

# Amorf ötvözetek atomi szintű szerkezetvizsgálata

MTA doktori értekezés

Tézisek

Jóvári Pál



Magyar Tudományos Akadémia  
Wigner Fizikai Kutatóközpont  
Szilárdtestfizikai és Optikai Intézet

## I. Tudományos előzmények, célkitűzések

A szilárdtestek atomi szintű szerkezetvizsgálatának kiindulópontját kétségkívül W. L. Bragg és W. H. Bragg 1913-ban megjelent munkái képezték, amelyek a kristályok röntgendiffrakciós szórási képe és a rácssíkok távolsága között teremtettek kapcsolatot (Bragg, 1913/1, Bragg, 1913/2). Az általuk leírt összefüggés (a híres Bragg-egyenlet) már egy évszázada lehetővé tette sok kristályos rendszer szerkezetének felderítését, nagy lökést adva így a fizika, a kémia, a geológia és az anyagtudomány fejlődésének.

Egyes folyadékok elegendően gyors hűtéssel nemkristályos szilárd állapotba hozhatók, azaz üveget lehet belőlük előállítani. Az üvegek családja rendkívül sokszínű: a névadó szilikátok mellett létezik üveg állapota bizonyos félvezetőknek és ötvözeteiknek (Se, Ge, Si-Se, Ge-Te...), sóknak ( $\text{ZnCl}_2$ ), fémötvözeteknek (például Cu-Zr, Ni-Ti, Al-U...), fém-félfém ötvözeteknek (Fe-B, Pd-P, Au-Si...), oxidoknak ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ), sőt magának a víznek is.

Az üvegekre jellemző, hogy melegítés hatására túlhűtött folyadék állapotba kerülnek. Az átmenet hőmérsékletét az angol nyelvű irodalomban  $T_g$ -vel jelölik (glass transition temperature). Tapasztalat szerint  $T_g$  függhet a fűtési sebességtől és az üveg „előéletétől” (hűtési sebesség, hőkezelés) is. További fűtés hatására a metastabil túlhűtött folyadék elkezd kristályosodni. Egyes rendszerek széles túlhűtött folyadék tartománnyal rendelkeznek (akár 150 K vagy több), és napokig vagy hetekig is tarthatók ebben az állapotban<sup>1</sup>.

Nemkristályos szilárd anyagokat azonban nem csak hűtéssel állíthatunk elő, hanem számtalan más eljárással is, például porlasztással, párologtatással, őrléssel vagy besugárással. A hosszútávú renddel nem rendelkező rendszereket *amorf* anyagoknak nevezzük.

A nemperiodikus szerkezet miatt az amorf anyagok esetében nem létezik a Bragg-egyenlethez hasonló egyszerű összefüggés, amely összekapcsolná a szórási képet a vizsgált rendszerek szerkezetével. Ez volt a fő oka annak, hogy az üvegek és folyadékok kísérleti

---

<sup>1</sup> ha „elég messze” vagyunk a kristályosodás hőmérsékletétől

alapú szerkezetvizsgálata több évtizedes lemaradással követte a kristályos anyagokét. Elég csak arra gondolni, hogy Franklin és munkatársai akkor közölték cikküket a dohány mozaik vírus szerkezetéről (Klug, 1957), amikor az egyszerűbb kovalens üvegek - pl. szelén - intenzívebb tanulmányozása kezdődött (Richter, 1958).

Munkám során többkomponensű üvegek szerkezetének kísérleti vizsgálatával foglalkoztam. A „szerkezet” itt a rövidtávú rendet jelenti, vagyis elsősorban arra szeretnénk választ kapni, hogy a vizsgált rendszer atomjainak átlagosan hány szomszédja van, és ezek a szomszédok milyen messze találhatóak. Mivel ötvözetekről van szó, fontos emellett a kémiai rend, azaz a szomszédok típusa is.

Ezt a megközelítést az indokolja, hogy a kétrészecske korrelációkról nyerhető a legközvetlenebb kvantitatív kísérleti információ, mivel a diffrakciós technikák és az EXAFS<sup>2</sup> esetében ismert a kapcsolat a vizsgált üvegek szerkezete (pontosabban párkorrelációs függvényei) és a mért jel között.

## II. A vizsgálatok módszerei

A tapasztalat azt mutatja, hogy egyetlen mérés alapján szinte soha nem lehet felderíteni egy többkomponensű üveg rövidtávú rendjét<sup>3</sup>. Több kísérleti technikára kell tehát támaszkodnunk, hogy megbízható kijelentéseket tehesünk a szerkezettel kapcsolatban. A különböző (pl. neutrodiffrakciós és röntgenabszorpciós) adatokban rejlő szerkezeti információ kombinálása (együttes figyelembevétele) olyan térbeli *modellek* segítségével érhető el, amelyek összhangban vannak az összes méréssel.

A többkomponensű üvegek kísérleti szerkezetvizsgálatához tehát szükség van diffrakciós és röntgenabszorpciós mérőhelyekre, illetve egy keretre, amellyel létre lehet hozni az előbb említett modelleket. Röntgendiffrakciós mérések egyaránt végezhetők hagyományos laboratóriumi diffraktométerekkel és a szinkrotronok mellé telepített állomásokon. Röntgenabszorpciós kísérletekre elsősorban a szinkrotronok nyújtanak lehetőséget, míg a neutrodiffrakció kutatóreaktorok vagy spallációs neutronforrások mellett található diffraktométerekhez van kötve.

Természetesen mindhárom technika esetén lényegesek a kísérleti feltételek: korlátozott mérési tartomány, rossz statisztika vagy a szisztematikus hiba magas szintje nehézkessé

<sup>2</sup> Extended X-ray Absorption Fine Structure – a röntgenabszorpciós hatáskeresztmetszet finomszerkezete az abszorpciós élőlől viszonylag távol (~50 eV)

<sup>3</sup> Az igen erős kémiai rendnek köszönhetően kivételt képeznek az egyszerűbb oxidüvegek (pl. SiO<sub>2</sub>)

vagy egyenesen lehetlenné tehetik a többkomponensű üvegek szerkezetének modellezését. Ebből a szempontból a neutrondiffrakciós technika lépett először felnőttkorba, amikor az 1980-as években a helyzetérzékeny detektorok megjelenésével az addig általában napokban mérhető mérési idő a töredékére csökkent. Röntgendiffrakció esetében az áttörés 15-20 éve következett be a szinkrotronok mellé telepített nagyenergiás állomások kiépítésével, amelyek lehetővé tették a mérési tartomány jelentős kiterjesztését. Nagyjából ekkorra tehető a röntgenabszorpciós módszer beérése is. A diffrakciós technikákkal ellentétben utóbbinál nem elsősorban kísérleti nehézségek leküzdésére volt szükség, hanem az abszorpciós spektrumok értelmezésére szolgáló elméleti apparátus megbízhatóságának kellett elérnie a kívánt szintet.

Nem esett még szó az eljárásról, amellyel kombinálhatjuk a különböző kísérleti eredmények által hordozott információt. A szerkezet bonyolultsága miatt többkomponensű üvegeknél mindenképpen olyan megközelítésre van szükség, amely a mérések mellett képes figyelembe venni a vizsgált rendszerről rendelkezésre álló ismereteket is<sup>4</sup>. Nyilvánvaló ugyanis, hogy így csökkenthetjük a szerkezeti paraméterek bizonytalanságát. Az erre a célra kifejlesztett eljárás a fordított Monte Carlo szimuláció (McGreevy, 1988), amelynek különböző implementációit használják kovalens üvegek, molekuláris folyadékok és kristályok szerkezetének kísérleti alapú vizsgálatára. A módszert először neutrondiffrakciós szerkezeti függvények illesztésére alkalmazták, de nagyon hamar kiterjesztették röntgendiffrakcióra (Keen, 1990) és EXAFS-ra is (Gurman, 1990). (Utóbbi esetében azonban az elméleti háttér már említett elégtelensége még körülbelül 10 évig komoly akadályt jelentett.)

### III. Új tudományos eredmények

Az amorf anyagok szerkezetének vizsgálatával kapcsolatos első (és gyakran utolsó) kérdés sokáig az volt, hogy melyik összetevőnek van elérhető árú izotópja. Az ezredforduló tájékán az amorf Se, S és SiO<sub>2</sub> mellett csak néhány többkomponensű üveg szerkezetét ismerték kielégítő pontossággal. Azóta viszont ugrásszerű fejlődésen ment keresztül a rendezetlen rendszerek szerkezetvizsgálata. Ma már akár három- vagy négykomponensű üvegek rövidtávú rendjét is vizsgálhatjuk a siker reményével. Abban a szerencsés helyzetben voltam, hogy részese és alakítója lehettem ennek a folyamatnak. Jelen munka célja az, hogy

---

<sup>4</sup> Tisztán kovalens rendszerek esetében például általában ismertnek tekinthetjük a koordinációs számot.

megmutassa az olvasónak, mit tudhatunk meg ma a többkomponensű üvegek rövidtávú rendjéről az elérhető kísérleti technikák felhasználásával.

Ebből a célból két anyagcsalád szerkezetét tárgyalom a dolgozatban. Az első az infravörös optikától az információtároló eszközökig (DVD, PC-RAM) széles körben alkalmazott tellúr alapú amorf ötvözeteké. Ezen belül is a 8-N szabálynak<sup>5</sup> (Mott, 1967) engedelmessé tiszta kovalens üvegekkel kezdem, majd utóbbiak szerkezetének ismeretében rátérek bonyolultabb rendszerekre is, amelyekben a kovalensen kötő atomok váza megmarad, de a jelenlévő fématomoknak köszönhetően a teljes koordinációs számok eltérnek a 8-N szabálytól. Végül olyan tellúr alapú amorf ötvözetek szerkezetével foglalkozom, amelyekben már a kovalensen kötő váz sem marad érintetlen.

A második anyagcsalád a réz-cirkónium fémüvegeké, illetve az amorf  $\text{Cu}_{47,5}\text{Zr}_{47,5}\text{Al}_5$  és  $\text{Cu}_{47,5}\text{Zr}_{47,5}\text{Ag}_5$  ötvözeteké. A réz-cirkónium rendszer régóta a legintenzívebben vizsgált fémüvegek közé tartozik, de a parciális párkorrelációs függvényeit kizárólag diffrakciós mérések alapján csak nagy hibával lehet szétválasztani. A Cu-Zr fémüvegek szerkezetének ismerete nem csak önmagában érdekes, hanem megkönnyíti a réz-cirkónium alapú tömbi fémüvegek vizsgálatát is. Utóbbiak közül kettőt tárgyalok részletesen a dolgozatban.

A fenti amorf ötvözetek szerkezetével kapcsolatos észrevételeket az alábbi pontokban lehet összefoglalni.

## 1. Az amorf $\text{Ge}_x\text{Te}_{100-x}$ ötvözetek és $\text{As}_x\text{Te}_{100-x}$ üvegek rövidtávú rendje

1.1. Röntgendiffrakciós és röntgenabszorpciós mérések segítségével vizsgáltam a párologtatással előállított amorf  $\text{Ge}_x\text{Te}_{100-x}$  ( $12 \leq x \leq 44,6$ ) ötvözetek rövidtávú rendjét. Megállapítottam, hogy a germánium koordinációs száma a fenti tartományon nem tér el szignifikánsan 4-től, míg a tellúr hibahatáron belül 2. Megmutattam, hogy a  $33,1 \leq x \leq 44,6$  tartományon az amorf ötvözetek kémiai teljesen rendezetlenek, míg  $x \leq 24,1$  esetén legalább részleges kémiai rendezettség tapasztalható [1].

1.2. Hasonló módszerrel vizsgáltam a gyorshűtéssel előállított  $\text{Ge}_{15}\text{Te}_{85}$  üveg szerkezetét is. Megállapítottam, hogy az üveg kémiai rendezett és mindkét összetevő kielégíti a 8-N szabályt [2].

<sup>5</sup> A 8-N szabály értelmében a periódusos rendszer N. (N=4, 5, 6, 7) főcsoportjában található elemek 8-N kémiai kötést létesítenek (pl.  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{SCl}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ). A szabály alól sok kivétel létezik (pl.  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{SeF}_4$ ), a Ge-(As,Sb)-(S,Se,Te) összetételű kovalens hálózatok azonban eddigi tapasztalataink alapján engedelmessé nekik.

1.3. Neutrodiffrakciós, röntgendiffrakciós és röntgenabszorpciós mérések felhasználásával vizsgálva az  $\text{As}_x\text{Te}_{100-x}$  ( $20 \leq x \leq 60$ ) üvegek szerkezetét megállapítottam, hogy az arzén koordinációs száma minden vizsgált ötvözetben hibahatáron belül 3, míg a tellúr 2. Megmutattam, hogy az As-Te üvegek kémiaileg rendezetlenek a teljes vizsgált tartományon [3].

## 2. Az amorf Ge-As-Te, Ge-Sb-Te és $\text{Ge}_{20}\text{I}_7\text{Te}_{73}$ ötvözetek szerkezete

Röntgen- és neutrodiffrakciós valamint röntgenabszorpciós mérésekkel és fordított Monte Carlo szimulációval vizsgáltam a tellúrban gazdag (75-80 atom% Te), illetve a tellúrban szegény (40 atom% Te) Ge-As-Te üvegek rövidtávú rendjét.

2.1. Megmutattam, hogy az arzén és a germánium körül eltérő a kémiai rendezettség: As-As kötések már a tellúrban gazdag üvegekben is léteznek, Ge-Ge kötésekre pedig még a tellúrban erősen szegény összetételekben sincs szükség a mérési eredmények értelmezéséhez.

2.2. Az As-Te rendszerhez hasonlóan a tellúrban szegény Ge-As-Te üvegekben is vannak Te-Te kötések. A preferált Ge-Te kötések miatt azonban a Te-Te koordinációs szám kisebb a háromkomponensű rendszerben mint pl. az  $\text{As}_{60}\text{Te}_{40}$  üvegben.

2.3. Megmutattam, hogy hasonlóan az amorf Ge-Te és As-Te ötvözetekhez, az összetevők teljes koordinációs száma kielégíti a 8-N szabályt [4].

2.4. Tanulmányoztam a  $\text{Ge}_{20}\text{I}_7\text{Te}_{73}$  üveg rövidtávú rendjét. A két diffrakciós és három röntgenabszorpciós mérés együttes illesztésével és a germánium atomokra kirótt négyes koordinációs kényszerrel nyert modell alapján megmutattam, hogy a tellúr és jód atomok is követik a 8-N szabályt. A germánium atomok csak jóddhoz vagy tellúrhoz kötnek, a jód körül pedig főleg germánium található, azaz a  $\text{Ge}_{20}\text{I}_7\text{Te}_{73}$  üveg nagyfokú kémiai rendezettséget mutat [2].

2.5. Vizsgáltam a  $\text{GeSb}_2\text{Te}_4$  és  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  „fázisváltó” ötvözetek amorf fázisainak atomi szintű szerkezetét. Megállapítottam, hogy a rövidtávú rendet a 8-N szabály és az erőteljes kémiai rendezettség együtt alakítja ki. Előbbi szerint a germániumnak 4, az antimonnak 3, a tellúrnak pedig 2 szomszédja van. A kémiai rendezettség abban nyilvánul meg, hogy a

germánium és az antimon elsősorban tellúrhoz köt. A kristályos fázisban nem található „rossz” Ge-Ge és Ge-Sb kötések csak azért alakulnak ki, mert nincs elég tellúr ahhoz, hogy a 8-N szabály kizárólag Ge-Te és Sb-Te kötésekkel teljesülhessen [5, 6].

### 3. A GeGaTe<sub>7</sub> üveg szerkezete

Megállapítottam, hogy a kísérleti adatok alapján a GeGaTe<sub>7</sub> üveg kémiaailag rendezett, mivel a germánium és a gallium elsősorban tellúrral létesít kötést. A germánium és gallium atomok közötti kötések kiküszöbölése nem volt hatással az illesztések minőségére. A germánium és gallium atomok átlagos koordinációs száma egyaránt közel van 4-hez, a gallium tehát nem követi a 8-N szabályt. A tellúr atomok átlagos koordinációs száma  $2,32 \pm 0,2$ , azaz a 8-N szabály itt sem teljesül [7].

### 4. Az As<sub>40-x</sub>Cu<sub>x</sub>Te<sub>60</sub> üvegek szerkezete

4.1. Diffrakciós és EXAFS mérések, illetve fordított Monte Carlo szimuláció segítségével vizsgáltam az As-Cu-Te üvegek rövidtávú rendjét. A mérések egyidejű illesztésével nyert modellek alapján megállapítottam, hogy az As-Te kovalens alrácson önmagában, a Cu atomok nélkül kielégíti a 8-N szabályt (abban az értelemben, hogy az As atomok körül található As és Te atomok száma közel van 3-hoz, míg a Te atomok körül található As és Te atomok száma nem tér el szignifikánsan 2-től), azaz a Cu a meglévő As/Te szomszédok *mellett*, nem pedig *helyettük* létesít kötést az As/Te atomokkal). Az As és Te atomok teljes koordinációs száma azonban a Cu jelenléte miatt nagyobb 3-nál, illetve 2-nél.

4.2. Megállapítottam, hogy a Cu atomoknak az As és a Te mellett Cu szomszédai is vannak. Míg a Cu atomok körül található Te atomok átlagos száma nem változik szignifikánsan az összetétellel, addig a Cu szomszédok száma egyértelműen nő a Cu növekvő koncentrációjával [8].

### 5. Az amorf GeCu<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> és a GeTe<sub>4</sub>-AgI üvegek szerkezete

5.1. Megállapítottam, hogy az amorf GeCu<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> ötvözetben a kristályos fázishoz hasonlóan az összes komponens koordinációs száma 4 körül van, a kémiai rendezettség

azonban eltér a kristályos és az amorf fázisban, mert utóbbiban léteznek Ge-Ge, Cu-Cu és Te-Te kötések is. A tellúr körül található germánium és tellúr atomok átlagos száma közel 3, azaz az As-Cu-Te üvegekkel ellentétben itt nem kizárólag a réz atomok közelsége okozza a 8-N szabálytól történő eltérést, hanem már a Ge-Te alrács sem elégíti ki azt [9].

5.2. Megállapítottam, hogy a  $\text{GeTe}_4\text{-AgI}$  üvegekben megváltozik a  $\text{GeTe}_4$  alaphálózat szerkezete. A germánium teljes koordinációs száma marad 4, de a tellúr alapú üvegekben általános  $2,60 \pm 0,02$  Å-ös Ge-Te kötéshossz mellett megjelenik egy Ge-Te távolság  $2,95$  Å körül is.

5.3. A tellúr teljes koordinációs száma a  $0,75\text{GeTe}_4\text{-}0,25\text{AgI}$  összetételben  $2,97 \pm 0,3$ , a tellúr atomok körül található germánium és tellúr atomok átlagos száma pedig  $2,76 \pm 0,3$ , azaz a bevitt AgI hatására a tellúr atomok egy része 2 helyett 3 Ge/Te atommal létesít kötést.

5.4. Az ezüst elsősorban tellúr atomokhoz köt, átlagos koordinációs száma a  $0,75\text{GeTe}_4\text{-}0,25\text{AgI}$  üvegben  $3,19 \pm 0,5$ . A jód koordinációs kényszer nélkül kapott átlagos koordinációs száma ugyanebben az összetételben  $0,9 \pm 0,4$  [10].

## 6. A Cu-Zr és a CuZr-X (X=Al, Ag) üvegek rövidtávú rendje

6.1. Fordított Monte Carlo szimulációval vizsgáltam a  $\text{Cu}_x\text{Zr}_{100-x}$  ( $x=35, 50, 65$ ) fémüvegek szerkezetét. Diffrakciós és röntgenabszorpciós mérések egyidejű illesztésével sikerült szétválasztani az üvegek parciális párkorrelációs függvényeit és meghatározni a koordinációs számokat. Eredményeim alapján a Cu-Zr üvegek kémiaiilag teljesen rendezetlenek [11].

6.2. Megállapítottam, hogy a  $\text{Cu}_{47,5}\text{Zr}_{47,5}\text{Al}_5$  fémüvegben az alumínium átlagos koordinációs száma  $10,2 \pm 1,0$ , míg az ezüstnek  $13,9 \pm 0,6$  szomszédja van a  $\text{Cu}_{47,5}\text{Zr}_{47,5}\text{Ag}_5$  fémüvegben. Az Al-Zr és az Ag-Zr kötések preferáltak, azaz Al és az Ag is a cirkóniumhoz köt inkább. A réz körül mindkét ötvöző hatására *csökken* a réz atomok száma, azaz a Cu-Zr mátrix *rendezettebbé* válik az ötvözés hatására [12, 13].

6.3. A fordított Monte Carlo szimulációval nyert parciális párkorrelációs függvények segítségével megállapítható, hogy az amorf  $\text{Cu}_{47,5}\text{Zr}_{47,5}\text{Al}_5$  ötvözetben a Cu és Zr atomok körüli rövidtávú rend a kristályos fázisok közül a  $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ -hez van legközelebb, ami megmagyarázza, hogy miért ez a fázis jelenik meg legelőször kristályosodás során, miért nem az összetétel alapján várható CuZr B2 fázis [12].



## Hivatkozások

- [Bragg, 1913/1] W. H. Bragg, W.L. Bragg, *Proc. R. Soc. London A.* **88**, 428 (1913) DOI: 10.1098/rspa.1913.0040
- [Bragg, 1913/2] W. L. Bragg, *Proc. Cambridge. Philos. Soc.* 17, 43 (1913)  
[www.biodiversitylibrary.org/item/96059#page/61/mode/1up](http://www.biodiversitylibrary.org/item/96059#page/61/mode/1up)
- [Klug, 1957] A. Klug, J. T. Finch, R. Franklin, *Biochim. Biophys. Acta* 25, 242 (1957)  
 DOI: 10.1016/0006-3002(57)90465-1
- [Richter, 1958] H. Richter, *Z. Naturforsch.* 13 a, 32 (1958)  
[http://zfn.mpg.de/data/Reihe\\_A/13/ZNA-1958-13a-0032.pdf](http://zfn.mpg.de/data/Reihe_A/13/ZNA-1958-13a-0032.pdf)
- [Mott, 1967] N. F. Mott, *Adv. Phys.* 16, 49 (1967) DOI: 10.1080/00018736700101265

## A tézispontokhoz kapcsolódó tudományos közlemények

- [1] P. Jóvári, A. Piarristeguy, R. Escalier, I. Kaban, J. Bednarčík, A. Pradel, Short range order and stability of amorphous  $\text{Ge}_x\text{Te}_{100-x}$  alloys ( $12 \leq x \leq 44.6$ ), *J. Phys.: Condens. Matter* **25**, 195401 (2013) DOI: 10.1088/0953-8984/25/19/195401
- [2] P. Jóvári, I. Kaban, B. Bureau, A. Wilhelm, P. Lucas, B. Beuneu, D. A. Zajac, Structure of Te-rich Te-Ge-X (X=I, Se, Ga) glasses, *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 404207 (2010) DOI: 10.1088/0953-8984/22/40/404207
- [3] P. Jóvári, S.N. Yannopoulos, I. Kaban, A. Kalampounias, I. Lischynskyy, B., Beuneu, O. Kostadinova, E. Welter, A. Schöps, Structure of  $\text{As}_x\text{Te}_{100-x}$  ( $20 \leq x \leq 60$ ) glasses investigated with x-ray absorption fine structure, x-ray and neutron diffraction, and reverse Monte Carlo simulation, *J. Chem. Phys.* **129**, 214502 (2008) DOI: 10.1063/1.3026591
- [4] P. Jóvári, P. Lucas, Z. Yang, B. Bureau, I. Kaban, B. Beuneu, J. Bednarčík, Short range order in Ge-As-Te glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* **97**, 1625 (2014) DOI: 10.1111/jace.12823
- [5] P. Jóvári, I. Kaban, J. Steiner, B. Beuneu, A. Schöps, A. Webb, 'Wrong bonds' in sputtered amorphous  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ , *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 335212 (2007) DOI: 10.1088/0953-8984/19/33/335212
- [6] P. Jóvári, I. Kaban, J. Steiner, B. Beuneu, A. Schöps and A. Webb, Local order in amorphous  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  and  $\text{GeSb}_2\text{Te}_4$ , *Phys. Rev. B* **77**, 035202 (2008) DOI: 10.1103/PhysRevB.77.035202
- [7] I. Voleska, J. Akola, P. Jóvári, J. Gutwirth, T. Wagner, T. Vasileiadis, S. Yannopoulos, R.O. Jones, Structure, electronic, and vibrational properties of glassy  $\text{Ga}_{11}\text{Ge}_{11}\text{Te}_{78}$ : Experimentally constrained density functional study, *Phys. Rev. B* **86**, 094108 (2012) DOI: 10.1103/PhysRevB.86.094108
- [8] P. Jóvári, A. Piarristeguy, J. B. Vaney, I. Kaban, A. Zitolo, B. Beuneu, J. Bednarčík, G. Delaizir, J. Monnier, A. P. Gonçalves, C. Candolfi, Short range order of

- $As_{40-x}Cu_xTe_{60}$  glasses, *J. Non-Cryst. Solids* **48**, 202 (2018) DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2017.10.046
- [9] P. Jóvári, Y. Sutou, I. Kaban, Y. Saito, J. Koike, Fourfold coordinated Te atoms in amorphous  $GeCu_2Te_3$  phase change material, *Scr. Mater.* **68**, 122 (2013) DOI: 10.1016/j.scriptamat.2012.09.028
- [10] P. Jóvári, S. Cui, V. Nazabal, I. Kaban, B. Beuneu, M. Dussauze, C. Boussard-Plédel, B. Bureau, Network rearrangement in AgI-doped  $GeTe_4$  glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* **98**, 1034 (2015) DOI: 10.1111/jace.13369
- [11] N. Mattern, P. Jóvári, I. Kaban, S. Gruner, A. Elsner, V. Kokotin, H. Franz, B. Beuneu, J. Eckert, Short range order of Cu-Zr metallic glasses, *J. Alloys Compd.* **485**, 163 (2009) DOI: 10.1016/j.jallcom.2009.05.111
- [12] I. Kaban, P. Jóvári, B. Escher, D.T. Tran, G. Svensson, M.A. Webb, T.Z. Regier, V. Kokotin, B. Beuneu, T. Gemming, J. Eckert, Atomic structure and formation of CuZr-Al bulk metallic glasses and composites, *Acta Mater.* **100**, 369 (2015) DOI: 10.1016/j.actamat.2015.08.060
- [13] P. Jóvári, I. Kaban, B. Escher, K. K. Song, J. Eckert, B. Beuneu, M. A. Webb, N. Chen, Structure of glassy  $Cu_{47.5}Zr_{47.5}Ag_5$  investigated with neutron diffraction with isotopic substitution, X-ray diffraction, EXAFS and reverse Monte Carlo simulation, *J. Non-Cryst. Solids* **459**, 99 (2017) DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2016.12.037