

Válasz Bóta Attila bírálataira

Köszönöm Bírálómnak a dolgozat értő olvasását, és a kérdéseit, amelyek segítettek abban, hogy más szemmel nézzek az általam vizsgált problémákra.

Köszönöm a nyers adatok hiányával kapcsolatos észrevételt is. Természetesen minden kísérleti munka alapja a mérési adat, amely önmagában, korrekciók nélkül is számot tarthat a figyelemre. Terjedelmi okokból azonban jobbnak láttam, ha csak a korrigált adatok szerepelnek a dolgozat fő részében. Az Olvasó nyers adatot így csak a függelékben láthat, ahol igyekeztem részletesen bemutatni a mérések kiértékelésének lépéseit.

Bírálóm kérdéseire az alábbiakban válaszolok.

1. Lehet-e az alkalmazott illesztési eljárást tisztán számítógépes úton tesztelni? Egy adott, pl. kétalkotós (majd az eljárást többalkotós rendszerekre kiterjesztve), adott összetételű fémüveg elméleti úton számított neutron és röntgenszórásos görbáját kísérleti adatként kezelni és a dolgozatban ismertetett úton tovább haladni, ilyen módon információt szerezni bizonyos műtermékek bekövetkezéséről?

Modellek alapján számított „mérések” használatára több esetben is sor kerülhet. Pusztai László és munkatársai molekuláris dinamikai szimulációkkal előállított modellek szerkezeti függvényeit és párkorrelációs függvényeit illesztették fordított Monte Carlo szimulációval¹. Munkájuk célja az volt, hogy megvizsgálják, hogy az ismert szerkezet mely részleteit lehet reprodukálni diffrakciós mérések alapján.

Elméleti modellek használata fontos lehet kísérletek tervezésekor is. Mivel a neutroindiffrakciós mérésekhez szükséges mennyiségű izotóp ára általában sokezer euró, így létkérdés annak eldöntése, hogy adott rendszer esetében hoz-e lényeges információt az izotóphelyettesített mintán végzett mérés. A folyékony Ge₂Sb₂Te₅ ötvözet ab initio molekuláris dinamikai szimulációval nyert modelljéből kiszámított neutroindiffrakciós szerkezeti függvények összehasonlítása és a várható hibaforrások figyelembevétele után döntöttük el például, hogy érdemes ezt a rendszert ⁷⁰Ge izotóphelyettesítéssel is vizsgálni².

Az elméleti modellek használatánál azonban gyakoribb az az eset, amikor egy feltehetően hasonló szerkezetű rendszer fordított Monte Carlo szimulációval előállított konfigurációját használva becsüljük meg az izotóphelyettesítés hatását a vizsgálni kívánt ötvözet esetében (pl. Cu₅₀Zr₅₀ és Cu_{47.5}Zr_{47.5}Al₅). Hasonló eljárás segíthet eldönteni azt is, hogy adott problémával érdemes-e egy nagyobb mérési tartománnyal rendelkező berendezéshez pályázni (ahol vélhetően nehezebb mérési időt kapni), vagy céljainknak megfelel egy kisebb mérési tartományt biztosító mérőhely is.

¹ L Pusztai, H Dominguez, OA Pizio, Physica A 316, 65 (2002)

² M Schumacher, H Weber, P Jóvári, Y Tsuchiya, TGA Youngs, I Kaban, R Mazzarello, Structural, electronic and kinetic properties of the phase-change material Ge₂Sb₂Te₅ in the liquid state, Sci. Rep. 6, 27434 (2016)

2. Általában a „8-N” szabály teljesülése és a kémiai rendezettség mértéke áll a figyelem középpontjában. Az anyagi rendszer szerkezeti jellemzésén túl, a szabály teljesülése vagy megsértése, a rendezettség mértékének változása köthető-e valamilyen, az anyag funkcióját befolyásoló anyagi tulajdonság megváltozásához?

Amorf $\text{Ge}_x\text{Te}_{100-x}$ ötvözetek esetében találtak közvetlen összefüggést a kémiai rendezettség és az ellenállás hosszútávú változása (driftje) között³, ami igen lényeges a Ge-Te alapú ötvözetek felhasználásánál. A driftet az alábbi összefüggés írja le⁴:

$$\rho(t) = \rho_0 \left(\frac{t}{t_0} \right)^\alpha$$

Itt $\rho_0 = \rho(t_0)$, az α kitevő értéke pedig ugrásszerűen nő $x \approx 25$ körül, tehát abban a tartományban, ahol a (legalább részleges) kémiai rendezettség eltűnik. Az egybeesés arra utal, hogy a kémiai rendezettség hiánya ebben az esetben felgyorsítja az amorf ötvözetek öregedését.

Hasonló okból érdekes a 8-N szabály is. Többkomponensű üvegeknél (pl. As-Se, Ge-P-Se, Ge-As-Se) megfigyelhető, hogy létezik egy összetétel-tartomány, amelyben nincs kimutatható öregedés, azaz az üvegek fizikai tulajdonságai nem változnak szignifikánsan az idővel⁵. A tapasztalat szerint ezt a tartományt az átlagos koordinációs szám jelöli ki (legalább közelítőleg), azaz a 8-N szabály teljesülése komoly segítséget jelent a nem öregedő összetételek megtalálásában.

3. Az EXAFS mérések általában az él energiájának meghatározását biztosító XANES mérésekkel együtt történik. Kérdés, hogy az él pontos energia értékének meghatározása céljából nagytisztaságú tiszta fém röntgenabszorpciója mérésre került-e? A fémüvegek, amorf minták esetében az egyes komponensek esetében tapasztalható-e kémiai eltolódás? Ha igen, akkor ebből milyen következtetésekhez lehet jutni?

Az abszorpciós él helye adja meg a visszaszóródó fotoelektron energia (hullámszám) skálájának nullpontját. Mivel az él helyét általában a $\mu(E)$ abszorpciós görbe deriváltjának⁶ a maximumhelyével definiálják, így az EXAFS adatok kiértékeléséhez nincs szükség kalibrációs minta mérésére. A tapasztalat szerint az abszorpciós él helye az elnyelő atom oxidációs állapotával áll kapcsolatban⁷ (minél nagyobb az oxidációs szám, annál nagyobb energia kell egy elektron leszakításához). A dolgozatban vizsgált rendszerek esetében az él helyének változása az összetétellel (kémiai eltolódás) általában nem jelentős, az As-Te üvegek As élének esetében pl. 0,3 eV-nál kisebb (és nem monoton függvénye az összetételnek).

A diffrakciós technikák és az EXAFS a kétrészecske-korrelációktól függenek, az élhez közeli abszorpciós tartomány (XANES) azonban a többtest-korrelációkról is hordoz információt, melynek figyelembevétele javítaná a szerkezeti modellek minőségét. Így mindenképpen hasznos lenne a XANES illesztés beépítése a fordított Monte Carlo szimuláció keretei közé. Ennek lehetőségét most is vizsgáljuk.

³A Piarristeguy, M Micoulaut, R Escalier, P Jóvári, I Kaban, J van Eijk, J Luckas, S Ravindren, P Boolchand, A Pradel, Structural singularities in $\text{Ge}_x\text{Te}_{100-x}$ films, J. Chem. Phys. 143, 074502 (2015)

⁴J 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)

⁵S Chakravarty, DG Georgiev, P Boolchand, M Micoulaut, J. Phys.: Condens. Matter 17, L1 (2005)

⁶ fluoreszcens mérés esetén a fluoreszcens intenzitás energia szerinti deriváltja használható

⁷ lásd pl. M Bahout, F Tonus, C Prestipino, D Pelloquin, T Hansen, E Fonda, PD Battle, High-temperature redox chemistry of $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{4-\delta}$ investigated in situ by neutron diffraction and X-ray absorption spectroscopy under reducing and oxidizing gas flows, J. Mater. Chem. 22, 10560 (2012)

4. Az anomális röntgenszórás alkalmazásáról nem túl pozitívan nyilatkozik. Vannak-e ezzel kapcsolatban konkrét tapasztalatai? Azzal egyet értek, hogy az atom szórási hosszának energiafüggő korrekciója hibával terhelt (mint minden), vagy inkább a nagy fluoreszcens háttér okozhat problémát? (Ebben a tekintetben a kisebb koncentrációban lévő összetevők rezonáns szórása lehetne kihasználható.)⁸

Amorf $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ anomális röntgenszórási adatait próbáltam a rendelkezésre álló neutroindiffrakciós, röntgendiffrakciós és EXAFS mérésekkel együtt illeszteni, sajnos kimondottan szerény eredménnyel. A mérésben nem vettem részt, és a nyers mérési adatok korrekcióját sem én végeztem, ezért a hiba eredetével kapcsolatban csak az irodalom alapján foglalhatok állást^{9,10}.

Mivel a mérésekhez használt detektorok energiafelbontása lehetővé teszi a fluoreszcens háttér diszkriminálását, ezért feltételezhető, hogy utóbbi nem járul hozzá a szisztematikus hibához. A Compton-szórás kiküszöbölése már nehezebb feladat, de az itt vétett hiba elvben kiesik a differenciális szerkezeti függvény kiszámítása során. Ezek alapján a szisztematikus hiba legvalószínűbb oka a szórás energiafüggő részének pontatlan meghatározása. Ennek lehetnek kísérleti okai is, de azt sem lehet kizárni, hogy az elméletileg számított (és normálás során használt) f' és f'' értékek pontatlansága¹¹ is hozzájárul a differenciális szerkezeti függvények hibájához.

5. Az indirekt inverz térbeli kísérleti információk mellett milyen lehetőségeket lát HRTEM módszer használatára? Kiterjedt szakmai körében használták-e már ezt a módszert? Alkalmazhatók lennének-e a cryo-EM módszernél bevezetésre került szoftverek, amelyek nem rendezett rendszerek jellemzésére is alkalmasak?

Tudomásom szerint az amorf anyagokon végzett HRTEM mérések elméleti hátterét a legrészletesebben Gavin Mountjoy vizsgálta^{12,13}, aki az ezredforduló tájékán megjelent munkáiban megadta a két- és háromrészecske eloszlásfüggvények és a HRTEM kép kapcsolatát. Az általa kidolgozott formalizmus kínálja magát a fordított Monte Carlo szimulációban való alkalmazásra. Sajnos az idézett műveknek nem volt komolyabb visszhangjuk, és tudomásom szerint maga a szerző sem tartja valószínűnek, hogy a HRTEM a közeljövőben az amorf szerkezetvizsgálat eszközüvé válhat.

A cryo-EM kiértékelés során alkalmazott szoftverek esetleg alkalmasak lehetnek amorf anyagok vizsgálatára is. (Az óvatos megfogalmazás oka az, hogy a technikával nincs tapasztalatom, így annak kísérleti és elvi nehézségeit sem látom.)

Valószínű, hogy az AFM felvételek jellemzésére használt magasság-magasság korrelációs függvényt¹⁴ viszonylag könnyen be lehet építeni a fordított Monte Carlo szimulációba.

Ha sor kerül a felületi és vékonyréteg technikák és a hagyományos eljárások (röntgen- és neutroindiffrakció, röntgenabszorpció) együttes alkalmazására, akkor fokozott figyelmet kell fordítani arra, hogy míg utóbbiak esetén makroszkopikus mintatérfogatot sugárzunk be, addig az

⁸ Köszönettel tartozom Temleitner Lászlónak (Wigner FK Folyadékszerkezet Kutatócsoport) az anomális röntgenszórásról folytatott diszkuszióért.

⁹ S Kohara, H Tajiri, CH Song, K Ohara, L Temleitner, K Sugimoto, A Fujiwara, L Pusztai, T Usuki, S Hosokawa, Y Benino, N Kitamura, K Fukumi, Anomalous x-ray scattering studies of functional disordered materials, J. Phys.: Conference Series 502 (2014) 012014

¹⁰ H Ishii PhD Thesis, Stanford University (2002) <https://www.slac.stanford.edu/cgi-wrap/getdoc/slac-r-598.pdf>

¹¹ JR Stellan, S Hosokawa, E Magome, Anomalous x-ray scattering experiments for disordered materials at the SAGA light source, AIP Conference Proceedings 2054, 050012 (2019); <https://doi.org/10.1063/1.5084630>

¹² G Mountjoy, Order in two-dimensional projections of thin amorphous three-dimensional structures, J. Phys.: Condensed Matter 11, 2319 (1999)

¹³ G Mountjoy, Atomic structure of amorphous solids from high resolution electron microscopy – a technique for the new millennium?, J. Non-Crystalline Solids 293, 458 (2001)

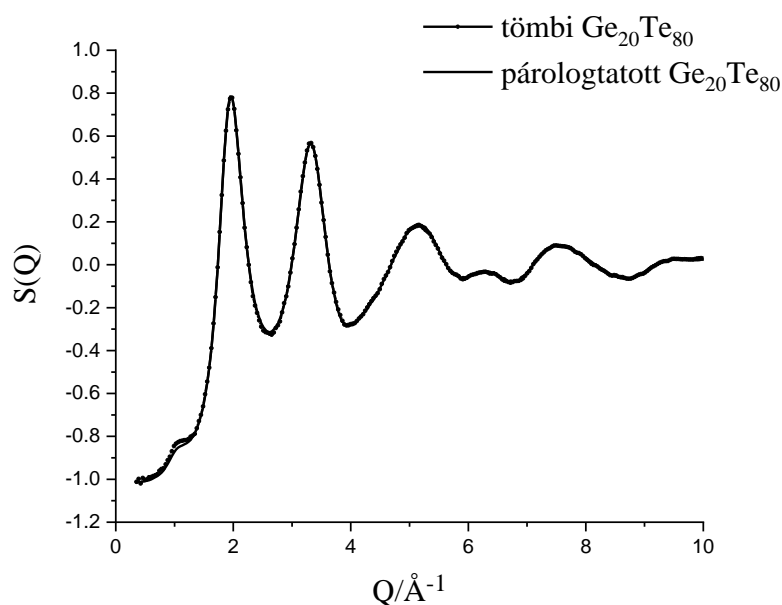
¹⁴ D Dalmas, A Lelarge, D Vandembroucq, Quantitative AFM analysis of phase separated borosilicate glass surfaces, J. Non-Cryst. Solids 353, 197 (2007)

AFM és HRTEM a felszínről, illetve néhány nanométeres tartományról szolgáltatnak információt. Emiatt egyedi képek, felvételek modellezése helyett indokoltnak tűnik több AFM/HRTEM mérés átlagolásával nyert mennyiségeket használni kényszerként.

6. A dolgozatban tárgyalt anyagok miniatűr méretben kerülnek fontos optikai vagy információátviteli felhasználásra. A dolgozatban többször szerepel a vizsgálatok kis mintaigénye. A minták ismételt kísérleti adatai mennyire hasonlóak? Milyen módszerrel lehet meggyőződni, hogy az adott előállítási technika reprodukálható módon teljesen homogén mintákat biztosít? Milyen kritériumok vannak ennek eldöntésére?

A minták összetételét általában energiadiszipatív röntgenspektroszkópia (EDX) segítségével határozták meg. Egy ötvözetben több mérést is végeztek, ennek alapján a párologtatással készült Ge-Te minták esetében a koncentráció-fluktuációk nagysága nem haladja meg az EDX becsült érzékenységét (kb. 1 atomszázalék). A Ge-Sb-Te rétegeket sztöchiometrikus (az előállítani kívánt ötvözetrel megegyező összetételű) céltárgy porlasztásával érték el, a fluktuációk nagysága itt valószínűleg kisebb.

A párologtatással készült minták esetében az összetétel reprodukálása nem bizonyult mindig egyszerű feladatnak. Ha sikerült azonos összetételű filmeket előállítani (megint csak 1 atomszázalékon belül), akkor a rajtuk végzett mérések eredménye általában a kísérleti hibán belül megegyezett. Sőt, amorf Ge-Te ötvözeteknél a különböző eljárásokkal előállított, de azonos összetételű minták szerkezeti függvényei között is igen kicsi (a kísérleti korrekciók bizonytalanságával összemérhető) volt a különbség. Ezt szemlélteti az 1. ábra, ahol párologtatott¹⁵ és gyorsítottal nyert¹⁶ (tömbi) Ge₂₀Te₈₀ röntgendiffrakciós szerkezeti függvényeit hasonlítom össze.



1. ábra: a tömbi és a párologtatással nyert amorf Ge₂₀Te₈₀ ötvözetek röntgendiffrakciós szerkezeti függvényeinek összehasonlítása

¹⁵ P Jóvári, A Piarristeguy, R Escalier, I Kaban, J Bednarčík, A Pradel, Short range order and stability of amorphous Ge_xTe_{100-x} alloys (12 ≤ x ≤ 44.6), J. Phys.: Condens. Matter **25**, 195401 (2013)

¹⁶ L Rátkai, AP Gonçalves, G Delaizir, C Godart, I Kaban, B Beuneu, P Jóvári, The Cu and Te coordination environments in Cu-doped Ge-Te glasses, Solid State Communications, 151, 1524 (2011)

7. Lehetséges-e a fény vagy elektromos impulzus által kiváltott fázisátalakulás következtében előálló szerkezetváltozás időfeloldásos in situ diffrakciós vizsgálata?

Szolgálhatja-e az ilyen jellegű vizsgálat gyors kapcsolási idejű információtároló eszközök fejlesztését?

A fázisátalakulások időfeloldásos vizsgálatára a röntgensugárzás tartományában működő szabadelektron lézerek adnak lehetőséget. Zalden és munkatársai pikoszekundumos skálán figyeltek meg folyadék-folyadék fázisátmenetet fázisváltó ötvözetekben¹⁷. Bár e diffrakciós kísérlet mérési tartománya igen korlátozott volt, várható, hogy a következő években a kísérleti technika fejlődésével javulni fog az adatok minősége, és szélesedik a vizsgálható problémák köre. Feltehetjük, hogy a szabadelektron lézerekkel nyert kísérleti információ (a fázisátmenetek gyakorlatilag valós idejű megfigyelése) segítheti az információtároló eszközök fejlesztését is.

Köszönöm Bírálóm kérdéseit, idejét és a dolgozattal kapcsolatos észrevételeit.

Budapest, 2019. november 18.

Jóvári Pál

¹⁷P. Zalden et al, Femtosecond x-ray diffraction reveals a liquid–liquid phase transition in phase-change materials, Science 364, 1062 (2019)