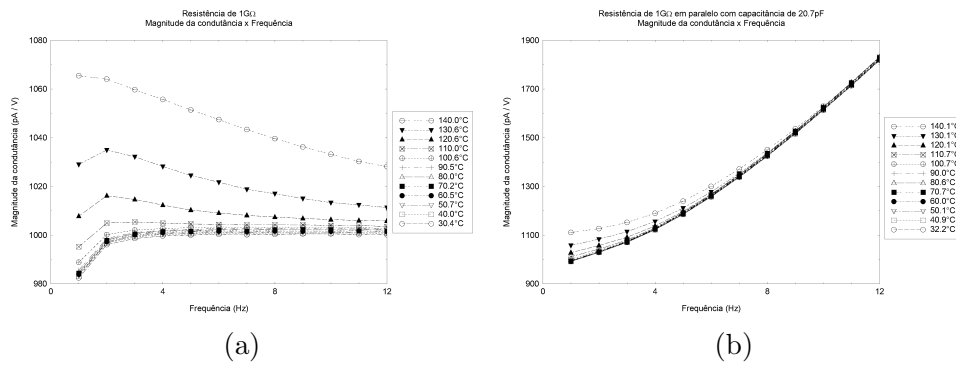


Figura 7: Gráficos da condutância contra a frequência para a uma resistência conhecida igual a  $1G\Omega$  e b uma associação de uma resistência de  $1G\Omega$  com uma capacitância de  $20.7pF$ .

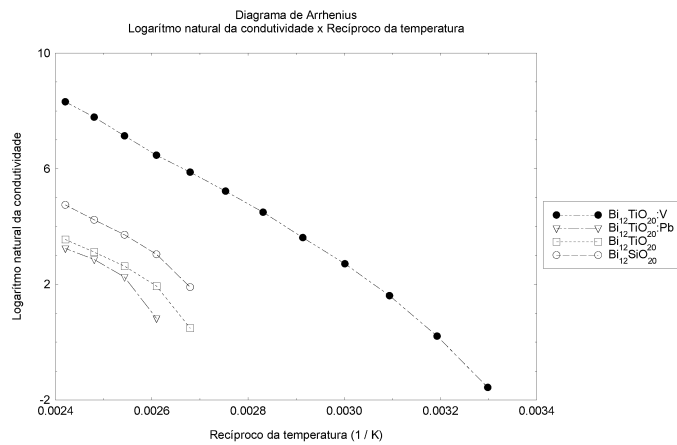


Figura 8: Diagrama de Arrhenius dos cristais fotorrefrativos encontrado utilizado o equipamento desenvolvido no laboratório.

## 5 Conclusão

A condutividade no escuro de um cristal fotorrefrativo é dada predominantemente via buracos, que devem ser excitados até a banda de valência para atravessar o material na presença de um campo elétrico. A separação entre a banda de valência e o nível de Fermi é  $1eV$ , porém encontramos valores de energia de ativação menores que o esperado. Isso pode indicar que existem estados intermediários de energia que o elétron pode ocupar, causados por defeitos internos de nível atômico ou impurezas que tendem a criar o efeito.

## 6 Divulgação do projeto

O projeto foi contemplado com uma seção oral no XXXV ENFMC, apresentado pelo orientador.

## 7 Parecer do orientador do projeto

“O trabalho de iniciação científica referente à medida de condutividade no escuro de materiais fotorrefrativos, não foi ainda concluído mas, os resultados parciais já obtidos são altamente interessantes. O estudo da dependência da condutividade com a frequência, em regime ac, mostrou peculiaridades inéditas, que precisam de uma análise teórica profunda, que certamente escapa aos objetivos deste tipo de trabalho.

Por outro lado o estudante fez um estudo detalhado da instrumentação utilizada, para compreender melhor os resultados obtidos e detectar possíveis falhas de operação. Ele desenvolveu também um programa para processar os dados obtidos diretamente do instrumento, facilitando grandemente a rapidez de processamento. Realizou experimentos com amostras variadas, mostrando resultados que de fato dependem da natureza da amostra estudada.

O trabalho desenvolvido foi de boa qualidade, os resultados obtidos foram muito interessantes e provavelmente serão objeto de publicação em breve.”

## 8 Referências

- [1] D. M. Pepper, J. Feinberg, and N. V. Kukhtarev. The Photorefractive Effect. *Scientific American*, October:34-40, 1990.
- [2] J. Frejlich. *Photorefractive Materials: Fundamental Concepts, Holographic Recording, and Materials Characterization*. Wiley-Interscience, New York, 2006.
- [3] F. Agulló-López. Photorefractive Materials. *MRS Bulletin*, XIX:29-55, 1994.
- [4] Ametek Advanced Measurement Technology, INC. Instruction Manual. DSP Lock-in Amplifier, Model 7265.
- [5] A.E. Attard. Theory of origins of the photorefractive and photoconductive effect in  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ . *J. Appl. Phys.*, 69:44-55, 1991.
- [6] C.N. Berglund and W.S. Baer. Electron Transport in Single-Domain, Ferroelectric Barium Titanate. *Phys. Rev.*, 157:358, 1967.
- [7] G. A. Brost, R. A. Motes, and J. R. Rotgé. Intensity-Dependent Absorption and Photorefractive Effects in Barium Titanate. *J. Opt. Soc. Am. B*, 5:1879, 1988.
- [8] T. Volk and M. Wöhlecke. Thermal fixation of the photorefractive holograms recorded in lithium niobate and related crystals. *Crit. Rev. Sol. State. Mat. Sci.*, 30:125-151, 2005.
- [9] Y. Marfaing. State of the art and prospects of photorefractive CdTe. *J. Crystal Growth*, 197:707-717, 1999.
- [10] Parviz Tayebati. The effect of shallow traps on the dark storage of photorefractive gratings in  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ . *J. Appl. Phys.*, 70:4082–4094, 1991.
- [11] L. Mosquera, I. de Oliveira, J. Frejlich, A. C. Hernandez, S. Lanfredi and J. F. Carvalho. Dark conductivity, photoconductivity and light-induced absorption in photorefractive sillenite crystals. *J. Appl. Phys.*, 90:2635–2641, 2001.
- [12] R. Montenegro, A. Shumelyuk, R. Kumamoto, J. F. Carvalho, R. C. Santana, and J. Frejlich. Vanadium-doped photorefractive titanosillenite crystal. *Appl. Phys. B*, 95:475–482, 2009.
- [13] S. Lanfredi, J. F. Carvalho, and A. C. Hernandez. Electric and dielectric properties of  $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$  single crystals. *J. Appl. Phys.*, 88:283–287, 2000.
- [14] Allain Pillonnet, Mohammed Garoum, and Roger Ongano. Arrhenius plots of conductivity for semiconductors provided with discrete donors and acceptors distributed arbitrarily in the gap. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 28:149–159, 1995.
- [15] S. R. Elliott. A theory of a.c. conduction in chalcogenide glasses. *Philosophical Magazine*, 36:1291–1304, 1977.