

СОФИЙСКИ ЕЛЕКТРОХИМИЧНИ ДНИ 2012



ИНСТИТУТ ПО ЕЛЕКТРОХИМИЯ И ЕНЕРГИЙНИ СИСТЕМИ “АКАД. ЕВГЕНИ БУДЕВСКИ“

45 години от създаването на ИЕЕС

90 години от рождението на основателя на българската електрохимична школа Акад. Евгени Будевски.

- ✓ **Общ брой участници:** над 90
- ✓ **Чуждестранно участие:** 16 учени от 12 страни
- ✓ **Изнесени доклада:** 36
- ✓ **Постери:** 47
- ✓ **Младежка сесия:** 6 доклада

Съорганизатори:
➤ **ХТМУ - София**
➤ **ИФХ - БАН**



ПРОЕКТ BG051PO001-3.3.06-0014

„ЦЕНТЪР ПО МАТЕМАТИЧНО МОДЕЛИРАНЕ И КОМПЮТЪРНА СИМУЛАЦИЯ
ЗА ПОДГОТОВКА И РАЗВИТИЕ НА МЛАДИ ИЗСЛЕДОВАТЕЛИ“

В. Илчева



СОФИЙСКИ ЕЛЕКТРОХИМИЧНИ ДНИ 2012



Фирми, работещи в областта на приложната електрохимия и електрохимична апаратура.

*демонстрация на
автоомобили,
работещи на батерии
и на водород*



*модел на изобретение в областта
на водородните технологии,
в съавторство с инж. Борислав Борисов
и д-р Константин Тренчев*

- **Fundamental Electrochemistry**
- **Fuel cells and Electrolyzers**
- **Batteries**
- **High-Temperature Electrochemical Processes and Technologies**
- **Galvanic Coatings**
- **Bioelectrochemistry**
- **Industrial Electrochemical Processes**
- **Electrochemical Corrosion and Protection**
- **Testing Methods and Electrochemical Instrumentation**



Зависимост на електричните и оптичните свойства от състава на сребро съдържащи халкогенидни стъкла

***В. Илчева, П. Петков, Е. Лефтерова,
И. Каназирски, Т. Петкова***



Мультикомпонентни халкогенидни стъкла

нови, по-ефективни III материали с широк диапазон на изменение на електричните, оптичните и други свойства.

Халкогенидни стъкла - (S, Se, Te) + Ge, As, Sb, Ga (елементи от IVth, Vth or VIth group)

Свойства ← **неподредена структура, зависимост на свойствата от състава**

- оптични, електрични
- фоточувствителност



създаване на материали с желани характеристики

фотопотъмняване, фотокристализация,
фотопроводимост

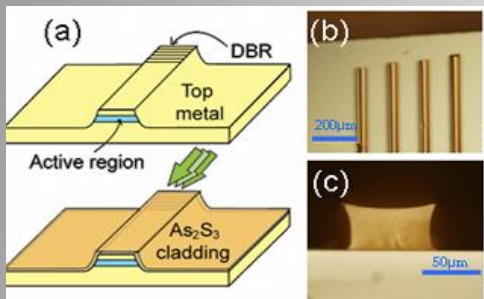
Основни характеристики и предимства на ХС:

- 1) Промяна на състава -> Гъвкава структура-> Модифициране на свойствата в определено направление
- 2) Възможност за внасяне на различни компоненти в състава
- 3) Отсъствие на междузърнови граници
- 4) Изотропни свойства
- 5) Добра химична устойчивост
- 6) Значителна йонна проводимост
- 7) Лесно получаване в обемна и тънкослойна форма
- 8) Висок показател на пречупване (2.2 – 3.5) и висока прозрачност във видимата и ИЧ област на спектъра.

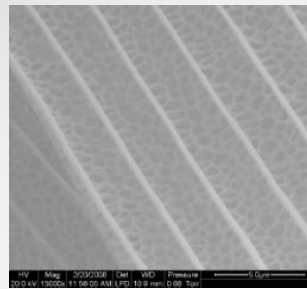


Приложение

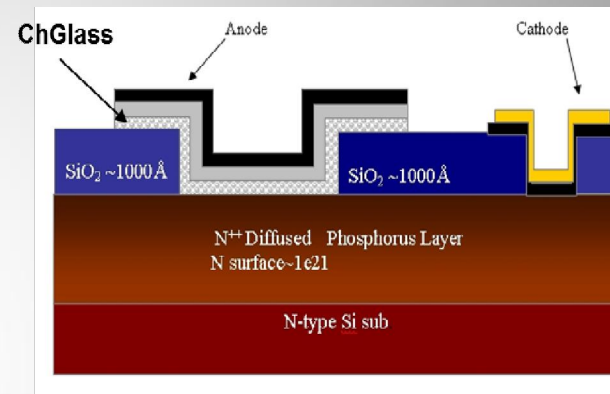
➤ Вълноводи



➤ Среди за оптичен запис

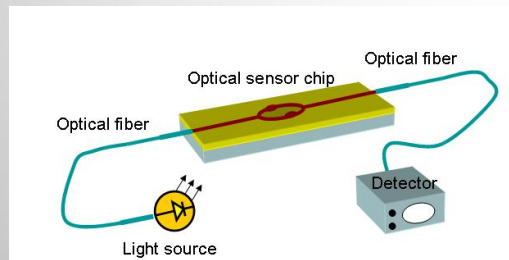


➤ Твърди електролити



➤ Сензори за течности и газове

Fiber optic sensing

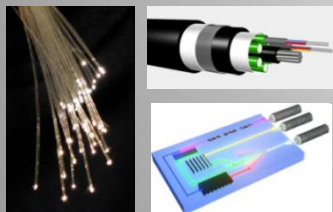


Gas sensors based on optical detection

Classical sensors - the detection is related to the variation of the sensor material's electrical properties.

Gas sensors based on optical detection - based on the reversible alterations of sensor material's optical properties upon exposure to the gas environment.

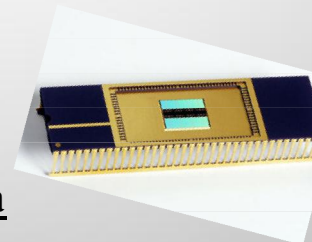
Оптични влакна



Chalcogenide glass photonic chip
100 times faster than electronic



➤ Елементи за ИЧ оптика



➤ Елементи от устройства за памет, основани на обратими фазови преходи в тези метериали.

ПРОЕКТ BG051PO001-3.3.06-0014

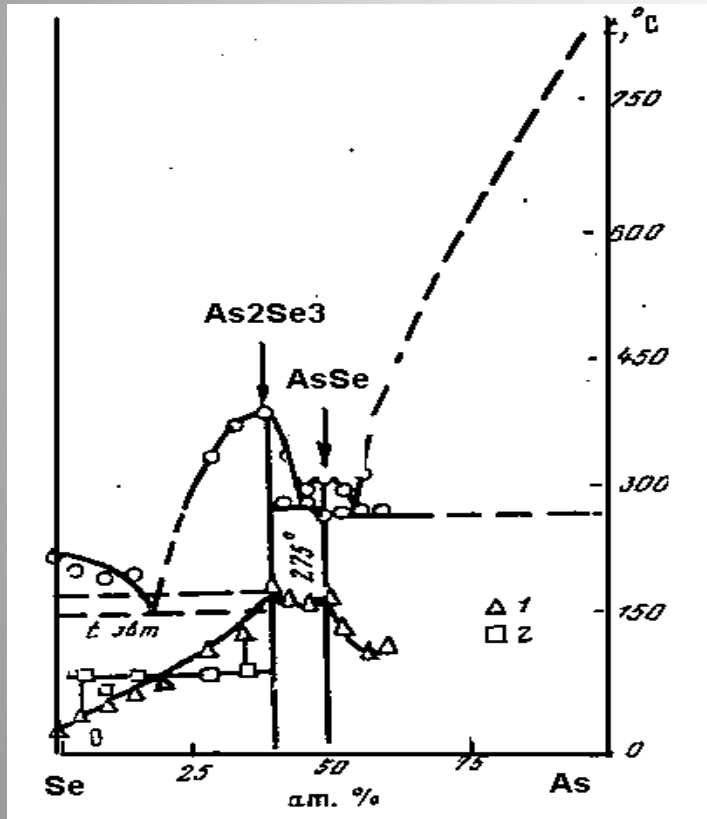
„ЦЕНТЪР ПО МАТЕМАТИЧНО МОДЕЛИРАНЕ И КОМПЮТЪРНА СИМУЛАЦИЯ ЗА ПОДГОТОВКА И РАЗВИТИЕ НА МЛАДИ ИЗСЛЕДОВАТЕЛИ”

В. Илчева



As - Se → електрични и оптични свойства

Висока прозрачност в ИЧ област на спектъра Висок показател на пречупване



← Стабилни и хомогенни As_xSe_{100-x} стъкла:
 As_2Se_3 , $AsSe$

As-Se-M (M = Cu, Ag, Sn, Sb, Bi, Mg, Ga)

M

влияние върху основни
ФХ свойства

съществени промени
в оптичните и електрични свойства



ЦЕЛ:

- *Получаване на стъкообразни обемни образци от системата $As-Se-Ag$, определяне на проводимостта им и изясняване на нейната зависимост от състава.*
- *Изследване на някои оптични характеристики на тънки $(AsSe)_{100-x}Ag_x$ слоеве, получени чрез Вакуумно – термично изпарение и изясняване на тяхната зависимост от състава.*



Състави

AsSe

0, 5, 10, 15, 20, 25 mol.% Ag

Синтез на стъклообразни образци $(AsSe)_{100-x}Ag_x$:

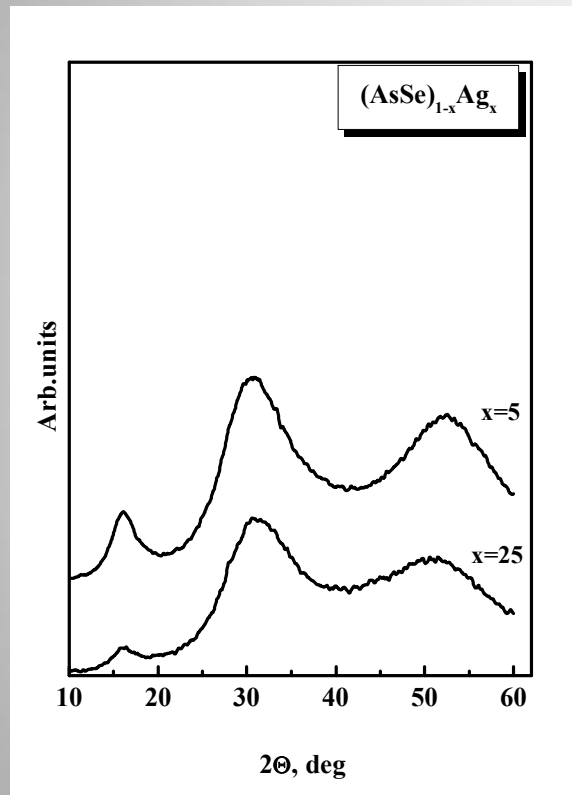
директен еднотемпературен синтез в затворен обем

Бързо охлаждане на стопилка ($1 \cdot 10^2$ K/s) \rightarrow стъклообразни образци

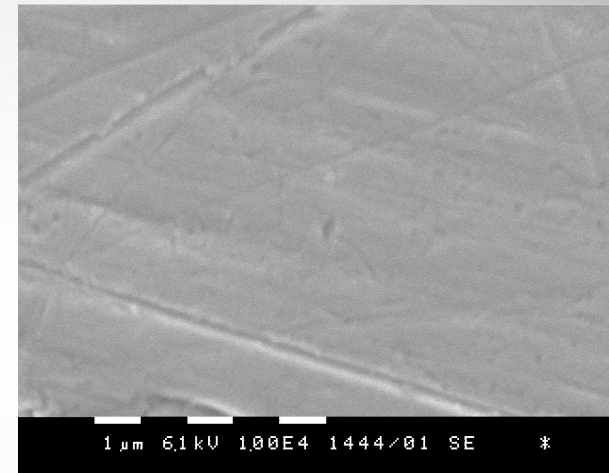
- Първи етап: Синтез на AsSe в кварцови ампули, вакуумирани до $\sim 10^{-3}$ Pa \rightarrow нагряване до Tт Se и Tт As \rightarrow охлаждане във вода и лед;
- Втори етап: Синтез на $(AsSe)_{100-x}Ag_x$: нагряване до Tт (AsSe) и Tт (Ag) \rightarrow охлаждане във вода и лед.



XRD



SEM



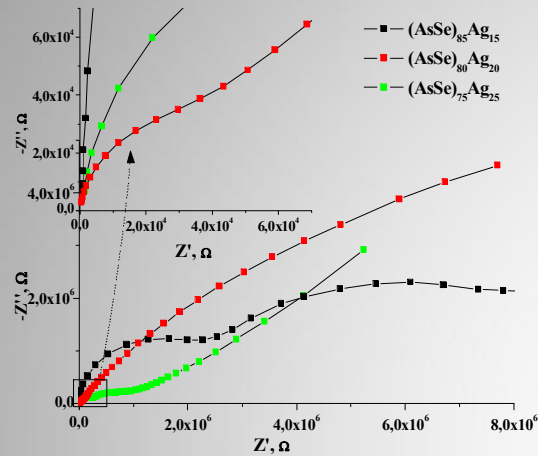
Гладка и хомогенна структура без кристални участъци

Рентгенограми на обемните образци

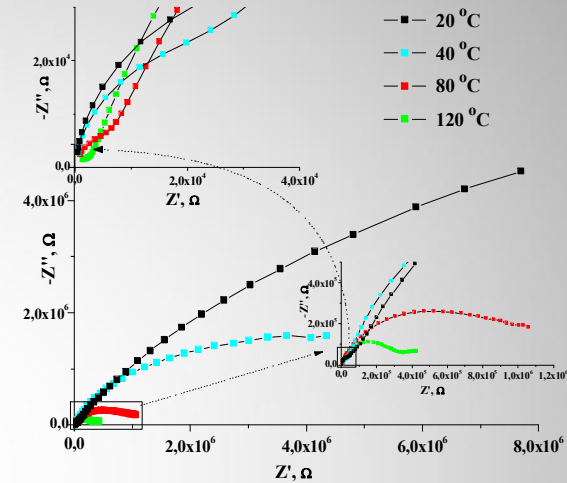


Електрични свойства

Импедансни измервания - 1 Hz to 1 MHz



Impedance spectra of the of $(\text{AsSe})_{100-x}\text{Ag}_x$ glasses at $T = 20^\circ\text{C}$



Impedance spectra of the of $(\text{AsSe})_{80}\text{Ag}_{20}$ glasses at different temperatures

Composition	Conductivity (20°C) S.cm-1	Ea eV
$(\text{AsSe})_{85}\text{Ag}_{15}$	3.2×10^{-5}	0.64
$(\text{AsSe})_{80}\text{Ag}_{20}$	7.8×10^{-4}	0.29
$(\text{AsSe})_{75}\text{Ag}_{25}$	3.0×10^{-4}	0.53

Ag \uparrow σ ,
 поради промяна в структурата, в резултат на формиране на AgSe структурни фрагменти, подобряващи йонната проводимост.



Получаване на тънки аморфни халкогенидни слоеве

➤ Вакуумно-термично изпарение

Резултати:

- Спектри на пропускане – $\lambda = 400 - 2500 \text{ nm}$
- Показател на пречупване (n) - Swanepoel method
- Определяне на E_g чрез процедурата на Tauc
- Влияние на добавката от Ag върху оптичната ширина на забранената зона
- Спектрално разпределение на n и зависимост от съдържанието на Ag в тънките слоеве



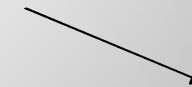
Получаване на тънки As-Se-Ag слоеве: Вакуумно-термично изпарение



Условия на процеса:

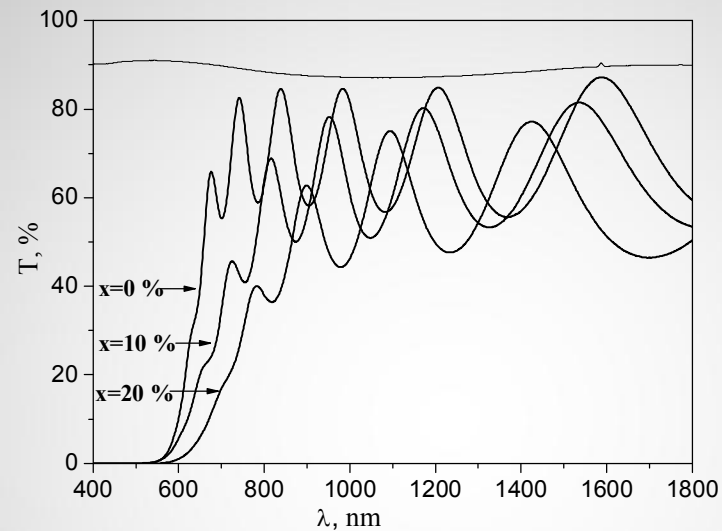
- разстояние източник - подложки - 0.12 m
- температура на подложките - 300 K
- вакуум - 10^{-5} Torr

Тънки слоеве за оптични изследвания



Стъклени подложки

$d \sim 700 - 1000$ nm



Отместване на абс. ръб към дълговълновата област, дължащо се на формиране на локализирани дефектни състояния в забранената зона

Спектри на пропускане в спектр. област 400 – 2500 nm



Коефициент на абсорбция α :

$$\alpha = 1/d [\ln (1-R)^2 / T]$$

d - thickness of the film

R – reflectivity of the film

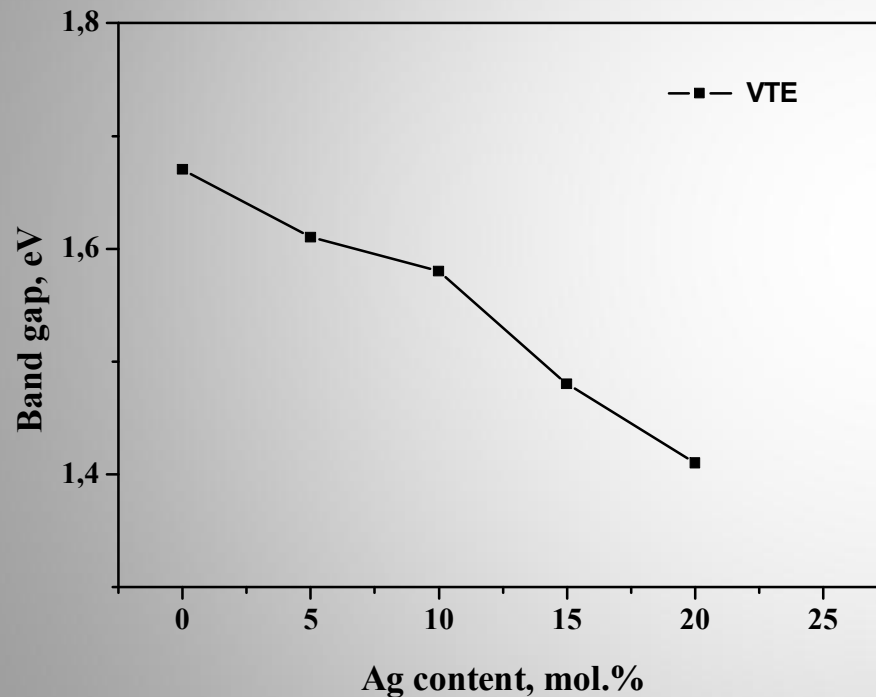
Аморфни ПП:

$$(\alpha h\nu) = B\{h\nu - E_g\}^m$$

Determination of the E_g values \rightarrow Tauc procedure: plotting a graph of $(\alpha h\nu)^{1/2}$ versus $h\nu$
 \rightarrow extrapolation of the straight line part to the energy axis of zero absorption coefficient



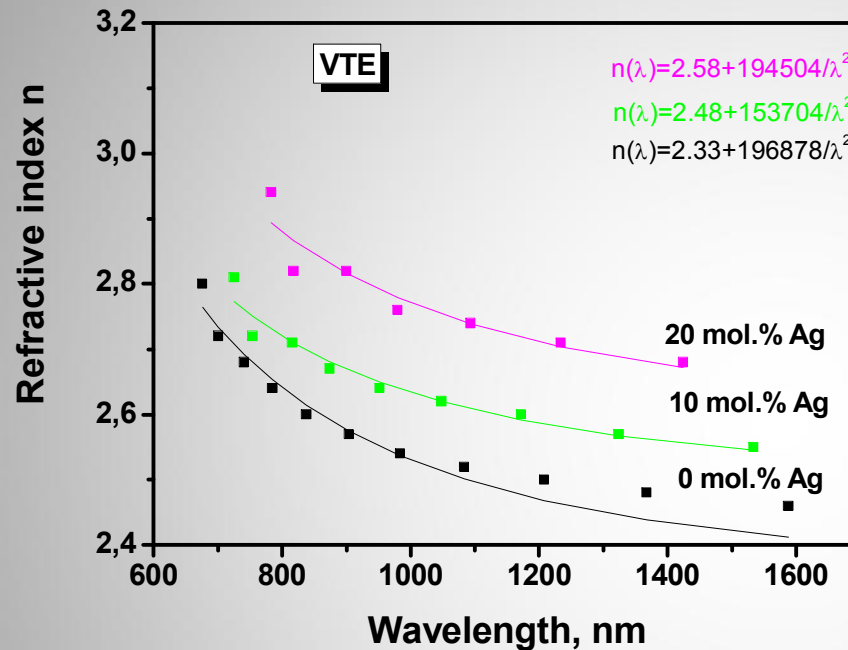
Влияние на съдържанието на Ag върху E_g на $(AsSe)_{100-x}Ag_x$ тънки слоеве



$E_g \downarrow$ при $\uparrow Ag$ – промяна в структурата и реорганизация на връзките в тънките слоеве. Внасянето на Ag в стъклата предизвиква увеличаване на безпорядъка и количеството на дефектите в аморфната структура, което води до намаляване на E_g .



Показател на пречупване (n) на $(AsSe)_{100-x}Ag_x$ тънки слоеве - Swanepoel метод



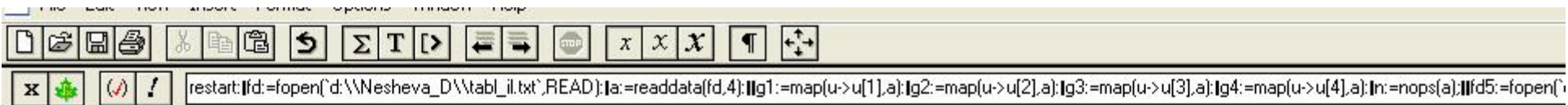
Условия за прилагане на Swanepoel метода:

- Метода е приложим само за слабо поглъщащи във видимия диапазон филми;
- $k^2 \ll n^2$; $k = \alpha\lambda/4\pi$; k – коеф. на екстинкция; ($n = n - ik$)
- Прозрачност на подложката във видимата и близката ИЧ област;
- $d_{\text{слой}} \ll d_{\text{подложка}}$

VTE films: $n = 2.5$ to 3.0

The increase of n is related to higher polarizability of larger Ag atoms, compared to Se atoms.

Спектрално разпределение на n в $(AsSe)_{100-x}Ag_x$ тънки слоеве с различно съдържание на Ag



ПРОГРАМА за ГРАФИЧНО ОПРЕДЕЛЯНЕ КОЕФИЦИЕНТА на ПРЕЧУПВАНЕ ДЕБЕЛИНАТА на ТЪНКИ АМОРФНИ СЛОЕВЕ по МЕТОДА на Swanepoel (reference Swanepoel, J. Phys. E: Sci. Instrum., 16 (1983) 1214)

¶

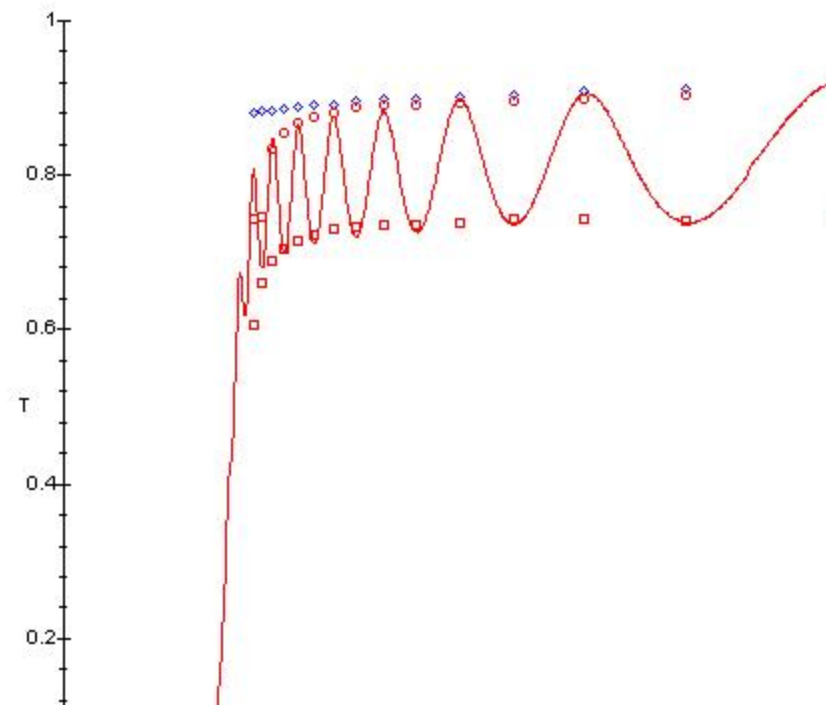
¶ 1. Въвеждане и визуализация на експерименталните данни ¶

- 1.1. Прочитане на изходните данни и извеждане на екрана стойностите на $T_{\max \text{prim}}$, $T_{\min \text{prim}}$, T_s и λ_{anda} , както и броят на стойностите.
Прочитане на изходните данни и извеждане на екрана на експерименталната зависимост $T=f(\lambda_{\text{anda}})$.

```
> restart: ↵
fd=fopen('d:\Nesheva_D\tabl_il.txt',READ): ↵
a=readdata(fd,4): ↵
↵
g1=map(u->u[1],a): ↵
g2=map(u->u[2],a): ↵
g3=map(u->u[3],a): ↵
g4=map(u->u[4],a): ↵
n=nops(a): ↵
↵
fd5=fopen('d:\Nesheva_D\landa_Tan.txt',READ): ↵
e=readdata(fd5,2): ↵
↵
for i from 1 to n by 1 do: Tmaxprim1[i]=evalf(g2[i],3) od: ↵
for i from 1 to n by 1 do: Tminprim1[i]=evalf(g3[i],3) od: ↵
for i from 1 to n by 1 do: Ts1[i]=evalf(g4[i],3) od: ↵
for i from 1 to n by 1 do: landa1[i]=evalf(g1[i],4) od: ↵
↵
Tmaxprim=[seq(Tmaxprim1[i],i=1..n)]; ↵
Tminprim=[seq(Tminprim1[i],i=1..n)]; ↵
Ts=[seq(Ts1[i],i=1..n)]; ↵
landa=[seq(landa1[i],i=1..n)]; ¶
```

• 1.2. Представяне на данните в графичен вид

```
> TmaxprimGR:=zip((x,y)->[x,y],landa,Tmaxprim):_
x:='x':y='y':_
TminprimGR:=zip((x,y)->[x,y],landa,Tminprim):_
x:='x':y='y':_
TsGR:=zip((x,y)->[x,y],landa,Ts):_
x:='x':y='y':_
_
with(plots):_
TmaxprimPLT:=plot(TmaxprimGR,x=0..landa[1],y=0..1,style=point,symbol=circle,labels=[Landa,
TminprimPLT:=plot(TminprimGR,0..landa[1],y=0..1,style=point,symbol=box):_
TsPLT:=plot(TsGR,x=0..landa[1],y=0..1,style=point,symbol=diamond,colour=blue):_
DataPLT:=plot(e):_
display(TmaxprimPLT,TminprimPLT,TsPLT,DataPLT);
```



- 2.1. Пресмятане на коефициента на пречупване на подложката и за всяка λ и записването им в едномерен масив с име "s"

```
> for i from 1 to n by 1 do;
  s1[i]:=(1/Ts[i]+(1/Ts[i]^2-1)^0.5) od;
  for i from 1 to n by 1 do;
    s2[i]:=evalf(s1[i], 3) od;
  s:=seq(s2[i], i=1..n);
  s:=[1.52, 1.55, 1.56, 1.58, 1.59, 1.60, 1.60, 1.62, 1.63, 1.64, 1.64, 1.65, 1.66, 1.67];
```

- 2.2. Пресмятане приблизителните стойности на коефициента на пречупване на слоя за всяка λ и записването им в едномерен масив с име "n1"

```
> for i from 1 to n by 1 do;
  Np[i]:=(2*s2[i]*(Tmaxprim[i]-Tminprim[i])/(Tmaxprim[i]*Tminprim[i])+((s2[i]^2+1))/2) od;
  for i from 1 to n by 1 do;
    N[i]:=evalf(Np[i], 3) od;
    for i from 1 to n by 1 do;
      n1appr[i]:=sqrt((N[i]^2-s2[i]^2)^0.5+N[i]) od;
      for i from 1 to n by 1 do;
        n2t[i]:=evalf(n1appr[i], 3) od;
      n1:=seq(n2t[i], i=1..n);
      n1:=[2.07, 2.09, 2.08, 2.10, 2.11, 2.13, 2.13, 2.14, 2.15, 2.17, 2.18, 2.19, 2.21, 2.07, 2.31];
```

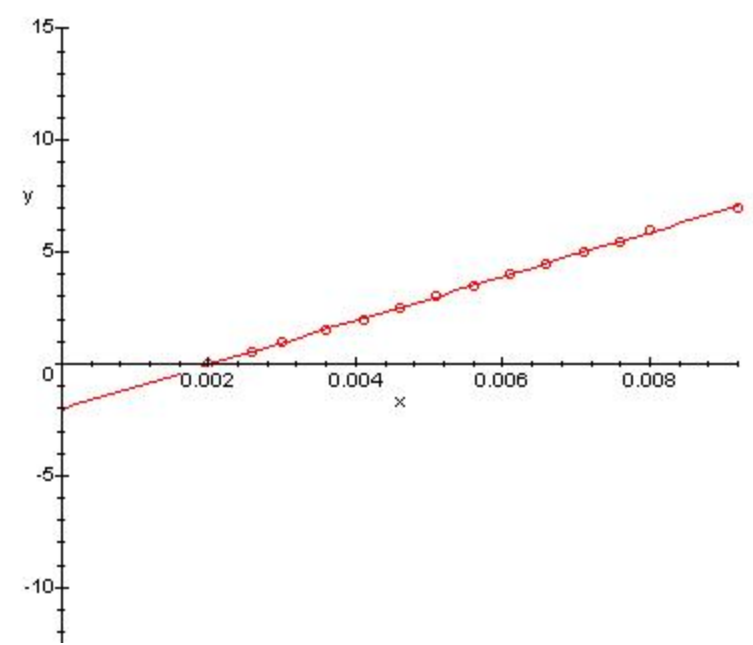
- 2.3. Построяване на графичната зависимост $l/2$ от $2*(n/\lambda)$, като се изхожда от условието за интерференция $2n*d=(m+1/2)*\lambda$, m е цяло или полуцяло число ($l=0, 1, 2, 3, \dots$). Записване на получените стойности за $2*(n/\lambda)$ и $l/2$ в едномерни масиви Xp1 и Yp1. На абцисата е обозначено отношението $l/2$.

```
> for i from 1 to n by 1 do; nmb[i]:=i od;
  Number:=seq(nmb[i], i=1..n);
  for i from 1 to n by 1 do; Xp1p[i]:=(2*n1[i])/lambda[i] od;
  for i from 1 to n by 1 do; Xp1[i]:=evalf(Xp1p[i], 2) od;
  Xp1:=seq(Xp1[i], i=1..n);
  for i from 0 to n by 1 do; l[i]:=i/2 od;
  Yp1:=seq(l[i-1], i=1..n);
```

• 2.6. Линеаризация

```
> for i from 1 to k by 1 do; X[i]:=(RabotnaX1[i]) od;
  for i from 1 to k by 1 do; Y[i]:=(RabotnaY1[i]) od;
  with(stats):
  Z:=fit[leastsquare][X,Y]([RabotnaX1,RabotnaY1]);
  assign(Z);
  with(plots):
  pict1:=plot(PLTRab,x=0..((2*n1[n])/landa[n]),y=-n..n,style=point,symbol=circle);
  pict2:=plot(Y,X=0..scaleXX);
  display([pict1,pict2]);
```

$$Z := Y = -2.025280119 + 988.7489582 X$$



- 2.7. Определяне от полученото уравнение на правата стойност на дебелината "d1" и първия порядък на интерференцията "m0new" пресмятане на останалите елементи от масива "m0new".

```
> m0[1]:=abs(coeff(Y,X,0));
d1:=evalf(coeff(Y,X),3);
f:=proc(rtr)
global bC,numbC;
bC:=floor(rtr);
numbC:=rtr-bC;
if numbC>0.451 and numbC<0.551 then RETURN(bC+0.5) elif numbC>0.551 then RETURN(bC+1)
elif numbC<0.451 then RETURN(bC) fi;
end;
rtr:=(m0[1]);
f(rtr);
m0new_First:=f(rtr);
for i from 1 to n by 1 do; mnew[i]:=m0new_First+0.5*(i-1) od;
m0new:=[seq(mnew[i],i=1..n)];
```

$$m0_1 := 2.025280119$$

$$d1 := 989$$

$$m0new_First := 2$$

$$m0new := [2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5, 5.0, 5.5, 6.0, 6.5, 7.0, 7.5, 8.0, 8.5, 9.0]$$

- 2.8. Пресмятане на по-точните стойности на коефициента на пречупване за всяка λ и записването им в едномерен масив с име

```
> for i from 1 to n by 1 do; n2cGR[i]:=m0new[i]*landa[i]/(2*d1) od;
for i from 1 to n by 1 do; n2tt[i]:=evalf(n2cGR[i],4) od;
n2:=[seq(n2tt[i],i=1..n)];
```

$$n2 := [2.053, 2.065, 2.072, 2.092, 2.103, 2.111, 2.123, 2.135, 2.148, 2.162, 2.180, 2.199, 2.224, 2.243, 2.284]$$

3. Визуализация на зависимостта на коефициента на пречупване от дължината на вълната и нейното фитиране с "Cauchy approximation".

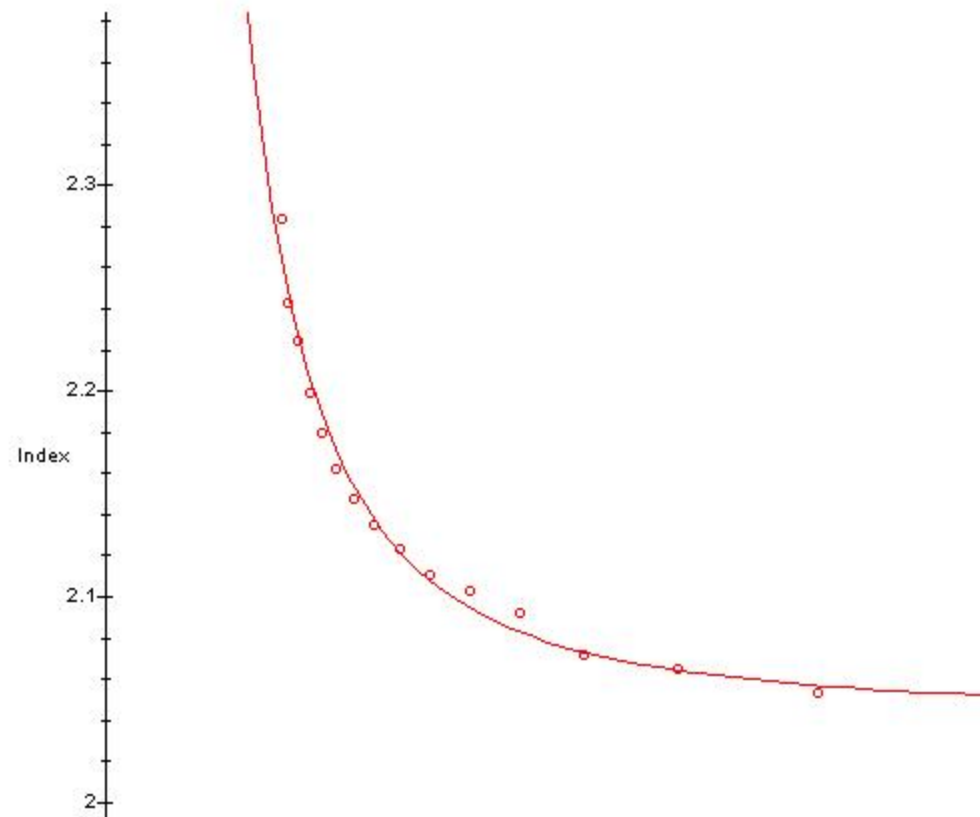
- 3.1. Визуализация на зависимостта на "n2" от "landa" и нейната Cauchy approximation. При получаване на крива, неотговаряща на закон програмата дава възможност да бъде въведена друга стойност за първия порядък на интерференцията "m0[1]". Това става чрез присво

```
with(stats):ZZ:=fit[leastsquare][[LANDA,Y2],Y2=aa+bb/LANDA^2]([landa,n2]);N2:=rhs(ZZ);coeff1:=coeff(N2,LANDA,0);coeff2:=coeff(N2,1/LANDA^2);if n2[1]>n2[n] or coeff2<0 then
```

```
if n2[1]<n2[n] and coeff2>0 then N2:=rhs(ZZ) fi;
with(plots):
if n2[1]<n2[n] then
pict3:=plot((NGR1),x=0..landa[1],y=n2[1]-0.1..n2[n]+0.1,style=point,symbol=circle,
labels=[Wavelength, Index]) fi;
if n2[1]<n2[n] and coeff2>0 then pict4:=plot(N2,LANDA=0..landa[1]+500) fi;
if n2[1]<n2[n] and coeff2>0 then display([pict3,pict4]) fi;
```

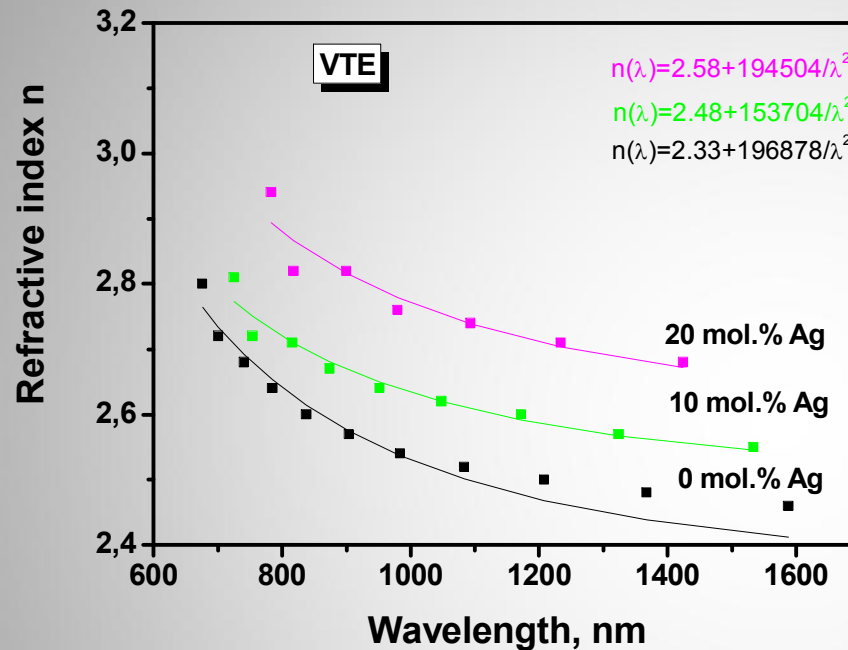
¶

$$N2 := 2.043403667 + \frac{55255.51722}{LANDA^2}$$





Показател на пречупване (n) на $(AsSe)_{100-x}Ag_x$ тънки слоеве - Swanepoel метод



Условия за прилагане на Swanepoel метода:

- Метода е приложим само за слабо поглъщащи във видимия диапазон филми;
- $k^2 \ll n^2$; $k = \alpha\lambda/4\pi$; k – коеф. на екстинкция; ($n = n - ik$)
- Прозрачност на подложката във видимата и близката ИЧ област;
- $d_{\text{слой}} \ll d_{\text{подложка}}$

VTE films: $n = 2.5$ to 3.0

The increase of n is related to higher polarizability of larger Ag atoms, compared to Se atoms.

Спектрално разпределение на n в $(AsSe)_{100-x}Ag_x$ тънки слоеве с различно съдържание на Ag

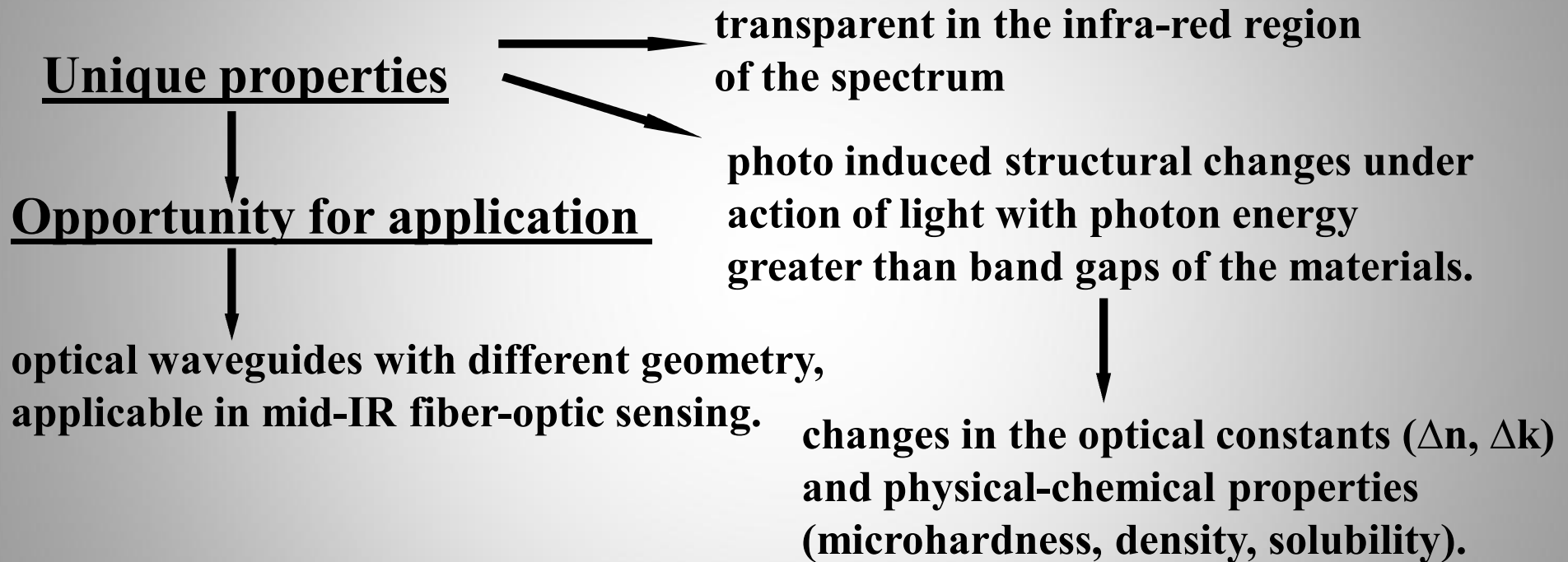


Изводи

- Синтезирани са хомогенни стъклообразни обемни образци от системата $(AsSe)_{100-x}Ag_x$ и от тях са получени тънки слоеве чрез вакуумно-термично изпарение.
- Осъществени са импедансни изследвания в честотния диапазон 1 Hz до 1 MHz при различна температура. Определена е обемната проводимост (σ) на изследваните образци, а от температурната зависимост на σ е изчислена активиращата енергия. Установено е, че въвеждането на сребро в халкогенидната матрица води до забележително нарастване на електричната проводимост на изследваните материали.
- Спектрите на пропускане на тънките слоеве, снети във видимата и близката ИЧ област показват отместване на абсорбционният ръб към по-дълговълновата област в резултат на внасянето на сребро в стъклата.
- От спектрите на отражение и пропускане бе определен показателят на пречупване и дебелината на слоевете, използвайки метода на Swanepoel. Изчислен е коефициента на поглъщане и с помощта на процедурата на Tauc е определена оптичната ширина на забранената зона. Установена е зависимост на оптичните свойства от състава на тънките слоеве, която вероятно се дължи на промяна в структурата и увеличаване количеството на дефектите в изследвания материал.
- Получените резултати демонстрират възможността за контролиране на електричните и оптични характеристики на стъклообразния материал чрез внасяне на трети компонент в стъклообразната матрица.



Amorphous chalcogenide films



Planar waveguide

$N_{\text{core layer}} \neq N_{\text{cladding layer}}$ - obtained
by direct writing with light on the surface of the material.

1. Пресмятане на коеф. на пречупване на подложката S за всяко λ :

$$S = 1/Ts + (1/Ts^2 - 1)^{1/2}$$

2. Пресмятане на приблизителните стойности на коеф. на пречупване на слоя (n_1):

$$n_1 = 2s(T_M - T_m) / T^M T^m + (s^2 + 1) / 2$$

$2nd = m\lambda$ - условие за интерференция в тънък слой

m – цяло число за max ; m – полуцяло число за max .

$$\text{или } 2n_2d = (m_1 + 1/2) \lambda,$$

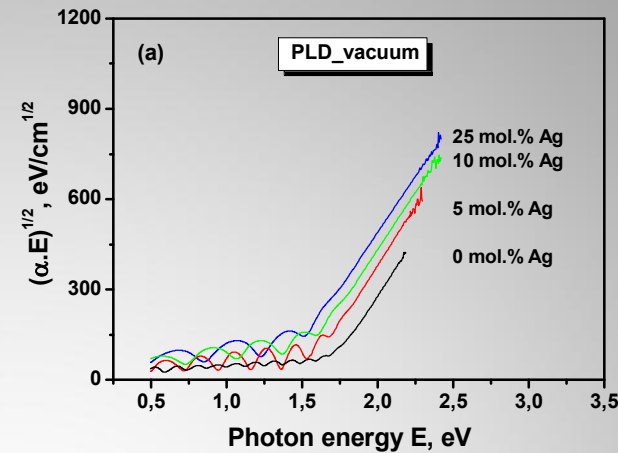
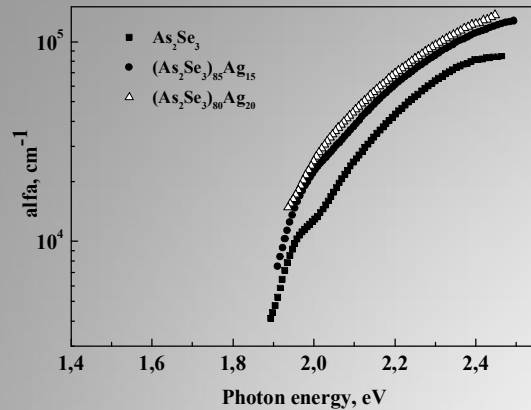
където l е цяло или полуцяло число.

Областта на оптично пропускане, т.нар. “оптичен прозорец”, като функция на дължината на вълната е ограничена от поглъщането, свързано с комбинирани и сложни колебания (многофононно поглъщане) на групите, изграждащи близкия порядък.

При увеличаване на дължината на вълната започва непрекъснат спектър само от фононно поглъщане, обусловен от безпорядъчната структура на стъклата (отсъствие на далечен порядък).

В области при по-къси дължини на вълната “оптичният прозорец” е ограничен от поглъщането при прехода на електрони от валентната към проводимата зона.

Тази късовълнова граница на пропускане се нарича също така край на поглъщането и отговаря на оптичната ширина на забранената зона.



The absorption coefficient α for all investigated films was determined in the region of strong absorption ($\alpha \geq 10^4 \text{ cm}^{-1}$), which involves optical transitions between the valence and conduction bands [5]. For that purpose, the obtained values of n were extrapolated in the high absorption region and α was estimated using an equation given in Ref.4.

The high absorption region ($\alpha \geq 10^4 \text{ cm}^{-1}$) corresponds to transitions between extended states in both valence and conduction bands where the Tauc law [9] is valid. Thus, above exponential tail, the absorption coefficient of amorphous semiconductors can be described by the relation $ahv = B(hv - Eg)^m$, where hv is the photon energy; Eg - the optical band gap; B - constant that depends on the transition probability; m - index, depending on the nature of electronic transitions. For amorphous materials non-direct optical transitions ($m = 2$) are observed.

Optical band gap Eg_{opt} was determined from intercept on the energy axis of linear fit of high absorbing region ($\alpha \geq 10^4 \text{ cm}^{-1}$) in plot $(ahv)^{1/2}$ versus hv (where α is absorption coefficient and hv is energy of incident photons) known as Tauc extrapolation [9].

Chalcogenides as optical fibers:

These can be essentially divided into two groups, namely “passive” and “active” applications:

(a) **Passive Applications:** The fibers are used as a light conduit from one location to another without interacting with the light, other than that due to scattering, absorption and end face reflection losses associated with the fiber.

(b) **Active Applications:** The light propagating through the fiber is modified by a process other than that due to scattering, absorption and end face reflection losses associated with the fiber. Examples of these include fiber lasers, amplifiers, bright sources, gratings and non-linear effects.

Gas sensors based on optical detection have focused significant attention

because in contrast with the classical sensors where the detection is related to the variation of the sensor material's electrical properties, the new class of miniaturized gas sensors is based on the reversible alterations of sensor material's optical properties upon exposure to the gas environment.

The main advantages of optical detection over the classical methods are very high accuracy, fast response time, advanced sensitivity, and possibility to operate at room temperature [9].

Phase change materials

This material changes phases, reversibly and quickly, between an amorphous state that is electrically high in resistance, and a polycrystalline state that is highly reflective and low in resistance. The two phases of the chalcogenide alloy have important differences in electrical properties due to the change in free electron density. The resistivity of the polycrystalline state has been shown to be up to four orders of magnitude lower than that of the amorphous state.

The storage of each memory bit information is a result of discrete transition between low and high resistance state (as a result of phase change transition of the materials, due to the change in the free electron density).