

Válasz Bakó Imre bírálataira

Köszönöm Bírálómnak a dolgozat gondos elolvasását és az elgondolkodtató kérdéseit, melyekkel arra ösztönzött, hogy az évek során megszokott, rutinszerűen használt fogalmakat a szokásosnál alaposabban szemügyre vegyem. Köszönöm a nyelvezetre és külalakra vonatkozó megjegyzéseit is, amelyeket próbálok a jövőben figyelembe venni.

A kérdésekre az alábbiakban válaszolok.

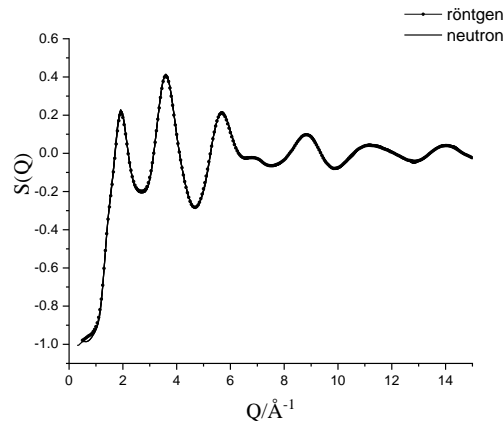
Általános kérdések

1. *Milyen esetben okozhat problémát az, hogy a neutrondiffrakció illetve röntgendiffrakció máshol szóródik (elektronfelhő, atommag)?*

Az atommagon történő neutronszerzés esetén a szórócentrum gyakorlatilag kiterjedés nélkülinek tekinthető. Ennek következménye a szögtől (szórási változótól) független neutronszerzési hossz. Röntgendiffrakciónál a megfelelő mennyiség a szóró atom vagy ion szerzési tényezője, amely a véges kiterjedésű töltéssűrűség miatt függ a szögtől. Izolált atomok és ionok szerzési tényezője viszonylag egyszerűen kiszámítható^{1,2}. Kondenzált anyagok esetében a vegyértékelektronok okozhatnak gondot, mivel lokalizáltságuk függ a kémiai kötés fajtájától (kovalens, ionos, fémes).

Ebből két probléma származhat: i) röntgendiffrakcióval nem az atom-atom (pontosabban mag-mag) korrelációkat mérjük ii) többkomponensű rendszerek esetében nem ismerjük pontosan a szerzési tényezőket, így a parciális szerkezeti függvények súlyait sem.

Nagyobb rendszámú összetevőkből álló folyadékok vagy üvegek esetén i) nem jelent komoly problémát, mivel a szerzési tényezőhöz a gömbszimmetrikus zárt héjak adják a fő járulékot. Ezt szemlélteti az 1. ábra, ahol az amorf szelén röntgen- és neutrondiffrakciós szerkezeti függvényeit^{3,4,5} hasonlítom össze.



1. ábra: az amorf Se röntgen- és neutrondiffrakciós szerkezeti függvénye

¹ PA Doyle, PS Turner, Relativistic Hartree-Fock X-ray and Electron Scattering Factors, Acta Cryst. A24, 390 (1968)

² C. Kittel, Bevezetés a szilárdtest-fizikába (2. fejezet), Műszaki Könyvkiadó, Budapest (1966)

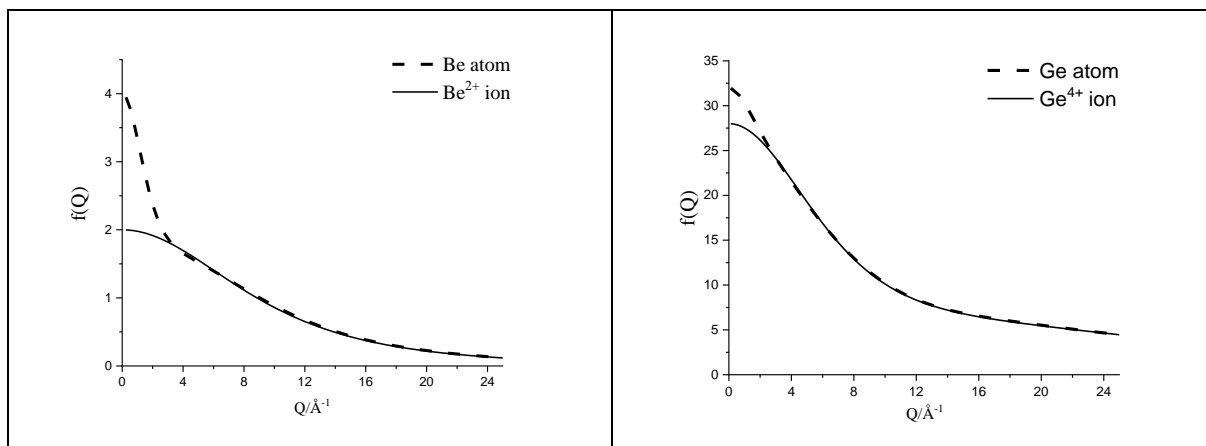
³ az amorf Se és Ge₂₀Se₈₀ mintákat Milos Krbal (Pardubice) készítette

⁴ a röntgendiffrakciós mérést Stefan Michalik (Diamond Light Source) végezte a Petra forrás P02.1 mérőállomásánál

⁵ a neutrondiffrakciós szerkezeti függvényt Pusztai László mérte meg a NOVA diffraktométernél (J-PARC, Japán)

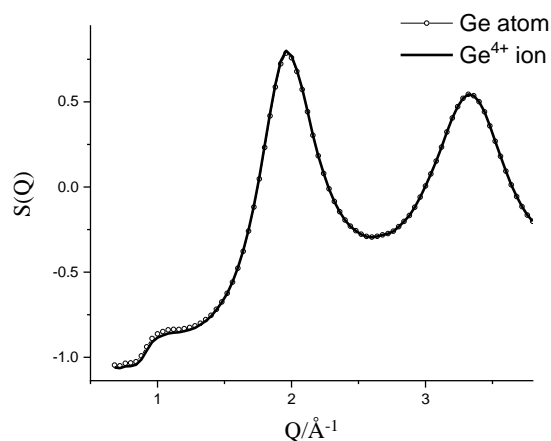
A két mérés eltérése nem haladja meg a kísérleti hibát, az illesztésükkel kapott szerkezeti paraméterek (pl. kötéshossz) eltérése sem jelentős. Kis rendszámú atomoknál azonban komoly bizonytalanság forrása lehet az, hogy a röntgensugárzás az elektronfelhőn szóródik⁶.

A szórási tényezők bizonytalansága szórási változó kis (ált. $\sim 3 \text{ \AA}^{-1}$ alatt) értékeire korlátozódik, és kis elektronszámú elemek esetén jelentős. Ezt illusztrálja a 2. ábra, ahol a semleges Be atom és a Be^{2+} ion, illetve a Ge atom és a Ge^{4+} ion szórási tényezőit⁷ vetem össze.



2. ábra: a Be atom és a Be^{2+} ion, illetve a Ge atom és a Ge^{4+} ion szórási tényezőinek függése a szórási változótól

Megjegyzendő, hogy amorf Ge-Te ötvözetek esetében a Ge vegyértékelektronjai kovalens kötésben vesznek részt. Mivel a Te és a Ge Pauling-féle elektronegativitásai között viszonylag kicsi a különbség (2.1 és 2.01), ezért a kötések kevésbé polarizáltak, így feltehető, hogy a Ge atomszórási tényező használatával nem vétünk jelentős hibát. Ezt támasztja alá a 3. ábra is, ahol a $\text{Ge}_{19}\text{Te}_{81}$ üveg egyik modell konfigurációjából Ge és Ge^{4+} szórási tényezők használatával számított modell röntgendiffrakciós szerkezeti függvényei láthatók.



3. ábra: A $\text{Ge}_{19}\text{Te}_{81}$ üveg Ge és Ge^{4+} szórási tényezőivel számított modell szerkezeti függvénye

⁶ legismertebbek a víz és hidrogénkötő folyadékok, de gond lehet folyékony N_2 esetében is

⁷ D Waasmaier, A Kirfel, New Analytical Scattering-Factor Functions for Free Atoms and Ions, Acta Cryst. A51, 416 (1995)

A két görbe (valós különbséget valószínűleg erősen túlbecslő) eltérése nem haladja meg a kis szögeknél jelentős háttérszórás kivonásának bizonytalanságát.

2. *Hogyan lehetne jellemezni azt, hogy egyes mérések nem függetlenek egymástól?*

és

3. *Mikor válik két mérés redundánssá?*

A mérések függetlenségét/redundanciáját az általuk hordozott szerkezeti információ szempontjából lehet vizsgálni. Ha egy szerkezeti modell paraméterei (kötéshosszai, koordinációs számai) nem változnak szignifikánsan egy újabb mérés megillesztése során, akkor ez a mérés nem hordoz új szerkezeti információt, azaz nem független azoktól a mérésektől (és kényszerektől!), amelyek illesztésével a modellt nyertük.

Diffrakciós mérések esetében a redundancia annál nagyobb, minél közelebb vannak egymáshoz a parciális szerkezeti függvények súlyai. Bizonyos esetekben ennek kvantitatív jellemzése különböző matematikai indikátorokkal lehetséges (pl. kétkomponensű rendszerek esetében a parciális szerkezeti függvények együtthatóiból képzett vektorok által bezárt szög⁸ vagy az együtthatókból képzett mátrix determinánsának értéke⁹). Ha lehet, akkor ezeket figyelembe kell venni a kísérletek tervezésekor. Nincs azonban olyan eljárás, amellyel általános esetben (tetszőleges számú összetevő és mérés, mérésenként változó mérési tartomány, szisztematikus és statisztikus hiba, a modellezés során alkalmazott különféle kényszerek) előre meg lehetne mondani, hogy mely mérés tekinthető redundánssá. Erre a kérdésre csak a tapasztalat alapján lehet válaszolni.

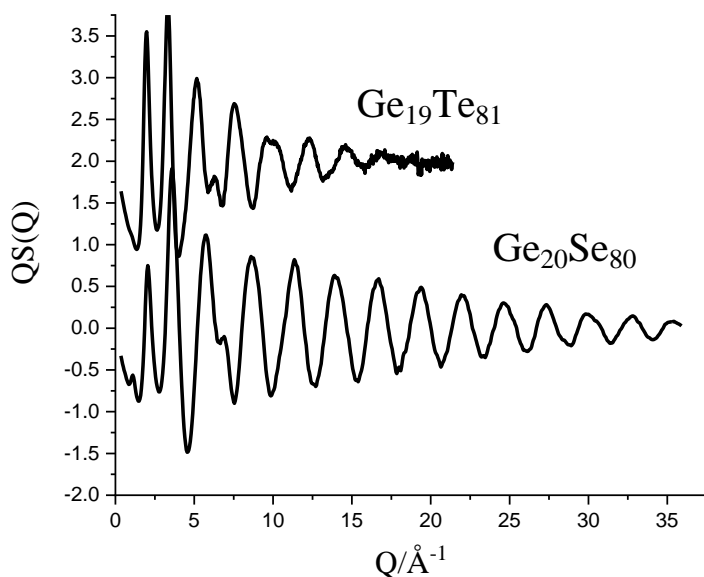
4. *Számos esetben a neutrondiffrakciós és röntgendiffrakciós mérések más mérési tartományt fedtek le. Mennyire befolyásolja ez az eredményeket?*

A röntgendiffrakciós adatok mérési tartománya gyakran 20 \AA^{-1} -ig vagy még tovább terjedt. Ezzel szemben a neutrondiffrakciós szerkezeti függvényeket általában csak kb. 16 \AA^{-1} -ig tudtam megmérni. Ez az eltérés azonban nem jelentett gondot, mivel mind a Cu-Zr alapú fémüvegek, mind az amorf Ge-Te és As-Te ötvözetek szerkezeti függvénye viszonylag gyorsan csillapodik.

Megjegyzés: a gyors csillapodás az amorf Ge/As-Te ötvözetek sajátossága. Amorf szelenidek és szulfidok esetében a szerkezeti függvény sokkal tovább oszcillál (4. ábra).

⁸ RL McGreevy, L Pusztai, Assessing the Relative Information Content of Different Types of Diffraction Measurements for Liquids and Glasses, *J Neutron Res* 3, 125 (1996)

⁹ RG Munro, Reliability of partial structure factors determined by anomalous dispersion of x-rays, *Phys Rev B* 25, 5037 (1982)



4. ábra: az amorf $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$ és $\text{Ge}_{19}\text{Te}_{81}$ ötvözetek Q -val súlyozott röntgendiffrakciós szerkezeti függvényei^{10,11}. A $\text{Ge}_{19}\text{Te}_{81}$ mérést a függőleges tengely mentén két egységgel eltoltam.

5. Az EXAFS, ahogy a szerző is helyesen leírja, csak a legközelebbi (lehet, hogy második legközelebbit is) szomszédot látja. Nem okoz ezen mérés használata problémát az értelmezéskor? Itt arra gondolok, hogy nem jelenik-e meg egy „folytonossági” probléma a számolt $g(r)$ -en?

Az EXAFS illesztési tartomány felső határán (általában 3 Å és 4 Å között) csakugyan gyakran megfigyelhető egy kis „tüske” vagy minimum, melynek mesterséges voltáról az illesztési határ változtatásával lehet meggyőződni. Ezen illesztési műtermék hatása általában a megfelelő koordinációs szám néhány százaléka. Ennél nagyobb bizonytalanság esetén érdemes az EXAFS adat normálását ellenőrizni.

6. Számos neutrondiffrakciós mérésen látható kb. $0.8\text{-}1 \text{ \AA}^{-1}$ nál egy kis előcsúcs. Ezt néha valamiféle hosszútávú rend meglétének szokták tartani. Mi erről a véleménye a szerzőnek?

Előcsúcs rendkívül sokféle rendszerben található (pl. egyszerű molekuláris folyadékok¹², hidrogénkötéses rendszerek¹³, oxidüvegek¹⁴), ezért valószínűleg a szerkezeti háttere is sokféle lehet. A kérdést Ge-Te üvegekkel kapcsolatban vizsgáltuk részletesebben, így a válaszomban ezt

¹⁰ A $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$ mérést Stefan Michalik (Diamond Light Source) végezte.

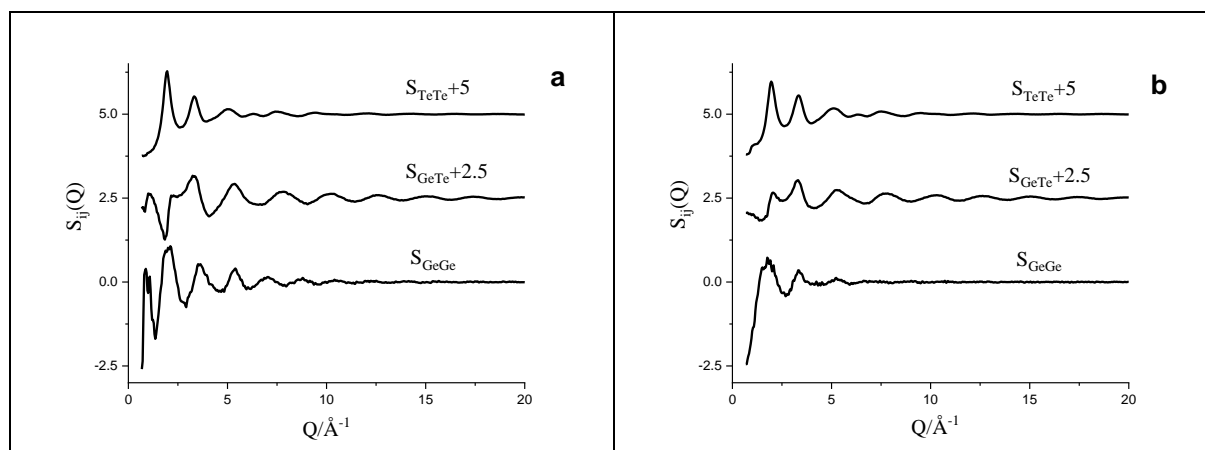
¹¹ A $\text{Ge}_{19}\text{Te}_{81}$ mérés lelőhelye: P Jóvári, A Piarristeguy, A Pradel, I Pethes, I Kaban, S Michalik, J Darpentigny, R Chernikov, Local order in binary Ge-Te glasses – An experimental study, *J. Alloys and Compounds* 771, 268 (2019)

¹² L Pusztai, RL McGreevy, On the structure of simple molecular liquids SbCl_5 and WCl_6 , *J Chem Phys* 125, 044508 (2006)

¹³ I Pethes, L Temleitner, M Tomsic, A Jamnik, L Pusztai, Unexpected Composition Dependence of the First Sharp Diffraction Peak in an Alcohol–Aldehyde Liquid Mixture: n-Pentanol and Pentanal, *Phys. Status Solidi B* 255, 1800130 (2018)

¹⁴ Shi et al, Ring size distribution in silicate glasses revealed by neutron scattering first sharp diffraction peak analysis, *J Non Crystalline Solids* 516, 71 (2019)

tárgyalnám. Ebben a rendszerben az előcsúcs a Ge-Ge és Ge-Te parciális szerkezeti függvényekhez köthető (4a. ábra).



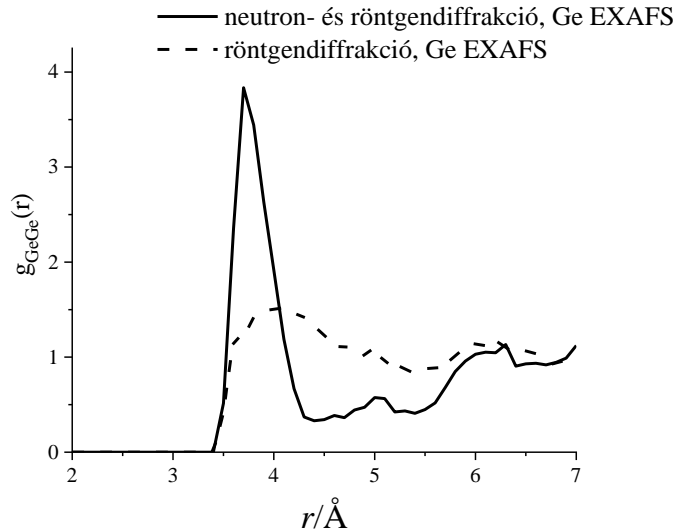
5. ábra: A $\text{Ge}_{19}\text{Te}_{81}$ üveg neutron- és röntgendiffrakció, valamint Ge K-él EXAFS (a), illetve röntgendiffrakció és Ge K-él EXAFS (b) illesztésével nyert parciális szerkezeti függvényei. A Ge-Te és Te-Te parciális szerkezeti függvényeket 2,5 és 5 egységgel eltoltam a függőleges tengely mentén.

Mivel az előcsúcs hangsúlyosabb a neutrodiffrakciós szerkezeti függvényben, ezért megvizsgáltuk, hogy hogyan változik a fordított Monte Carlo szimulációval nyert modell, ha csak a röntgendiffrakciós és Ge K-él EXAFS mérést illesztjük. A parciális szerkezeti függvények esetében azt tapasztaltuk, hogy az előcsúcsok a várákosásnak megfelelően eltűntek (4b ábra).

A parciális párkorrelációs függvények közül $g_{\text{GeGe}}(r)$ szenvedte el a legnagyobb változást: a jól definiált, éles első csúcsa teljesen jellegtelenné vált (5. ábra). Mivel ez a csúcs a második szomszéd tartományba esik (az első szomszéd távolságok értéke ebben a rendszerben 2,60 \AA - 2,77 \AA), kis félértékiséssége csak úgy magyarázható, hogy a második szomszéd Ge atomok közös Te szomszédokkal rendelkeznek, azaz a szomszédos GeTe_4 tetraédereknek közös csúcsuk vagy élük van¹⁵. A megfelelő atomi konfigurációk elemzése¹⁶ megmutatta, hogy a szomszédos GeTe_4 tetraéderek jellemzően közös csúccsal kapcsolódnak egymáshoz¹¹. Ez alapján a Ge-Te üvegekben az előcsúcs a GeTe_4 tetraéderek közti korreláció következménye.

¹⁵ Ez az állítás nem magától értetődő, mivel a $\text{Ge}_{19}\text{Te}_{81}$ üvegben elvben elég sok tellúr van ahhoz, hogy a GeTe_4 tetraédereknek ne legyen közös csúcsuk vagy élük

¹⁶ ezeket a számításokat Pethes Ildikó (Wigner FK Folyadékszerkezet Csoport) végezte



6. ábra: A $\text{Ge}_{19}\text{Te}_{81}$ üveg neutron- és röntgendiffrakciós, valamint Ge K-él EXAFS (folytonos vonal), illetve röntgendiffrakciós és Ge K-él EXAFS mérések (szaggatott vonal) illesztésével nyert Ge-Ge parciális párkorrelációs függvénye.

7. Mekkora az anomális röntgen szórás szisztematikus hibája?¹⁷

Az anomális röntgenszórás szisztematikus hibája függhet a forrástól, a kísérleti elrendezéstől, a nyers adatok korrekciójától és természetesen magától a vizsgált rendszertől is. Általános választ éppen ezért nem lehet adni.

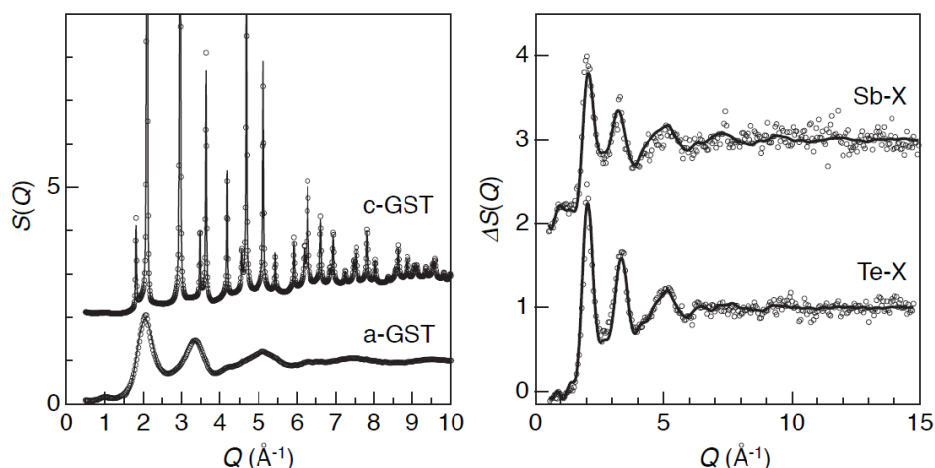
Tudomásom szerint a dolgozatban vizsgált rendszerek közül az amorf $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ -öt vizsgálták utoljára anomális röntgenszórással. Az Ohara és munkatársai által 2012-ben publikált adatok¹⁸ egy része a 6. ábrán látható. A hasznos mérési tartomány felső határa kb. 6 \AA^{-1} . A $\Delta S_{\text{Sb}}(Q)$ függvény esetén a mérési pontok többsége a $8\text{-}12 \text{ \AA}^{-1}$ tartományon az illesztett görbe fölött, a $12\text{-}15 \text{ \AA}^{-1}$ tartományon pedig az illesztett görbe alatt található. Feltehető, hogy statisztikus hiba nem okoz ilyen jellegű eltérést, így a görbétől való távolság átlaga (kb. 6-8%) tekinthető a szisztematikus hiba becslésének¹⁹. A $\Delta S_{\text{Te}}(Q)$ differenciális szerkezeti függvény hibája ennél kisebb, a nagyobb Te-koncentráció miatt azonban a mérés információtartalma is lényegesen kisebb. Megjegyzendő, hogy a technika folyamatosan fejlődik, a legújabb mérések szisztematikus hibája lényegesen kisebb²⁰.

¹⁷ Köszönettel tartozom Temleitner Lászlónak (Wigner FK Folyadékszerkezet Csoport) az anomális röntgenszórásról folytatott diszkusszióért

¹⁸ K Ohara, L Temleitner, K Sugimoto, S Kohara, T Matsunaga, L Pusztai, M Itou, H Ohsumi, R Kojima, N Yamada, T Usuki, A Fujiwara, M Takata, The roles of the Ge-Te core network and the Sb-Te pseudo network during rapid nucleation-dominated crystallization of amorphous $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, Adv. Funct. Mater. 22, 2251 (2012)

¹⁹ A szerkezeti függvény itt 1 körül oszcillál, a 6-8%-os hiba tehát kb. 0.06-0.08-os abszolút hibának felel meg.

²⁰ lásd pl. S Hosokawa, J-F Béar, N Boudet, W-C Pilgrim, L Pusztai, S Hiroi, K Maruyama, S Kohara, H Kato, HE Fischer, A Zeidler, Partial structure investigation of the traditional bulk metallic glass $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$, Phys. Rev. B 100, 054204 (2019)



7. ábra: a kristályos és amorf $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ röntgendiffrakciós szerkezeti függvényei (bal oldal), illetve az amorf $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ Sb- és Te differenciális szerkezeti függvényei (pontok: mérés, folytonos vonal: fordított Monte Carlo szimuláció)

8. A fordított Monte Carlo szimuláció során az alkalmazott részecskeszám 5-50000 között változott. Milyen módon lehet eldönteni, hogy az alkalmazott részecskeszám megfelelő-e?

Két feltételt vizsgáltam: i) a parciális pátkorrelációs függvények már ne változzanak szignifikánsan a konfiguráció méretével ii) a legkisebb koncentrációjú összetevőből is legyen „elég sok”.

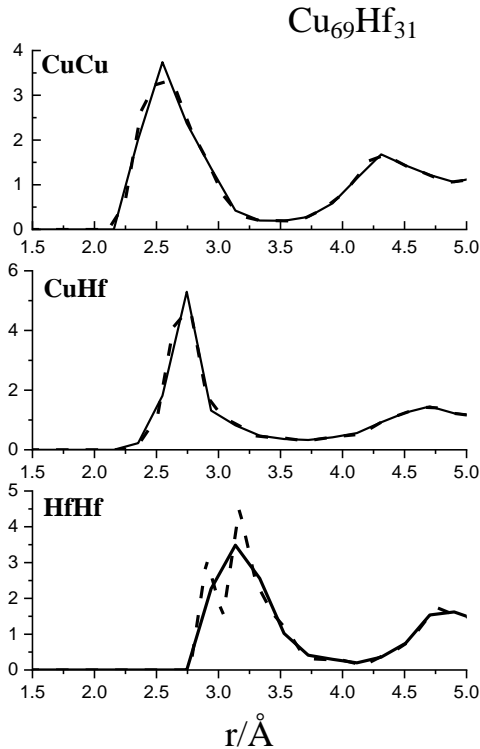
Az első feltétel teljesülését különböző méretű modellek összehasonlításával lehet ellenőrizni, míg a második feltételnél általában azt követeltem meg, hogy a legkisebb koncentrációjú összetevőből is legyen körülbelül 1000.

9. Amennyiben több mérése van, mint amennyi a parciális $g(r)$ -ek meghatározásához szükséges, az segíti, vagy hátráltatja az adatok értelmezését?

Elvben nem segítség a „felesleges” mérések felhasználása, gyakorlatban azonban a szükségesnél több mérés illesztése elárulhatja, ha valamelyik adatsor komolyabb hibával terhelt.

10. Néhány esetben, ahogy egyébként a jelölt is leírja, a kapott pátkorrelációs függvényeknek „furcsa” alakja van. Mi lehet ennek az oka, illetve mit jelent ez a kifejezés?

Több tényező is vezethet „furcsa” pátkorrelációs függvényhez. A leggyakoribb talán a túl nagy merevgömbi átmérő, ami miatt az érintett parciális pátkorrelációs függvények első csúcsa túl meredeken emelkedik. Kapcsolódhat az EXAFS illesztési tartomány felső határához (ld. az 5. kérdésre adott választ), illetve az adattal nem kompatibilis koordinációs kényszerhez is. Furcsa csúcsot okozhat a túl finom valóstérbeli osztás is, amely könnyen illesztési műtermékek megjelenéséhez vezethet, ahogy az a 8. ábrán is látható. A túlmintavételezés miatt itt a $\text{Cu}_{69}\text{Hf}_{31}$ fémüveg Hf-Hf parciális pátkorrelációs függvényének első csúcsa hasad fel.



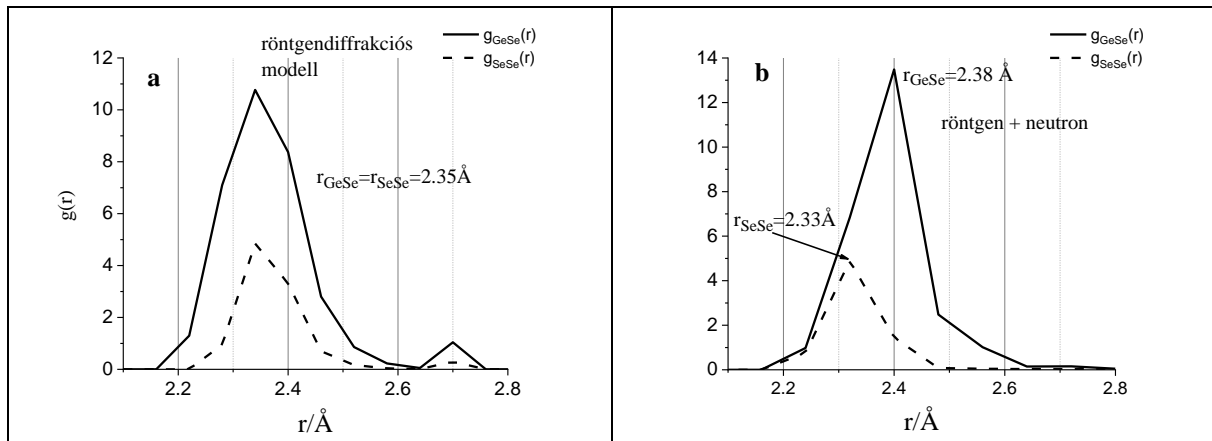
8. ábra: a $\text{Cu}_{69}\text{Hf}_{31}$ fémüveg röntgen- és neutrodiffrakciós mérések illesztésével nyert parciális párcorrelációs függvényei²¹. Folytonos vonal: a mintavételi tételnek megfelelő valóstérbeli osztás (0.198 Å), szaggatott vonal: 0.132 Å-ös osztás

A dolgozatban a legszokatlanabb talán a $(\text{GeTe}_4)_{0.75}(\text{AgI})_{0.25}$ üveg Ge-Te parciális párcorrelációs függvénye (ld. a dolgozat 33. ábráját), amelynek 3,0 Å körül másodlagos csúcsa van. Ez a csúcs azonban több mérésből is következik, koordinációs kényszer használata nélkül is megjelenik, így gyakorlatilag kizárható, hogy illesztési műtermék lenne.

11. Milyen esetben nevezhetjük neutrodiffrakciós mérés esetén a szórési hosszak különbségét jelentősnek?

Ezt több tényező is befolyásolhatja. Általában kijelenthető, hogy minél szélesebb a mérési tartomány, minél élesebbek a párcorrelációs függvények csúcsai és minél nagyobb a szóró atomok méretkülönbsége, annál érzékenyebb a modell két különböző szórési hosszal rendelkező atom felcserélésére. A $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$ üveg esetében, széles mérési tartományánál ($Q_{\text{max}} > 30 \text{ Å}^{-1}$) a kb. 2,5%-os szórési hossz különbség ($b_{\text{Ge}}=8,185 \text{ fm}$, $b_{\text{Se}}=7,97 \text{ fm}$) elég volt ahhoz, hogy a neutrodiffrakciós mérés felhasználása megváltoztassa a röntgendiffrakciós adat illesztésével nyert Ge-Se és Se-Se parciális párcorrelációs függvények első csúcsainak helyét (9. ábra).

²¹ A röntgendiffrakciós adatokat Stefan Michaliktól kaptam, a neutrodiffrakciós mérést Jacques Darpentigny (LLB, Saclay) végezte. Az eredmények közzlése folyamatban van.



9. ábra: a $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$ üveg Ge-Se és Se-Se parciális párcorrelációs függvényei a csak röntgendiffrakciós mérés felhasználásával kapott (a), illetve a röntgen- és neutrodiffrakciós adatok egyidejű illesztésével nyert modellben (b).

Ez az eset azonban tapasztalataim alapján kivételes, és csak jól definiált kötéhosszal rendelkező kovalens ötvözetekben lehet rá számítani. Fémüvegekben vagy folyékony fémötvözetekben a széles kötéhossz eloszlás miatt jóval nagyobb szórási hossz különbség mellett is gondot jelent az átfedő csúcsok feloldása²².

Részletes kérdések

1. Amorfn $\text{Ge}_x\text{Te}_{100-x}$ ötvözetek (2.1 fejezet)

a. A szerző megállapítja, hogy $x < 24.1$ esetén a rendszer kémiaiilag rendezett. Ezek szerint az NGeGe elég kicsi ($\text{NGeGe} < 0.4$). Irodalomból vett állítás szerint a rendszer félvezető, amennyiben megfelelő számú Ge-Ge kötés van benne. A vizsgált összetételekben a vezetés szempontjából milyen állapotban vannak a vizsgált ötvözetek?

Az amorfn $\text{Ge}_x\text{Te}_{100-x}$ ($15 \leq x \leq 50$) ötvözetek sáv szerkezetét (pontosabban a tiltott sáv szélességét) J. Luckas és munkatársai határozták meg²³. Eredményeik szerint a vizsgált összetételekben a tiltott sáv szélessége 0,762 eV és 1,047 eV közötti értékeket vesz fel, azaz az általuk tanulmányozott összetételek félvezetők²⁴. Az amorfn $\text{Ge}_{12}\text{Te}_{88}$ kívül esik a fenti tartományon, de a szomszédos összetételek sáv szélességei alapján ($\text{Ge}_{15}\text{Te}_{85}$: 0,973 eV, $\text{Ge}_{20,6}\text{Te}_{79,4}$: 1,047 eV) valószínűsíthető, hogy szintén félvezető.

²² Ismert példa a Cu és a Ni megkülönböztetésének nehézsége ($b_{\text{Cu}}=7,718$ fm, $b_{\text{Ni}}=10,3$ fm)

²³ J Luckas, A Olk, P Jost, J Alvarez, A Jaffré, P Zalden, A Piarristeguy, A Pradel, C Longeaud, M Wuttig, Impact of Maxwell rigidity transitions on resistance drift phenomena in $\text{Ge}_x\text{Te}_{1-x}$ glasses, Appl. Phys. Lett. 105, 092108 (2014)

²⁴ a kristályos szilíciumban és germániumban a tiltott sáv szélessége 1,1 eV és 0,68-0,72 eV (C. Kittel, Bevezetés a szilárdtest-fizikába, Műszaki Könyvkiadó, Budapest (1966))

b. Mi az oka annak, hogy egyes vizsgálatoknál 2, míg más esetben 3 mérést használ a kiértékelés során (RTG, EXAFS, Ge él; RTG Ge és Te él). Forgótárcsás eljárásnál szintén három mérés van (ND, RTG és Ge él). Itt miért nem alkalmazza az EXAFS Te élnél történő mérést?

Röntgendiffrakciós mérésre mindig sor került. Ha az előállított minta mennyisége lehetővé tette²⁵, akkor neutroindiffrakciós mérést is végeztem. A hozzáadott információk kívül ezt az is indokolta, hogy általában a neutroindiffrakciós adat szisztematikus hibája a legkisebb. Az EXAFS Ge K-él mérést minden esetben elvégeztem és felhasználtam. A Te K-él méréseket azonban csekély (20-25 atom% alatti) Ge-tartalom esetén nem használtam, mivel ekkor a röntgendiffrakció gyakorlatilag csak a Ge-Te és Te-Te korrelációktól függ²⁶, így kiváltja a Te K-él EXAFS mérést, amely szintén csak a Ge-Te és Te-Te korrelációkra érzékeny (a szisztematikus hibája azonban általában meghaladja a röntgendiffrakciót).

2. Az As-Te üvegek rövidtávú rendje (2.2 fejezet)

a. Mi az oka, hogy a mérések közül az As³⁴Te⁶⁶ esetén hiányzik a neutroindiffrakciós mérés?

Ez az összetétel viszonylag könnyen kristályosodott, így nem sikerült a neutroindiffrakcióhoz szükséges mintamennyiséget előállítani²⁷.

b. Milyen általános következtetéseket lehet levonni az AsTe párkorrelációs függvény második csúcsának változásából?

Az As₂₀Te₈₀ üveg As-Te párkorrelációs függvényének második csúcsa a többi összetételéhez képest viszonylag lapos és szétkent. Különböző kezdeti konfigurációkból indított futások hasonló eredményre vezettek, így a csúcs alakja egyértelműen az illesztett adat következménye. Ennél a rendszernél lényegesen kisebb a kontraszt a neutron- és röntgendiffrakciós szerkezeti függvények között, mint a Ge-Te üvegek esetében²⁸. Így alacsony As tartalom esetén nem áll rendelkezésre elégséges kísérleti információ ahhoz, hogy a második szomszéd tartományban (ahol az EXAFS hatása már nem érvényesül) megbízhatóan szétválasszuk a három parciális párkorrelációs függvényt.

c. A 10. ábrán látható, hogy kis k tartományban az EXAFS mérés illesztése nem túl jó. Van ennek valami speciális oka?

A bizonytalanság általában a Te K-él esetében volt jelentősebb, aminek tapasztalatom szerint nem kísérleti okai voltak, hanem inkább a visszaszórás tényezők fázisának inkonzisztenciájáról lehet szó (azaz az él fölötti energiáknál a visszaszórás tényezők fázisa csúszott, mintha az őket számító program (feff) rosszul számította volna ki az abszorpciós él helyét (E_0))²⁹. Az E_0 és k közötti kapcsolat miatt ennek kis k értékeknél van nagyobb jelentősége:

$$k = 2\pi\sqrt{2m_e(E - E_0)} / h$$

²⁵ a 7C2 berendezés ³He gázzal töltött új detektorrendszerének installálása után a minimális mintamennyiség kb 0,2-0,3 g volt (Ge-Te üvegek esetében)

²⁶ a Ge-Ge parciális szerkezeti függvény súlya a Ge₂₀Te₈₀ röntgendiffrakciós szerkezeti függvényében kisebb 0,02-nél

²⁷ Spyros Yannopoulos (Patrasz) közlése

²⁸ ennek az az oka, hogy az arzén neutronszerzési hossza kisebb mint a germániumé ($b_{As}=6,58$ fm, $b_{Ge}=8,185$ fm)

²⁹ A csúszás mértéke ráadásul függhet a visszaszóró atom fajtájától is, azaz általános esetben nem lehet az energiaskala megváltoztatásával kiküszöbölni.

3. A Ge-As-Te üvegek szerkezete (2.3 fejezet)

a. Általánosan is igaz lehet az az állítás, hogy amennyiben az AA és AB párkorrelációs függvény első csúcsa kb. 0.2 Å távolságban van, akkor a meghatározott koordinációs számok nagy hibával terheltek?

A párkorrelációs függvények csúcsainak szétválaszthatóságát –így a megfelelő koordinációs számok hibáját is– számtalan tényező befolyásolhatja (pl. a csúcsok szélessége, a neutron- és röntgendiffrakciós mérés kontrasztja, mérési tartomány, statisztikus és szisztematikus hiba), így ilyen általános érvényű kijelentés nem tehető.

b. Mi az oka, hogy a Ge₂₀As₄₀Te₄₀ esetében a Te-Te párkorrelációs függvény második csúcsa különösen kifejezett?

A jelenséghez oka a Ge atomok körül tapasztalható kémiai rend: a preferált Ge-Te kötések miatt a Te atomok körül ebben az összetételben főleg Ge és As atomok találhatók³⁰. A legközelebbi Te atomok tehát főleg a második szomszéd tartományban helyezkednek el, ami hangsúlyossá teszi a Te-Te párkorrelációs függvény második csúcsát.

4. Az amorf Ge₂₀I₇Te₇₃ üveg rövidtávú rendje (2.4 fejezet).

Miért szükséges megadni az NGeTe és NTeGe koordinációs számokat is?

A két koordinációs szám természetesen nem független egymástól, így elég lenne az egyiket megadni. A könnyebb olvashatóság kedvéért azonban mindkettőt megadtam.

5. Az amorf GeSb₂Te₄ és a Ge₂Sb₂Te₅ szerkezete (2.5 fejezet)

a. Mi az oka a Te-Te és Sb-Sb párkorrelációs függvények furcsa alakjának?

A szokatlan alak oka a 2b kérdéshez hasonlóan valószínűleg itt is a kísérleti információ hiánya. Az EXAFS rövidtávú technika, a második szomszéd távolságokról nem szolgáltat információt. Ebben a tartományban tehát csak a két diffrakciós mérésre támaszkodhatunk, ez pedig kevés a 6 parciális párkorrelációs függvény szétválasztásához³¹. Ebből következhet pl. a g_{SbSb} és g_{TeTe} függvények első csúcsának eltérő felfutási meredeksége is (ez azonban csak feltevés, bizonyítása ma még kísérleti nehézségekbe ütközne).

6. Rövidtávú rend Cu-Zr alapú fémüvegekben (3. fejezet)

a. A Cargill és Spaepen által a rendezettség mértékére bevezetett paraméter milyen értéke mutat már valamiféle preferenciát?

Az η_{ij} Cargill-Spaepen féle paramétereket a következő összefüggés definiálja:

$$\eta_{ij} = \frac{N_{ij} \langle N \rangle}{x_j N_i N_j} - 1,$$

³⁰ kémiai rendezetlenség esetén léteznének Ge-Ge kötések is, ami csökkentené a Ge-Te kötések számát, így nőne a Te-Te koordinációs szám

³¹ éppen ezért nem diszkutálom a dolgozatban sem a Te-Te és Sb-Sb csúcsok alakját, sem a második szomszéd és annál nagyobb távolságokkal összefüggő tulajdonságokat (szögeloszlás, gyűrűk méretének eloszlása)

ahol N_{ij} az i típusú atomok j típusú szomszédainak átlagos száma, N_i és N_j az i és j típusú atomok szomszédainak átlagos száma, $\langle N \rangle$ pedig az ötvözet átlagos koordinációs száma ($\langle N \rangle = x_i N_i + x_j N_j$). Az η_{ij} paraméterek hibája N_{ij} , N_i , N_j és $\langle N \rangle$ bizonytalanságától függ. Tapasztalat szerint $i \neq j$ esetben az $\langle N \rangle / N_i N_j$ kifejezés hibája kb 1% körül van, ekkor η_{ij} hibáját elsősorban N_{ij} bizonytalansága határozza meg (ez Cu-Zr ötvözetek esetében 10-15%). Mivel az egyenlet jobb oldalán álló tört értéke 1 körül van, ezért η_{ij} bizonytalansága 0.1-0.15. Ha $i=j$, akkor $\langle N \rangle / N_i N_j$ hibája lényegesen nagyobb (akár 5%) ekkor η hibája is nagyobb lehet (~0.2).

Még egyszer köszönöm Bírálóm elgondolkodtató kérdéseit.

Budapest, 2019. november 18.

Jóvári Pál