HAL
open science

Lois de variations et ordre de grandeur de la conductivité alternative des chalcogénures massifs non cristallins.

X. Le Cleac'H

To cite this version:

X. Le Cleac'H. Lois de variations et ordre de grandeur de la conductivité alternative des chalcogénures massifs non cristallins.. Journal de Physique, 1979, 40 (4), pp.417-428. 10.1051/jphys:01979004004041700 . jpa-00209122

HAL Id: jpa-00209122

https://hal.science/jpa-00209122

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Classification
Physics Abstracts
71.25 — 77.40 — 62.80

Lois de variations et ordre de grandeur de la conductivité alternative des chalcogénures massifs non cristallins.

X. Le Cleac'h (*)

CPM/PMT, Centre National d'Etudes des Télécommunications, 22301 Lannion, France.

(*Reçu le 25 août 1978, révisé le 11 décembre 1978, accepté le 13 décembre 1978*)

Résumé. — L'étude de la conductivité alternative $\sigma(\omega)$ des chalcogénures massifs non cristallins (Se, As_2S_3, As_2Se_3, $(As_2Te_3)_{1-x}Ge_x$, $Se_{1-x}Ge_x$) a été effectuée dans de grands domaines de fréquence (1 kHz-35 GHz) et de température (100-300 K). Deux effets de contact, l'un observable aux basses fréquences et l'autre au-dessus de 1 MHz, ont été décelés. On en déduit les lois de variations de $\sigma(\omega)$ intrinsèques aux chalcogénures massifs : (i) $\sigma(\omega)$ est proportionnel à ω dans le domaine de fréquence considéré ; (ii) $\sigma(\omega)$ est indépendant de la température aux basses fréquences ; (iii) son ordre de grandeur est indépendant du matériau étudié. Les mécanismes de conduction par sauts d'électrons, tels qu'ils sont définis actuellement, ne sont pas compatibles avec la dépendance en fréquence observée expérimentalement. L'accord avec le modèle des systèmes à deux niveaux semble plus satisfaisant. Il impliquerait une distribution des hauteurs de barrière de potentiel indépendante de l'énergie, une quasi-symétrie des doubles puits et, selon notre calcul, un nombre de systèmes à deux niveaux compris entre 10^{19} et 10^{20} par centimètre cube.

Abstract. — The a.c. conductivity $\sigma(\omega)$ of bulk amorphous chalcogenides (Se, As_2S_3, As_2Se_3, $(As_2Te_3)_{1-x}Ge_x$, $Se_{1-x}Ge_x$) is investigated at variable frequency, from 1 kHz to 35 GHz, and at variable temperature, from 77 to 300 K. Two contact effects are disclosed, one at low frequencies, the other in the radiofrequency range. The real dependences of the a.c. conductivity obey the following common laws : (i) $\sigma(\omega)$ is proportional to ω in the frequency range scanned ; (ii) $\sigma(\omega)$ is temperature independent at low frequencies ; (iii) the order of magnitude of $\sigma(\omega)$ is independent of the material investigated. The electronic hopping models as they are actually defined, cannot explain the experimental frequency variation. Our results seem in good agreement with the model of two level systems. and this concordance would imply a potential barrier distribution independent of the energy and a quasi-symmetric double well configuration. According to our investigation, the number of systems per cubic centimeter is estimated to be (10^{19}-10^{20}).

1. **Introduction.** — Depuis fort longtemps, l'étude de la conductivité alternative des diélectriques en général, à cause de leur utilisation en électronique, a été le sujet de nombreux travaux expérimentaux et théoriques [1]. Elle a pris par la suite une orientation particulière en étant considérée avec intérêt pour comprendre les mécanismes de conduction d'électrons entre états localisés dus aux impuretés dans les semiconducteurs suite aux travaux de Pollak et Geballe sur du germanium en fonction du type de dopage [2-4] Depuis, on l'utilise souvent comme un moyen de caractérisation pour définir le nombre et la répartition des états localisés dans le gap des semiconducteurs non cristallins, du fait qu'une même variation en fréquence de conductivité $\sigma(\omega)$ en ω^S avec S compris entre 0,7 et 1 est obtenue dans les deux cas [5-9]. Ceci est également vrai pour les chalcogénures non cristallins à l'état massif auxquels nous nous intéressons dans cet article.

La plupart des études ont été effectuées au-dessous de 1 MHz et sont généralement en accord, à part quelques divergences observées par deux auteurs [10], [11] concernant la dépendance de $\sigma(\omega)$ en fonction de la température pour deux matériaux de même composition. Aux plus hautes fréquences par contre, la loi de variation en fréquence n'est pas clairement établie, certains résultats indiquent une montée en ω entre 1 et 100 MHz suivie d'une saturation en hyperfréquence [11] tandis que d'autres expriment une nette variation dans ce dernier domaine [12], [13]. L'objectif premier de notre étude est de mettre en évidence le *pourquoi* de ces différentes discordances avant tout essai d'interprétation.

En dehors du mécanisme de conduction par saut d'électrons précédemment cité, un autre modèle, celui des systèmes à deux niveaux, exprime également une loi de variation linéaire en fréquence de la conductivité [14]. Il est également utilisé pour expliquer l'excès

(*) Adresse Permanente : Institut Universitaire de Technologie, 22302 Lannion, France.

Article published online by EDP Sciences and available at http://dx.doi.org/10.1051/jphys:01979004004041700

de chaleur spécifique [15], [16] et l'atténuation ultrasonore [17] aux très basses températures de systèmes vitreux depuis 1972.

Bien que très peu cité dans la littérature, une analyse détaillée de ce dernier modèle se justifie, d'autant plus qu'il peut également expliquer la loi de variation linéaire en fréquence de l'atténuation ultrasonore à haute température observée sur de nombreux matériaux non cristallins [18], [19].

Nous présentons ici nos résultats obtenus sur un certain nombre de chalcogénures amorphes massifs. (Se, As_2Se_3, As_2S_3, Se_xGe_{1-x} et $(As_2Te_3)_{1-x}Ge_x$) dans les gammes de fréquence 1 kHz-35 GHz et de température 100-300 K. La méthode de préparation des échantillons et les techniques de mesure sont décrites au paragraphe 2, les résultats expérimentaux sont exposés en 3 et discutés en 4.

2. **Détails expérimentaux.** — 2.1 FABRICATION DES MATÉRIAUX. — Pour obtenir des matériaux amorphes du système AsTeGe, nous avons utilisé des éléments de très grande pureté (99,999 %). Ceux-ci sont introduits dans une ampoule de quartz (4 millimètres d'épaisseur totale) qui est ensuite scellée sous un vide de l'ordre de 10^{-5} torr, puis chauffée à une température supérieure à 700 °C pendant 16 heures, et enfin trempée rapidement dans un bain d'eau plus ou moins froide. Cette trempe très brutale qui est nécessaire pour obtenir à l'état amorphe les matériaux $(As_2Te_3)_{1-x}Ge_x$ entraîne de nombreuses cassures, ce qui limite les dimensions utiles des échantillons. La méthode de fabrication des matériaux Se_xGe_{1-x}, As_2S_3 et As_2Se_3 a été décrite ailleurs [20]. Elle nécessite généralement une trempe relativement lente, les matériaux peuvent donc être obtenus en lingots de grandes dimensions. L'état amorphe des échantillons est contrôlé aux rayons X, le spectre obtenu ne présente que des halos diffus caractéristiques d'une poudre non cristallisée. Les lingots obtenus sont découpés à la scie à fils et ensuite usinés et polis à l'aide de poudre de carbure de silicium sous forme de disques ou de bâtonnets. Des disques de faible épaisseur (300 μ) et de grande dimension (1 cm^2) sont nécessaires pour les mesures effectuées aux basses fréquences. Les contacts électriques sont assurés par des électrodes d'or évaporées sous vide sur chaque face de l'échantillon. Des bâtonnets de faible section sont utilisés dans les mesures en hyperfréquences.

2.2 DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX. — Les mesures de la conductivité se font à l'aide de moyens conventionnels tels que le pont d'impédance General Radio 1615 A utilisable jusqu'à 20 kHz et le Q-mètre Hewlett Packard 4243 aux plus hautes fréquences. Nous sommes limités vers les basses fréquences d'une part, par les performances du pont d'impédance et d'autre part par la taille limitée des échantillons

$$(As_2Te_3)_{1-x}Ge_x\,.$$

Rappelons que ces matériaux sont obtenus en petite dimension car leur fragilité rend leur mise en forme difficile. La précision du Q-mètre est de 20 % en valeur absolue ; ceci est suffisant pour nos mesures en fonction de la fréquence. Sa dérive en fonction du temps n'est pas négligeable et entraîne une faible variation du zéro dans la mesure du facteur de surtension. Un voltmètre digital de bonne précision branché sur la sortie analogique de l'appareil permet de corriger les valeurs mesurées et d'observer ainsi des variations relatives de la conductivité inférieure à 1 % dans un grand domaine de température. Les mesures de la faible conductivité de nos matériaux effectuées à température variable en dessous de 1 MHz ont nécessité l'emploi d'un câble de liaison de très faibles pertes. Celui utilisé ici est constitué d'une gaine extérieure et d'une âme intérieure en cuivre rigide maintenues l'une par rapport à l'autre par des rondelles de téflon de faible longueur. Ses pertes ne sont pas observables au Q-mètre dans la gamme de fréquence considérée. Aux plus hautes fréquences, jusqu'à 150 MHz les mesures ont été effectuées à l'aide des Q-mètres Hewlett Packard 4243 et Boontom 190 à température ambiante seulement. L'instrumentation est utilisée à la limite de ses performances au-dessus de 30 MHz, mais elle permet quand même d'estimer l'ordre de grandeur de la conductivité.

Le problème est plus critique dans la bande 200 MHz-1,5 MHz où l'appareillage conventionnel (Vecteur-voltmètre ou ligne de mesure) est très insuffisant pour nos mesures de faibles conductivités. Cela explique sans doute le nombre très limité de résultats publiés pour ce domaine de fréquence. Les cavités coaxiales réentrantes ont été utilisées pour mesurer les faibles pertes des diélectriques avec une bonne précision [21]. Elles ont l'intérêt de nécessiter des échantillons de petites dimensions mais l'inconvénient de travailler à fréquence fixe. C'est pourquoi pour notre étude, nous avons construit trois cavités travaillant chacune à fréquence différente. Une vue en coupe schématique d'une cavité fonctionnant dans le mode fondamental en TE est donnée en figure 1 ; les équations du champ électrique dans les zones 1, 2

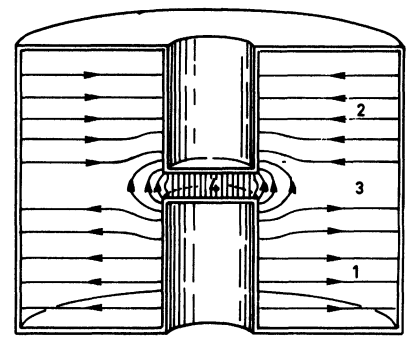

Fig. 1. — Vue en coupe d'une cavité coaxiale réentrante avec la distribution du champ électrique dans le mode fondamental.

[Cross-section of a reentrant coaxial cavity with electric lines of force in the TE fundamental mode.]

et 4 sont bien définies pour ce mode. L'échantillon est placé en « 4 » là où le champ est uniforme, ceci est indispensable pour le calcul de la conductivité qui se déduit de la variation du facteur de surtension [22]. Pour obtenir des résultats cohérents d'un échantillon à l'autre de même composition, il est nécessaire, à cause de leur forte constante diélectrique, que leur diamètre soit nettement inférieur à celui des parties réentrantes, les effets de bord étant ainsi limités.

A 14 et 35 GHz, nous avons utilisé la méthode des cavités rectangulaires faiblement perturbées [23*a*] fonctionnant dans un mode TE 10n. L'échantillon est encore placé là où le champ électrique est uniforme et bien défini c'est-à-dire dans un maximum. Dans ce cas, la conductivité et la constante diélectrique sont exprimées par les relations suivantes :

$$\frac{F_1 - F_2}{F_2} = 2(\varepsilon' - 1)\frac{v}{V}$$

$$\delta\left(\frac{1}{Q}\right) = 4\,\varepsilon''\frac{v}{V}$$

où F_1 et F_2 sont les fréquences de résonance à vide et avec échantillon, ε' et ε'' les parties réelle et imaginaire de la constante diélectrique, v et V respectivement les volumes de l'échantillon et de la cavité. Ces deux expressions ne sont valables que, pour une faible perturbation, celle-ci est proportionnelle à la valeur de la conductivité et aussi à celle de la constante diélectrique. Aussi, vu la constante diélectrique de nos matériaux (ε' varie de 6 à 18), il nous a été nécessaire de réduire fortement le volume ou plus précisément la section de nos échantillons pour obtenir des résultats cohérents. Ainsi par exemple, pour $(As_2Te_3)_{95}Ge_5$, la constante diélectrique mesurée varie de 13,5 à 17 quand la section passe de

$$0{,}08 \times 0{,}08 \quad \text{à} \quad 0{,}04 \times 0{,}04\ \text{cm}^2\,.$$

Le coefficient de surtension Q est mesuré à l'aide de la variation en fonction de la fréquence de la puissance transmise ou réfléchie suivant que l'on travaille en transmission ou en réflexion. Les détails théoriques de ces deux méthodes ont déjà été traités [23*b*]. Dans nos expériences aux basses températures où les longueurs de guide de liaison sont grandes ainsi que les pertes électriques, la puissance transmise à la cavité n'est pas constante avec la fréquence du fait de la présence de défauts localisés dans la transmission (coudes, guides torsadés, fenêtre), ce qui peut entraîner une déformation de la raie de cavité quand le facteur de surtension est trop faible. Cet inconvénient, qui s'amplifie quand on monte en fréquence, est tolérable dans nos mesures à 14 GHz mais l'est beaucoup moins à 35 GHz. La figure 2 présente le montage utilisé à 14 GHz à température variable pour la méthode de la cavité en *réflexion*. Cette méthode a l'avantage de permettre de contrôler constamment les niveaux des puissances incidente et réfléchie en fonction de la fréquence et de la température par les diodes de détection large bande Y_1 et Y_2. Cette mesure de prudence est justifiée quand les pertes des guides de transmission sont grandes mais l'expérimentation est longue et laborieuse. La méthode de mesure a déjà été décrite [23*c*] ainsi que le calcul théorique [24].

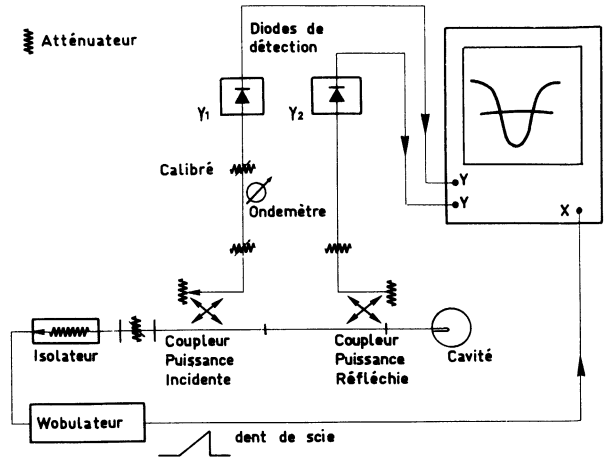

Fig. 2. — Schéma de l'électronique utilisée pour la mesure de la conductivité à 14 GHz entre 4,2 et 300 K (méthode par réflexion).

[Schematic diagram of apparatus used for measuring a.c. conductivity at 14 GHz from 4.2 to 300 K (reflection method).]

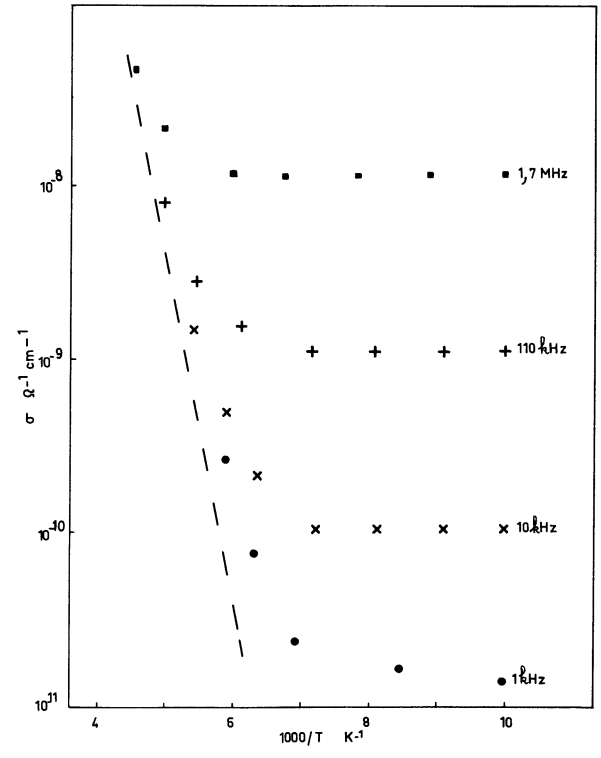

Fig. 3. — Variation de la conductivité d'$(As_2Te_3)_{95}Ge_5$ amorphe en fonction de la température pour différentes fréquences. La droite en tiret correspond à la conductivité continue.

[a.c. conductivity of amorphous $(As_2Te_3)_{95}Ge_5$ as a function of reciprocal temperature at different frequencies. The dashed line represents the d.c. conductivity.]

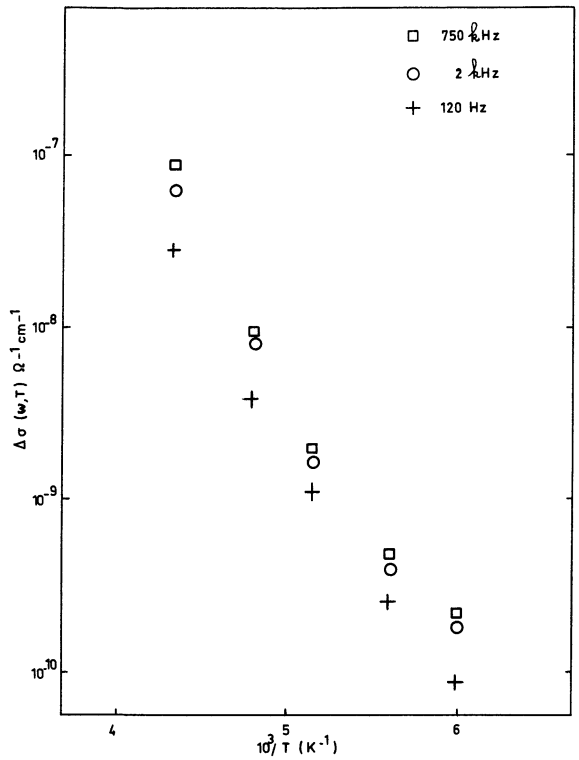

Fig. 4. — Dépendance de $\Delta\sigma(\omega, T)$ en fonction de la température pour $(As_2Te_3)_{95}Ge_5$ amorphe.

[Variation of $\Delta\sigma(\omega, T)$ as a function of reciprocal temperature for bulk amorphous $(As_2Te_3)_{95}Ge_5$ sample with its electrodes.]

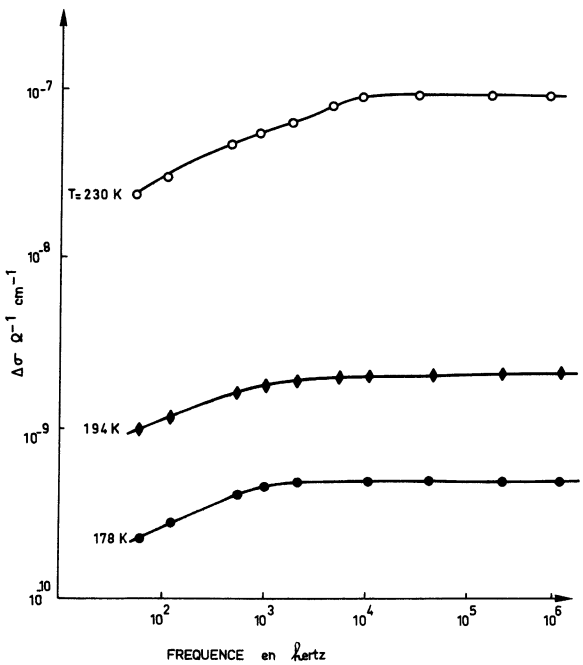

Fig. 5. — Dépendance de $\Delta\sigma(\omega, T)$ avec la fréquence pour différentes températures pour $(As_2Te_3)_{95}Ge_5$ amorphe.

[Frequency dependence of $\Delta\sigma(\omega, T)$ at different temperatures for $(As_2Te_3)_{95}Ge_5$ sample with its electrodes.]

3. **Résultats expérimentaux.** — 3.1 MISE EN ÉVIDENCE D'UN EFFET DE CONTACT BASSE FRÉQUENCE. — Cet effet a été observé lors de notre étude sur $(As_2Te_3)_{95}Ge_5$. La variation de la partie réelle de la conductivité $\sigma(\omega, T)$ en fonction de la température pour différentes fréquences allant de 1 kHz à 1,7 MHz est présentée en figure 3. Une énergie d'activation de 0,40 eV environ est obtenue pour la conductivité continue. Le fait important est que, pour une fréquence donnée, $\sigma(\omega, T)$ devient constant aux basses températures (la précision de mesure est meilleure que le pourcent en valeur relative). La conductivité mesurée peut être exprimée par la somme de trois termes :

$$\sigma(\omega, T) = \sigma_0 + \sigma_{BT}(\omega) + \Delta\sigma(\omega, T)$$

où σ_0 représente la valeur continue, $\sigma_{BT}(\omega)$ la contribution obtenue aux basses températures qui est constante et $\Delta\sigma(\omega, T)$ une quantité non définie. La contribution du 3e terme qui est négligeable aux basses températures augmente considérablement avec T et sa variation est assez voisine de celle obtenue pour

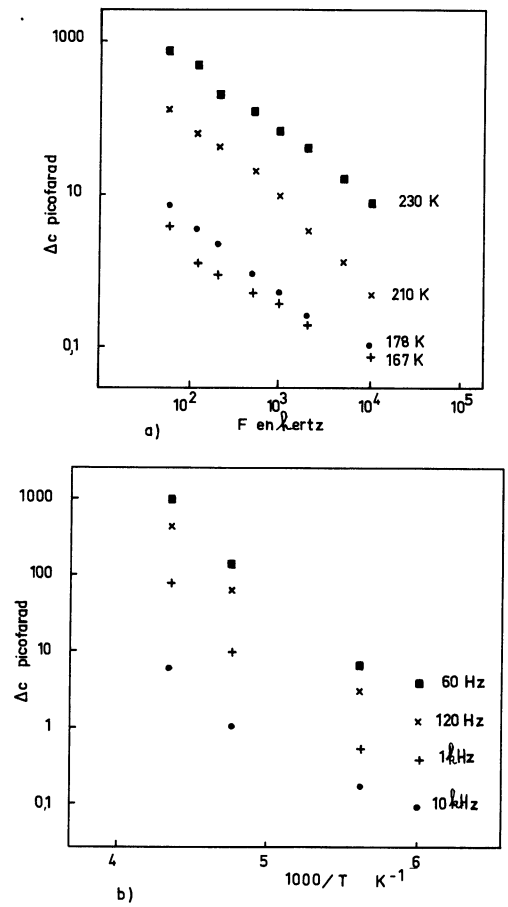

Fig. 6. — Variation de l'excès de capacité apparente mesurée en fonction de la température et de la fréquence pour un échantillon massif de $(As_2Te_3)_{95}Ge_5$.

[Temperature and frequency dependences of the excess of the measured apparent capacity for $(As_2Te_3)_{95}Ge_5$ sample with its electrodes.]

σ_0 (Fig. 4). Le phénomène se sature rapidement quand on monte en fréquence (Fig. 5). Dans les mêmes domaines de température et de fréquence, la partie imaginaire de $\Delta\sigma(\omega, T)$ subit également de fortes variations qui sont illustrées par les figures 6*a* et 6*b*. Notons que dans le domaine des basses températures où $\Delta\sigma(\omega, T)$ est négligeable par rapport à $\sigma_{BT}(\omega)$, la capacité et donc la constante diélectrique de l'échantillon est constante et sa variation en fonction de la fréquence n'est pas mesurable. Ce phénomène peut être expliqué soit par la présence d'inhomogénéités dans le matériau représentée chacune par une résistance et une capacité en série [25], soit par un défaut de contact assimilable à une capacité en parallèle avec une résistance. Chacune de ces suggestions peut expliquer les variations des parties réelle et imaginaire de la conductivité. Des résultats similaires ont été obtenus lors des récentes études effectuées sur les problèmes de contact d'électrodes métalliques avec les chalcogénures amorphes [26]. Les anomalies observées disparaissant ou apparaissant suivant le métal utilisé, l'auteur a interprété ce phénomène par un défaut de contact représenté par le dernier schéma équivalent précédemment cité. L'importance de ce phénomène peut dépendre de nombreux paramètres dont nous ne parlerons pas ici [26] ; il peut expliquer les variations plus ou moins fortes de S avec la température [10]. Nous ne pouvons pas pour autant exclure une certaine contribution de quelque mécanisme de conduction par sauts d'électrons. Mais, ce que l'on peut dire, c'est que chaque fois que l'on descend assez bas en température, ce phénomène disparaît et une indépendance de $\sigma_{BT}(\omega)$ (que l'on notera désormais $\sigma(\omega)$) est alors observée [11], [27].

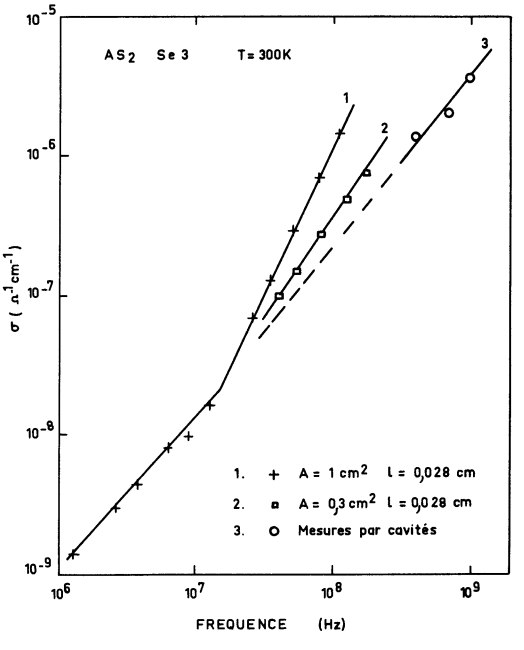

Fig. 7. — Variation en fonction de la fréquence de la conductivité mesurée pour deux échantillons d'As_2Se_3 amorphe d'aire différente. A représente la surface des électrodes et l l'épaisseur des échantillons.

[Frequency dependence of the measured conductivity for two As_2Se_3 sample areas. A is the electrode area and l the thickness of the sample.]

3.2 Mise en évidence de l'effet d'une résistance de contact aux hautes fréquences. — La figure 7 présente les mesures obtenues d'une part au Q-mètre entre 1 et 200 MHz pour deux échantillons d'As_2Se_3 de surfaces différentes mais de même épaisseur et d'autre part à l'aide de cavités coaxiales entre 300 et 1 000 MHz. L'épaisseur des électrodes d'or est identique sur chaque échantillon mais la configuration des connexions électriques n'est pas la même pour les mesures au-dessus et au-dessous de 200 MHz (Voir Fig. 8).

Selon la figure 7 la conductivité mesurée au Q-mètre semble augmenter avec la surface des électrodes ; d'autres mesures montrent qu'une diminution de l'épaisseur de l'échantillon a le même effet. Ces mêmes phénomènes ont été observés aussi sur Se et $As_{40}Te_{45}Ge_{15}$ et peuvent être facilement expliqués par la présence d'une résistance de contact R_c.

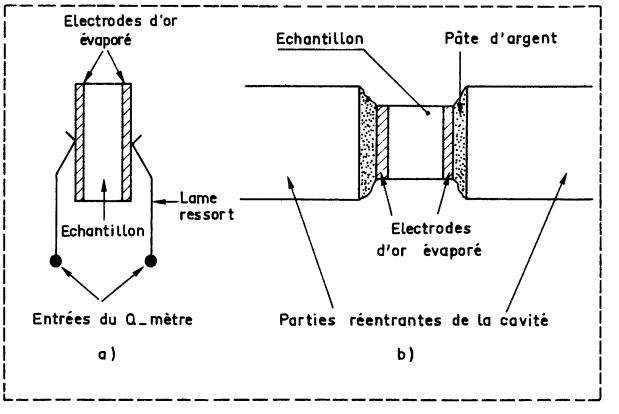

Fig. 8. — Configuration des électrodes utilisées dans les mesures à l'aide de Q-mètres et de cavités coaxiales réentrantes.

[Electrode configurations used for Q-meter and coaxial cavity measurements.]

La figure 9 représente le schéma équivalent de l'échantillon avec ses électrodes, R_c est la résistance des électrodes, R_S celle du matériau et C_S la capacité de ce dernier. Ce réseau peut être transformé et représenté par une conductance G et une capacité C en parallèles dont les expressions sont les suivantes :

$$G = \frac{1 + R_c/R_S + \omega^2 R_c R_S C_S^2}{R_S[(1 + R_c/R_S)^2 + \omega^2 R_c^2 C_S^2]} \quad (1)$$

$$C = \frac{C_S}{(1 + R_c/R_S)^2 + \omega^2 R_c^2 C_S^2} . \quad (2)$$

Il est bien évident que $R_c/R_S \ll 1$: en effet, R_S est supérieur à 10^4 ohms dans cette gamme de fréquence

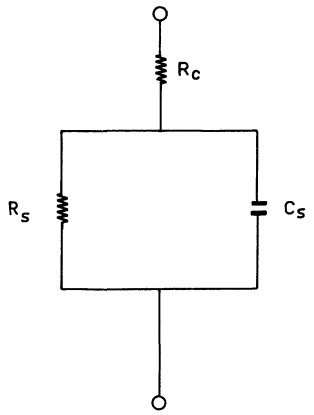

Fig. 9. — Schéma électrique équivalent de l'échantillon avec ses électrodes.

[Equivalent network of the sample with its electrodes.]

et R_c doit être inférieur à 1 ohm. A 100 MHz, pour C_S égal à 30 picofarads, nous avons :

$$\omega^2 R_c^2 C_S^2 \lesssim 3{,}5 \times 10^{-4} \ll 1 .$$

Les équations précédentes peuvent donc être simplifiées

$$G = \frac{1 + \omega^2 R_c R_S C_S^2}{R_S} \tag{3}$$

$$C \simeq C_S . \tag{4}$$

L'équation (4) est expérimentalement vérifiée : aucune variation de la capacité n'est observée entre 1 MHz et 200 MHz. En posant

$$\sigma = G \frac{l}{A} \tag{5}$$

et

$$\sigma_S = \frac{l}{R_S A} \tag{6}$$

où σ est la conductivité mesurée, σ_S, l et A respectivement la conductivité intrinsèque, l'épaisseur et l'aire de l'échantillon, l'équation (3) devient :

$$\sigma - \sigma_S = \omega^2 (\varepsilon_0 \varepsilon')^2 \frac{A}{l} R_c . \tag{7}$$

Rappelons que la constante diélectrique ε' est constante dans cette gamme de fréquence. L'erreur de mesure définie par $\sigma - \sigma_S$ sur la conductivité est donc proportionnelle à l'aire de l'échantillon et inversement proportionnelle à son épaisseur dans le cas où la résistance de contact R_c n'est pas nulle, et donc l'équation (7) peut expliquer l'influence de ces deux paramètres A et l sur la variation de la conductivité observée expérimentalement. Remarquons que l'erreur de mesure, qui est indépendante de la conductivité intrinsèque du matériau, est proportionnelle au carré de la fréquence et surtout au carré de la constante diélectrique. Le fait que les chalcogénures amorphes aient une conductivité alternative relativement faible et une constante diélectrique ε' de l'ordre de 10 peut expliquer qu'une montée de $\sigma(\omega)$ en ω^2 soit souvent observée aux hautes fréquences [11], [28].

La valeur de la résistance de contact R_c dépend de la configuration des électrodes. Dans un premier cas (Fig. 8*a*), des lames ressort en cuivre-béryllium directement connectées au Q-mètre assurent un contact quasi-ponctuel sur chaque électrode constituée d'un dépôt d'or évaporé. Les lignes de courant sont alors parallèles à la surface et la valeur moyenne théorique de R_c augmente très légèrement avec A et est inversement proportionnelle à l'épaisseur de l'électrode évaporée. Les mesures effectuées au Q-mètre (Fig. 7) ont été obtenues avec cette configuration. L'effet de R_c peut être facilement mis en évidence soit en augmentant l'épaisseur de la couche d'or évaporée, soit en ajoutant une couche de pâte d'argent : la conductivité mesurée diminue dans de grandes proportions. Notons qu'une erreur de $10^{-6}\ \Omega^{-1}.\mathrm{cm}^{-1}$ sur $\sigma(\omega)$ à 100 MHz pour un échantillon d'As_2Se_3 de 1 cm^2 de section et de 0,028 cm d'épaisseur est causée, selon l'équation (7), par une résistance de contact de 0,1 Ω. Une couche d'or de $2.10^{-5} \times 1$ cm^2 de section et de 1 cm de longueur a la même impédance.

Dans la deuxième configuration (Fig. 8*b*), qui correspond à celle de la cavité coaxiale, chaque électrode d'or de l'échantillon est en contact électrique avec les deux parties réentrantes. Une fine couche de pâte d'argent permet d'éliminer les irrégularités de surface. Les lignes de courant, dans ce cas, étant non plus parallèles mais perpendiculaires aux électrodes, la résistance de celles-ci, trop faible, ne doit plus perturber la mesure de la conductivité. On remarque d'ailleurs que les points de mesure obtenus au-dessus de 200 MHz présente une variation de $\sigma(\omega)$ identique à celle observée au-dessous de 10 MHz (Fig. 7).

3.3 Dépendance de la conductivité en fonction de la fréquence et de la température. — Ces deux effets de contact basse et haute fréquence étant mis en évidence, nous présentons maintenant les variations expérimentales de $\sigma(\omega)$. La figure 10 donne les résultats obtenus au-dessus de 300 MHz à température ambiante sur plusieurs chalcogénures non cristallins à l'état massif : As_2S_3, As_2Se_3, $As_{45}Te_{40}Ge_{15}$, $Se_{1-x}Ge_x$. Dans ce domaine de fréquence, aucun effet de contact ne doit intervenir ; la variation de $\sigma(\omega)$, quasi-identique pour chaque échantillon, est proportionnelle à ω^S avec S égal à 1 environ. Notons qu'aucune saturation ne se manifeste dans ce domaine de fréquence. Selon la figure 11, où nous avons récapitulé les résultats de plusieurs auteurs, la variation de $\sigma(\omega)$ obéit à cette même loi entre 1 kHz et 35 GHz pour les quatre chalcogénures considérés Se, As_2Se_3, As_2S_3 et $(As_2Te_3)_{95}Ge_5$. Précisons que pour les fréquences inférieures à 1 MHz, nous n'avons reporté que les points de mesure obtenus aux températures les plus

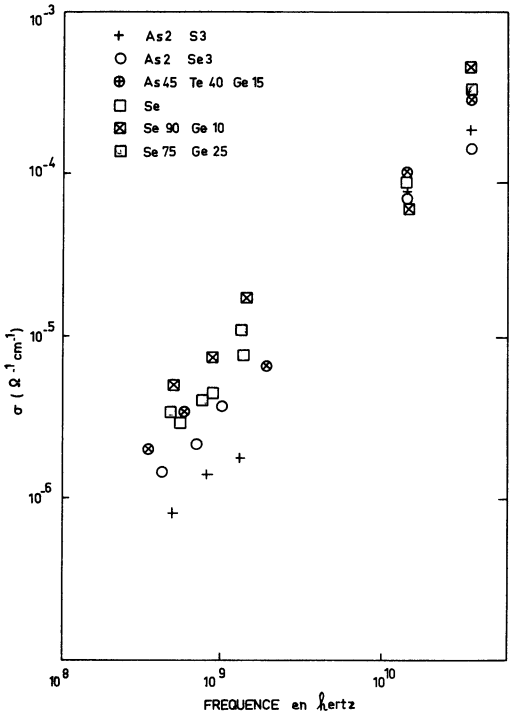

Fig. 10. — Variation de $\sigma(\omega)$ à 300 K pour plusieurs chalcogénures amorphes massifs.

[Frequency dependence of the a.c. conductivity of several amorphous chalcogenides at 300 K.]

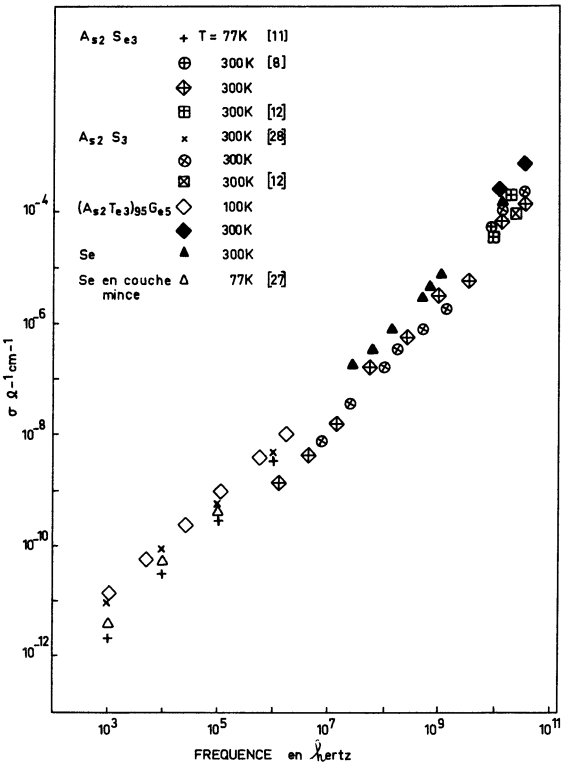

Fig. 11. — Variation de $\sigma(\omega)$ de 1 kHz à 35 GHz pour quatre chalcogénures amorphes massifs. Les résultats sans référence ont été obtenus par l'auteur.

[Conductivity spectrum of four amorphous chalcogenides from 1 kHz to 35 GHz.]

basses de sorte que la présence éventuelle d'un effet de contact contribue le moins possible dans la conductivité à mesurer. Une indépendance de $\sigma(\omega)$ en fonction de T a été observée pour Se, As_2Se_3 et $(As_2Te_3)_{95}Ge_5$, c'est-à-dire chaque fois que le domaine de température exploré était suffisant. Aux fréquences supérieures à 1 MHz, seuls sont reportés les résultats obtenus à 300 K, et pour lesquels $\sigma(\omega)$ est nettement supérieur à σ_0 et à $\Delta\sigma(\omega, T)$ (la contribution due à l'effet de contact basse fréquence se sature rapidement bien en dessous de 1 MHz). En dehors de cette même loi de variation en fréquence observée pour ces chalcogénures, on peut remarquer une propriété très importante : l'ordre de grandeur de $\sigma(\omega)$ est quasi-indépendant du matériau considéré.

La figure 12 présente les résultats obtenus à 14 GHz entre 4,2 et 300 K sur $(As_2Te_3)_{95}Ge_5$ et

$$(As_2Te_3)_{97,5}Ge_{2,5}\ .$$

La dépendance de $\sigma(\omega)$ est évidente, mais elle est difficile à définir du fait que l'erreur de mesure sur la variation de $\sigma(\omega)$ est estimée à $\pm$ 20 µmhos cm^{-1}.

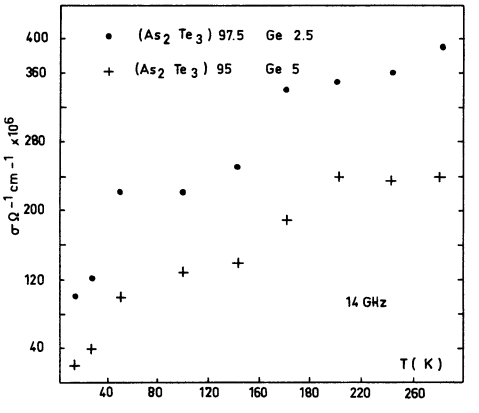

Fig. 12. — Variation de la conductivité d'$(As_2Te_3)_{1-x}Ge_x$ à 14 GHz dans le domaine de température 4,2 K-300 K.

[Temperature dependence of $\sigma(\omega)$ for two amorphous

$$(As_2Te_3)_{1-x}Ge_x$$

samples from 4.2 to 300 K at 14 GHz.]

Remarque. — Il existe très peu d'informations sur la variation de la conductivité de ces mêmes chalcogénures à l'état cristallin. On sait qu'une dépendance en fréquence assez semblable et surtout, un même ordre de grandeur de $\sigma(\omega)$ pour As_2S_3 ont été observés par Abkowitz *et al.* en dessous de 100 kHz [29]. La figure 13 présente nos propres résultats obtenus sur $GeSe_2$ cristallin entre 20 kHz et 200 MHz à 300 K. Les précautions nécessaires concernant les effets de contact ont été prises [22]. $\sigma(\omega)$ varie encore en ω^S avec S égal à 1 ; son ordre de grandeur est sensiblement le même que celui obtenu pour les chalcogénures vitreux. Ceci constitue le problème le plus embarrassant pour les différentes interprétations physiques ; en effet, ces

dernières sont basées sur l'existence d'un désordre dans les matériaux avec présence, soit d'états localisés dans le gap, soit de systèmes à deux niveaux.

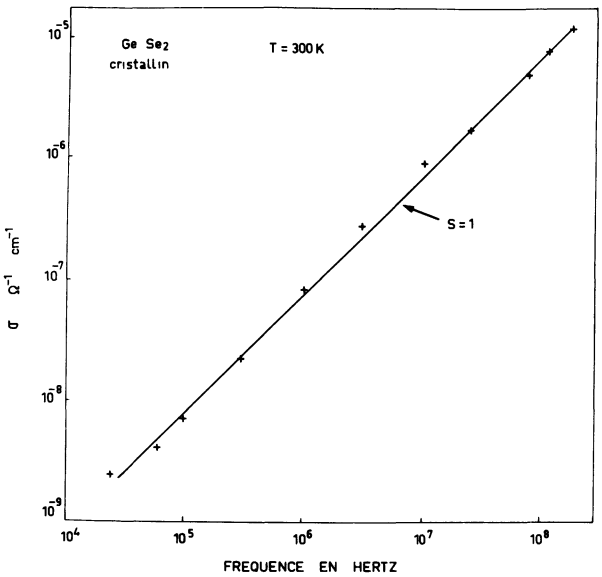

Fig. 13. — Variation de $\sigma(\omega)$ de $GeSe_2$ cristallin.

[a.c. conductivity variation of crystalline $GeSe_2$.]

4. **Discussion.** — La loi de variation en fréquence de $\sigma(\omega)$ en ω^S avec S compris entre 0,7 et 1 a été observée sur un grand nombre de semiconducteurs non cristallins en dessous de 1 MHz (les mesures aux fréquences plus élevées sont pratiquement inexistantes) et peut facilement s'expliquer par les théories actuelles de conduction par sauts d'électrons. Mais ce qu'il faut préciser, c'est que l'ordre de grandeur de $\sigma(\omega)$, à une fréquence donnée, peut varier d'un facteur égal à 10^7 [30] suivant la composition et la méthode de fabrication des échantillons (massif ou couche mince). Il est probable que des mécanismes de conduction différents puissent prédominer suivant la valeur de $\sigma(\omega)$. Par ailleurs, plus un matériau est conducteur, plus la mesure de $\sigma(\omega)$ sera sensible à la présence d'un effet de contact ; la contribution de celui-ci peut être décelée en explorant une gamme de température d'autant plus grande que l'énergie d'activation du semiconducteur est faible afin que $\sigma(\omega)$ devienne de plusieurs ordres de grandeur supérieur à la conductivité continue. La détermination de la conductivité alternative intrinsèque d'un semiconducteur est généralement un problème difficile à résoudre. Dans le cas des chalcogénures non cristallins massifs cependant, la situation est claire : cet effet de contact disparaît sans ambiguité au-dessous d'une certaine température et $\sigma(\omega)$ devient alors indépendant de T. Son ordre de grandeur se situe dans les valeurs les plus faibles obtenues à l'heure actuelle. La valeur de l'exposant S égal à 1 entre 1 kHz et 35 GHz est la plus forte présentée pour une si grande gamme de fréquence. Nous nous bornerons ici à essayer d'interpréter ces trois propriétés bien particulières à nos chalcogénures. Précisons tout de suite que l'ordre de grandeur de $\sigma(\omega)$ observé en figure 11 n'a pas de rapport évident avec les valeurs de la conductivité continue σ_0 et du gap optique E_{op} (tableau I) contrairement à ce qui est parfois suggéré.

Tableau I. — *Ordres de grandeur de la conductivité continue σ_0 à 300 K et du gap optique E_{op} pour quatre chalcogénures amorphes massifs.*

[Orders of magnitude for the d.c. conductivity σ_0 at 300 K and the optical gap E_{op} for 4 bulk amorphous chalcogenides.]

	As_2S_3	Se	As_2Se_3	As_2Te_3
$\sigma_0(\Omega^{-1}.cm^{-1})$	5×10^{-16}	10^{-13}	10^{-12}	10^{-5}
E_{op}(eV)	2,3	2,0	1,7	0,8

4.1 Modèle de conduction électronique. — Dans ce modèle, on suggère la présence d'états localisés dans le gap du semiconducteur ; ces états sont associés par paires et l'on considère que les électrons sont susceptibles de se déplacer chacun d'un site à l'autre d'une même paire soit par effet tunnel, soit en passant par dessus la barrière de potentiel qui les sépare. Au repos, la probabilité d'occupation de l'un ou l'autre des sites d'une même paire est gouvernée par la différence d'énergie Δ existant entre eux. L'application d'un champ électrique $\mathcal{E}$ modifie la valeur Δ d'une quantité $e\mathcal{E}r$ où r représente la distance entre sites d'une même paire et e la charge de l'électron. La probabilité d'occupation se trouve donc modifiée, ce qui entraîne un déplacement d'électrons et donc un courant électrique. Quand un champ alternatif est appliqué, on peut déterminer assez rapidement la contribution d'une seule paire dans la conductivité [2]

$$\sigma(\omega)_{\text{paire}} \propto r^2\,\omega\,\frac{\omega\tau}{1+(\omega\tau)^2}$$

où ω est la pulsation et τ le temps de relaxation. Si N est le nombre de paires par unité de volume régulièrement distribué dans l'espace selon la distribution :

$$P(r)\,\mathrm{d}r = 4\,\pi r^2\,\mathrm{d}r$$

la conductivité correspondante devient :

$$\sigma(\omega) \propto N\omega \int r^4\,\frac{\omega\tau}{1+(\omega\tau)^2}\,\mathrm{d}r\,.$$

La dépendance en fréquence de la conductivité est essentiellement gouvernée par le terme en r^4 et le choix du temps de relaxation.

Quand le déplacement d'électrons se fait par effet

tunnel (grande distance de saut), seule la distance r entre sites intervient dans le temps de relaxation [31a] :

$$\tau \propto \tau_0 \exp(r/a)$$

où τ_0 est une constante et a un facteur délimitant l'extension spatiale des fonctions d'onde associées à chaque état localisé. Si l'on considère que seules les paires obéissant à la condition $\omega\tau \approx 1$ interviennent dans la conduction, l'expression de la conductivité s'écrit alors selon [5] :

$$\sigma(\omega) \propto N\omega \, \mathrm{Ln}^4 \left(\frac{1}{\omega\tau_0}\right) \propto \omega^S \, . \qquad (8)$$

La courbe de variation correspondant à l'équation (8) est décrite en figure 14. La conductivité semble se saturer quand on monte en fréquence et on constate que l'exposant S, toujours inférieur à 1, décroît constamment et atteint la valeur 0,5 à 1 GHz. La dépendance en fréquence observée expérimentalement ne peut donc être expliquée par ce modèle tel qu'il est défini actuellement.

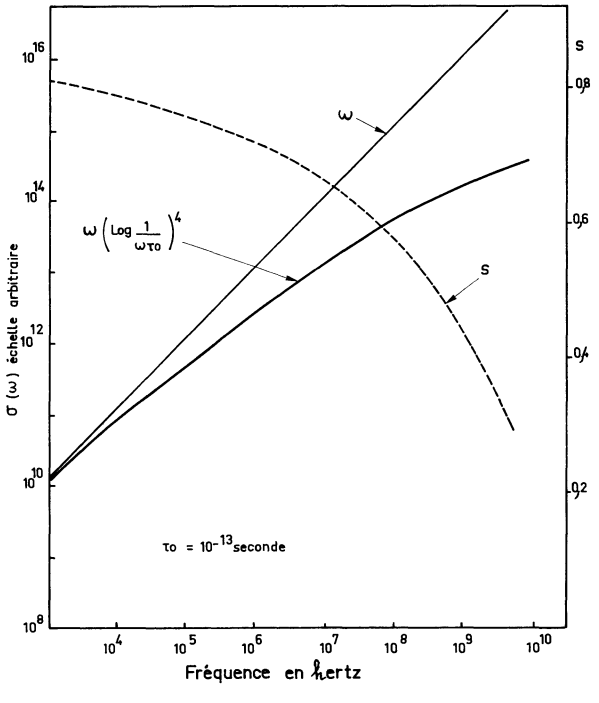

Fig. 14. — Variations de la conductivité et de l'exposant S en fonction de la fréquence selon l'équation (8).

[Frequency dependence of the conductivity and of the exponent S according to eq. (8).]

Par ailleurs, la loi de variation de $\sigma(\omega)$ en fonction de la température dépend du choix de l'énergie des états localisés qu'on veut faire intervenir dans le mécanisme de conduction par sauts. Si on considère les états localisés autour du niveau de Fermi [5], on obtient une conductivité proportionnelle à T et une dépendance en fréquence donnée par l'équation (8). Précisons que la conduction par sauts entre états localisés a obtenu un certain succès car elle conduit à une conductivité continue proportionnelle à $T^{-1/4}$ [31b] et ceci a été observé expérimentalement sur de nombreux semiconducteurs en couches minces dont les chalcogénures. Mais pour nos matériaux à l'état massif, ni cette variation en $T^{-1/4}$ en continu, ni celle proportionnelle à T en alternatif n'ont été obtenues expérimentalement. Par ailleurs, si l'on considère que les états localisés sont régulièrement étalés dans le gap et que tous interviennent dans la conduction, on obtient selon Pollak [32] une conductivité indépendante de T et une variation en fréquence identique à celle prévue par l'équation (8). Ce calcul très complet de Pollak fait intervenir de nombreux paramètres inconnus et il n'est pas possible de confronter de façon constructive la valeur de la densité d'états intervenant dans la conduction selon ce modèle avec celle déduite d'autres expériences telles que l'absorption optique par exemple [33].

Un autre modèle de conduction électronique a été proposé par Pike [34], puis par Elliot [35]. Ils considèrent que chaque électron ne passe plus d'un site à l'autre par effet tunnel mais par dessus la barrière de potentiel qui les sépare. Ces sites sont supposés relativement proches l'un de l'autre de telle sorte que le temps de relaxation ne dépend plus de la distance de saut mais uniquement de la hauteur de barrière de potentiel E :

$$\tau \approx \tau_0 \exp(E/KT) \, .$$

L'expression de la conductivité obtenue s'écrit :

$$\sigma(\omega) = \frac{\pi^2 N^2 \varepsilon'}{24} \left[\frac{8 e^2}{\varepsilon' E_{\mathrm{op}}}\right]^6 \frac{\omega^S}{\tau_0^b} \qquad (9)$$

où ε' est la constante diélectrique, E_{op} la largeur du gap ; S est égal à $(1 - b)$ avec b égal à $6\, KT/E_{\mathrm{op}}$. La dépendance en fréquence prévue par cette expression est en assez bon accord avec les résultats expérimentaux : S tend vers 1 quand T décroît. Par contre la dépendance en température de $\sigma(\omega)$ est donnée par τ_0^{-b}. Avec $\tau_0 = 10^{-13}$ seconde et T variant de 100 à 300 K, c'est-à-dire pour la gamme de température qui nous concerne, le coefficient τ_0^{-b} varie plus rapidement que T. Il y a donc encore incompatibilité avec l'indépendance en température observée avec les chalcogénures amorphes massifs.

4.2 Modèle des systèmes a deux niveaux. — Ce modèle, assez ancien, a déjà été utilisé pour expliquer les propriétés diélectriques et ultrasonores de SiO_2 amorphe [36], [37] et, plus récemment, l'excès de chaleur spécifique observé aux très basses températures [15]. La nature physique de ces systèmes est encore à définir à l'heure actuelle. La représentation imagée d'un tel défaut est donnée en figure 15. On suppose, pour expliquer la conductivité alternative, qu'un atome partiellement ionisé ou quelque particule

chargée a deux positions d'équilibre (définie chacune par l'un des puits de potentiel) et peut passer de l'une à l'autre en passant par dessus la barrière de potentiel E. Un premier calcul de $\sigma(\omega)$ a été effectué par Pollak et Pike [14] ; nous allons ici le reprendre en faisant quelques hypothèses sur les distributions des différents paramètres définissant ces systèmes, ceci, dans le but de s'accorder avec les caractéristiques essentielles des variations de $\sigma(\omega)$ qui sont l'indépendance en fonction de T au-dessous de 1 MHz et la dépendance linéaire en fonction de la fréquence.

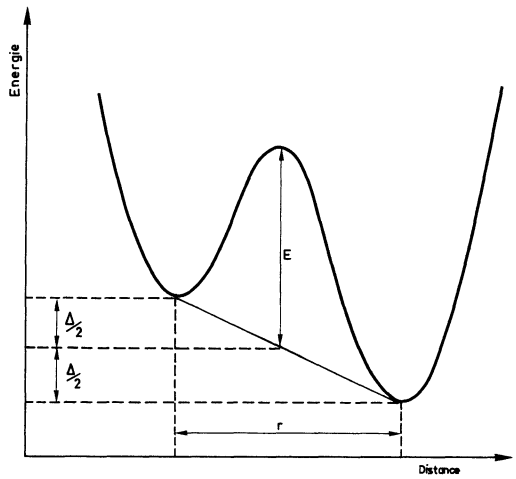

Fig. 15. — Schéma d'un système à deux niveaux.

[Diagram of a two-level system.]

Dans ce cas encore, le temps de relaxation est défini par la hauteur de barrière de potentiel :

$$\tau = (W_{12} + W_{21})^{-1} = \tau_0 \left[\frac{1}{\exp \dfrac{E + \Delta/2}{KT} - 1} + \frac{1}{\exp \dfrac{E - \Delta/2}{KT} - 1} \right]^{-1} \tag{10}$$

où W_{12} et W_{21} sont respectivement les taux de transition de l'état 1 à l'état 2 et réciproquement, E la hauteur moyenne de barrière et Δ la différence d'énergie entre puits. La conductivité correspondant à un seul de ces systèmes est donnée par l'expression :

$$\sigma(\omega)_{\text{système}} = \frac{q^2 r^2 \omega}{12\, KT \operatorname{ch}^2 \left(\dfrac{\Delta}{2\, KT} \right)} \left[\frac{\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \right] \tag{11}$$

où q est la charge de l'atome ionisé et r la distance entre puits.

Nous n'avons aucune information sur les paramètres E, Δ et r, mais pour faire un calcul succinct de la conductivité, nous supposons que la distribution du nombre de systèmes N par unité de volume est géré par des fonctions simples et indépendantes telles que :

$$\mathrm{d}p(r, \Delta, E) = p(r)\, p(\Delta)\, p(E)\, \mathrm{d}r\, \mathrm{d}\Delta\, \mathrm{d}E$$

avec

$$\begin{aligned} p(r) &= 3\, r^2/r_0^3 && \text{pour} \quad 0 \leqslant r \leqslant r_0 \\ p(r) &= 0 && \text{pour} \quad r > r_0 \\ p(\Delta) &= 1/\Delta_0 && \text{pour} \quad 0 \leqslant \Delta \leqslant \Delta_0 \\ p(\Delta) &= 0 && \text{pour} \quad \Delta > \Delta_0 \\ p(E) &= 1/E_0 && \text{pour} \quad 0 \leqslant E \leqslant E_0 \\ p(E) &= 0 && \text{pour} \quad E > E_0 \end{aligned} \tag{12}$$

où r_0, Δ_0 et E_0 sont les valeurs maximales des paramètres correspondants. Le facteur $\omega\tau(1 + \omega^2 \tau^2)^{-1}$ de (11) est maximum pour $\omega\tau = 1$ et décroît rapidement quand on s'écarte de cette condition. τ_0 étant de l'ordre de 10^{-13} seconde, cela implique que même pour des fréquences élevées de l'ordre du gigahertz, tous les systèmes participant à la conduction doivent satisfaire à peu près à la condition

$$\omega\tau_0 \left[\frac{1}{\exp \dfrac{E + \Delta/2}{KT} - 1} + \frac{1}{\exp \dfrac{E - \Delta/2}{KT} - 1} \right]^{-1} \approx 1 \tag{13}$$

ce qui donne

$$\left. \begin{aligned} & E \pm \Delta/2 \gg KT \\ \text{ou} \quad & E \gg KT \quad \text{et} \quad E \gg \Delta \end{aligned} \right\} . \tag{14}$$

Le temps de relaxation s'écrit alors :

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{KT} \right) \operatorname{ch}^{-1} \left(\frac{\Delta}{2\, KT} \right) \tag{15}$$

et l'expression de la conductivité :

$$\sigma(\omega) = \frac{\omega q^2 N r_0^2}{20\, E_0} \int_0^{\Delta_0} \frac{\mathrm{d}\Delta}{\Delta_0\, KT \operatorname{ch}^2 (\Delta/2\, KT)} \times \int_{\Delta/2}^{E_0} \frac{\omega\tau_0 \exp(E/KT) \operatorname{ch}^{-1} (\Delta/2\, KT)\, \mathrm{d}E}{1 + [\omega\tau_0 \exp(E/KT) \operatorname{ch}^{-1}(\Delta/2\, KT)]^2} . \tag{16}$$

En considérant les conditions (14) et le fait que le produit $\exp(\Delta/2\, KT) \operatorname{ch}^{-1} (\Delta/2\, KT)$ est toujours voisin de l'unité, on obtient pour des fréquences inférieures au gigahertz

$$\sigma(\omega) = \frac{\omega q^2 N r_0^2}{10\, E_0 \Delta_0} \left[KT \tanh \left(\frac{\Delta_0}{2\, KT} \right) \right] \times \left[\operatorname{arctg} \left(\frac{\omega\tau_0 E_0}{KT} \right) \right] . \tag{17}$$

Pour que cette expression soit indépendante de T dans de grandes gammes de température (100-300 K) et de fréquence (100 Hz-1 MHz) comme cela est observé expérimentalement [11], il est absolument nécessaire que les deux facteurs entre crochets soient chacun indépendant de T. Du fait que la variation rela-

tive de $\sigma(\omega)$ observée expérimentalement est bien inférieure à 5 % quand T varie de 300 à 100 K, on peut déduire, en considérant les termes entre crochets de l'équation (17), les valeurs limites de deux paramètres :

$$\Delta_0 < 10^{-2}\ \text{eV} < KT$$

$$E_0 > 0{,}5\ \text{eV}$$

d'où l'expression finale de la conductivité :

$$\sigma(\omega) = \frac{\pi\omega q^2\, N r_0^2}{40\, E_0} \tag{18}$$

qui est proportionnelle à la fréquence. Notons qu'une indépendance de $\sigma(\omega)$ en fonction de T est toujours obtenue quelle que soit la forme de distribution de Δ à condition toutefois que $\Delta_0 < KT$.

Rappelons les hypothèses émises au départ : les paramètres r, Δ et E sont indépendants et $\Delta < KT$. Elles sont *a priori* impossibles à justifier car le problème, à l'heure actuelle, est encore de définir la nature physique exacte de ces systèmes à deux niveaux. Il est cependant judicieux d'essayer de déterminer de ce calcul simplifié l'ordre de grandeur du nombre de systèmes pour le confronter avec celui déduit des résultats d'une autre expérience qui est l'étude de l'atténuation ultrasonore aux hautes températures.

De l'ordre de grandeur de $\sigma(\omega)$ égal à $10^{-7}\ \Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$ à 100 MHz pour As_2S_3, on obtient, selon l'équation (18) et en supposant q égal à la charge de l'électron et r_0 de l'ordre de l'Angström, une valeur de N égale à $6 \times 10^{19}\ \text{cm}^{-3}$.

Comme nous l'avons déjà dit, le modèle de système à deux niveaux est assez ancien et a été utilisé pour expliquer le pic observé dans la variation de l'absorption ultrasonore en fonction de la température [36] et celui de $\sigma(\omega)$ [37] pour SiO_2 amorphe. Les résultats expérimentaux issus de ces deux différentes études s'expliquent par une étroite distribution de hauteur de barrière de potentiel centrée autour d'une valeur identique pour chaque expérience : 0,05 eV. Dans le cas où les distributions de E et Δ sont celles données par les équations (12), l'atténuation ultrasonore provenant des systèmes à deux niveaux est encore proportionnelle à la fréquence [38] et indépendante de T si $\Delta_0 < KT$.

$$l^{-1} = \frac{\omega\pi N D^2}{8\, \rho v^3\, E_0}\,. \tag{19}$$

Ici D est le potentiel de déformation, ρ la densité et v la vitesse du son. Cette expression est assez analogue à celle obtenue pour $\sigma(\omega)$, ce qui justifie une confrontation des résultats de ces deux études. Malheureusement d'autres mécanismes, dont nous ne discuterons pas ici, peuvent également intervenir dans l'absorption ultrasonore. C'est le cas pour As_2Se_3 non cristallin où Durcek [39] observe cependant une quantité proportionnelle à la fréquence. Pour As_2S_3 [19], on observe une absorption proportionnelle à la fréquence et quasi-indépendante de T entre 50 et 250 K et donc en bon accord avec l'expression (19). En prenant l'ordre de grandeur de l'absorption 3 dB.cm^{-1} obtenu pour ce matériau à 70 MHz (celui de As_2Se_3 est à peu près le même), E_0 égal à 0,5 eV, les valeurs de ρ et v données par Stephens [15], et sachant que la valeur habituelle donnée à D est de l'ordre de 1 eV, on déduit de l'équation (19) le nombre N de systèmes intervenant dans l'absorption : $2 \times 10^{19}\ \text{cm}^{-3}$.

Les deux valeurs de N déduites de ces études différentes ($\sigma(\omega)$ et atténuation ultrasonore) sont très voisines ; cet accord est un critère important tendant à confirmer le rôle des systèmes à deux niveaux sur les propriétés physiques des matériaux désordonnés.

Selon ce modèle, l'indépendance de $\sigma(\omega)$ en fonction de T aux basses fréquences ne peut être expliquée que par une valeur de Δ_0 inférieure à 10^{-2} eV. Dans le domaine des hyperfréquences (20 GHz), les systèmes intervenant dans la conduction doivent satisfaire à la condition $\omega\tau \approx 1$, mais à ces fréquences, la condition (14) ($E \gg KT$) n'est plus vérifiée et il faut reprendre l'équation première (10) du temps de relaxation dans lequel les taux de transition considérés sont gouvernés par la distribution de Bose-Einstein. Une dépendance de $\sigma(\omega)$ en fonction de T est alors attendue. C'est ce qui est observé expérimentalement à 14 GHz sur $(As_2Te_3)_{1-x}Ge_x$ (Fig. 12). Mais vu l'imprécision de nos mesures, il n'est pas possible actuellement de discuter de façon constructive de ce phénomène.

Il semble donc que le modèle de systèmes à deux niveaux soit bien approprié pour expliquer la variation de $\sigma(\omega)$ des chalcogénures massifs non cristallins. Notre interprétation est basée sur l'ordre de grandeur de la conductivité d'où nous avons déduit un nombre de systèmes par unité de volume.

Ce nombre de défauts étant dû en principe au désordre du matériau, doit logiquement être bien inférieur pour ces mêmes chalcogénures à l'état cristallin ; ceci est également vrai pour la valeur de la densité d'états localisés intervenant dans la conduction électronique. Or, un même ordre de grandeur de $\sigma(\omega)$ est obtenu pour As_2S_3 et $GeSe_2$ cristallins. Ceci est un problème dont nous ne pouvons pas discuter de façon constructive à l'heure actuelle, trop peu d'études ayant été effectuées sur ces matériaux.

5. **Conclusion.** — La principale difficulté du travail expérimental a été de mettre en évidence les deux effets de contact basse fréquence et haute fréquence masquant les variations réelles de la conductivité des chalcogénures non cristallins. Celles-ci sont régies par les trois lois suivantes : $\sigma(\omega)$ est proportionnel à la fréquence entre 1 kHz et 35 GHz, $\sigma(\omega)$ est indépendant de T aux basses fréquences, son ordre de grandeur est quasi-indépendant du matériau considéré.

Tel qu'il est défini actuellement, le modèle de

conduction d'électrons par effet tunnel n'est pas compatible avec la variation en fréquence observée expérimentalement ; cela provient du choix du temps de relaxation qui dépend exponentiellement de la distance de saut considérée nettement supérieure à la distance interatomique.

Par contre, les lois de variations de $\sigma(\omega)$ observées peuvent être expliquées par le modèle de systèmes à deux niveaux. La dépendance linéaire de la conductivité en fonction de la fréquence, selon notre calcul, implique que la distribution des hauteurs de barrière de potentiel est pratiquement constante en fonction de l'énergie. De même, l'indépendance en fonction de T de cette conductivité peut s'expliquer par une quasi-symétrie de ces doubles puits de potentiel. Notre calcul de $\sigma(\omega)$ effectué en considérant des distributions simples des paramètres r, Δ et E de ces systèmes conduit à un nombre de défauts (10^{19}-10^{20} cm^{-3}) qui est en bon accord avec celui déduit, dans les mêmes conditions, des résultats de l'atténuation ultrasonore aux hautes températures.

Si cette étude expérimentale et ces différentes confrontations semblent clarifier la situation du côté des chalcogénures amorphes, l'ordre de grandeur de $\sigma(\omega)$ obtenu sur $GeSe_2$ et As_2S_3 soulève un nouveau problème : qu'en est-il pour ces matériaux à l'état cristallin ?

Leur étude est probablement une voie à ne pas négliger pour définir tout d'abord l'origine véritable et ensuite la nature physique de ces défauts responsables de cette conductivité.

Remerciements. — Je tiens à remercier la Direction du C.N.E.T. de m'avoir autorisé à effectuer ce travail dans ses laboratoires, Jean-François Palmier, qui est à l'origine de cette étude, pour sa constante disponibilité, et Messieurs Bensoussan, Brenac et Thomas pour la fourniture de plusieurs échantillons.

Bibliographie

[1] GEVERS, M. et DUPRE, F. K., *Trans. Faraday Soc.* **42A** (1946) 47.
[2] POLLAK, M. et GEBALLE, T. H., *Phys. Rev.* **122** (1961) 1742.
[3] POLLAK, M., *Phys. Rev. A* **133** (1964) 564.
[4] POLLAK, M., *Phys. Rev. A* **138** (1965) 1822.
[5] AUSTIN, I. G. et MOTT, N. F., *Adv. Phys.* **18** (1969) 41.
[6] MOTT, N. F. et DAVIS, E. A., *Electronic processes in non crystalline materials* (Clarendon Press, Oxford) 1971, p. 51.
[7] ROCKSTAD, H. K., *Solid State Commun.* **9** (1971) 2233.
[8] CREVECŒUR, C. et DE WIT, H. J., *Solid State Commun.* **9** (1971) 445.
[9] DAVIS, E. A. et MOTT, N. F., *Philos. Mag.* **22** (1970) 903.
[10] IVKIN, E. B. et KOLOMIETS, B. T., *J. Non-Cryst. Solid* **3** (1970) 41.
[11] KITAO, M., *Japan. J. Appl. Phys.* **11** (1972) 1472.
[12] STROM, U. et TAYLOR, P. C., *Amorphous and Liquid Semiconductors* (Taylor and Francis Ltd, London) 1974, p. 375.
[13] LE CLEAC'H, X. et PALMIER, J. F., Sixth Int. Conf. Amorph. Liq. Semicond. Leningrad 1975, p. 393.
[14] POLLAK, M. et PIKE, G. E., *Phys. Rev. Lett.* **28** (1972) 1449.
[15] ZELLER, R. C. et POHL, R. O., *Phys. Rev.* **B 4** (1971) 2029 ; STEPHENS, R. B., *Phys. Rev.* **B 8** (1973) 2896.
[16] ANDERSON, P. W., HALPERIN, B. I., et VARMA, C. M., *Philos. Mag.* **25** (1972) 1 ; PHILIPS, W. A., *J. Low Temp. Phys.* **7** (1972) 351.
[17] JACKLE, J., PICHE, L., ARNOLD, W. et HUNKLINGER, S., *J. Non-Cryst. Solid* **20** (1976) 365.
[18] MASON, W. P. et MC SKIMIN, H. J., *J. Acoust. Soc. Am.* **19** (1947) 464 ; HARTMANN, B. et JARZYNSKI, J., *J. Appl. Phys.* **43** (1972) 4304.
[19] NG, D. et SLADEK, R. J., *Phys. Rev.* **B 11** (1975) 4017.
[20] AZOULAY, R., THIBIERGE, H. et BRENAC, A., *J. Non-Cryst. Solid* **18** (1975) 33.
[21] WORKS, C. N., DAKIN, T. W. et BOGGS, F. W., *Proc. I.R.E.* (avril 1945) 245.
[22] LE CLEAC'H, X., Thèse Université Paris 7.
[23] *Handbook of Microwave Measurements*, Volume II, Polytechnic Press of the Polytechnic Institute of Brooklyn (John Wiley and Sons), 1963, *a*) p. 532, *b*) p. 423, *c*) p. 451.
[24] MALTER, L. et BREWER, G. R., *J. Appl. Phys.* **20** (1949) 918.
[25] VOLGER, J., *Progress in Semiconductors*, ed. A. F. Gibson (Heywood and Co Ltd, London) 1960, v. 4, p. 206.
[26] WEY, H. Y., *Phys. Rev.* **B 13** (1976) 3495.
[27] LAKATOS, A. I. et ABKOWITZ, M., *Phys. Rev.* **B 3** (1971) 1791. L'indépendance de $\sigma(\omega)$ en fonction de la température s'observe en additionnant les résultats illustrés par les figures 3 et 4 de cette référence.
[28] OWEN, A. E. et ROBERTSON, J. M., *J. Non-Cryst. Solid* **2** (1970) 40.
[29] ABKOWITZ, M., BLOSSEY, D. F. et LAKATOS, A., *Phys. Rev.* **B 12** (1975) 3400.
[30] Comme exemple de forte valeur de $\sigma(\omega)$ voir celle obtenue sur GeTe amorphe en couches minces : BAHL, S. K. et CHOPRA, K. L., *J. Appl. Phys.* **41** (1970) 2196.
[31] *a*) MOTT, N. F., *Adv. Phys.* **15** (1967) 49 ; b) *Philos. Mag.* **19** (1969) 835.
[32] POLLAK, M., *Philos. Mag.* **23** (1971) 519.
[33] TAUC, J. et MENTH, A., *J. Non-Cryst. Solid* **8** (1972) 569.
[34] PIKE, G. E., *Phys. Rev.* **B 6** (1972) 1572.
[35] ELLIOTT, S. R., *Philos. Mag.* **36** (1977) 1291.
[36] ANDERSON, O. L. et BOMMEL, H. E., *J. Am. Soc.* **38** (1955) 125.
[37] MAHLE, Sh. et MC CAMMON, R. D., *Phys. Chem. Glasses* **10** (1969) 222.
[38] L'équation (19) s'obtient en partant des équations (2) et (27) de la référence [17].
[39] DURCEK, J., HRIVNAK, L., KOLNIK, S., MUSIL, C. et STRBA, F., *J. Non-Cryst. Solid* **4** (1970) 66.