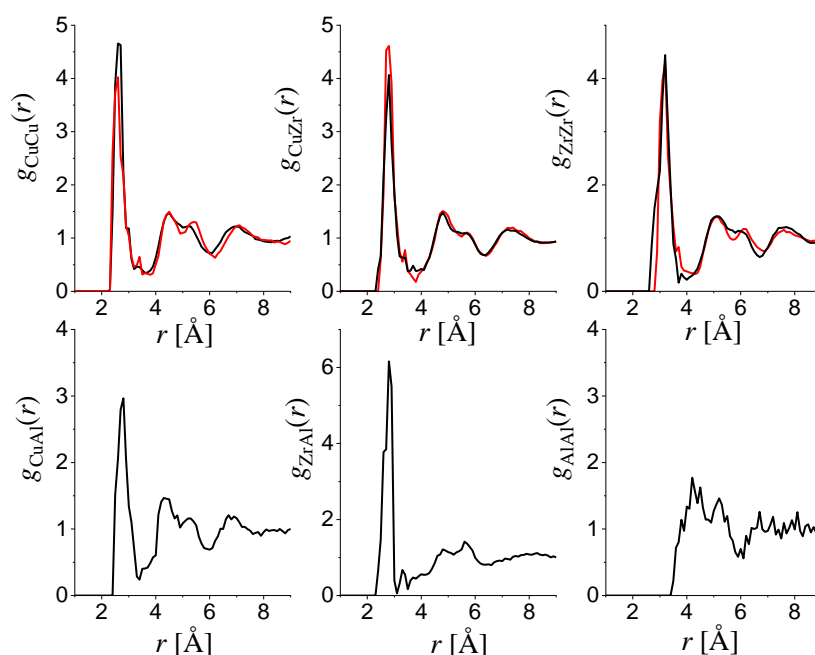


Válasz Horváth Zsolt Endre bírálói véleményére

Köszönöm Bírálónak a dolgozat gondos elolvasását és a művel kapcsolatos kérdéseit. Köszönöm a 39. ábrával kapcsolatos észrevételét is. Mivel a dolgozaton már nem lehet változtatni, ezért legalább itt szeretném bemutatni az ábra javított változatát:



39. ábra: A $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ és a $\text{Cu}_{47.5}\text{Zr}_{47.5}\text{Al}_5$ fémüvegek parciális párkorrelációs függvényei (piros: $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$, fekete: $\text{Cu}_{47.5}\text{Zr}_{47.5}\text{Al}_5$).

Bírálóm kérdéseire az alábbiakban válaszolok.

1. A disszertáció amorf anyagok vizsgálatáról szól, a Jelölt ezeket sok helyen üvegeknek is nevezi. Emellett előfordul a „nemkristályos szilárd anyag”, valamint a „túlhűtött folyadék” fogalom is. Ezek a fogalmak itt egymás szinonimájának tekinthetők vagy van köztük eltérés is?

Az „amorf” és a „nemkristályos szilárd” a dolgozatban egymással egyenértékűek. Az üveg a folyadék fázisból gyors hűtéssel előállított amorf anyag. Mivel amorf anyagokat más eljárással (pl. őrlés, párologtatás) is elő lehet állítani, ezért az „üveg” fogalom szűkebb. A szóismétlés elkerülése végett előfordult, hogy üvegek esetében – ha a tárgyalt jelenség szempontjából nem volt fontos az előállítás módja - felváltva használtam az „üveg” és az „amorf” jelzőket.

2. Az nyilvánvaló, hogy amorf anyagok szerkezetének meghatározása egy speciálisan nehéz feladat. Azzal tudjuk megkönnyíteni a dolgunkat, vagy egyáltalán lehetővé tenni a szerkezet korrekt leírását, ha az összes releváns, rendelkezésre álló kísérleti információt beletesszük a szimulációba a fordított Monte Carlo módszer segítségével. Ezáltal viszont elveszítjük annak a lehetőségét, hogy a kapott eredményt valamilyen független kísérleti módszer alapján validáljuk. Kérdésem, hogy van-e olyan egyéb (spektroszkópiái, elektromos stb.) módszer, amely általánosan vagy bizonyos speciális esetekben használható az eredmények validálására.

Általános módszer nem létezik, valószínűleg nem is létezhet az amorf rendszerek sokfélesége miatt. A viszkozitás vagy a sáv szerkezet sajátosságai, illetve más módszerek (pl. rezgési spektroszkópia) viszont segíthetnek megítélni, hogy a fordított Monte Carlo módszerrel előállított modell mennyire realisztikus. Sáv szerkezeti megfontolások figyelembevételére a dolgozatban is láthattunk példát a GaGeTe₇ üveg esetében, ahol az ab initio molekuláris dinamikai szimulációval előállított kezdeti konfiguráció segítségével értük el a félvezetőkre jellemző sáv szerkezetet. Itt áttételes validációról van szó: nem közvetlenül használjuk fel a kísérleti eredményeket, hanem az általuk validált elméleti modellre támaszkodunk. Ennél általánosabb módszer szerintem a fent említett ok miatt nem létezhet. Várható viszont, hogy a számítógépes kapacitás fejlődésével és az alkalmazott funkciók finomodásával az ab initio molekuláris dinamikai szimuláció a kísérleti alapú modellezés fontos támaszává válik.

3. Mennyiben bonyolítja (vagy egyszerűsíti) a helyzetet, ha a minta nanokristályos vagy valamilyen arányban kristálycsírákat tartalmaz, de ezek mérete nem elég nagy, hogy a mintát kristályos anyagként lehessen kezelni? Tud-e a Jelölt olyan vizsgálatokról, amelyekben a kristályosodás folyamata kezdeti lépéseit az általa is alkalmazott metodika alapján vizsgálták?

A kristályosodás kezdeti lépéseit nem csak a Bragg-csúcsok megjelenése árulja el, hanem a teljes párkorrelációs függvény változása is, gyakran már a Bragg-csúcsok megjelenése előtt. Ezt szemlélteti az 1. ábra, ahol a Zr_{62-x}Ti_xAl₁₀Cu₂₀Ni₈ összetételű tömbi fémüvegek röntgendiffrakciós szerkezeti függvényének és teljes párkorrelációs függvényének hőkezelés hatására bekövetkező változása látható¹. A kristályosodás kezdeti fázisában a röntgendiffrakciós szerkezeti függvény megillesztése nem jelent komolyabb technikai nehézséget. Mivel a fordított Monte Carlo szimuláció a mérés és illesztési kényszerekkel kompatibilis modellek közül igyekszik a legrendezetlenebbeket kiválasztani, ezért a modellekben sajnos nem fog szétválni az amorf és nanokristályos tartomány. A kezdeti kristályosodást csak a hosszútávú korrelációk megjelenése fogja jelezni.

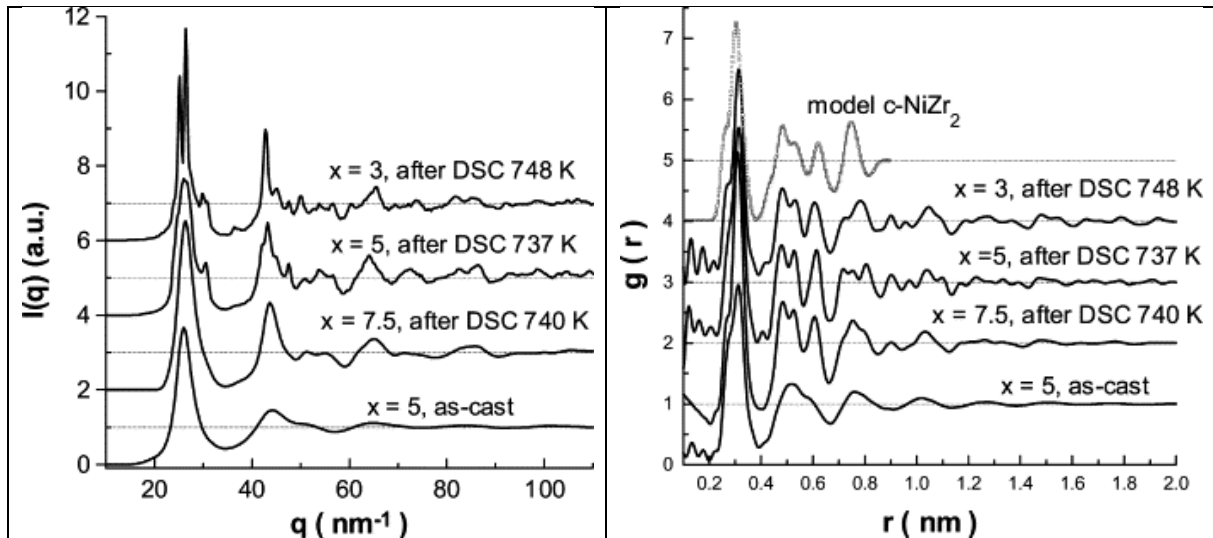
Meg kell említeni, hogy a „másik véglet”, a kristályos fázisokban megjelenő rendezetlenség leírására viszont jól alkalmazható a fordított Monte Carlo szimuláció, ily módon a sokszor hanyagolt diffúz szórási értékes szerkezeti információ forrásává válhat^{2,3,4}.

¹ N Mattern, U Kühn, H Hermann, H Ehrenberg, J Neuefeind, J Eckert, Short-range order of Zr_{62-x}Ti_xAl₁₀Cu₂₀Ni₈ bulk metallic glasses, Acta Materialia 50, 305 (2002) [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(01\)00341-X](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(01)00341-X)

² A Møller, R L McGreevy, Recent developments of the rmcpow method for structural modelling, Chem. Phys. 261, 267 (2000)

³ L Temleitner, L Pusztai, Local order and orientational correlations in liquid and crystalline phases of carbon tetrabromide from neutron powder diffraction measurements, Phys. Rev. B 81, 134101 (2010)

⁴ J Du, AE Phillips, DC Arnold, DA Keen, MG Tucker, MT Dove, Structural study of bismuth ferrite BiFeO₃ by neutron total scattering and the reverse Monte Carlo method, Phys. Rev. B 100, 104111 (2019)



1. ábra: a $Zr_{62-x}Ti_xAl_{10}Cu_{20}Ni_8$ ($x=3, 5, 7,5$) összetételű tömbi fémüvegek röntgendiffrakciós szerkezeti függvényének és teljes párkorrelációs függvényének hőkezelés hatására bekövetkező változása

4. A különféle minták szerkezetének leírására szolgáló két fő adattípus a kötéshosszak és a koordinációs számok. A távolság jellegű paraméterek leírására általában párkorrelációs függvényeket ad meg a Jelölt, a koordinációkat viszont általában csak egy átlagos értékkel és annak szórásával jellemzi. Nem képzelhető el olyan szerkezet, amikor két vagy több egymástól eltérő tipikus lokális szerkezete van egy atomnak eltérő koordinációs számokkal? Ilyenkor egy átlagos érték nem jellemzi jól a koordinációt. Nem volna értelme a koordinációs számok valamilyen eloszlásfüggvényét megadni?

Léteznek olyan amorf anyagok, amelyekben valamelyik összetevő (atom) két különböző koordinációs számmal jellemezhető környezetben fordul elő. Erre a legegyszerűbb példa talán a P_2O_5 üveg, amelyben az oxigén atomok 3/5 része két foszfor atommal létesít egyszeres kötést, 2/5 részüknek pedig egy foszfor szomszédja van, amelyhez kettős kötéssel kapcsolódik. A két különböző környezethez kísérletileg kimutatható (feloldható) módon eltérő P-O távolság tartozik⁵.

A dolgozatban vizsgált rendszerek közül az amorf $Ge_2Sb_2Te_5$ ötvözetben és a $(GeTe_4)_{0,75}(AgI)_{0,25}$ üvegben volt jele két különböző Ge-Te kötéshossznak. A kötéshosszak eloszlása viszont sajnos nem következik az általam használt mérési adatokból, így nem tudhatjuk például, hogy vannak-e csak hosszú Ge-Te kötéssel rendelkező germánium atomok, vagy pedig a hosszú és rövid kötések nem különülnek el egymástól ily módon. Ha egy rendszerről elérhető ilyen jellegű információ (mint P_2O_5 esetén, ahol általános kémiai ismereteink alapján lehet tudni, hogy melyik P-O kötéshossz milyen környezetben fordulhat elő), az természetesen koordinációs kényszerként felhasználható a szimuláció során.

Még egyszer köszönöm Bírálom idejét, figyelmét és kérdéseit.

Budapest, 2019. november 18.

Jóvári Pál

⁵ U Hoppe, G Walter, A Barz, D Stachel, AC Hannon, J. Phys.: Condens. Matter 10, 261 (1998), 3. ábra