Amorf ötvözetek atomi szintű szerkezetvizsgálata

MTA doktori értekezés

Jóvári Pál



Magyar Tudományos Akadémia Wigner Fizikai Kutatóközpont Szilárdtestfizikai és Optikai Intézet

Tartalomjegyzék

Bevezetés4	
1. Alapok	
1.1. A szerkezetről nyerhető információ kísérleti korlátai	
1.2. A fordított Monte Carlo szimuláció161.2.1 Az algoritmus161.2.2. Néhány gyakorlati részlet171.2.3. A szerkezeti paraméterek bizonytalansága221.3. A kémiai rendről23	
2. Amorf tellúrötvözetek rövidtávú rendje25	
2.1. Az amorf Ge _x Te _{100-x} ötvözetek szerkezete 26 2.1.1. Előzmények 26 2.1.2. Saját eredmények 28 2.2. Az As-Te üvegek rövidtávú rendie 39	
2.2.1. Előzmények	
2.3. A Ge-As-Te üvegek szerkezete	
2.4. A Ge ₂₀ I ₇ Te ₇₃ üveg rövidtávú rendje	
2.5. Az amorf GeSb2Te4 és Ge2Sb2Te5 szerkezete	
2.6. A GeGaTe ₇ üveg szerkezete	
2.7. Az As _{40-x} Cu _x Te ₆₀ üvegek szerkezete	
2.8. Az amorf $GeCu_2Te_3$ szerkezete	
2.9. A kovalens hálózat átrendeződése a GeTe ₄ -AgI üvegekben	
3. Rövidtávú rend Cu-Zr alapú fémüvegekben94	
3.1. Előzmények	
3.2. A Cu-Zr fémüvegek rövidtávú rendje	
 3.3. A Cu_{47.5}Zr_{47.5}Al₅ és Cu_{47.5}Zr_{47.5}Ag₅ fémüvegek szerkezete	7
Összefoglalás110	

Függelék	117
A 7C2 neutrondiffraktométer	117
A neutrondiffrakciós mérési adatok korrekciója	
A BW5 röntgendiffraktométer	
A röntgendiffrakciós mérési adatok korrekciója	
A röntgenabszorpciós mérés	
Az EXAFS spektrum értelmezése	
A dolgozatban használt rövidítések és jelölések	134
Köszönetnyilvánítás	

Bevezetés

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^{1,2}. 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 (ZnCl₂), fémötvözeteknek (például Cu-Zr, Ni-Ti, Al-U...), fém-félfém ötvözeteknek (Fe-B, Pd-P, Au-Si...), oxidoknak (As₂O₃, P₂O₅, V₂O₅), 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 állapotban³.

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

A nemperiodikus szerkezet miatt az amorf anyagok esetében nem létezik a Braggegyenlethez hasonló egyszerű összefüggés, amely összekapcsolná a szórási képet a vizsgált

¹ W. H. Bragg, W.L. Bragg, Proc. R. Soc. London A. 88, 428 (1913) DOI: 10.1098/rspa.1913.0040

² W. L. Bragg, Proc. Cambridge. Philos. Soc. 17, 43 (1913)

www.biodiversitylibrary.org/item/96059#page/61/mode/1up

³ ha "elég messze" vagyunk a kristályosodás hőmérsékletétől

rendszerek szerkezetével. Ez volt a fő oka annak, hogy az üvegek és folyadékok kísérleti alapú szerkezetvizsgálata több évtizedes lemaradással követte a kristályos anyagokét. (Elég csak arra gondolni, hogy Franklin és munkatársai akkor közölték cikküket a dohány mozaik vírus szerkezetéről⁴, amikor az egyszerűbb kovalens üvegek (pl. szelén⁵) intenzívebb tanulmányozása kezdődött).

A dolgozat tárgya többkomponensű üvegek szerkezetének kísérleti vizsgálata. 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 találhatók. 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 EXAFS⁶ esetében ismert a kapcsolat a vizsgált üvegek szerkezete (pontosabban párkorrelációs függvényei) és a mért jel között.

A tapasztalat azt mutatja, hogy egyetlen mérés alapján szinte soha nem lehet felderíteni egy többkomponensű üveg rövidtávú rendjét⁷. Több kísérleti technikára kell tehát támaszkodnunk, hogy megbízható kijelentéseket tehessünk a szerkezettel kapcsolatban. A különböző (pl. neutrondiffrakciós 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 neutrondiffrakció kutatóreaktorok vagy spallációs neutronforrások mellett található diffraktométerekhez van kötve.

⁴ Lásd pl. A. Klug, J. T. Finch, R. Franklin, *Biochim. Biophys. Acta* 25, 242 (1957)

DOI: 10.1016/0006-3002(57)90465-1

⁵ H. Richter, Z. Naturforsch. **13 a**, 32 (1958)

http://zfn.mpdl.mpg.de/data/Reihe_A/13/ZNA-1958-13a-0032.pdf

⁶ Extended X-ray Absorption Fine Structure – a röntgenabszorpciós hatáskeresztmetszet finomszerkezete az abszorpciós éltől viszonylag távol (~50 eV)

⁷ Az igen erős kémiai rendnek köszönhetően kivételt képeznek az egyszerűbb oxidüvegek (pl. SiO₂)

Természetesen mindhárom technika esetén lényegesek a kísérleti feltételek: korlátozott mérési tartomány, rossz statisztika vagy a szisztematikus hiba magas szintje nehézkessé vagy egyenesen lehetetlenné 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 is⁸. Nyilvánvaló ugyanis, hogy így csökkenthetjük a szabad szerkezeti paraméterek számát és bizonytalanságát. Az erre a célra kifejlesztett eljárás a fordított Monte Carlo szimuláció⁹, amelynek különböző implementációit használják kovalens üvegek, molekuláris folyadékok és kristályok szerkezeti függvények illesztésére alkalmazták, de nagyon hamar kiterjesztették röntgendiffrakcióra¹⁰ és EXAFS-ra is¹¹. (Utóbbi esetében azonban az elméleti háttér már említett elégtelensége még körülbelül 10 évig komoly akadályt jelentett.)

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 SiO₂ mellett csak néhány többkomponensű üveg szerkezetét ismerték kielégítő pontossággal. Azóta viszont ugrásszerű fejlődésen ment keresztül a rendezetlen rendszerek szerkezetvizsgálata. Jelen munka célja az, hogy bemutassa, mit tudhatunk meg ma a többkomponensű üvegek rövidtávú rendjéről az elérhető kísérleti technikák felhasználásával.

⁸ Tisztán kovalens rendszerek esetében például általában ismertnek tekinthetjük a koordinációs számot.

⁹ R. L. McGreevy, L. Pusztai, *Mol. Simul.* **1**, 359 (1988) DOI: 10.1080/08927028808080958

¹⁰ D. A. Keen, R. L. McGreevy, *Nature* **344**, 423 (1990) DOI: 10.1038/344423a0

¹¹ S. J. Gurman, R. L. McGreevy, J. Phys.: Condens. Matter 2, 9463 (1990) DOI: 10.1088/0953-8984/2/48/001

A dolgozat első részében a diffrakciós és EXAFS mérések segítségével nyerhető szerkezeti információ korlátait foglalom össze, majd a fordított Monte Carlo szimulációt ismertetem röviden. A bevezető rész után következik a tellúr alapú üvegek tárgyalása.

Ezen belül is a 8-N szabálynak^{12,13} engedelmeskedő tisztán 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. A második fejezet végén kerül sor azoknak a tellúr alapú üvegeknek a tárgyalására, amelyekben már a kovalensen kötő váz sem marad érintetlen.

A harmadik fejezet első része a Cu-Zr fémüvegek szerkezetével foglalkozik. Ez után az alumíniummal és ezüsttel történő ötvözés szerkezeti következményeit vizsgálom a Cu_{47.5}Zr_{47.5}Al₅ és Cu_{47.5}Zr_{47.5}Ag₅ fémüvegek segítségével.

A Függelékben ismertetem a munkám során leggyakrabban használt kísérleti berendezéseket és a nyers adatok korrekciójának, kiértékelésének főbb lépéseit.

¹² A 8-N szabály értelmében a periódusos rendszer N. (N=4, 5, 6,7) főcsoportjában található elemek 8-N kémiai kötést létesítenek (pl. SiCl₄, PCl₃, SCl₂, Cl₂). A szabály alól sok kivétel létezik (pl. PCl₅, SeF₄), a Ge-(As,Sb)-(S,Se,Te) összetételű kovalens hálózatok azonban eddigi tapasztalataink alapján engedelmeskednek neki.

¹³ N. F. Mott, *Adv. Phys.* **16**, 49 (1967) DOI: 10.1080/00018736700101265

1. Alapok

1.1.A szerkezetről nyerhető információ kísérleti korlátai

A dolgozatnak ebben a részében a kísérleti információ korlátait fogjuk vizsgálni. "Kísérleti korlátok" hallatán legtöbben a mérések statisztikus hibájára gondolnak, pedig a mai röntgenés neutronforrásokat tekintve általában nem ez a legfontosabb. Míg a statisztikus hiba elvben tetszőlegesen kicsivé tehető, addig bizonyos inherens korlátoktól soha nem szabadulhatunk meg. Sokszor előfordul, hogy ezekről a korlátokról elfeledkeznek, és a méréseket túlinterpretálják. Az így keletkezett modellek általában igen tetszetősek, viszont nélkülözik a szilárd kísérleti alapokat, így végső soron a megismerés gátjává válnak¹⁴. Éppen ezért érdemes a dolgozat elején röviden tárgyalni a kísérleti úton szerezhető szerkezeti információt szolgáltatnak a dolgozatban használt kísérleti technikák. A következőkben ezért röviden ismertetem a szerkezeti függvény és az atomi szintű szerkezet kapcsolatát.

1.1.1. A szerkezeti függvény

Vizsgálódásaink középpontjában a *párkorrelációs függvény* áll. Feltesszük, hogy az általunk tanulmányozott rendszer egykomponensű, néhány nm-es skálán homogén¹⁵ és izotróp. Ekkor egy központi atom körüli *r* sugarú, Δr vastagságú gömbhéjban található szomszédok *N* átlagos számát a következő kifejezés adja meg:

$$N = 4\pi\rho r^2 \Delta r g(r) \tag{1}$$

ahol g(r) a párkorrelációs függvény, ρ pedig a térfogategységre jutó atomok száma (részecskesűrűség¹⁶).

A párkorrelációs függvény azért érdekes, mert kapcsolatot teremt a mikroszkopikus szerkezet és a diffrakciós mérések eredménye, az S(Q) szerkezeti függvény között^{17,18}:

¹⁴ Erre a dolgozatban is látunk majd példát.

¹⁵ Elvi nehézséget nem jelent a nm skála fölött jelentkező sűrűség- és koncentrációfluktuációk kezelése sem. Kísérleti szempontból azonban elkülönülnek egymástól az 1-2 nm alatti és feletti fluktuációk. Utóbbiak már inkább a kisszögű szórás világába tartoznak, és általában nem mérhetők a hagyományos neutron- és röntgendiffraktométerekkel.

¹⁶ Utóbbi mennyiségre az angol nyelvű irodalomban használják a number density elnevezést is

¹⁷ A szerkezeti függvény kísérleti meghatározásával a Függelék foglalkozik.

¹⁸ Az így definiált szerkezeti függvény 0 körül oszcillál.

$$QS(Q) = 4\pi\rho \int r(g(r) - 1)\sin(Qr) \,\mathrm{d}r \tag{2}$$

ahol Q az úgynevezett szórási változó, amelyet a következő egyenlet határoz meg:

$$Q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \tag{3}$$

Itt λ a szórt sugárzás hullámhossza, θ pedig a szórási szög fele.

Többkomponensű rendszerekben definiálhatók a $g_{ij}(r)$ parciális párkorrelációs függvények, amelyek megadják egy *i* típusú központi atom körüli *r* sugarú, Δr vastagságú gömbhéjban található *j* típusú szomszédok N_{ij} átlagos számát:

$$N_{ij} = 4\pi\rho c_j r^2 \Delta r g_{ij}(r) \tag{4}$$

Itt c_j a *j* típusú atomok móltörtje. Belátható, hogy $g_{ij}(r) \equiv g_{ji}(r)$, ezért egy *n* komponensű rendszert n(n+1)/2 parciális párkorrelációs függvénnyel jellemezhetünk.

A párkorrelációs függvény kifejezhető a szerkezeti függvényből integráltranszformáció segítségével:

$$r(g(r) - 1) = \frac{1}{2\pi^2 \rho} \int QS(Q) \sin(Qr) \, \mathrm{d}Q$$
 (5)

Többkomponensű rendszerek szerkezeti függvénye az $S_{ij}(Q)$ parciális szerkezeti függvények összege:

$$S(Q) = \sum_{i \le j} w_{ij} S_{ij}(Q) \tag{6}$$

A parciális szerkezeti függvények és a parciális párkorrelációs függvények ugyanolyan kapcsolatban állnak egymással, mint az egykomponensű rendszer szerkezeti függvénye és párkorrelációs függvénye:

$$QS_{ij}(Q) = 4\pi\rho \int r(g_{ij}(r) - 1)\sin Qr \,\mathrm{d}\,r$$
(7)

A w_{ij} együtthatók függenek a szórt sugárzás fajtájától. Neutrondiffrakció esetén a következő egyenlet definiálja őket:

$$w_{ij}^{N} = (2 - \delta_{ij}) \frac{c_i c_j b_i b_j}{\sum_{i \le j} c_i c_j b_i b_j}$$
(8)

Itt δ_{ij} a Kronecker-delta, b_i pedig az *i*. komponens koherens neutronszórási hossza¹⁹.

A 2- δ_{ij} tényezővel vesszük figyelembe, hogy $g_{ij}(r) \equiv g_{ji}(r)$, ezért az $i \neq j$ esetet kétszeres súllyal kell számolni (ez az oka az összegző indexek között fennálló $i \leq j$ kapcsolatnak is). A röntgendiffrakciós súlyok kiszámításához a neutronszórási hosszakat helyettesíteni kell az atomi szórási tényezőkkel:

$$w_{ij}^{R}(Q) = \left(2 - \delta_{ij}\right) \frac{c_{i}c_{j}f_{i}(Q)f_{j}(Q)}{\sum_{ij}c_{i}c_{j}f_{i}(Q)f_{j}(Q)}$$
(9)

A röntgendiffrakciós súlyok tehát a Q szórási változó függvényei. Egyszerűen belátható, hogy a sugárzás fajtájától függetlenül

$$\sum_{i \le j} w_{ij} \equiv 1 \tag{10}$$

Többkomponensű rendszer szerkezeti függvényének (5)-höz hasonló transzformációjával kapjuk a G(r) teljes párkorrelációs függvényt:

$$r(G^{N,R}(r)-1) = \frac{1}{2\pi^2 \rho} \int Q S^{N,R}(Q) \sin(Qr) \, \mathrm{d}Q$$
(11)

A felső indexek arra emlékeztetnek, hogy többkomponensű rendszereknél a szerkezeti függvény és a teljes párkorrelációs függvény eltér neutron- es röntgendiffrakció esetében. A fenti egyenlet jobb oldalába behelyettesítve (6) jobb oldalát kapjuk, hogy

$$r(G^{N,R}(r)-1) = \frac{1}{2\pi^2 \rho} \int \sum_{i \le j} w_{ij}^{N,R} Q S_{ij}(Q) \sin(Qr) dQ$$
(12)

Feltesszük, hogy a szumma és az integrál felcserélhető²⁰. A neutrondiffrakciós súlyok függetlenek a Q szórási változótól, így kihozhatjuk őket az integrál elé. Egyszerű átalakítások után kapjuk, hogy

$$r(G^{N}(r)-1) = \sum_{i \le j} w_{ij}^{N} r(g_{ij}(r)-1)$$
(13)

$$G^{N}(r) = \sum_{i \le j} w_{ij}^{N} g_{ij}(r)$$
(14)

¹⁹ A neutronszórás elméletével kapcsolatban lásd pl. W. Marshall, S. W. Lovesey, Theory of Thermal Neutron Scattering. The Use of Neutrons for the Investigation of Condensed Matter, Oxford University Press, New York, 1971

²⁰ Ez a feltevés plauzibilis, ha nincsenek sűrűség- vagy koncentrációfluktuációk a nm skála fölött.

A neutrondiffrakciós teljes párkorrelációs függvény tehát a parciális párkorrelációs függvények lineáris kombinációja. Röntgendiffrakció esetében nem áll fenn (13)-hoz hasonló összefüggés, ekkor (11) segítségével lehet definiálni a teljes párkorrelációs függvényt. A véges mérési tartomány miatt azonban G(r)-t is csak véges felbontással, levágási (és kísérleti) hibákkal terhelve kaphatjuk meg. А fordított út $(g_{ii}(r) \rightarrow S_{ii}(Q) \rightarrow S(Q))^{21}$ azonban mindenféle hiba nélkül végigjárható, ha (7)-ben az integrálás felső határát ki tudjuk terjeszteni addig, hogy $r(g_{ij}(r)-1)$ eltűnjön. Ezt használja ki a fordított Monte Carlo szimuláció, amelynek működését később tárgyalom részletesen.

Az EXAFS-ról még nem esett szó. Itt most csak megemlítem, hogy a mért mennyiség ($\chi_i(k)$) és a párkorrelációs függvények között ott is a diffrakcióéhoz hasonló kapcsolat áll fenn²²:

$$\chi_{i}(k) = \sum_{j} 4\pi \rho_{0} c_{j} \int_{0}^{k} r^{2} b_{j}(k,r) g_{ij}(r) \mathrm{d} r$$
(15)

Itt *i* az elnyelő atom típusa, a *j* index pedig az összes komponensen végigfut. Az EXAFSszal csak az elnyelő atomok környezetéről szerzünk információt. A jelenség fizikája a *j* típusú, *r* távolságra levő szomszéd hatását leíró $b_j(k,r)$ visszaszórási mátrixba van elrejtve. Mivel $b_j(k,r)$ elemeinek abszolút értéke gyorsan csökken a távolsággal, ezért az EXAFS-szal nyerhető információ *rövidtávú*, tipikusan az első (esetleg második) szomszéd tartományra terjed ki.

A szerkezeti függvény és az atomi szerkezet kapcsolatának ismertetése után most következzenek a szerkezetről diffrakcióval és EXAFS-szal szerezhető információ korlátai.

1.1.2. A magasabb rendű korrelációk hiánya

Első helyre kívánkozik, hogy diffrakciós technikákkal és EXAFS-szal is *párkorrelációkról* szerezhetünk csak információt, magasabb rendű korrelációktól a mérések *közvetlenül* nem függnek. Pusztán diffrakciós adatok alapján nem dönthető el például, hogy a folyékony kén S₈ molekulákból vagy hosszú láncokból áll- e^{23} . Az ilyen kérdések megválaszolása általában csak más természetű mérések (esetünkben viszkozitás²⁴) alapján lehetséges.

²¹ neutrondiffrakció esetében a fordított út $g_{ij}(r) \rightarrow G(r) \rightarrow S(Q)$, ami gyorsabb, mert csak a G(r) transzformációjára van szükség

²² a függelékben kicsit részletesebb tárgyalást talál az Olvasó

²³ P. Jóvári; L. Pusztai; Structural changes across phase transitions in disordered systems-liquid sulfur; liquid phosphorus and amorphous ice; in V.V. Brazhkin; S.V. Buldyrev; V.N. Ryzhov; H.E. Stanley (eds.) 'New Kinds of Phase Transitions: Transformations in Disordered Substances' (Proc. NATO Advanced Research Workshop; Volga River, pp. 267-281; Kluwer; Dordrecht; 2002)

²⁴ G. Gee, *Trans. Faraday Soc.* **48**, 515 (1952) DOI: 10.1039/TF9524800515

1.1.3. A parciális párkorrelációs függvények meghatározása

A második korlát többkomponensű rendszerek esetén lép föl. A kísérletekben általában párkorrelációs függvénvek kombinációit²⁵ mérjük, nem az egyes parciális párkorrelációs függvényeket. Tisztán algebrai eszközökkel²⁶ három *független* diffrakciós mérésre van szükség egy kétkomponensű rendszer három parciális párkorrelációs függvényének meghatározásához. Ez elvben igen egyszerű, a gyakorlatban azonban számos korláttal találkozunk, ha így szeretnénk megkapni a parciális szerkezeti függvényeket. A teljesség igénye nélkül itt a következőket említjük:

- három független diffrakciós mérés elvégzéséhez általában izotóphelyettesítésre van szükség, az izotópok pedig drágák
- a módszer csak a mérési tartományok metszetén alkalmazható, az azon kívül eső kísérleti információ elveszik
- a végeredményt egyformán befolyásolja a legmegbízhatóbb és a leggyengébb minőségű mérés.

A fenti nehézségek miatt a "direkt út" ritka kivételektől eltekintve nem járható, és a parciális párkorrelációs függvények kísérleti meghatározásához általában még kétkomponensű üvegek esetén is szükség van az EXAFS-ra.

1.1.4. A mintavételi tétel és következményei

A múlt század első felében sokan foglalkoztak²⁷ a reálisan véges sávszélességű távközlési csatornákon (pl. telefonkábel) időegység alatt átvihető információ mennyiségével. Kutatásaik egyik eredménye volt a mintavételi tétel, amely megadja, hogy adott sávszélességű jelet milyen frekvenciával kell mintavételezni, hogy ne vesszen el információ. A tételt Shannon az alábbi formában fogalmazta meg²⁸:

"If a function f(t) contains no frequencies higher than W cps, it is completely determined by giving its ordinates at a series of points spaced 1/2W seconds apart."

²⁵Láttuk, hogy neutrondiffrakcióval a párkorrelációs függvények lineárkombinációjáról szerezhetünk információt. Röntgendiffrakció és EXAFS esetén a kapcsolat a mérés és a párkorrelációs függvények között bonvolultabb.

 ²⁶"Nem tisztán algebrai" eszköz például a fordított Monte Carlo szimuláció
 ²⁷ a teljesség igénye nélkül: Shannon, Nyquist, Gábor Dénes, Kupfmüller, Kotyelnyikov, Hartley…

²⁸ C. E. Shannon, Proc. of the Institute of Radio Engineers. 37, 10 (1949); reprint kiadás: Proc. IEEE 86, 447 (1998) DOI: 10.1109/JPROC.1998.659497

Azaz a jelben található maximális frekvencia kétszeresével kell mintavételezni²⁹, hogy a mintákból torzítás nélkül vissza tudjuk állítani az eredeti jelet. A tétel értelmében egy *folytonos függvény* információvesztés nélkül előállítható egy megfelelő sűrűségű *diszkrét* pontsorozatban felvett értékeiből. Az állítás bizonyítása megtalálható Shannon eredeti cikkében és a magyar nyelvű irodalomban is³⁰.

A diffrakciós mérések "sávszélességét" Q_{max} és Q_{min} , a Q szórási változó adott kísérleti elrendezéssel elérhető maximális és minimális értéke határozza meg³¹. Mivel a szerkezeti függvény és a párkorrelációs függvény kapcsolatát leíró egyenletekben (ld. 1.1.1. fejezet) Qa körfrekvencia szerepét tölti be, ezért a maximális "frekvencia" (Q_{max} - Q_{min})/2 π , az ennek megfelelő mintavételezési "időintervallum" (azaz valóstérbeli osztás) pedig $\pi/(Q_{\text{max}}$ - Q_{min}).

A mintavételi tétel legfontosabb következménye az, hogy a modell parciális párkorrelációs függvények (és a belőlük előállított teljes párkorrelációs függvény) kiszámítására használt rács osztása nem lehet nagyobb $\Delta r = \pi/(Q_{\text{max}}-Q_{\text{min}})$ -nál, különben *az adott mérési tartományon* a szerkezeti függvény nem reprodukálható a párkorrelációs függvények inverz Fourier-transzformációjával. Sűrűbb osztással a mérés reprodukálható (a Fourier-transzformáltak csak Q_{max} után térnek el egymástól), ekkor viszont a teljes párkorrelációs függvényt áloszcillációk terhelhetik.

Érdemes összehasonlítani a mintavételi tételt és a Bragg-egyenletet. Utóbbi értelmében $2d = \frac{\lambda}{\sin \theta}$. Itt *d* a reflektáló rácssíkok távolsága, λ a sugárzás hullámhossza, θ pedig a szórási szög fele. Mivel $Q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$, ezért igaz az is, hogy $d_{\min} = \frac{2\pi}{Q_{\max}}$, ahol d_{\min} a legkisebb rácstávolság, amelyet az adott kísérleti elrendezésben mérhetünk. Ez az összefüggés *formailag* igen hasonló a mintavételi tételhez, fizikai tartalma azonban teljesen más, mivel *rácssíkok* távolságára vonatkozik, míg a mintavételi tétel a *teljes párkorrelációs*

A mintavételi tétel felső korlátot ad a kísérlettel meghatározható szerkezeti paraméterek számára. Tegyük fel, hogy tudni szeretnénk, hogy egy rendszer G(r) teljes párkorrelációs

függvény adott kísérleti elrendezéssel elérhető felbontását adja meg.

²⁹ A tétel ebben a formában arra az esetre vonatkozik, ha a jel tartalmaz alacsonyfrekvenciás komponenseket is. Ekkor a sávszélességet a legmagasabb frekvencia határozza meg. Ha a jel a (W_{max} , W_{min})

frekvenciatartományra korlátozódik, akkor a valódi sávszélességgel (W_{max}-W_{min}) kell számolni.

³⁰ Fazlollah M. Reza: Bevezetés az információelméletbe, Műszaki Könyvkiadó, 1966

³¹ Míg Shannon bizonyításában (és általában a témával foglalkozó irodalomban) a (-W, W) sáv és komplex Fourier-transzformáció szerepel, addig a szerkezeti függvény csak nemnegatív Q értékekre definiált, és komplex Fourier-transzformáció helyett szinuszos kapcsolja össze a G(r) függvénnyel. A különbséget úgy lehet áthidalni, hogy a szerkezeti függvényt kiterjesztjük negatív Q értékekre is: S(-Q)=-S(Q). Az így nyert páratlan függvény komplex Fourier-transzformáltjához csak a szintén páratlan szinuszos tag ad járulékot.

függvényének ΔR szélességű első csúcsához hány parciális párkorrelációs függvény járul hozzá. Azaz ismert egy összetett csúcs, és ki akarjuk deríteni, hogy az hány elemi csúcs összege. A mintavételi tétel értelmében N, a ΔR szélességű tartományba eső "minták" száma³² a következő összefüggéssel adható meg:

$$N \approx \frac{\Delta R}{\Delta r} = \frac{(Q_{\text{max}} - Q_{\text{min}})\Delta R}{\pi}$$
(16)

Az egyszerűség kedvéért tegyük fel azt is, hogy a parciális párkorrelációs függvények csúcsai egyértelműen megadhatók három független paraméterrel (csúcs helye, terület, magasság). Ha $\Delta R=1$ Å, $Q_{\text{max}}=20$ Å⁻¹, $Q_{\text{min}}=0.5$ Å⁻¹, akkor $N \approx 6$, ami azt jelenti, hogy a fenti feltételek mellett (3 független paraméter/csúcs) kedvező esetben két csúcs paraméterei határozhatók meg a mérésből. A "kedvező esethez" két feltétel teljesülésére van szükség: a megfelelő parciális párkorrelációs függvények súlya a mérésben "elég nagy" legyen, illetve a csúcsok ne legyenek egymáshoz "túl közel". Utóbbira azért van szükség, mert két tökéletesen átfedő csúcsot egy méréssel még akkor sem lehet szétválasztani, ha a mérés felbontása egyébként nem zárná ki azt.

Az EXAFS mérésből meghatározható szerkezeti paraméterek száma is hasonló gondolatmenettel kapható meg. Figyelembe kell azonban venni, hogy a fotoelektron kétszer teszi meg a kibocsátó (röntgensugárzást elnyelő) és a visszaszóró atom közötti távolságot, ezért kr helyett 2kr szerepel a szinusz függvény argumentumában (ld. a Függelék F13-as egyenletét). Emiatt az effektív sávszélességet (és a mérésből származtatható független szerkezeti paraméterek számát) nem k_{max} - k_{min} , hanem annak a kétszerese fogja meghatározni:

$$N \approx \frac{\Delta R}{\Delta r} = \frac{2(k_{\text{max}} - k_{\text{min}})\Delta R}{\pi}$$
(17)

A kérdést vizsgálta Stern is, aki a mintavételi tételre való hivatkozás nélkül az alábbi összefüggést kapta³³:

$$N = \frac{2(k_{\max} - k_{\min})\Delta R}{\pi} + 2 \tag{18}$$

Egyetlen mérésnél (17) és (18) különbsége nem elhanyagolható, több diffrakciós és EXAFS mérés együttes illesztése esetén azonban hamar jelentkeznek olyan problémák, amelyek

³² Ebben a fejezetben N a méréssel elvben meghatározható független paraméterek számát jelenti.
³³ E. A. Stern, *Phys. Rev. B* 48, 9825 (1993) DOI: 10.1103/PhysRevB.48.9825

fontosabbak ennél a bizonytalanságnál, viszont igen nehéz teljesen egzakt módon figyelembe venni őket. Ezek közül az egyik a mérések eltérő minősége (statisztikus és szisztematikus hibája), a másik pedig a mérések függetlenségének kérdése. Utóbbi azt jelenti, hogy a különböző mérések általában többé-kevésbé ugyanazokat a parciális párkorrelációs függvényeket "látják", ezért a független szerkezeti paraméterek száma általában nem additív³⁴.

Ezért is fontos hangsúlyozni, hogy a mintavételi tétel az adott méréssel (adatsorral) elérhető térbeli felbontására ad korlátot. Hogy adott felbontás mellett milyen éles kijelentéseket tehetünk a parciális párkorrelációs függvényekkel kapcsolatban, az már függ a mérések minőségétől és vizsgált rendszertől is.

³⁴ Előfordulhat például, hogy a röntgen- és neutrondiffrakciós szerkezeti függvényekben a parciális szerkezeti függvények súlyai nagyon hasonlók (pl. a Ca-Al vagy a Fe-P rendszerek esetén). Ilyenkor a mérések nem függetlenek, tehát gyakorlatilag mindegy, hogy egy vagy két méréssel dolgozunk.

1.2. A fordított Monte Carlo szimuláció

1.2.1. Az algoritmus

Az elvi háttér áttekintése után érdemes megismerkedni a fordított Monte Carlo eljárással, melynek célja a rendezetlen rendszerek (üvegek, folyadékok vagy akár rendezetlenséggel bíró kristályok) szerkezetének modellezése kísérleti adatok, illetve a rendszerről rendelkezésünkre álló fizikai-kémiai információ felhasználásával. Bár szinte mindig diffrakciós vagy EXAFS méréseket használnak, "kísérleti adat" bármi lehet, amit ki tudunk fejezni az atomi koordináták segítségével. A modellekbe beépíthető fizikai-kémiai információ szintén igen sokrétű: a sűrűség mellett megemlíthetjük az egyes elemek által preferált koordinációs számokat, kötéshosszakat, kötésszögeket vagy akár "direkt" szimulációs eljárásokkal (klasszikus vagy ab initio molekuláris dinamika, Monte Carlo) kapott parciális párkorrelációs függvényeket vagy szögeloszlásokat.

A módszer egyértelműen McGreevy és Pusztai nevéhez köthető, ezzel együtt érdemes egy pillantást vetni az előzményeire is. Az első ismert próbálkozás rendezetlen anyagok szerkezetének kísérleti alapú számítógépes (Monte Carlo) modellezésére Kaplow, Rowe és Averbach nevéhez fűződik³⁵, akik azt vizsgálták, hogy az amorf szelén gyűrűkből vagy inkább láncokból áll-e³⁶. E célból viszonylag kicsi (~100 atomos) kristályos modellekből kiindulva próbálták véletlen atomi lépések segítségével reprodukálni (illeszteni) a röntgendiffrakcióval nyert párkorrelációs függvényt. Azt tapasztalták, hogy a gyűrűkből felépülő kezdeti konfigurációból kevesebb lépésben közelíthető meg a kísérleti párkorrelációs függvény, mint a láncokból álló hexagonális kristályos szerkezetből. Fontos megemlíteni, hogy a véletlen atomi mozdítások közül csak azokat fogadták el, amelyek javították az egyezést a kísérleti adatsorral.

Ez az eljárás végül nem terjedt el, aminek fő oka valószínűleg az akkoriban elérhető kicsi számítási teljesítmény volt. A folytatásra 1988-ig kellett várni, amikor McGreevy és Pusztai egy sok szempontból hasonló modellezési módszert javasolt³⁷, amely a következő fő lépésekből áll:

³⁵ R. Kaplow, T. A. Rowe, B. L. Averbach, *Phys. Rev.* **168**, 1068 (1968) DOI: 10.1103/PhysRev.168.1068

³⁶ Előbbi a monoklin, utóbbi pedig a hexagonális szelénre jellemző.

³⁷ R. L. McGreevy, L. Pusztai, *Mol. Simul.* **1**, 369 (1988) DOI: 10.1080/08927028808080958

- 0. Kezdeti modell (konfiguráció) generálása.
- A modell diffrakciós szerkezeti függvény (EXAFS görbe, koordinációs számok, kötésszögek stb) kiszámítása. Ebből meghatározható a konfigurációhoz tartozó hibanégyzet³⁸, amelynek alakja legegyszerűbb esetben - egyetlen kísérleti adatsor illesztésekor - a következő:

$$\varphi^{2} = \frac{1}{2\sigma^{2}} \sum_{j} \left(F^{\text{kis}}(k_{j}) - F^{\text{mod}}(k_{j}) \right)^{2}$$
(19)

Itt F^{kis} és F^{mod} a kísérleti illetve a modellből számított adatsor, a *j* index pedig a mérési pontokon fut végig. A σ paraméterről később ejtünk szót.

- A konfiguráció megváltoztatása ("mozdítás"), a merevgömbi kényszerek ellenőrzése (ld. később).
- 3. A hibanégyzet megváltozásának ($\Delta \varphi^2$) meghatározása. Ha csökken, a mozdítást mindig elfogadjuk, ha növekszik, akkor az elfogadás valószínűsége (*P*) a következő:

$$P = e^{-\frac{1}{2}\Delta\varphi^2} \tag{20}$$

4. Visszatérünk az 1. ponthoz

1.2.2. Néhány gyakorlati részlet

Az alábbiakban megpróbáljuk megvilágítani, hogy a fenti, egyszerűnek tűnő séma miként működik a gyakorlatban.

0. Az atomok száma az esetek többségében 5000 és 50000 között van. A kezdeti konfiguráció lehet az adott rendszer kristályos fázisa, egy dobozban véletlenszerűen elhelyezett pontok halmaza vagy akár egy másik szimuláció eredménye is.

Üvegek és folyadékok esetében a doboz általában kocka alakú, míg kristályos rendszereknél az elemi cella többszörözésével nyert parallelepipedon a természetes választás.

A periodikus határfeltételek használata indokolt minden olyan esetben, amikor a minta atomjainak zöme a felülettől viszonylag távol helyezkedik el, ami mindig teljesül, ha a minta átmérője legalább néhányszor tíz nm. Újabban nanorészecskéket

³⁸ A szokásos jelölése χ^2 , a dolgozatban azonban az EXAFS terminológiával való ütközés miatt φ^2 szerepel

is modelleztek fordított Monte Carlo szimulációval³⁹. A kis méret miatt (a legkisebb részecskék átmérője 2,4 nm volt) itt nem alkalmaztak periodikus határfeltételeket.

- 1. A φ^2 kifejezésébe belefoglalható bármi, ami kiszámítható az atomi koordinátákból. Újabb tag ("kényszer") hozzáadására akkor kerülhet sor, ha
 - biztosnak tekintett fizikai-kémiai információt szeretnénk a modellbe építeni
 - szeretnénk eldönteni, hogy valamely feltevés kompatibilis-e a mérésekkel és a modellben felhasznált fizikai-kémiai információval.

Az első ponthoz tartozik mindenekelőtt a legtöbb "tankönyvi" adat (ismert koordinációs számok vagy kötésszögek). Emellett felhasználhatunk (illeszthetünk) más szimulációval nyert parciális szerkezeti függvényeket vagy parciális párkorrelációs függvényeket is. Ez különösen hasznos, ha a rendelkezésre álló kísérleti technikákkal nem szerezhető információ az adott párkorrelációs függvényről⁴⁰.

A második pont alá tartozhat bármi, amire a modellünktől szeretnénk választ kapni: milyen határok között változhat egy bizonyos koordinációs szám, mekkora lehet egy kötésszög legnagyobb értéke stb.

Itt érdemes megemlíteni, hogy a koordinációs kényszerek mellett lehetőség van átlagos koordinációs kényszerek használatára is. A koordinációs kényszerek esetében az a cél, hogy a hatásuk alá eső összes atomnak ugyanakkora legyen a koordinációs száma (azaz ugyanannyi szomszédja legyen⁴¹), míg az átlagos koordinációs számok értelemszerűen csak a koordinációs számok átlagára jelentenek megkötést. Utóbbiakkal a következő alfejezetben foglalkozunk részletesebben.

A fentiek figyelembevételével a hibanégyzet általánosított alakja a következő:

$$\varphi^{2} = \sum_{\alpha} \frac{1}{2\sigma_{\alpha}^{2}} \sum_{j} \left(F_{\alpha}^{\text{kis}}(k_{j}) - F_{\alpha}^{\text{mod}}(k_{j}) \right)^{2} + \sum_{i} \frac{1}{2\sigma_{i}^{2}} \left(N_{i}^{\text{cél}} - N_{i} \right)^{2} + \sum_{m} \frac{1}{2\sigma_{m}^{2}} \left(N_{m}^{\text{cél}} - N_{m}^{'} \right)^{2} + \dots$$
(21)

³⁹ V. Petkov, C. M. Hessel, J. Ovtchinnikoff, A. Guillaussier, B. A. Korgel, X. Liu, C. Giordano, *Chem. Mater* **25**, 2365 (2013) DOI: 10.1021/cm401099q

⁴⁰ Ez az eset akkor állhat elő, ha valamelyik komponens gyengén szór vagy koncentrációja túl kicsi.

⁴¹ Általában akkor tekintünk szomszédnak két atomot, ha távolságuk kisebb a megfelelő párkorrelációs függvény első csúcsa utáni minimumhelyénél

Itt az α index a méréseken (valamint az esetleg illesztendő parciális szerkezeti függvényeken és parciális párkorrelációs függvényeken) fut végig. Az elérendő koordinációs szám $N_i^{\text{cél}}$, míg N_i a modell konfigurációból számított érték. Az átlagos koordinációs szám kényszereket és az aktuális értékeket $N_m^{\text{'cél}}$ illetve $N_m^{'}$ jelöli.

 A "mozdítás" kezdetben egy atom véletlenszerű elmozdítását jelentette. Később aztán a kifejezés értelme szélesedett. Molekuláris rendszerekre jelentheti a molekula eltolását vagy forgatását, kristályos rendszerekben vagy kovalens hálózatokban pedig gyakran célszerű két atom felcserélése. Megemlítjük, hogy a módszerrel tanulmányoztak már mágneses rendszereket is. Karlsson és munkatársai a spin-spin korrelációkat vizsgálták Dy₇Fe₃ fémüvegben⁴². Itt a "mozdítás" az atomi pozíciókhoz rendelt mágneses momentumok forgatása volt.

Az atomi és molekuláris mozdítások után ellenőrizni kell, hogy teljesülnek-e a *merevgömbi kényszerek*⁴³. Ez a gyakorlatban azt jelenti, hogy a mozdítást egyből elutasítjuk, ha miatta két atom bizonyos távolságnál közelebb kerül egymáshoz (abba a tartományba, ahol az atomok közti kölcsönhatás már erősen taszító). Ez az úgynevezett merevgömbi távolság, amely első szomszédok esetében általában a kötéshossz 80-85%-a. Mivel néhány távolság ellenőrzése sokkal gyorsabb, mint mondjuk a modell EXAFS görbe változásának kiszámítása, a szimuláció jelentősen gyorsítható a merevgömbi kényszerek alkalmazásával. Itt érdemes megemlíteni, hogy nagy térkitöltésű rendszerek (pl. folyékony fémek, fémüvegek, folyékony nemesgázok) és egyszerű molekuláris folyadékok (pl. CCl_4 , CS_2) esetén megfelelően választott merevgömbi kényszerekkel jó – a diffrakciós mérésekkel gyakran félkvantitatív egyezést nyújtó – kiindulási konfiguráció állítható elő⁴⁴. A merevgömbi távolság növelésével (a kötéshossznál 0,5-1 Å-mel nagyobb értékekre) el lehet érni azt is, hogy bizonyos atomok ne lehessenek egymásnak első szomszédai, azaz a megfelelő kötést megtilthatjuk.

Az atomi mozdítások átlagos hossza általában összemérhető a párkorrelációs függvények valóstérbeli osztásával (0,1-0,2 Å). Ha ennél sokkal rövidebb, akkor a tapasztalatok szerint a párkorrelációs függvények változása túl lassú, ha sokkal

⁴² L. Karlsson, A. Wannberg, R. L. McGreevy, D. A. Keen, *Phys. Rev. B* **61**, 487 (2000)

DOI: 10.1103/PhysRevB.61.487

⁴³ Elterjedt elnevezés a legkisebb atom-atom távolság is.

⁴⁴ Sz. Pothoczki, L. Temleitner, P. Jóvári, S. Kohara, L. Pusztai, *J. Chem. Phys.* **130**, 064503 (2009) DOI: 10.1063/1.3073051

hosszabb, akkor a mozdítások jelentős részét el kell utasítani a merevgömbi kényszerek megsértése miatt, ami megint csak növeli a számítási időt.

2. A módszer születésekor szem előtt tartották a direkt (Metropolis) Monte Carlo szimulációval fennálló hasonlóságot, ezt tükrözi a "rossz" (φ^2 -et növelő) mozdítások fenti elfogadási kritériuma is. Részletesebb vizsgálatok megmutatták, hogy egyszerűbb feltételeket is sikerrel lehet alkalmazni, elegendő például a rossz mozdítások bizonyos hányadának (pl. 20%) elfogadása is⁴⁵.

Egy tag súlyát a hibanégyzeten belül a hozzá tartozó σ paraméter határozza meg. Ha ez kicsi, akkor az adott tag értéke a méréstől (kényszertől) való kis eltérés esetén is nagy lesz. Ha $\sigma \rightarrow 0$, akkor (a (20) egyenlet elfogadási kritériumát alkalmazva) gyakorlatilag csak a hibanégyzetet csökkentő mozdításokat fogjuk elfogadni. Ennek az lesz a következménye, hogy a konfiguráció bekerül egy kiindulási állapothoz közeli lokális minimumba, ami általában káros, néha viszont kimondottan hasznos. Akkor célszerű erre törekedni, ha szeretnénk minél kevesebbet változtatni a kezdeti konfiguráción. Példa erre az ab initio molekuláris dinamika (AIMD) és fordított Monte Carlo szimulációk együttes (pontosabban felváltott) alkalmazása. Itt a cél olyan konfigurációk létrehozása, amelyek reprodukálják a mérést, és fizikai tulajdonságaik (például sávszerkezet) is reálisak. Ezt úgy lehet elérni, hogy az AIMD által létrehozott konfigurációt próbáljuk minimális mozdításokkal "megtanítani" a mérésekre. Később, a Ge-Ga-Te üvegek szerkezetének tárgyalásakor, részletesebben is foglalkozunk a két technika együttes alkalmazásával.

Az előbbi speciális és sajnos meglehetősen ritka helyzettől eltekintve általában nem tekintjük jónak, ha a konfiguráció nem távolodik el eléggé a kezdeti állapottól. A cél ugyanis az, hogy a modellek a kísérleti adatok és a felhasznált fizikai-kémiai információ eredőjeként jöjjenek létre. Ezért a szimuláció kezdetekor a σ paraméterek értéke viszonylag nagy, ami sok elfogadott lépést eredményez. Hogy mekkora a "viszonylag nagy", az több tényezőtől függ (pl. a kísérleti adatok oszcillációnak amplitúdója vagy a maximális lépéshossz). Kovalens üvegek esetén diffrakciós szerkezeti függvényeknél a σ kezdeti értéke általában 0,01-0,02, és 2-3 lépcsőben érjük el a 0,001 körüli végső értéket.

⁴⁵ M. A. Howe, *Physica B* **160**, 170 (1989) DOI: 10.1016/0921-4526(89)90053-7

3. A szimuláció hosszát (azaz a mozdítások számát) szintén sok dolog befolyásolja. Az ökölszabály az, hogy a szokott 0,1-0,2 Å-ös maximális lépéshosszt alkalmazva atomonként legalább 1000 elfogadott lépést érjünk el. Ez azonban tényleg csak tájékoztató jellegű szám, hasonlóan a σ paraméter fenti értékeihez. A szimulációk hosszát (a konfiguráció mérete mellett) elsősorban a rendszerben fellépő korrelációk kiterjedtsége határozza meg. A kis szögeknél szigorúan monoton csökkenő szerkezeti függvény hosszú távú korrelációk (pl. kezdődő szétválás, szuperkritikus állapot⁴⁶) jelenlétére utal. Ezek kiépülése meglehetősen sokáig tarthat, ha teljesen véletlenszerű konfigurációból indulunk ki. Itt kell megemlítenünk, hogy a diffrakcióval ellentétben az EXAFS általában csak az elsőszomszéd távolságoktól függ, ezért az illeszkedés a szimuláció elején szinte mindig gyorsabban javul⁴⁷. Emiatt diffrakciós és EXAFS adatsorok együttes illesztésénél ügyelni kell arra, hogy a diffrakciós mérések reprodukálására is jusson elég lépésszám.

Fontos kérdés, hogy hogyan lehet eldönteni, hogy egy szimuláció elég hosszú ideig futott-e. Ennek legkézenfekvőbb módja az, ha több számítást indítunk "lényegesen különböző" kezdeti konfigurációkból, és addig futtatjuk őket, amíg a különböző konfigurációkból számított mennyiségek (párkorrelációs függvények, szögeloszlások) meg nem egyeznek egymással. A kezdeti konfiguráció lehet atomok teljesen véletlenszerűen elhelyezett halmaza vagy kristályos szerkezet is. Ezeken kívül alacsony koordináltságú kovalens hálózatok esetén érdemes nagy térkitöltésű fémüveg modellekből is kiindulni⁴⁸. Ha ennyire különböző kezdeti konfigurációkból indulva egyező szerkezeti paramétereket kapunk, akkor biztosak lehetünk abban, hogy modelljeink függetlenek a kiindulási állapottól.

 ⁴⁶ L. Temleitner, L. Pusztai, J. Phys.: Condens. Matter 19, 335203 (2007)
 DOI: 10.1088/0953-8984/19/33/335203

⁴⁷ T. Arai, K. Tani, R. L. McGreevy, *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 404204 (2010) DOI: 10.1088/0953-8984/22/40/404204

⁴⁸ természetesen fémüveg szimulációját is indíthatjuk kovalens üveg modelljéből

1.2.3. A szerkezeti paraméterek bizonytalansága

Felmerül a kérdés, hogy mekkora a fenti eljárással meghatározott szerkezeti paraméterek (elsősorban koordinációs számok és kötéshosszak) bizonytalansága. Fontos megjegyezni, hogy a bizonytalanság oka nem vagy nem csak a mérési hiba, hanem elsősorban a kísérleti információ végessége. Ez utóbbi abban nyilvánul meg, hogy a méréseket néha a szerkezeti paraméterek széles tartományával lehet reprodukálni. Az átlagos koordinációs számok bizonytalansága viszonylag egyszerűen meghatározható fordított Monte Carlo szimulációval. Tegyük fel, hogy egy Ge-Te üveg modelljében minden egyes Ge atomnak 4 szomszédja van, azaz a koordinációs számuk 4. Ez azt is jelenti, hogy az átlagos Ge-Te és Ge-Ge koordinációs számok összege 4. Felmerül a kérdés, hogy utóbbiaknak mekkora a bizonytalansága, azaz milyen határok között lehet őket változtatni úgy, hogy összegük 4 legyen, az eredményül kapott konfiguráció pedig reprodukálja a méréseket. Ez a feladat igen gyakori, megoldása pedig legegyszerűbben az átlagos koordinációs kényszerek alkalmazásával lehetséges. Ezekkel ugyanis szisztematikusan változtatható az átlagos koordinációs számok értéke, így fel tudjuk térképezni azt a tartományt, amelyben a mérések még jól reprodukálhatók. Minél szűkebb ez a tartomány, annál kisebb a vizsgált átlagos koordinációs számok bizonytalansága.

Érdemes megemlíteni, hogy az átlagos koordinációs számok fenti eljárással definiált bizonytalansága akár egy nagyságrenddel is nagyobb lehet az átlagos koordinációs számok kényszerek használata nélkül fellépő fluktuációinál, amelyek az általam vizsgált rendszerek esetében általában a legjobb illeszkedést biztosító érték 1-3%-a körül vannak.

Elvben a kötéshosszak bizonytalanságát is meg lehetne határozni kényszerekkel, ez azonban meglehetősen nehézkes, és a gyakorlatban ritkán van rá szükség. Tapasztalat szerint egykomponensű rendszereknél (például amorf S, Se, Si, Ge) a párkorrelációs függvények első csúcsának helye 0,01-0,03 Å bizonytalansággal határozható meg. Többkomponensű amorf rendszerekben a kötéshosszak bizonytalansága tág határok között mozoghat. Ha a megfelelő parciális párkorrelációs függvény súlya jelentős legalább egy mérési adatsorban, akkor a bizonytalanság általában az egykomponensű rendszerekre fent megadott érték körül van.

1.3. A kémiai rendről

Kémiailag rendezettnek nevezünk egy kétkomponensű rendszert, ha abban maximális a vegyes (különböző atomok közötti) kötések száma. A definíció értelmében az $xN_1=(1-x)N_2$ esetben (sztöchiometrikus összetétel) kizárólag vegyes (a továbbiakban 1-2) kötések képződnek. Itt *x* az első összetevő koncentrációja (atomszázalékban), N_1 és N_2 pedig a két összetevő koordinációs száma. Ha $xN_1 < (1-x)N_2$ akkor az 1-2 kötések mellett 2-2 (azaz a második komponens atomjai közti) kötésekre is szükség van. Ebben az esetben a koordinációs számokat (a különböző típusú szomszédok átlagos számát) az alábbi egyenletek határozzák meg:

$$N_{11} = 0$$
 (22a)

$$N_{12} = N_1 \tag{22b}$$

$$N_{21} = \frac{x}{1 - r} N_1 \tag{22c}$$

$$N_{22} = N_2 - N_{21} \tag{22d}$$

Az $xN_1 > (1-x)N_2$ tartományban a koordinációs számok az $1\leftrightarrow 2$ és az $x\leftrightarrow 1-x$ cserével állíthatók elő.

Teljesen rendezetlennek tekinthető egy kétkomponensű ötvözet, ha nincsenek preferált kötések, azaz a koordinációs számok mindig a megfelelő teljes koordinációs szám és a móltörtekkel súlyozott vegyértékek arányának szorzataként írhatók fel:

$$N_{11} = N_1 \frac{xN_1}{xN_1 + (1 - x)N_2}$$
(23a)

$$N_{12} = N_1 \frac{(1-x)N_2}{xN_1 + (1-x)N_2}$$
(23b)

$$N_{21} = N_2 \frac{xN_1}{xN_1 + (1 - x)N_2}$$
(23c)

$$N_{22} = N_2 \frac{(1-x)N_2}{xN_1 + (1-x)N_2}$$
(23d)

Az 1. ábrán látható az N_1 =4 és N_2 =2 értékekkel számított koordinációs számok függése az összetételtől kémiailag teljesen rendezett és teljesen rendezetlen esetben. A kémiailag rendezett rendszerekben gyakran megfigyelhető, hogy bizonyos fizikai mennyiségeknek szélsőértéke van a sztöchiometrikus összetételnél. Példa erre az As_xS_{1-x} rendszer, ahol a keménység és a folyadék-üveg átmeneti hőmérséklet is *x*=0,4 esetén a legnagyobb. A rendezetlen rendszereknél viszont a fizikai mennyiségek gyakran monoton változnak az összetétel függvényében.



1. ábra: Koordinációs számok függése az összetételtől $N_1=4$ és $N_2=2$ esetén kémiailag teljesen rendezett (folytonos vonal) és teljesen rendezetlen rendszerekben (szaggatott vonal).

A teljes kémiai rendezetlenség esete könnyen és egyértelműen kiterjeszthető kettőnél több komponensű rendszerekre is. Általános esetben az N_{ij} koordinációs szám a következő összefüggés segítségével kapható meg:

$$N_{ij} = N_i \frac{x_j N_j}{\sum\limits_k x_k N_k}$$
(24)

Itt N_i és N_j az *i*. és *j*. összetevő teljes koordinációs száma, x_k pedig a *k*. összetevő koncentrációja. Az egyenlet jobb oldalán található tört megadja, hogy a kötések mekkora hányada "indul" *j* típusú atomról. Ezt N_i -vel megszorozva megkapjuk N_{ij} -t.

Kémiailag teljesen rendezetlennek tekinthetők a Ge-As-Se üvegek⁴⁹, teljes kémiai rendezettség pedig többek között az amorf Ge-Sb-Te ötvözetekben figyelhető meg (ld. később).

⁴⁹ I.Pethes, I. Kaban, R-P. Wang, B. Luther-Davies, P. Jóvári, J. Alloys Compd. **623**, 454 (2015) DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.11.002

2. Amorf tellúrötvözetek rövidtávú rendje

A bevezető fejezetek után most rátérünk az amorf tellúrötvözetek szerkezetének vizsgálatára. Ezt az anyagcsaládot a múlt század hetvenes éveiben kezdték intenzívebben tanulmányozni, miután Ovshinsky és munkatársai fény, illetve elektromos impulzus hatására reverzibilis amorf-kristályos átmenetet figyeltek meg bennük^{50,51}. Ezzel kezdetét vette a "fázisváltó" ötvözetek kutatása, illetve az ezeken az ötvözeteken alapuló információtárolás, amelynek főbb állomásai eddig a CD, a DVD és a PC-RAM.

Mivel az először használt rendszerek túl bonyolultak voltak ($As_{30}Ge_{10}Si_{12}Te_{48}$ illetve $Ge_{15}S_2Sb_2Te_{81}$), ezért a szisztematikus szerkezeti vizsgálatokat amorf Ge-Te ötvözetekkel kezdték.

Didaktikai okokból a dolgozat is ezt az utat követi: a tárgyalást az amorf Ge-Te ötvözetekkel kezdjük, majd áttérünk az As-Te üvegek szerkezetére. Ezután foglalkozunk a Ge-As-Te rendszerrel, a Ge₂₀Te₇₃I₇ üveggel és az amorf Ge-Sb-Te "fázisváltó" ötvözetekkel. Látni fogjuk, hogy a fenti rendszerekben az atomok követik a 8-N szabályt, azaz a germániumnak négy szomszédja van, az arzénnek és antimonnak három, a tellúrnak kettő, a jód pedig egy kötést létesít. Ezután áttérünk a Cu- és Ga tartalmú üvegekre, ahol a tellúr átlagos koordinációs száma szignifikánsan nagyobb kettőnél. A fejezetet a több szempontból is rendhagyó módon viselkedő GeTe₄-AgI rendszer tárgyalásával zárjuk.

⁵⁰ S. R. Ovshinsky, *Phys. Rev. Lett.* **21**, 1450 (1968) DOI: 10.1103/PhysRevLett.21.1450

⁵¹ J. Feinleib, J. P. de Neufville, S. C. Moss, S. R. Ovshinsky, *Appl. Phys. Lett.* **18**, 254 (1971) DOI: 10.1063/1.1653653

2.1. Az amorf $Ge_x Te_{100-x}$ ötvözetek szerkezete

2.1.1. Előzmények

Az amorf Ge-Te ötvözetekkel foglalkozó első diffrakciós munka 1970-ben jelent meg (ld. 1. táblázat). A cikk nagy részében a szerzők világosan érvelnek amellett, hogy a germánium koordinációs száma 4, míg a tellúré 2. A végén azonban megjegyzik, hogy kémiai analógia alapján azt sem lehet kizárni, hogy a Ge₅₀Te₅₀ összetétel közelében mindkét komponensnek 3 szomszédja van. A hármas koordinációt javasolja egy 1979-es neutrondiffrakciós tanulmány is⁵⁵. A bizonytalanság fő oka egyértelműen az információhiány. A Ge-Te és Te-Te kötéshosszak ugyanis túl közel esnek egymáshoz, így a megfelelő párkorrelációs függvények első csúcsai erősen átfednek. Ennek legtisztább bizonyítékát Ichikawa és társai szolgáltatták (akaratuk ellenére), amikor a Ge₂₀Te₈₀ neutrondiffrakciós mérésből nyert teljes párkorrelációs függvényének első csúcsát egyetlen Gauss-függvénnyel illesztették meg⁵⁶. Ebből tévesen azt a következtetést vonták le, hogy a vizsgált üvegben csak Ge-Te kötések találhatók, a csúcs területéből pedig arra jutottak, hogy a germánium atomok átlagos koordinációs száma 6. Azonban ha nincsenek Te-Te kötések, akkor a tellúr atomok körül csak germánium található. Könnyen belátható⁵², hogy $c_{\text{Ge}}N_{\text{GeTe}}=c_{\text{Te}}N_{\text{TeGe}}$, ezért ekkor N_{TeGe} – és így a tellúr atomok átlagos koordinációs száma is – mindössze 1,5. Ez az érték természetesen nem reális, a szerzők azonban nem foglalkoztak vele.

Hasonló inkonzisztenciától szenved Sakurai és társai cikke⁵⁸, amelyben kétféle becslést is adtak az amorf Ge₁₅Te₈₅ Ge-Te koordinációs számára. A Ge K-él EXAFS mérés alapján számolt érték 3,6 ± 0,5, míg a Te K-élnél végzett mérés illesztésével 7,4-et kaptak (ebben az esetben nem adtak meg hibát). Ezzel az irreális értékkel számolva a tellúr teljes koordinációs száma 2,5. Ez azonban 1,84-ra csökken, ha a Te-Ge koordinációs számra a Ge K-él EXAFS adat alapján meghatározott értéket fogadjuk el (0,64 ± 0,09).

 $^{^{52}}$ Elég csak arra gondolni, hogy $c_{\rm Ge}N_{\rm GeTe}$ és $c_{\rm Te}N_{\rm TeGe}$ egyaránt a 100 atomra jutó Ge-Te kötések számát adja meg

Összetétel	Közlés éve	Előállítás módja	Módszer	N _{Ge}	N _{Te}
$\begin{array}{c} Ge_{11}Te_{89}, \\ Ge_{54}Te_{46}{}^{53} \end{array}$	1970	párologtatás	röntgendiffrakció	4 vagy 3	2 vagy 3
Ge _{17,5} Te _{82,5} ⁵⁴	1973	gyorshűtés	neutrondiffrakció	4	2
Ge ₅₀ Te ₅₀ ⁵⁵	1979	porlasztás	neutrondiffrakció	3	3
${\rm Ge_{20}Te_{80}}^{56}$	1987	gyorshűtés	neutrondiffrakció	6	1,5
$\begin{array}{c} Ge_{16}Te_{84},\\ Ge_{20}Te_{80}{}^{57}\end{array}$	1996	gyorshűtés	röntgendiffrakció	4	2
${\rm Ge_{15}Te_{85}}^{58}$	2002	gyorshűtés	EXAFS	$3,6 \pm 0,5$	2,5 (1,84)
			neutrondiffrakció,		
$Ge_{15}Te_{85}^{59}$	2012	gyorshűtés	röntgendiffrakció,	$3,71 \pm 0,13$	$2,21 \pm 0,13$
			RMC, DFT		

1. táblázat: Az amorf Ge-Te ötvözetek szerkezetével foglalkozó kísérleti munkákban javasolt Ge és Te koordinációs számok.

Megközelítésének újszerűsége miatt mindenképpen szót kell ejteni Kalikka és munkatársai 2012-es művéről⁵⁹, amelyben a Ge₁₅Te₈₅ üveg rövidtávú rendjét és elektronszerkezetét vizsgálták diffrakciós technikák, fordított Monte Carlo szimuláció és a sűrűségfunkcionál elméleten alapuló elméleti számítások együttes alkalmazásával. (A sűrűségfunkcionál elmélet (DFT) és az AIMD szimuláció ismertetése meghaladja a dolgozat kereteit. Az érdeklődő olvasó minden bizonnyal hasznosnak fogja találni R. O. Jones bevezető munkáját⁶⁰.) Céljuk az volt, hogy olyan atomi konfigurációkat hozzanak létre, amelyek reprodukálják a kísérleti eredményeket, az energiájuk nem túl nagy és rendelkeznek a félvezetőket jellemző tiltott sávval. Ennek elérésére többféle receptet alkalmaztak. Vagy az

⁵³ F. Betts, A. Bienenstock, S. R. Ovshinsky, J. Non-Cryst. Solids 4, 554 (1970)

DOI: 10.1016/0022-3093(70)90093-1

⁵⁴ E. Nicotera, M. Corchia, G. De Giorgi, F. Villa, M. Antonini, J. Non-Cryst. Solids 11, 417 (1973)

DOI: 10.1016/0022-3093(73)90088-4

⁵⁵ S. J. Pickart, Y. P. Sharma, J. P. deNeufville, J. Non-Cryst. Solids 34, 183 (1979)

DOI: 10.1016/0022-3093(79)90034-6

⁵⁶ K. Ichikawa, Y. Kameda, Q. Xu, M. Misawa, *J. Non-Cryst. Solids* **95-96**, 185 (1987) DOI: 10.1016/S0022-3093(87)80109-6

⁵⁷ O. Uemura, N. Hayasaka, S. Usuki, T. Usuki, J. Non-Cryst. Solids **205-207**, 189 (1996)

DOI: 10.1016/S0022-3093(96)00376-6

⁵⁸ M. Sakurai, F. Kakinuma, E. Matsubara, K. Suzuki, *J. Non-Cryst. Solids* **312-314**, 585 (2002) DOI: 10.1016/S0022-3093(02)01789-1

⁵⁹ J. Kalikka, J. Akola, R. O. Jones, S. Kohara, T. Usuki, J. Phys.: Condens. Matter 24, 015802 (2012) DOI: 10.1088/0953-8984/24/1/015802

⁶⁰ R. O. Jones, *Rev. Mod. Phys.* 87, 897 (2015) DOI: 10.1103/RevModPhys.87.89

AIMD szimulációval nyert konfigurációt használták a fordított Monte Carlo szimuláció bemeneteként, vagy megcserélték a sorrendet, és a diffrakciós méréseket már jól reprodukáló konfiguráció energiáját optimalizálták (relaxáltatták).

A két módszer együttes alkalmazása a következő tanulságokkal szolgált:

- a tellúr átlagos koordinációs száma nagyobb kettőnél;
- a germánium átlagos koordinációs száma kisebb négynél (megjegyzés: a szerzők az eltéréseket szignifikánsnak tekintik, de egyik esetben sem derül ki, hogy hogy becsülték meg a koordinációs szám hibáját);
- a germánium atomok többsége tetraéderes környezetben található, de megfigyelhető a torzult oktaéderes szerkezet is, amelyben a germánium körül három közeli és három távolabbi tellúr atom van;
- a félvezetőkre jellemző tiltott sáv csak a Ge-Ge kötések megengedésével jön létre.
 Az átlagos Ge-Ge koordinációs szám 0,13 ± 0,01 (a hiba becslésének módját itt sem adták meg).

A cikk eredményeire a Ge₁₅Te₈₅ üveg szerkezetének tárgyalásánál még visszatérünk.

2.1.2. Saját eredmények

A párologtatással előállított amorf Ge-Te ötvözetek szerkezete

A fenti nehézségek egyértelműen mutatják, hogy egyetlen mérés segítségével nem lehet szétválasztani a Ge-Te és Te-Te parciális párkorrelációs függvények első csúcsait. Több technika együttes alkalmazására van tehát szükség, a szerkezeti paraméterek konzisztenciája pedig megköveteli a mérések együttes illesztését.

Érdemes röviden kitérni arra, hogy mely módszerekre célszerű támaszkodni. A méréshez szükséges kis mintamennyiség miatt a röntgendiffrakció és az EXAFS mindig viszonylag kényelmesen alkalmazható⁶¹. Körülbelül 75 at.% Te tartalom fölött azonban a Te K-él EXAFS mérés és a röntgendiffrakció erősen redundánssá válik⁶², így az egyik technika következmények nélkül elhagyható. A nagyobb szisztematikus hiba miatt ez általában a Te K-él EXAFS.

⁶¹ Ezekkel a technikákkal már 10 mg körüli mintamennyiség is vizsgálható a harmadik generációs szinkrotronoknál

⁶² Ebben a tartományban a Ge-Ge parciális szerkezeti függvény súlya a röntgendiffrakciós szerkezeti függvényben pár százalék alatt van

A 14-24 at.% Ge tartományon gyorshűtéssel (melt spinning) is elérhető az amorf állapot⁶³, itt tehát szóba jöhet még a neutrondiffrakció, amelyről vékonyréteg technikákkal (porlasztás, párologtatás) előállított mintáknál a mennyiségi korlátok miatt általában le kell mondanunk.

Kísérlet

Az ebben a fejezetben tárgyalt amorf ötvözeteket Annie Pradel csoportja (Montpellier) készítette párologtatással. A vizsgált összetételeket és a modellezés során alkalmazott mérési technikákat az 2. táblázat tartalmazza. A mintaelőállítás részletei közös cikkünkben⁶⁴ találhatók.

Összetétel ⁶⁵	Mérés
$Ge_{12}Te_{88}$	rd, Ge
Ge _{20,2} Te _{79,8}	rd, Ge
Ge _{24,1} Te _{75,9}	rd, Ge, Te
Ge _{33,1} Te _{66,9}	rd, Ge, Te
Ge _{36,8} Te _{63,2}	rd, Ge, Te
Ge _{44,6} Te _{55,4}	rd, Ge, Te

2. táblázat: A vizsgált amorf Ge-Te ötvözetek, előállításuk módja valamint a fordított Monte Carlo szimuláció során felhasznált kísérleti technikák (rd: röntgendiffrakció, Ge/Te: Ge illetve Te K-él EXAFS mérés).

A párologtással készült minták röntgendiffrakciós méréseit Jozef Bednarčik végezte Hamburgban, a BW5 diffraktométeren⁶⁶. A monokromatikus sugárzás energiája 100 keV (0,124 Å), a nyaláb keresztmetszete pedig 1x1 mm² volt. A szórt sugárzás mérésére MAR 345 típusú kétdimenziós detektor szolgált. A nyers adatok korrekciója a FIT2D program⁶⁷ segítségével történt. A röntgendiffrakciós szerkezeti függvények a 2. ábrán láthatók.

A Ge és Te K-él EXAFS méréseket a Hasylab X1 állomásán végeztem, transzmissziós módban. A mért $\mu(E)$ abszorpciós hatáskeresztmetszetekből a VIPER⁶⁸ program segítségével kaptam meg a modellezés során használt $\chi(k)$ görbéket (3. ábra).

⁶³ Annie Pradel (Montpellier) személyes közlése

⁶⁴ P. Jóvári, A. Piarristeguy, R. Escalier, I. Kaban, J. Bednarčik, A. Pradel, J. Phys.: Condens. Matter 25, 195401 (2013) DOI: 10.1088/0953-8984/25/19/195401

⁶⁵ Az összetételekben szereplő indexek mindig atomszázalékot vagy - ha az indexek összege nem 100 - relatív atomi koncentrációt jelentenek (pl. Ge₂Sb₂Te₅)

⁶ a berendezés leírását ld. a Függelékben

⁶⁷ A. P. Hammersley, S. O. Svensson, M. Hanfland, A. N. Fitch, D. Häusermann, *High Press. Res.* 14, 235 (1996) DOI: 10.1080/08957959608201408

⁶⁸ https://intranet.cells.es/Beamlines/CLAESS/software/viper.html



2. ábra: A vizsgált amorf Ge-Te ötvözetek röntgendiffrakciós szerkezeti függvényei (a zárójelben található számok az adott szerkezeti függvény ordináta menti eltolását jelzik).



3. ábra: A vizsgált amorf Ge-Te ötvözetek Ge- és Te K-élének $k^{3}\chi(k)$ EXAFS függvényei.

A fordított Monte Carlo szimuláció részletei

A számításokat a Gereben Orsolya által fejlesztett RMC++ program⁶⁹ segítségével végeztem. A szimulációs doboz általában 20000 atomot tartalmazott. A minták sűrűségét az amorf Ge₁₅Te₈₅ és Ge₅₀Te₅₀ sűrűségét felhasználva^{70,71} (0,0286 Å⁻³ és 0,0335 Å⁻³), inter- és extrapoláció segítségével becsültem meg. A maximális mozdítás 0,1 Å volt mindhárom tengely mentén, a számításokat pedig általában 10⁷ elfogadott mozdítás után állítottam le. A legkisebb Ge-Te és Te-Te távolság 2,35 Å, illetve 2,5 Å. Ge-Ge párok esetében a minimális távolság 2,25 Å vagy 3,5 Å volt. Az utóbbi érték megakadályozza a 2,4 Å körülre várt Ge-Ge kötések létrejöttét (tiltott kötés). Az EXAFS mérések illesztéséhez szükséges visszaszórási tényezőket a FEFF8.4 programmal számítottam ki. A számítások egy részében a germánium atomokra négyes koordinációs kényszert alkalmaztam, amely általában legalább 95%-ban teljesült.

Eredmények

Elsősorban két kérdésre szeretnénk választ kapni: mennyi a germánium és a tellúr átlagos koordinációs száma, illetve *kémiailag rendezettek*-e az amorf Ge-Te ötvözetek. Ebből a célból az összes vizsgált rendszer esetében végrehajtottam a következő számításokat⁷²:

- 1. *kényszermentes és tiltott kötés nélküli* futások, amelyekben sem az összetevők koordinációs száma sem a szomszédok típusa nem volt megkötve;
- 2. koordinációs kényszer alkalmazása a germániumra (N_{Ge}=4);
- 3. a koordinációs kényszer mellett egyes kötések (Ge-Ge vagy Te-Te) tiltása.

A kényszermentes és tiltott kötések nélküli futásokkal nyert átlagos koordinációs számok Ge esetében 3,6 és 3,9 között változtak, míg a Te átlagos koordinációs száma a 2,0-2,3 tartományba esett. A koordinációs számok hibájáról később még lesz szó, itt most csak annyit érdemes megjegyezni, hogy a germánium koordinációs számának bizonytalansága a

⁶⁹ O. Gereben, P. Jóvári, L. Temleitner, L. Pusztai, J. Optoelectron. Adv. Mater. 9, 3021 (2007)

⁷⁰ Z. U. Borisova *Glassy Semiconductors*, New York: Plenum (1981) DOI: 10.1007/978-1-4757-0851-6

⁷¹ S. Kohara, K. Kato, S. Kimura, H. Tanaka, T. Usuki, K. Suzuya, H. Tanaka, Y. Moritomo, T. Matsunaga, N. Yamada, Y. Tanaka, H. Suematsu, M. Takata, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 201910 (2006)

DOI: 10.1063/1.2387870

⁷² A szerkezet felderítése természetesen nem egyszerű, lináris folyamat. Gyakran előfordult, hogy vissza kellett térni a számítások korábbi fázisához, az 1.-3. lépéseket azonban mindig elvégeztem.

kisebb koncentráció miatt általában nagyobb, mint a tellúré⁷³. Emiatt a 3,6-3,9 közötti értékek nem térnek el szignifikánsan 4-től, a tellúr esetében viszont nem lehet egyértelműen eldönteni, hogy a 2-től való eltérés illesztési műtermék-e⁷⁴.



4. ábra: az amorf Ge_{36,8}Te_{63,2} ötvözeten végzett mérések (folytonos vonal körökkel) és a fordított Monte Carlo szimulációval nyert illesztéseik (folytonos vonal)

Emiatt következő lépésben а a koordinációs germániumra négyes kényszert róttam ki, a tellúr koordinációs száma viszont kényszer nélkül – azaz a sűrűség, а minimális távolságok, а mérések információtartalma és а germánium atomokra megadott kényszer⁷⁵ koordinációs által keretek meghatározott között változhatott.

A 4. ábrán a Ge_{36,8}Te_{63,2} összetétel méréseit hasonlítom össze a modell görbékkel, míg a koordinációs számokat a 3. táblázat foglalja össze. (Megjegyzés: itt és a továbbiakban **kövérítéssel** jelzem a koordinációs kényszer használatával nyert koordinációs számokat.)

⁷⁵ Láttuk már, hogy $c_{\text{Ge}}N_{\text{GeTe}} = c_{\text{Te}}N_{\text{TeGe}}$, így a germániumra kirótt koordinációs kényszert "érzi" a tellúr is.

⁷³ g_{TeTe} jól "látszik" a röntgendiffrakciós és a Te EXAFS mérésekben, g_{GeTe} -ről ezen kívül még a Ge EXAFS mérés is hordoz információt. Ezzel szemben g_{GeGe} súlya kicsi a röntgendiffrakciós szerkezeti függvényben, sőt kis Ge tartalmú minták esetében még a Ge EXAFS mérésben is.

⁷⁴ Azaz a tellúr koordinációs számának növekedése nem a germánium koordinációs számának 4-től való eltérését kompenzálja-e.



5. ábra: Az amorf Ge_{24,1}Te_{75,9} és Ge_{36,8}Te_{63,2} ötvözetek fordított Monte Carlo szimulációval nyert parciális párkorrelációs függvényei.

Két összetétel fordított Monte Carlo szimulációval nyert parciális párkorrelációs függvényei az 5. ábrán találhatók.

N_{GeGe} és N_{GeTe}, hibáit az előző fejezetben ismertetett módon, átlagos koordinácós kényszereket alkalmazva becsültem meg. N_{Te} esetében a kettes koordináltságú tellúr atomok arányát változtattam koordinációs kényszereket használva. E futások alapján kijelenthető, hogy ha a germánium átlagos koordinációs száma négy, akkor a vizsgált összetételek esetében a tellúr teljes koordinációs száma tér el nem szignifikánsan kettőtől.

	N_{GeGe}	N_{GeTe}	$N_{\rm TeGe}$	$N_{\rm TeTe}$	$N_{\rm Ge}$	N_{Te}
Ge ₁₂ Te ₈₈	0,04	3,96	0,54	1,49	4,00	2,03
Ge _{20,2} Te _{79,8}	0,41	3,59	0,90	1,11	4,00	2,01
Ge _{24,1} Te _{75,9}	1,00	2,99	0,95	1,03	3,99	1,98
Ge _{33,1} Te _{66,9}	1,89	2,14	1,07	0,99	4,03	2,06
Ge _{36,8} Te _{63,2}	2,06	1,96	1,15	0,90	4,02	2,05
Ge44,6Te55,4	2,23	1,71	1,34	0,75	3,94	2,09

3. táblázat: Az amorf Ge-Te ötvözetek koordinációs számai. N_{GeGe} , N_{TeGe} , N_{TeTe} és N_{Te} becsült bizonytalansága körülbelül 0,4, 0,25, 0,2 és 0,15.

A mérések együttes illesztésével sikerült tehát megválaszolni az első kérdést. Az eredmény egyáltalán nem meglepő, hiszen láttuk, hogy Sakurai és munkatársai⁵⁸ is hasonló értékeket kaphattak volna, ha konzisztens módon értékelték volna ki a méréseiket.

Az amorf Ge-Te ötvözetek kötéshosszait a 4. táblázatban találhatók. A Ge-Ge kötéshosszak (2,47-2,50 Å) jól egyeznek a vékonyréteg technikákkal előállított amorf Ge-Sb-Te és

GeCu₂Te₃ ötvözetek^{76,77,78} Ge-Ge távolságaival (2,48 Å). Ugyanez mondható el a Ge-Te kötéshosszról is, amely a dolgozatban szereplő szinte összes Ge-Te üvegben a 2,60 \pm 0,02 Å tartományban található. A Te-Te távolságok a Ge_{20,2}Te_{79,8} összetétel kivételével 2,70 Å és 2,72 Å közé esnek. A parciális párkorrelációs függvények első csúcsának közelebbi vizsgálata azt mutatta, hogy a Ge_{20,2}Te_{79,8} esetében nem a csúcs eltolódásáról van szó, hanem sokkal inkább a csúcsot illesztő Gauss-függvény középpontjának a csúcs "tompasága" (azaz a 2,60 Å - 2,80 Å közötti függvényértékek közti kis eltérés) miatti megnövekedett bizonytalanságáról.

	r _{GeGe}	r _{GeTe}	r _{TeTe}
$Ge_{12}Te_{88}$	2,50	2,59	2,71
Ge _{20,2} Te _{79.8}	2,50	2,60	2,76
Ge _{24,1} Te _{75.9}	2,49	2,59	2,72
Ge _{33,1} Te _{66.9}	2,47	2,58	2,70
Ge _{36.8} Te _{63,2}	2,49	2,59	2,71
Ge _{44.6} Te _{55.4}	2,48	2,60	2,71

4. táblázat: Az amorf Ge-Te ötvözetek fordított Monte Carlo szimulációval nyert kötéshosszai. A feltüntetett értékek bizonytalansága 0,02-0,03 Å.

Következő feladatunk a kémiai rend vizsgálata. Germániumban szegény ötvözetekben⁷⁹ a kémiai rendezetlenség jele a Ge-Ge kötések léte. Első lépésben tehát azt kell kiderítenünk, hogy mekkora Ge tartalomtól tér el N_{GeGe} szignifikánsan nullától. Amint az a 3. táblázatban látható, a Ge₁₂Te₈₈ és Ge_{20,2}Te_{79,8} összetételű mintákban a Ge-Ge koordinációs szám 0,04 és 0,41. Az első érték egyértelműen megközelítésünk érzékenységi küszöbe alatt van, a második pedig gyakorlatilag megegyezik N_{GeGe} becsült bizonytalanságával (~0,4).

A következő összetétel (Ge_{24,1}Te_{75.9}) esetében azonban N_{GeGe} már szignifikánsan nagyobb nullánál. A Ge EXAFS mérés illesztésének φ^2 értéke (ld. 19. egyenlet) kb. 2,5-szeresére nő, ha a Ge-Ge kötéseket kiküszöböljük azzal, hogy a legkisebb Ge-Ge távolságot 3,5 Å-re emeljük. A legkisebb Te-Te távolság változtatásával végzett hasonló tesztek azt mutatták, hogy N_{TeTe} az egész vizsgált tartományon szignifikánsan nagyobb nullánál.

⁷⁶ P. Jóvári, I. Kaban, J. Steiner, B. Beuneu, A. Schöps, A. Webb, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 335212 (2007) DOI:10.1088/0953-8984/19/33/335212

⁷⁷ P. Jóvári, I. Kaban, J. Steiner, B. Beuneu, A. Schöps, A. Webb, *Phys. Rev.* **B77**, 035202 (2008) DOI: 10.1103/PhysRevB.77.035202

⁷⁸ P. Jóvári, Y. Sutou, I. Kaban, Y. Saito, J. Koike, Scr. Mater. 68, 122 (2013)

DOI: 10.1016/j.scriptamat.2012.09.028

⁷⁹ A 8-N szabály teljesülése esetén az x < 100/3 esetben beszélhetünk germániumban szegény ötvözetekről.



6. ábra: Az amorf Ge-Te ötvözetek fordított Monte Carlo szimulációval meghatározott koordinációs számai és a koordinációs számok függése az összetételtől kémiailag teljesen rendezett és teljesen rendezetlen kovalens hálózatok esetében (szaggatott vonal: teljesen rendezett hálózat, folytonos vonal: teljesen rendezetlen eset).

A 6. ábrán az amorf Ge-Te ötvözetek koordinációs számait láthatjuk. Ugyanitt szaggatott és folytonos vonallal ábrázoltam a kémiailag teljesen rendezett a teljesen rendezetlen eseteknek és megfelelő koordinációs számokat is. Megfigyelhető, hogy x > 24,1 esetén a fordított Monte Carlo szimulációval nyert koordinációs számok egyértelműen a rendezetlen kovalens hálózatéhoz voltak közelebb.

Germániumban szegény összetételekben a Ge-Ge koordinációs számok alapján arra következtethetünk, hogy az ötvözetek kémiailag legalább részben rendezettek.

A gyorshűtéssel előállított amorf Ge₁₅Te₈₅ szerkezete

A párologtatással előállított amorf Ge-Te ötvözetek részletes tárgyalása után most teszünk egy rövid kitérőt, és megvizsgáljuk egy "igazi" üveg, a gyorshűtéssel (melt spinning) nyert Ge₁₅Te₈₅ szerkezetét. Bár ennek a rendszernek gyakorlati szempontból csekély a jelentősége, mégis viszonylag sokat foglalkoznak vele. Az üveg szerkezete és elektronszerkezete mellett intenzíven kutatják a folyadék fázis szerkezeti változásait és egyes fizikai tulajdonságok (pl. sűrűség) anomális hőmérsékletfüggését^{80,81,82} is.

⁸⁰ C. Bergman, C. Bichara, J. P. Gaspard, Y. Tsuchiya, *Phys. Rev.* B **67**, 104202 (2003) DOI: 10.1103/PhysRevB.67.104202

⁸¹ I. Kaban, P. Jóvári, W. Hoyer, R. G. Delaplane, A. Wannberg, *J. Phys. Condens. Matter* **18**, 2749 (2006) DOI: 10.1088/0953-8984/18/10/001

⁸²S. Wei, M. Stolpe, O. Gross, W. Hembree, S. Hechler, J. Bednarčik, R. Busch, P. Lucas, *Acta Mater.* **129**, 259 (2017) DOI: 10.1016/j.actamat.2017.02.055

Kísérlet

A mintát Ivan Kaban (TU Chemnitz) készítette forgótárcsás olvadéksugaras eljárással (melt spinning), 99,999%-os tisztaságú germániumból és tellúrból.

A neutrondiffrakciós mérésre a studsviki (Svédország) kutatóreaktor⁸³ mellett működő SLAD diffraktométeren⁸⁴ került sor. A monokromatikus sugárzás hullámhossza 1.11 Å volt, a mintát 6 mm átmérőjű, 0,1 mm falvastagságú vanádium mintatartóba töltöttem. A nyers adatokat korrigáltam a háttér és az üres mintatartó szórására, inkoherens szórásra és többszörös szórásra.

A röntgendiffrakciós mérést Hamburgban végeztem, a BW5 diffraktométeren. A monokromatikus sugárzás energiája 100 keV (0,124 Å), a nyaláb keresztmetszete pedig 1 x 4 mm² volt. A porrá tört mintát 2 mm átmérőjű és 0,02 mm falvastagságú kvarc kapillárisba töltöttem. A nyers adatokat korrigáltam detektor holtidőre és a mintatartó szórására.

A Ge K-él EXAFS mérésre a Hasylab A1 mérőhelyén került sor, transzmissziós módban. A kívánt energiát kétkristályos Si (111) monokromátor választotta ki. A mintapozíció előtti és utáni intenzitást N₂-Ar gázkeverékkel töltött ionizációs kamrák mérték. A porrá tört Ge₁₅Te₈₅ üveget cellulózzal kevertem, és kb. 1 mm vastagságú korongot préseltem belőle. A korong transzmissziója kb. 1/e volt a Ge K éle fölött.

A fordított Monte Carlo szimuláció részletei és eredményei

A szimulációs doboz 20000 atomot tartalmazott 0,0285 Å⁻³ részecskesűrűség mellett. A legkisebb Te-Te és Ge-Te távolság 2,5 Å és 2,4 Å volt. A minimális Ge-Ge távolságot az illeszkedés romlása nélkül fel lehetett emelni 3,2 Å-ig, azaz ki lehetett küszöbölni a Ge-Ge kötéseket ($N_{GeGe} < 0,3$). A koordinációs kényszerek használata nélkül kapott modellben a germánium teljes koordinációs száma 3,94 ± 0,4, a tellúré pedig 2,11 ± 0,15 volt. A tellúr atomok átlag 1,41 ± 0,15 tellúr és 0,70 ± 0,1 germánium szomszéddal rendelkeztek. Azt kaptuk tehát – *koordinációs kényszerek használata nélkül* –, hogy a gyorshűtéssel nyert amorf Ge₁₅Te₈₅ is kielégíti a 8-N szabályt (pontosabban fogalmazva: a koordinációs számok eltérése a 8-N szabályból következő értékektől nem szignifikáns). A Ge-Te kötéshossz 2,60 ± 0,02 Å, míg az első szomszéd Te-Te távolság 2,75 ± 0,03 Å.

⁸³ A studsviki kutatóreaktort 2005-ben bezárták

⁸⁴ A. Wannberg, A. Mellergård, P. Zetterström, R. Delaplane, M. Grönros, L. E. Karlsson, R. L. Mcgreevy, J. Neutron Res. 8, 133 (1999) DOI: 10.1080/10238169908200050
Felmerül a kérdés, hogy kimutatható-e szignifikáns különbség a különböző eljárásokkal készült amorf Ge-Te ötvözetek szerkezete között. A Ge₁₅Te₈₅ üveg fordított Monte Carlo szimulációval nyert parciális párkorrelációs függvényei a 7. ábrán láthatók, a hozzá összetételben legközelebb levő az amorf Ge₁₂Te₈₈ megfelelő párkorrelációs függvényeivel együtt. A Te-Te első szomszéd távolság nagyobb a Ge₁₅Te₈₅ modelljében⁸⁵, 3 Å fölött azonban igen kicsi a különbség a két $g_{TeTe}(r)$ függvény között. A Ge-Te csúcs helye megegyezik a két modellben (2,60 ± 0,02 Å), itt viszont nagyobb távolságoknál tapasztalható jelentősebb eltérés. A Ge₁₅Te₈₅ Ge-Ge párkorrelációs függvényének 3,9 Å-nél



7.ábra: A gyorshűtéssel nyert Ge₁₅Te₈₅ üveg és az amorf Ge₁₂Te₈₈ parciális párkorrelációs függvényeinek összehasonlítása (piros: Ge₁₅Te₈₅, fekete: Ge₁₂Te₈₈, szaggatott piros: a Ge₁₅Te₈₅ neutrondiffrakciós mérés nélkül nyert Ge-Ge parciális párkorrelációs függvénye).

első csúcsa viszonylag jól található definiált. Ezzel szemben a Ge12Te88 megfelelő csúcsa jellegtelen és széles. A különbség egyik oka mindenképpen az, hogy a $Ge_{12}Te_{88}$ modellje neutrondiffrakciós mérés nélkül készült. neutrondiffrakciós А szerkezeti függvénynek Ge-Ge parciális а párkorrelációs függvényre gyakorolt hatását úgy mérhetjük fel, ha a Ge₁₅Te₈₅ fordított Monte Carlo szimulációja során nem illesztjük a neutrondiffrakciós mérést. Az így nyert Ge-Ge parciális párkorrelációs függvény első csúcsa szintén széles, és sokkal közelebb van a Ge12Te88 megfelelő csúcsához, mint a Ge15Te85 eredeti (a neutrondiffrakciós függvény szerkezeti felhasználásával nyert) csúcsához (7. ábra, szaggatott vonal).

A különböző eljárásokkal előállított amorf Ge-Te ötvözetek szerkezetét tehát csak akkor lehet összehasonlítani, ha hasonló információtartalmú méréseket használunk a modellek felállítása során. Kulcsfontosságú a megbízható neutrondiffrakciós szerkezeti függvény,

⁸⁵ a két Te-Te kötéshossz különbsége nem haladja meg a párologtatással nyert amorf Ge-Te ötvözetek r_{TeTe} értékeinek eltérését (4. táblázat)

mert csak az hordoz információt a 3 Å fölötti Ge-Ge korrelációkról. A kérdés vizsgálata jelenleg is folyik.

Megjegyzés a Ge-Te üvegek AIMD szimulációjáról

Érdemes összevetni a fenti eredményeket Kalikka és munkatársai feljebb már tárgyalt munkájával⁵⁹, amelyben a Ge₁₅Te₈₅ üveg szerkezetét tanulmányozzák diffrakciós technikák, fordított Monte Carlo szimuláció és elméleti számítások együttes alkalmazásával. Ebben a műben a germánium teljes koordinációs száma $3,71 \pm 0,13$, míg a tellúré $2,21 \pm 0,13$. Az eredmények különbsége a hibahatáron belül van, azonban csak egyik esetben szignifikáns az eltérés a 8-N szabálytól.

Ide kívánkozik néhány észrevétel a tisztán elméleti alapú modellezés korlátaival kapcsolatban. Bár a DFT fejlődése igen gyors, még nem tűnik megoldottnak a szerkezeti paraméterek (koordinációs számok, kötéshosszak) hibájának becslése. Klasszikus értelemben vett hibáról nem is beszélhetünk, mivel adott számítási apparátus és közelítések alkalmazásával mindig ugyanazt az eredményt kell kapnunk. Ezen kívül amorf Ge-Te ötvözetek esetében a következő hiányosságok figyelhetők meg:

- az elméleti számításokkal nyert Ge-Te és Te-Te kötéshosszak szignifikánsan (gyakran akár 0,05 Å – 0,1 Å-mel) hosszabbak a kísérleti értékeknél⁸⁶;
- a tellúr tartalmú üvegek Te-Te párkorrelációs függvényének első minimuma nem elég mély, ezért N_{TeTe} általában túl magas. Hasonló mondható el $g_{\text{GeTe}}(r)$ első minimumáról is.
- a Te-Ge-Te kötésszög eloszlásának csúcsa a tetraéderes szögtől (109,47°) a derékszög felé tolódik. (Utóbbira sokan tekintenek úgy, mint a germánium atomok oktaéderes környezetének világos jelére. A számítások során alkalmazott közelítések szisztematikus vizsgálata azonban megmutatta, hogy a jelenség oka inkább a leggyakrabban használt Perdew-Burke-Ernzerhof kicserélődési-korrelációs funkcionál elégtelensége⁸⁷, amely azonban jórészt kiküszöbölhető, ha a diszperziós kölcsönhatásokat a Grimme által javasolt módon⁸⁸ veszik figyelembe.)

⁸⁶ Ez vonatkozik Kalikka és munkatársai idézett cikkére is, ahol a tisztán elméleti úton meghatározott Ge-Te és Te-Te távolságok értéke 2,64 Å és 2,84 Å

⁸⁷ M. Micoulaut, A. Piarristeguy, H. Flores-Ruiz, A. Pradel, Phys. Rev. B 96, 184204 (2017)

DOI: 10.1103/PhysRevB.96.184204

⁸⁸ S. Grimme, J. Comput. Chem. 27, 1787 (2006) DOI: 10.1002/jcc.20495

2.2. Az As-Te üvegek rövidtávú rendje

2.2.1. Előzmények

Az amorf Ge-Te ötvözetek után most rátérünk az As-Te üvegek szerkezetének vizsgálatára. A sztöchiometrikus összetétel (As₂Te₃) figyelemre méltó tulajdonsága a kristályos és amorf szerkezet sűrűsége közti jelentős, 13%-os különbség, amely arra utal, hogy a két állapot rövidtávú rendje erősen eltér. (As₂Se₃ és As₂S₃ esetén a kristályos és amorf állapotok sűrűségének eltérése^{89,70} körülbelül 4% és 8%). Láttuk, hogy Ge-Te üvegek gyorshűtéssel csak az eutektikus összetétel közelében (14-24% Ge tartalom között) állíthatók elő. E tartományon kívül kizárólag vékonyréteg technikákkal nyerhető nemkristályos Ge-Te ötvözet. Ezzel szemben az As-Te rendszerben kb. 20 és 68 atomszázalék As tartalom között lehet üvegeket előállítani. A kísérleti alapú szerkezetvizsgálat szempontjából ez azért fontos, mert a nagyobb mintamennyiség lehetővé teszi neutronos mérések végzését.

Egykristály diffrakciós mérések alapján az As_2Te_3 monoklin rendszerben kristályosodik⁹⁰, két nemekvivalens As és három nemekvivalens Te pozícióval (8. ábra). A kristályos szerkezet kémiailag rendezett, azaz nincsenek As-As és Te-Te kötések. Az As-Te elsőszomszéd távolságok 2,68 Å és 2,93 Å között változnak, míg a legkisebb As-As és Te-Te távolságok a 3,56 Å és 4,61 Å, illetve 3,70 Å és 4,43 Å között találhatók.



8. ábra: A monoklin As₂Te₃ (010) síkja Carron szerint⁹⁰. Az elemi cella 20 atomot tartalmaz, az alsó indexek az eltérő As és Te pozíciókat jelölik.

Az As-Te üvegek szerkezetével számtalan tanulmány foglalkozott az elmúlt évtizedekben. Ezek következtetéseik alapján két csoportra oszthatók. Az elsőbe tartozó munkák a kémiai

⁸⁹ A. Feltz, Amorphous Inorganic Materials and Glasses, VCH, Weinheim (1993)

⁹⁰ G. J. Carron, Acta Cryst. 16, 338 (1963) DOI: 10.1107/S0365110X63000943

rendezettséget tételezték fel^{91,92}, azaz az As₂Te₃ üveget AsTe_{3/2} "egységek" építik fel, és csak heteronukleáris (As-Te) kötések léteznek benne. Az arzénban gazdag tartományban megjelennek az As-As kötések is, a tellúrban gazdag összetételekben pedig természetesen csak As-Te és Te-Te kötések találhatók. A vonatkozó tanulmányok másik csoportja a kémiai rendezetlenséget tételezte fel, azaz szerintük a sztöchiometrikus összetétel mindkét oldalán léteznek As-As és Te-Te kötések^{93,94}. A felsorolt művek többségére jellemző, hogy kevés összetételt vizsgált vagy igen korlátozott kísérleti információra alapozta a következtetéseit.

Talán az egyetlen kivétel a Ma és munkatársai által közölt tanulmány, amely 20 és 60 atomszázalék közötti As tartományon, As- és Te K-él EXAFS mérések és anomális röntgenszórás segítségével vizsgálta az As_xTe_{100-x} üvegek szerkezetét. Megállapításaikat a következőkben lehet összefoglalni:

- az arzén koordinációs száma 3 a teljes tartományon
- a tellúr koordinációs száma 2 az arzénban gazdag üvegekben (x > 40), $x \le 40$ esetén azonban a tellúr atomok 40%-ának 3 szomszédja van
- az arzénban szegény és az arzénban gazdag mintákban egyaránt találhatók As-As és Te-Te kötések, azaz az As-Te üvegek kémiailag rendezetlenek.

2.2.2. Saját eredmények

Kísérlet

Az As-Te üvegeket Spyros Yannopoulos (Institute of Chemical Engineering and High Temperature Chemical Processes, Patrasz, Görögország) állította elő⁹⁵.

A neutrondiffrakciós mérésre az LLB-ben (Saclay, Franciaország) működö 7C2 diffraktométeren került sor⁹⁶. A mintára eső neutronok hullámhossza 0,70 Å volt.

A röntgendiffrakciós mérést a BW5 nagyenergiás mérőhelyen végeztem. A mintákat 2 mm átmérőjű és 0,02 mm falvastagságú kvarc csövekbe töltöttem. A beeső nyaláb mérete 1 x 4 mm², míg energiája 99,8 keV volt. A szórt intenzitást Ge szilárdtest detektor rögzítette.

⁹¹ J. Cornet, D. Rossier, J. Non-Cryst, Solids 12, 85 (1973) DOI: 10.1016/0022-3093(73)90056-2

 ⁹² J. R. Fitzpatrick, C. Maghrabi, *Phys. Chem. Glasses* 12, 105 (1973) DOI: 10.1103/0022-3095(13)70030-2
 ⁹³Q. Ma, D. Raoux, S. Benazeth, *Phys. Rev.* B 48, 16332 (1993) DOI: 10.1103/PhysRevB.48.16332
 ⁹⁴ S. Sen, S. Joshi, B. G. Aitken, S. Khalid, *J. Non-Cryst. Solids* 354, 4620 (2008)

DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2008.05.048

⁹⁵ P. Jóvári, S. N. Yannopoulos, I. Kaban, A. Kalampounias, I. Lischynskyy, B. Beuneu, O. Kostadinova, E. Welter, A. Schöps, J. Chem. Phys. 129, 214502 (2008) DOI: 10.1063/1.3026591

⁹⁶ A leggyakrabban használt mérési elrendezéseket és a kiértékelés fő lépéseit a Függelékben ismertetem

A nyers intenzitást háttérsugárzásra, polarizációra, detektor holtidőre és a detektálási térszög változására korrigáltam.

Az EXAFS kísérletre a HASYLAB A1 mérőhelyén került sor. A részletek (pl. monokromatizátorok, detektálás módja) gyakorlatilag megegyeznek az amorf Ge-Te ötvözetek mérése során alkalmazottakkal. A diffrakciós szerkezeti függvények és az EXAFS görbék a 9. ábrán láthatók.



9. ábra: Az As-Te üvegek modellezésekor felhasznált diffrakciós és EXAFS mérések (az összetételek mellett található számok a szerkezeti függvények ordináta menti eltolását jelzik).

A fordított Monte Carlo szimuláció részletei

Alapjában véve az amorf Ge-Te ötvözetek vizsgálata során bejárt utat fogjuk követni. Fontos változás, hogy a nagyobb mintamennyiség az As-Te üvegek esetében elérhetővé teszi a neutrondiffrakciót is, így a legtöbb összetétel esetében erre a mérésre is támaszkodhatunk. A modellezés során illesztett adatsorokat az 5. táblázatban foglaltam össze.

Összetétel	As ₂₀ Te ₈₀	As ₃₄ Te ₆₆	$As_{40}Te_{60}$	As ₅₀ Te ₅₀	As ₆₀ Te ₄₀
Mérések	nd, rd, As	rd, As, Te	nd, rd, As, Te	nd, rd, As, Te	nd, rd, As, Te

5. táblázat: A vizsgált As-Te üvegek és a fordított Monte Carlo szimuláció során felhasznált kísérleti technikák (rd: röntgendiffrakció, nd: neutrondiffrakció, As/Te: As és Te K-él EXAFS mérés).

A szimulációs dobozok 16000 atomot tartalmaztak, a sűrűséget az irodalmi értékeknek⁷⁰ megfelelően választottam. A legkisebb As-As, As-Te és Te-Te távolságok 2,3 Å, 2,4 Å és 2,5 Å voltak. Az EXAFS mérések illesztéséhez szükséges visszaszórási tényezőket most is a FEFF8.4 programmal számítottam ki. Az előző fejezethez hasonlóan itt is sor került kényszermentes és koordinációs kényszert alkalmazó szimulációkra is.

Eredmények

Az arzén és a tellúr koordinációs kényszerek használata nélkül kapott átlagos koordinációs számai a 6. táblázatban láthatók. Megfigyelhető, hogy az As átlagos koordinációs száma mindig közel van 3-hoz. Az As₂₀Te₈₀ összetételnél található a legnagyobb eltérés (~9%), amely az alacsony As tartalom miatt nem szignifikáns. A tellúr teljes koordinációs számával kapcsolatban hasonlóan egyértelmű kijelentés itt még nem tehető, mert x = 40 és 50 esetén is viszonylag nagy a 2-től való relatív eltérés (9,5% és 13%).

Összetétel	$As_{20}Te_{80}$	As ₃₄ Te ₆₆	As40Te60	As ₅₀ Te ₅₀	As ₆₀ Te ₄₀
$N_{ m As}$	2,72	2,94	2,94	2,81	2,99
N_{Te}	2,15	1,99	1,91	2,19	2,26

6. táblázat: Az arzén és tellúr atomok kényszermentes szimulációkkal nyert koordinációs számai.

Az amorf Ge-Te ötvözetekhez hasonlóan itt sem lehet kizárni, hogy a két összetevő koordinációs számai korrelálnak egymással. Az ebből fakadó bizonytalanság kiküszöbölhető, ha a kényszermentes futások eredményeivel összhangban rögzítjük az arzén koordinációs számát (N_{As} =3). Ezekben a számításokban a tellúr atomok koordinációs száma kettő és három között változhat, ami lehetővé teszi a 8-N szabálytól való eltérést, ha a mérések illesztése megköveteli azt.

A 10. ábrán az $As_{40}Te_{60}$ összetételen végzett mérések és a megfelelő modell görbék összehasonlítása látható, míg a koordinációs kényszerek felhasználásával nyert parciális párkorrelációs függvények a 11. ábrán találhatók.



10. ábra: Az As₄₀Te₆₀ üvegen végzett mérések és a mérések egyidejű illesztésével nyert modell görbék (folytonos vonal) összehasonlítása.



11. ábra: Az As_xTe_{100-x} üvegek (x=20, 40, 60) fordított Monte Carlo szimulációval nyert parciális párkorrelációs függvényei.

Az As-As parciális párkorrelációs függvények első csúcsának magassága monoton csökken az arzén tartalommal. A $g_{AsTe}(r)$ függvények esetében az első csúcs helye és alakja csak igen kis mértékben függ az összetételtől. A Te-Te parciális párkorrelációs függvények első csúcsának helye és magassága $x \le 50$ esetén szintén nem változik szignifikánsan az összetétellel. Az As₆₀Te₄₀ $g_{TeTe}(r)$ függvényének első csúcsa magasabb mint a többi üvegé, összhangban azzal, hogy a tellúr teljes koordinációs szám itt nagyobb kettőnél (ld. alább).

Összetétel	$N_{ m AsAs}$	$N_{\rm AsTe}$	$N_{\rm TeAs}$	$N_{\rm TeTe}$	$N_{\rm As}$	N_{Te}	$r_{\mathrm{AsAs}}(\mathrm{\AA})$	$r_{\mathrm{AsTe}}(\mathrm{\AA})$	$r_{\mathrm{TeTe}}(\mathrm{\AA})$
As ₂₀ Te ₈₀	1,05 ±0,5	1,92	0,48	1,62	2,97	2,10	2,50	2,56	2,77
As ₃₄ Te ₆₆	1,53	1,45	0,75	1,34	2,98	2,09	2,48	2,58	2,74
$As_{40}Te_{60}$	1,69	1,20	0,80	1,26	2,89	2,06	2,46	2,59	2,75
As ₅₀ Te ₅₀	1,84	1,03	1,03	1,03	2,87	2,06	2,46	2,59	2,74
$As_{60}Te_{40}$	2,16	0,85	1,28	1,03	3,01	2,31	2,45	2,59	2,74

A koordinációs számok és kötéshosszak a 7. táblázatban találhatók.

7. táblázat: Az arzén és a tellúr $N_{As}=3$ és $N_{Te}=2$ vagy 3 kényszerekkel nyert koordinációs számai és kötéshosszai.

A kötéshosszak becsült bizonytalansága ± 0,02-0,03 Å. A kirótt koordinációs kényszer miatt N_{As} mindig közel van háromhoz (bár a kényszert általában az arzén atomok 90-95%-a elégíti ki, így az átlag eltér 3-tól). Ha nincs másként feltüntetve, akkor N_{AsAs} hibája kb. 0,3. A kényszer miatt ($N_{AsAs}+N_{AsTe}=3$) N_{AsTe} bizonytalansága ugyanekkora, N_{TeAs} bizonytalansága pedig az $N_{TeAs} = \frac{C_{As}}{C_{Te}} N_{AsTe}$ összefüggés alapján körülbelül 0,13 és 0,45 között változik a vizsgált összetételekben. A tellúr-tellúr koordinációs szám bizonytalansága x = 20 esetén ~0,3, míg As₆₀Te₄₀-nél kb. 0,5. A tellúr teljes koordinációs számának hibája kb. 0,2-0,3.

Figyelemre méltó, hogy a $20 \le x \le 50$ tartományon a tellúr átlagos koordinációs száma igen közel van kettőhöz, azaz a szimuláció során felkínált szabadság (N_{Te} = 2 vagy 3) nem javította a mérési eredmények illeszthetőségét. Adataink alapján egyedül az As₆₀Te₄₀ üveg esetében nem lehet egyértelműen kijelenteni, hogy a tellúr koordinációs száma kielégíti a 8 - N szabályt. A 2-től való eltérés a hibahatár (~0,3) környékén van. A Ge_xAs_{40-x}Te₆₀ üvegek szerkezetének ismeretében (ld. később) azonban feltételezhetjük, hogy az eltérés nem szignifikáns.

A következő feladat a kémiai rend vizsgálata. Az arzén atomoknak átlag ~1 arzén szomszédjuk van $As_{20}Te_{80}$ -ban, és körülbelül 2 az $As_{60}Te_{40}$ üvegben. A Te-Te koordinációs szám ~1,6 és ~1 a két összetétel esetében. Az egy atomra jutó homonukleáris kötések száma monoton függvénye az összetételnek, ami arra utal, hogy az As-Te üvegek kémiailag rendezetlenek. A rendezetlenség mértékét itt is úgy szemléltethetjük, hogy összehasonlítjuk a fordított Monte Carlo szimulációval nyert As-As, As-Te és Te-Te koordinációs számokat a teljesen rendezett és teljesen rendezetlen kovalens hálózatokra számított értékekkel. Utóbbiakat a kémiai rendről szóló fejezetben ismertetett módon, N_1 =3 és N_2 =2

helyettesítéssel határozhatjuk meg. Teljesen rendezetlen hálózatok esetében az egyes koordinációs számok függése az összetételtől a következő:

$$N_{AsAs}(x) = \frac{9x}{200 + x} \qquad \qquad N_{AsTe}(x) = \frac{600 - 6x}{200 + x} \qquad \qquad N_{TeTe}(x) = \frac{4(100 - x)}{200 + x}$$

A fenti függvények a 12. ábrán találhatók. Ugyanitt láthatók az As-Te üvegek fordított Monte Carlo szimulációval nyert koordinációs számai is, amelyek mindenhol igen közel esnek a teljesen rendezetlen kovalens hálózat koordinációs számait megadó görbékhez.



12. ábra: A vizsgált As_xTe_{100-x} üvegek fordított Monte Carlo szimulációval nyert és a kémiailag teljesen rendezetlen hálózatra számított koordinációs számok (folytonos vonal) összehasonlítása.

Ma és munkatársai szerint⁹³ As-As és Te-Te kötések léteznek teljes üvegképző а tartományon, tehát arzénban gazdag és arzénban szegény összetételekben is. Vizsgálataik alapján 20 és 50 atom% arzén tartalom között az As-As koordinációs szám 0,2-ről 1,5-re nő. Ezzel párhuzamosan a Te-Te koordinációs szám 1,7-ről 0,4-re csökken. Az azonos atomok közti kötések tehát szerintük is léteznek, a számuk viszont jóval alacsonyabb a jelen munkában megadott értékeknél. Az eltérés valószínűleg két fő okra vezethető vissza. Az első az, hogy az EXAFS visszaszórási amplitúdók és fázisok számítása nagyot fejlődött az idézett mű megjelenése utáni években. A másik ok az anomális röntgenszórás viszonylag nagy szisztematikus hibája, illetve a térbeli felbontás szisztematikus hibáktól függetlenül létező korlátja⁹⁷.

 $^{^{97}}$ Ez elsősorban az arzén esetében jelentős, ahol az él energiája komolyan korlátozza a mérési tartományt (k_{max} ~11 Å⁻¹)

2.3. A Ge-As-Te üvegek szerkezete

Az amorf Ge-Te és As-Te ötvözetek rövidtávú rendjének vizsgálata után most áttérünk a többkomponensű Te-alapú üvegek és egyéb, nem gyorshűtéssel előállított amorf ötvözetek szerkezetének tárgyalására. A 8-N szabályt kielégítő rendszerekkel kezdünk, majd olyan üvegekkel folytatjuk, amelyekben egyes összetevők koordinációs száma nem teljesíti a fenti szabályt.

Nehéz lenne pontosan számba venni, hogy az infravörös spektrum 12 μm és 20 μm közötti része hány különböző területen bír nagy jelentőséggel. Használják CO₂ és O₃ jeleit keresve az exobolygók kutatásában^{98,99}, az orvosi diagnosztikában¹⁰⁰ és a geológiában is¹⁰¹. Az a közös ezekben az alkalmazásokban, hogy szükség van hozzájuk a távoli infravörös tartományban átlátszó és a túlhűtött folyadék tartományban jól alakítható (húzható, préselhető) üvegekre. Az első feltételt sok tellúr alapú kovalens üveg teljesíti (pl. GeTe₄). A második követelmény akkor elégíthető ki, ha a túlhűtött folyadék tartomány elég széles, és nem indul el a kristályosodás az alakítás közben. A kristályosodást azért kell mindenképpen elkerülni, mert az inhomogenitások csökkentik az optikai eszközök átlátszóságát és rontják a képalkotás minőségét. Több stratégia is létezik a túlhűtött folyadék tartomány növelésére, a legkézenfekvőbb a Ge-Te rendszer kristályosodásának gátlása As, Ga, I vagy AgI hozzáadásával¹⁰². Jelen munkában mindegyik rendszerről szó lesz ezek közül, de nem egymás után tárgyalom őket, hanem a dolgozat saját szempontjai szerint, azaz azt vizsgálva, hogy teljesül-e a 8-N szabály.

A Ge-As-Te rendszerben kb. 80 % és 30% tellúr tartalom között lehet gyorshűtéssel üveget előállítani¹⁰³. A tartomány egyik széle tellúrban gazdag, míg a másik tellúrban erősen szegény. A Ge-Te és As-Te rendszereknél tapasztaltak alapján elvárhatjuk, hogy a 8-N szabály a Ge-As-Te ötvözetekben is teljesüljön. Láttuk, hogy az As-Te üvegek teljesen rendezetlenek, míg az amorf Ge_xTe_{100-x} ötvözetek az $x \le 20$ tartományon kémiailag legalább

⁹⁸ C. S. Cockell et al. *Exp Astron.* **23**, 435 (2009) DOI: 10.1007/s10686-008-9121-x

⁹⁹ A. Wilhelm, C. Boussard-Plédel, Q. Coulombier, J. Lucas, B. Bureau, P. Lucas, *Adv. Mater.* **19**, 3796 (2007) DOI: 10.1002/adma.200700823

 ¹⁰⁰ M. L. Anne, C. Le Lan, V. Monbet, C. Boussard-Plédel, M. Ropert, O. Sire, M. Pouchard, C. Jard, J. Lucas, J. L. Adam, P. Brissot, B. Bureau, O. Loréal, *J. Biomed. Opt.* 14, 054033 (2009)
 DOI: 10.1117/1.3253319

¹⁰¹ F. Charpentier, B. Bureau, J. Troles, C. Boussard-Plédel, K. Michel Le Pierres, F. Smektala, J. L. Adam, *Opt. Mater.* **31**, 496 (2009) DOI:10.1016/j.optmat.2007.10.014

¹⁰² a "hozzáadás" együtt járhat a Ge:Te arány megváltoztatásával is

¹⁰³ Z. Yang, P. Lucas, J. Am. Ceram. Soc. **92**, 2920 (2009) DOI: 10.1111/j.1551-2916.2009.03323.x

részben rendezettek. Felmerül a kérdés, hogy ez az eltérő viselkedés a Ge-As-Te üvegekben is megfigyelhető-e, azaz rendezettebb-e általában a germánium környezete mint az arzéné.

2.3.1. Előzmények

A Ge-As-Te rendszert még a 70-es években vizsgálták a PC-RAM létrehozását célzó korai kutatások során¹⁰⁴, azóta viszont kevés figyelmet kapott. Az érdeklődés évtizedekkel későbbi újraéledése egyértelműen az infravörös optikai alkalmazásoknak köszönhető. Sen és munkatársai a Ge_xAs_{2x}Te_{100-3x} (8,3 $\leq x \leq 23,3$) összetételű üvegek rövidtávú rendjét vizsgálták nagyenergiás röntgendiffrakcióval¹⁰⁵. Eredményeik szerint az analóg Ge-As-S és Ge-As-Se üvegekhez képest a kémiai rend gyengébb, mivel tellúrban szegény üvegekben is vannak Te-Te kötések.

Lippens és munkatársai Ge és As K-él EXAFS segítségével tanulmányozták a $Ge_{10}As_xTe_{90-x}$ összetételű üvegek szerkezetét¹⁰⁶. Azt találták, hogy már tellúrban gazdag összetételekben is léteznek Ge-X és As-X (X=As, Ge) kötések, és a Ge-Te koordinációs szám nem változik szignifikánsan a 0,15 $\leq x \leq 0,54$ tartományon. Ezekben az összetételekben a germánium és az arzén is teljesíti a 8-N szabályt, 0,46 $\leq x$ esetén azonban a tellúr koordinációs száma szignifikánsan nagyobb kettőnél.

2.3.2. Saját eredmények

Kísérlet

A mintákat Pierre Lucas és munkatársai (University of Arizona) készítették. A mintaelőállítás részletei megtalálhatók az irodalomban¹⁰⁷.

A röntgendiffrakciós és EXAFS mérési elrendezések megegyeztek az amorf Ge-Te ötvözetek vizsgálatakor alkalmazottakkal. A röntgendiffrakciós adatokat Jozef Bednarčiknak (HASYLAB, Hamburg) köszönhetem. A neutrondiffrakciós mérést Claudia Pantalei és Brigitte Beuneu (LLB) végezték a 7C2 diffraktométeren. A berendezés paraméterei és a mintakörnyezet gyakorlatilag azonosak voltak az As-Te üvegek mérése során használtakkal. A felhasznált méréseket a 8. táblázatban foglaltam össze.

¹⁰⁴ J. A. Savage, J. Mater. Sci. 6, 964 (1971) DOI: 10.1007/BF00549946

¹⁰⁵ S. Sen, S. Soyer Uzun, C. J. Benmore, B. G. Aitken, *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 405401 (2010) DOI: 10.1088/0953-8984/22/40/405401

¹⁰⁶ P. E. Lippens, J. C. Jumas, J. Olivier-Fourcade. L. Aldon, *J. Non-Cryst. Solids* **271**, 119 (2000) DOI: 10.1016/S0022-3093(00)00103-4

¹⁰⁷P Jóvári, P. Lucas, Z Yang, B Bureau, I Kaban, B Beuneu, J Bednarčik, *J. Am. Ceram. Soc.* **97**, 1625 (2014) DOI: 10.1111/jace.12823

Összetétel	Mérések
$Ge_{10}As_{10}Te_{80}$	nd, rd, Ge és As EXAFS
$Ge_{10}As_{15}Te_{75}$	nd, rd, Ge és As EXAFS
$Ge_5As_{55}Te_{40}$	nd, rd, Ge, As és Te EXAFS
$Ge_{15}As_{45}Te_{40}$	rd, Ge, As és Te EXAFS
$Ge_{20}As_{40}Te_{40}$	nd, rd, Ge, As és Te EXAFS

8. táblázat: A Ge-As-Te üvegek modellezése során felhasznált mérések (rd: röntgendiffrakció, nd: neutrondiffrakció, Ge/As/Te: Ge, As és Te K-él EXAFS mérés).

A fordított Monte Carlo szimuláció részletei

A szimulációs dobozok 20000 atomot tartalmaztak. A móltérfogatokat (9. táblázat) irodalmi értékek inter- és extrapolációjával határoztam meg^{70,108}. A legkisebb atom-atom távolságokat tesztfutások segítségével választottam meg, az elfogadott értékek a 10. táblázatban találhatók. A germánium és arzén atomokra 4-es és 3-as koordinációs kényszerereket róttam ki, amelyeket általában az atomok 95%-a teljesített. A mért adatok és a modell görbék egyezését a 13. ábra szemlélteti.

Összetétel	Móltérfogat (cm ³)
	(részecskesűrűség (Å ⁻³))
$Ge_{10}As_{10}Te_{80}$	20,85 (0,02889)
Ge10As15Te75	20,35 (0,02959)
Ge ₅ As ₅₅ Te ₄₀	17,96 (0,03354)
$Ge_{15}As_{45}Te_{40}$	18,07 (0,03333)
$Ge_{20}As_{40}Te_{40}$	18,12 (0,03324)

9. táblázat: A Ge-As-Te üvegek móltérfogata (cm³-ben) és a részecskesűrűség (térfogategységre jutó atomok száma ($Å^{-3}$)).

Ge-Ge	Ge-As	Ge-Te	As-As	As-Te	Te-Te
3,6	3,6 (2,35)	2,35	2,25	2,35	2,5

10. táblázat: A Ge-As-Te üvegek fordított Monte Carlo szimulációja során alkalmazott legkisebb atom-atom távolságok Å-ben. A zárójelben megadott érték a tellúrban szegény összetételekre vonatkozik.

¹⁰⁸ S. Sen, E. L. Gjersing, B. G. Aitken, *J. Non-Cryst. Solids* **356** 2083 (2010) DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2010.08.013



13. ábra: A Ge₂₀As₄₀Te₄₀ üvegen végzett mérések és a mérések egyidejű illesztésével nyert modell görbék (folytonos vonal) összehasonlítása.

Eredmények

Ge₁₀As₁₀Te₈₀ és Ge₁₀As₁₅Te₇₅

Elsőként a két tellúrban gazdag üveggel foglalkozunk. A Ge₁₀As₁₅Te₇₅ parciális párkorrelációs függvényei a 14. ábrán láthatók.



14. ábra: A Ge₁₀As₁₅Te₇₅ üveg fordított Monte Carlo szimulációval nyert parciális párkorrelációs függvényei.

A koordinációs számok és a kötéshosszak a 11. és 12. táblázatokban találhatók. Ugyanitt feltüntettem a $Ge_{20}Te_{80}$ és $As_{20}Te_{80}$ üvegek megfelelő értékeit is. A jobb összehasonlíthatóság kedvéért az utóbbi rendszeren új számításokat végeztem, a $Ge_{10}As_{10}Te_{80}$ üveghez hasonlóan Te EXAFS mérés nélkül. A Ge-Te és As-Te elsőszomszéd távolság egyaránt 2,60 ± 0,02 Å. A Te-Te kötéshossz 2,77 ± 0,02 Å és 2,76 ± 0,02 Å a két

üvegben. Ezek az értékek a $Ge_{20}Te_{80}$ és $As_{20}Te_{80}$ megfelelő kötéshosszai közé esnek^{109,95} (2,74 ± 0,02 Å és 2,78 ± 0,02 Å). A tellúr átlagos teljes koordinációs száma egyik tellúrban gazdag Ge-As-Te üveg esetében sem tér el szignifikánsan kettőtől.

Összetétel	N _{GeTe}	N _{AsAs}	N _{AsTe}	N _{TeGe}	N _{TeAs}	N _{TeTe}	N _{Ge}	N _{As}	N _{Te}
$Ge_{10}As_{10}Te_{80}$	3,99	0,24	2,78	0,50	0,35	1,25	3,99	3,02,	2,10
$Ge_{10}As_{15}Te_{75}$	3,87	0,39	2,59	0,52	0,52	1,02	3,87	2,98	2,06
$Ge_{20}Te_{80}$	4,02	-	-	1,00	-	1,10	4,02	-	2,10
As ₂₀ Te ₈₀	-	0,37	2,72	-	0,68	1,42	-	3,09	2,10

11. táblázat: koordinációs számok a két tellúrban gazdag Ge-As-Te üvegben, illetve a Ge₂₀Te₈₀ és As₂₀Te₈₀ üvegekben

Összetétel	r _{GeTe}	r _{AsTe}	r _{TeTe}	r _{AsAs}
Ge10As10Te80	$2{,}60\pm0{,}02$	$2{,}60\pm0{,}02$	$2{,}77 \pm 0{,}02$	$2,\!46\pm0,\!02$
Ge10As15Te75	$2{,}60\pm0{,}02$	$2{,}60\pm0{,}02$	$2{,}76 \pm 0{,}02$	$2,\!45\pm0,\!02$
$Ge_{20}Te_{80}$	$2{,}59\pm0{,}02$	-	$2{,}74\pm0{,}02$	-
As20Te80	-	$2{,}56\pm0{,}02$	$2{,}78 \pm 0{,}02$	$2{,}50\pm0{,}03$

12. táblázat: kötéshosszak a két tellúrban gazdag Ge-As-Te üvegben, illetve a $Ge_{20}Te_{80}$ és $As_{20}Te_{80}$ üvegekben

Az eddig tapasztaltak összhangban vannak a $Ge_{20}Te_{80}$ és az $As_{20}Te_{80}$ rövidtávú rendjével. A minimális Ge-Ge és Ge-As távolságokat az illeszkedés romlása nélkül fel lehetett emelni 3,6 Å-ig, tehát méréseink alapján a Ge atomok körül csak tellúr található a $Ge_{10}As_{10}Te_{80}$ és $Ge_{10}As_{15}Te_{75}$ üvegekben. Az As-As kötések kizárása viszont kb. 25%-kal növelte a $Ge_{10}As_{15}Te_{75}$ As EXAFS mérésének φ^2 értékét (ld. 19. egyenlet). Utóbbi rendszerben az As-As koordinációs szám 0,39 ± 0,3, míg a $Ge_{10}As_{10}Te_{80}$ esetén kapott érték (0,24) egyértelműen kisebb a kísérleti bizonytalanságnál. Az $As_{20}Te_{80}$ üveg Te EXAFS adatok illesztése nélkül nyert As-As koordinációs számának (0,37 ± 0,3) összevetése a Te EXAFS mérés felhasználásával kapottal (1,05 ± 0,5) szintén arra figyelmeztet, hogy ilyen alacsony As tartalom mellett az As-Te és As-As csúcsok szétválasztása csak relative nagy hibával végezhető el.

Az As-Te koordinációs számok bizonytalansága az $N_{AsTe}+N_{AsAs}=3$ kényszer miatt megegyezik az As-As koordinációs számok bizonytalanságával. A tellúr teljes koordinációs számának bizonytalansága körülbelül 0,2, így a mérések alapján kijelenthetjük, hogy a két tellúrban gazdag Ge-As-Te üvegben N_{Te} nem tér el szignifikánsan 2-től.

¹⁰⁹ L. Rátkai, A. P. Gonçalves, G. Delaizir, C. Godart, I. Kaban, B. Beuneu, P. Jóvári, *Solid State Commun.* **151**, 1524 (2011) DOI: 10.1016/j.ssc.2011.07.037

$$Ge_x As_{60-x} Te_{40} (x = 5, 15, 20)$$

Ezekben az üvegekben biztosan nem csak tellúr található a germánium körül. Tesztfutások azt mutatták, hogy Ge-As kötésekre egyértelműen szükség van a mérések illesztéséhez, a Ge-Ge kötések megengedése azonban még $Ge_{20}As_{40}Te_{40}$ esetében sem javította az illesztés minőségét. Így a végső futásokban Ge-As, As-As, Ge-Te, As-Te és Te-Te kötésekkel számoltam. A Ge és As atomok esetében itt is 4-es és 3-as koordinációs kényszert alkalmaztam, a Te atomok teljes koordinációs számára azonban most sem róttam ki kényszert. A $Ge_{20}As_{40}Te_{40}$ üveg modelljének parciális párkorrelációs függvényeit a 15. ábra mutatja, míg a három összetétel kötéshosszai és koordinációs számai a 13. és 14. táblázatokban találhatók.

Összetétel	r _{GeAs}	r _{GeTe}	r _{AsTe}	r _{AsAs}	r _{TeTe}
Ge ₅ As ₅₅ Te ₄₀	$2,\!47\pm0,\!02$	$2,\!61 \pm 0,\!02$	$2{,}62\pm0{,}02$	$2{,}43\pm0{,}02$	$2,80 \pm 0,04$
$Ge_{15}As_{45}Te_{40}$	$2,\!47\pm0,\!02$	$2{,}61\pm0{,}02$	$2{,}62\pm0{,}02$	$2{,}43 \pm 0{,}02$	$2{,}74\pm0{,}04$
$Ge_{20}As_{40}Te_{40}$	$2,\!46\pm0,\!02$	$2{,}60\pm0{,}02$	$2{,}61\pm0{,}02$	$2,\!43\pm0,\!02$	$2,\!76\pm0,\!04$

13. táblázat: A tellúrban szegény Ge-As-Te üvegek kötéshosszai (Å).

A Ge-Te, As-Te, As-As és Te-Te távolságok általában egyeznek a Ge-Te és As-Te üvegekben talált értékekkel, a Ge-As kötéshossz pedig szintén közel van a Ge-As-Se üvegekben talált távolságokhoz¹¹⁰ (2,45 – 2,46 Å).

Összetétel	$N_{\rm GeAs}$	$N_{\rm GeTe}$	$N_{\rm AsGe}$	$N_{\rm AsAs}$	$N_{\rm AsTe}$	$N_{\rm TeGe}$	$N_{\rm TeAs}$	$N_{\rm TeTe}$	$N_{\rm Ge}$	$N_{\rm As}$	$N_{\rm Te}$
Ge ₅ As ₅₅ Te ₄₀	1,56	2,44	0,14	1,82	1,04	0,31	1,44	0,41	4,00	3,00	2,06
$Ge_{15}As_{45}Te_{40}$	1,56	2,46	0,52	1,72	0,85	0,92	0,95	0,33	4,02	3,09	2,16
$Ge_{20}As_{40}Te_{40}$	1,89	2,11	0,95	1,37	0,72	1,05	0,72	0,33	4,00	3,04	2,20

14. táblázat: Koordinációs számok a tellúrban szegény Ge-As-Te üvegekben

A Ge-As koordinációs számok bizonytalansága x=15 és 20 esetében 0,3 körüli, a Ge₅As₅₅Te₄₀ összetételnél pedig ~0,5. A germániumra kirótt 4-es koordinációs kényszer miatt ($N_{\text{GeAs}} + N_{\text{GeTe}} = 4$) N_{GeAs} és N_{GeTe} bizonytalansága természetesen mindig ugyanakkora. Ugyancsak 0,3 körül van N_{AsAs} és N_{AsTe} hibája is, míg N_{Te} és N_{TeTe} esetében ez az érték a tesztfutások szerint körülbelül 0,2.

A számítások alapján a következőket mondhatjuk a tellúrban szegény Ge-As-Te üvegek rövidtávú rendjéről:

 bár egyaránt léteznek Ge-Te és Ge-As kötések, a germánium mégis inkább tellúrhoz köt. A Ge₂₀As₄₀Te₄₀ üveg esetében pl. a Ge-As és Ge-Te kötések "azonos

¹¹⁰I. Pethes, I. Kaban, R.-P. Wang, B. Luther-Davies, P. Jóvári, *J. Alloys Compd.* **623**, 454 (2015) DOI: 10.1016/j.jallcom.2014.11.002

preferáltsága" $N_{\text{GeAs}} = 2,4$ és $N_{\text{GeTe}} = 1,6$ koordinációs számokat eredményezne, míg a mérések illesztésével $1,89 \pm 0,3$ illetve $2,11 \pm 0,3$ értékeket kaptunk.

- a Te-Te koordinációs szám 0,3-0,4 ± 0,2. Az As-Te rendszerhez hasonlóan tehát 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 három komponensű rendszerben mint pl. az As₆₀Te₄₀ üvegben.
- a tellúr teljes koordinációs száma nem tér el szignifikánsan kettőtől.
- az arzén körül található germánium, arzén és tellúr is. A koordinációs számok változása követi az összetétel változását (azaz az As-Ge koordinációs szám nő, az As-As pedig csökken, ahogy növeljük a Ge tartalmat). Ezzel szemben a Ge-As és Ge-Te koordinációs számok változása az összetétellel nem szignifikáns. Ennek alapján kijelenthető, hogy az arzén környezete kémiailag rendezetlenebb mint a germániumé. A Ge-As kötések miatt azonban utóbbi környezete sem teljesen rendezett. Felmerül a kérdés, hogy miért van szükség egyáltalán Ge-As kötésekre. Ismert, hogy As-Te üvegek gyorshűtéssel csak kb. 68% As tartalomig hozhatók létre¹⁰³, e fölött már elemi arzén is kiválik. Ha csak tellúr lenne a germánium körül, akkor kevesebb As-Te kötés jöhetne létre, így nőne az As-As kötések száma, a germánium tartalom növelésével pedig egy idő után elkezdene kiválni az elemi arzén. Feltételezhetjük, hogy ezt éppen a Ge-As kötések létrejötte gátolja meg.



15. ábra: A Ge₂₀As₄₀Te₄₀ üveg fordított Monte Carlo szimulációval nyert parciális párkorrelációs függvényei.

2.4. A Ge₂₀I₇Te₇₃ üveg rövidtávú rendje

Következő példánk a Ge₂₀I₇Te₇₃ üveg. A jóddal való ötvözés hatására a Ge-Te olvadékok stabilitása nő¹¹¹, a túlhűtött folyadék tartomány szélessége a vizsgált összetétel esetében 124 K. A túlhűtött folyadék stabilitása és a viszonylag kis viszkozitás (185 °C-on $\sim 3.10^8$ Poise) lehetővé teszi a legváltozatosabb infravörös optikai elemek (pl. lencsék, optikai szálak, szűrők) kialakítását.

A rövidtávú rend meghatározásához természetesen itt is több mérésre van szükség. Az amorf Ge-Te ötvözetekhez képest nehézséget jelent, hogy a jód és a tellúr mérete és szórási tulajdonságai is igen hasonlóak. Emiatt például a Ge-Te és Ge-I parciális párkorrelációs függvények első csúcsa nem oldható fel jód EXAFS mérés nélkül.

Kísérlet

A mintát Bruno Bureau és munkatársai (Rennes) készítették¹¹². A fordított Monte Carlo szimulációhoz felhasznált öt mérésre (neutrondiffrakció, röntgendiffrakció, Ge-, Te- és I Kél EXAFS) az előző fejezetben említett mérőhelyeken került sor. A jód EXAFS adatsort Darius Zajacnak (Hasylab, Hamburg) köszönhetem, a többi mérést én végeztem el.

A fordított Monte Carlo szimuláció részletei

A szimulációs doboz 18000 atomot tartalmazott, a rendszer sűrűsége 5,3 g/cm³ volt, amely 86,95 Å-ös dobozméretnek felel meg. Az előzetes számítások során feltételeztem, hogy a germánium teljes koordinációs száma 4, a jód és a tellúr koordinációs számát azonban nem kötöttem meg. Ezekkel a feltételekkel a jód koordinációs számára 0,63-at kaptam, ami arra utal, hogy az egynél több szomszéddal rendelkező jód atomok száma elhanyagolható. Mivel az izolált, azaz kémiai kötés nélküli atomokat is kizárhatjuk, így feltehető, hogy a jód atomok teljes koordinációs száma 1. Ebből az is következik, hogy I-I kötések nem léteznek, hiszen ez izolált I₂ molekulák létrejöttét jelentené.

¹¹¹ A. A. Wilhelm, C. Boussard-Plédel, Q. Coulombier, J. Lucas, B. Bureau, P. Lucas, *Adv. Mater.*, **19**, 3796 (2007) DOI: 10.1002/adma.200700823

 ¹¹² P. Jóvári, I. Kaban, B. Bureau, A. A. Wilhelm, P. Lucas, B. Beuneu, D. A. Zajac, J. Phys.: Condens. Matter, 22, 404207 (2010) DOI: 10.1088/0953-8984/22/40/404207

A kérdés tehát az, hogy a jód germániumhoz vagy tellúrhoz köt-e inkább. Ezt újabb szimulációval lehetett megválaszolni, amelyben a germánium atomokra kirótt 4-es koordinációs kényszer mellett előírtam, hogy minden egyes jód atomnak pontosan egy germánium vagy tellúr szomszédja legyen. A "végső" futás során alkalmazott legkisebb atom-atom távolságokat a 15. táblázat tartalmazza.

Pár	Ge-Ge	Ge-I	Ge-Te	I-I	I-Te	Te-Te
Távolság (Å)	3,2	2,4	2,4	3,2	2,5	2,5

15. táblázat: A $Ge_{20}I_7Te_{73}$ üveg szimulációja során alkalmazott legkisebb atom-atom távolságok.

Eredmények

Az öt mérés egyidejű illesztésével nyert modell görbéket és a kísérleti adatokat a 16. ábrán hasonlítottam össze, míg a modellből számított parciális párkorrelációs függvények a 17. ábrán láthatók.



16. ábra: A Ge₂₀I₇Te₇₃ üvegen végzett diffrakciós és EXAFS mérések (szimbólumok), illetve a mérések egyidejű illesztésével nyert modell görbék (folytonos vonal) összehasonlítása.

A Ge-Te és Ge-I kötéshosszak hibahatáron belül megegyeznek (2,60 \pm 0,02 Å és 2,58 \pm 0,02 Å). Az elsőszomszéd Te-Te távolság 2,70 \pm 0,02 Å, amely megint csak

hibahatáron belül egyezik a legtöbb amorf Ge-Te ötvözetre kapott 2,70-2,72 Å-ös értékkel. Az I-Te csúcs alakja szabálytalan, a megfelelő koordinációs szám 0,28 (16. táblázat), ami nem haladja meg módszerünk érzékenységét (~0,3-0,4). Az I-Te koordinációs szám az illeszkedés romlása nélkül nullára csökkenthető (akár a legkisebb I-Te távolság emelésével,



17. ábra: A Ge₂₀I₇Te₇₃ üvegen végzett diffrakciós és EXAFS mérések illesztésével nyert parciális párkorrelációs függvények.

akár koordinációs kényszerrel), feltételezhetjük tehát, hogy a jód atomok zöme germániumhoz köt. A tellúr atomok körül átlagosan 1,00 ± 0,2 tellúr és $1,02 \pm 0,05$ germánium atom található (utóbbi mennyiséget igen erősen "megfogja" germánium atomokra kirótt 4-es a kényszer¹¹³). koordinációs Figyelemre méltó, hogy a tellúr koordinációs száma kényszer nélkül is igen közel van kettőhöz $(2,04 \pm 0,15)$. A jód kényszer nélkül kapott koordinációs száma $1,11 \pm 0,4$, vagyis eredményeink szerint a Ge₂₀I₇Te₇₃ üveg követi a 8-N szabályt¹¹⁴. Mivel a mérések illesztéséhez háromféle kielégítő csak kötésre (Ge-Te, Ge-I, Te-Te) van szükség, ezért azt is kijelenthetjük, hogy rendszerünk kémiailag teljesen rendezett¹¹⁵.

N _{TeTe}	N _{TeGe}	N _{Tel}	N _{GeTe}	N _{GeI}	N _{IGe}	N _{ITe}	N _{Te}	N _{Ge}	N_I
1,00	1,02	0,03	3,73	0,29	0,83	0,28	2,04	4,02	1,11

16. táblázat: Koordinációs számok a Ge₂₀I₇Te₇₃ üvegben.

¹¹³ Láttuk már, hogy $c_{\text{Te}}N_{\text{TeGe}}=c_{\text{Ge}}N_{\text{GeTe}}$, így a germánium atomokra kirótt kényszer hatással van a tellúr atomok környezetére is

¹¹⁴ természetesen akkor, ha igaz az a plauzibilis feltevés, hogy N_{Ge} =4

¹¹⁵ Akkor is teljesen rendezett lenne, ha a jód atomok a germánium helyett a tellúrhoz kötnének. Vagyis a teljes rendezetlenséggel szemben a teljes kémiai rendezettség többféleképpen is megvalósulhat egy háromkomponensű rendszerben.

2.5. Az amorf GeSb₂Te₄ és Ge₂Sb₂Te₅ szerkezete

A DVD és PC-RAM (phase change random access memory) technológiákban elsősorban GeTe-Sb₂Te₃ és Ag-In-Sb-Te összetételű "fázisváltó" ötvözetek segítségével tárolják az információt. Az írás/olvasás gyorsítása, az információsűrűség növelése és az adatok hosszútávú stabilitásának biztosítása megköveteli a kristályos és amorf fázisok fizikai tulajdonságainak (sűrűség, keménység, vezetőképesség, abszorpciós spektrum, olvadáspont) ismeretét. A felhasználás szempontjából jól teljesítő ötvözetek célzottabb keresésében segíthet a két fázis szerkezetének megismerése is. Az összetevők nagy száma, hasonló mérete és szórási tulajdonságai miatt utóbbi feladat az Ag-In-Sb-Te ötvözetek esetében lényegesen nehezebb, ezért a szerkezeti vizsgálatok fő tárgya a GeTe-Sb₂Te₃ rendszer volt. Ezen belül fontossága miatt elsősorban a Ge₂Sb₂Te₅ összetétellel foglalkoztak, de az egyszerűbb sztöchiometria miatt tanulmányozták a GeSb₂Te₄-et is. Mi is e két összetétel amorf fázisának szerkezetét vizsgáljuk.

2.5.1. Előzmények

Az amorf fázist csak vékonyréteg technikákkal lehet előállítani, ami sokáig nehézkessé tette a szerkezet tanulmányozását. Az első vizsgálatok ezért a kristályos fázissal foglalkoztak. A GeTe-Sb₂Te₃ összetételek stabil kristályszerkezete trigonális¹¹⁶, míg az amorf fázis lézeres kristályosításával NaCl-típusú rács jön létre, amelynek egyik alrácsát a Te atomok töltik be, a másik alrácson pedig GeTe esetében Ge, GeTe-Sb₂Te₃ összetételeknél pedig Ge, Sb és valamennyi vakancia található¹¹⁷. Látható tehát, hogy a kristályos GeTe-Sb₂Te₃ ötvözetek kémiailag rendezettek (csak Ge-Te és Sb-Te kötések találhatók bennük), viszont nem teljesítik a 8-N szabályt (a kősó rácsban az első szomszédok száma 6). Szobahőmérsékleten a köbös fázis metastabil, a hőmérséklet emelésével átalakul a stabil trigonális fázisba. Ezt az átalakulást az elemi cella <111> irány mentén történő kismértékű nyúlása és a cella közepén lévő atom elmozdulása kíséri¹¹⁸. A NaCl-típusú rácsban 6 tellúr atom található a germánium

¹¹⁶ I. I. Petrov, R. M. Imamov, Z. G. Pinsker, Sov. Phys. Crystallogr. 13, 339 (1968)

¹¹⁷ S. Raoux, W. Wełnic, D. Ielmini, *Chem. Rev.* **110**, 240 (2010) DOI: 10.1021/cr900040x

¹¹⁸ A pozitív és negatív töltések súlypontja az elemi cellán belül nem esik egybe, ezért az így létrejövő szerkezet ferroelektromos. Érdekes, hogy GeTe esetében 400°C fölött ismét a NaCl szerkezet a stabilabb (trigonális→köbös átmenet), az alkalmazások szempontjából legfontosabb Ge₂Sb₂Te₅ összetételnél azonban nem tapasztaltak hasonlót.

körül, a Ge-Te távolság 3,00 Å. A köbös-trigonális fázisátmenet során 3 tellúr közelebb kerül¹¹⁹ (2,80 \pm 0,01 Å), 3 pedig távolodik (3,13 \pm 0,01 Å).

Az információtároló eszközökben az amorf-metastabil köbös átmenetet használják fel. Az amorf fázis¹²⁰ leírására irányuló első kísérletek abból indultak ki, hogy ez az átmenet "gyors", ami csak úgy lehetséges, hogy a két fázis rövidtávú *kémiai rendje hasonló*¹²¹. A legismertebb feltételezés szerint az amorf-kristályos átmenet során a 4 Te szomszéddal bíró Ge atomok átugranak egy közeli oktaéderes pozícióba, ahol 6 Te veszi őket körül¹²². Ez az úgynevezett "umbrella flip" (kb. "kiforduló esernyő") modell (18. ábra).



18. ábra: A GeTe és GeTe-Sb₂Te₃ ötvözetekben lejátszódó amorf-kristályos átmenet szerkezeti modellje Kolobov szerint.^{119,122}

Ez az elképzelés pár évig igen népszerű volt, annak ellenére, hogy már megszületésekor is lehetett látni nyilvánvaló hiányosságait. Első észrevételünk az, hogy a modell csak a germánium atomokkal foglalkozik, a tellúrról (és Ge-Sb-Te ötvözetek esetén az antimonról) nem mond semmit. Ezen kívül senki nem bizonyította be, hogy az amorf GeTe ötvözetben a germániumnak 4 tellúr szomszédja van. Ha ez igaz, akkor az összetétel miatt a tellúr körül is 4 germánium található, ami igen meglepő lenne egy tisztán kovalens amorf Ge-Te

¹¹⁹A. V. Kolobov, P. Fons, J. Tominaga, A. I. Frenkel, A. L. Ankudinov, S. N. Yannopoulos, K. S. Andrikopoulos, T. Uruga, *Jpn. J. Appl. Phys.* **44**, 3345 (2005) DOI: 10.1143/JJAP.44.3345

¹²⁰ A nemegyensúlyi nemkristályos anyagok fizikai tulajdonságait természetesen befolyásolhatják az előállítás paraméterei, ezért szigorúan véve nincs értelme "amorf fázisról" beszélni. Ugyanakkor a különböző módon készült amorf Ge-Sb-Te ötvözetek szerkezeti paraméterei között tudtommal még nem mutattak ki szignifikáns eltérést.

¹²¹ Az idézőjel használatát az indokolja, hogy igen keveset tudunk a µm alatti amorf vékonyrétegek kristályosodási sebességéről. Egyáltalán nem lehet kizárni például, hogy egyszerűbb fémüvegek esetében a kristályosodás gyorsabban megy végbe.

¹²² A. V. Kolobov, P. Fons, A. Frenkel, A. L. Ankudinov, J. Tominaga, T. Uruga, *Nat. Mater.* 3, 703 (2004) DOI: 10.1038/nmat1215

ötvözetben (nincs is így, amint azt az amorf Ge-Te ötvözetek szerkezetével foglalkozó fejezetben láthattuk). Utolsó megjegyzésünk az oktaéderes helyekkel kapcsolatos. A modell szerint minden tetraéderes környezetben levő germánium közelében található egy oktaéderes pozíció. Egyáltalán nem triviális, hogy ez hogy teljesül egy *nemperiodikus* kovalens hálózatban.

Arai és munkatársai fordított Monte Carlo szimulációval, röntgendiffrakciós és EXAFS mérések illesztésével vizsgálták az amorf Ge₂Sb₂Te₅ rövidtávú rendjét¹²³. Számításaik kristályos szerkezetből indultak, amelynek különböző fokú torzításával (pl. egyes minimális atom-atom távolságok csökkentésével vagy csak bizonyos típusú atomok mozgatásával) próbálták illeszteni az amorf fázisról rendelkezésre álló röntgendiffrakciós és EXAFS méréseket. Bár a modellek általában meglehetősen messze voltak a mért adattól, a szerzők így is tettek néhány figyelemre méltó megállapítást. Ezek közül a legfontosabb az, hogy a *kémiai rend különböző* az amorf és a kristályos fázisokban. Utóbbiban ugyanis nem léteznek Ge-Sb kötések, mivel a Ge és Sb atomok a kősó rács azonos alrácsán találhatók, így egymásnak csak második szomszédai lehetnek. Ezzel szemben a cikk szerint az amorf fázisban a legrövidebb Ge-Sb távolság 2,7 Å alatt van, így létezniük kell Ge-Sb kötéseknek.

Kohara és munkatársai röntgendiffrakció és fordított Monte Carlo szimuláció segítségével próbálták leírni az amorf GeTe és Ge₂Sb₂Te₅ szerkezetét⁷¹. Mivel csak egy mérés állt rendelkezésükre, ezért nem tudták szétválasztani a hat parciális párkorrelációs függvényt. Valószínűleg ez az oka annak, hogy nem adtak meg kötéshosszakat. Megállapították viszont, hogy a kristályos fázishoz hasonlóan az amorf Ge₂Sb₂Te₅-ben is a páros atomból álló gyűrűk (pl. Ge-Te-Ge-Te) dominálnak. Az eredmény tetszetős, de nem eléggé megalapozott: ha egy modell már a párkorrelációk szintjén sem írja le megbízhatóan a vizsgált rendszert, akkor miért fogadjuk el feltétel nélkül a sokrészecske korrelációkkal kapcsolatos kijelentéseit?

Említést érdemel még Baker és munkatársai három cikke^{124,125,126}, melyekben EXAFS mérések segítségével próbálták meghatározni az amorf Ge₂Sb₂Te₅ ötvözet rövidtávú rendjét. Első munkájukban feltételezték, hogy az Sb-Te és Ge-Te mellett csak Ge-Ge kötések jönnek

¹²³ T. Arai, M. Sato, N. Umesaki, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 335213 (2007) DOI: 10.1088/0953-8984/19/33/335213

¹²⁴ D. A. Baker, M. A. Paesler, G. Lucovsky, S. C. Agarwal, P. C. Taylor, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 255501 (2006) DOI: 10.1103/PhysRevLett.96.255501

¹²⁵ D. A. Baker, M. A. Paesler, G. Lucovsky, P. C. Taylor, *J. Non-Cryst. Solids* **352**, 1621 (2006) DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2005.11.079

¹²⁶ M. A. Paesler, D. A. Baker, G. Lucovsky, A. E. Edwards, P. C. Taylor, *J. Optoelectron. Adv. Mat.* 8, 2039 (2006)

létre. Külön kiemelik, hogy a Ge-Sb kötések bevezetése nem könnyítette meg egyik mérés illesztését sem. A következő cikkben a Ge-Ge mellett már Sb-Sb kötésekről is beszámolnak, a kötéshossz azonban irreálisan rövid (2,44 Å). Harmadik művükben ezen is túllépnek: itt a rövid Sb-Sb kötések helyett rövid Sb-Te kötések jelennek meg az eddig is létező "hosszú" kötések mellett (Sb-Te kötéshosszak: 2,51 Å és 2,83 Å). Figyelemre méltó, hogy a szerzők *ugyanazokat* a méréseket interpretálták a három egymásnak ellentmondó modellben, az első és az utolsó cikk megjelenése között pedig nyolc hónapnál is kevesebb telt el.

Az ismertetett munkákban közölt koordinációs számokat a 17. táblázat foglalja össze. A táblázat szélső oszlopában szerepelnek az egyes szerzők által megadott "rossz" (azaz a kristályos fázisban nem található) kötések is.

	Mérés	$N_{ m Ge}$	$N_{ m Sb}$	N_{Te}	$N_{ m GeTe}$	$N_{ m SbTe}$	"rossz
							kötés"
Arai ¹²³	EXAFS, RD, RMC	3,8	3,7	2,3			Ge-Sb
Kohara ⁷¹	RD	3,7	3,0	2,7	3,7	3,0	nincs
Baker ¹²⁴	EXAFS	3,9 ± 0,8	$2,8 \pm 0,5$	2,4 ± 0,6	$3,3 \pm 0,5$	$2,8\pm0,5$	Ge-Ge
Baker ¹²⁵	EXAFS	$3,\!9 \pm 0,\!4$	$3,3 \pm 0,1$	$2,\!4\pm0,\!1$	$3,3\pm0,2$	$\textbf{2,8} \pm \textbf{0,1}$	Ge-Ge
							Sb-Sb
Paesler ¹²⁶	EXAFS	3,9	3,3	2,4	3,3	$\textbf{2,8} \pm \textbf{0,1}$	Ge-Ge
						$0,5\pm0,1$	

17. táblázat: Az amorf Ge₂Sb₂Te₅ szerkezetével foglalkozó kísérleti munkákban javasolt koordinációs számok és kötéshosszak.

Az összes idézett tanulmány egyetért abban, hogy a germániumnak közel négy szomszédja van. Kísérleti hiba csak két helyen szerepel, ezek közül a Baker első cikkében megadott $\pm 0,8$ tűnik reálisabbnak. Az antimon esetében 2,8 és 3,7 közötti teljes koordinációs számokat láthatunk. Három esetben az antimon körül csak tellúr található. Az egyik kivétel Arai és munkatársai tanulmánya, ahol Ge-Sb kötésekről is beszámoltak, a Ge-Sb koordinációs számot azonban itt sem adták meg. A tellúr teljes koordinációs száma 2,3 és 2,7 között változik. Hiba most is csak Baker és munkatársai két cikkében szerepel, de a $\pm 0,1$ értéket nyilvánvaló kétkedéssel kell fogadni. A fenti tanulmányok általában nagyfokú kémiai rendezettséget tételeztek fel (a tellúr körül például csak germánium és antimon található). A koordinációs számok viszonylag nagy hibája és a hibák hiánya miatt azonban nem egyértelmű, hogy a kémiai rendezettség a 8-N szabály rovására is érvényesül-e. A következőkben arra teszünk kísérletet, hogy ezt a kérdést megválaszoljuk.

2.5.2. Saját eredmények

Kísérlet

Az amorf Ge₂Sb₂Te₅ és GeSb₂Te₄ mintákat Julia Steiner (RWTH Aachen) készítette porlasztással. A mintaelőállítás részletei megtalálhatók az aacheni csoport más munkáiban^{127,128} és a témával foglalkozó első közleményünkben¹²⁹.

A Ge₂₀I₇Te₇₃ üveghez hasonlóan itt is öt adatsor (neutron- és röntgendiffrakció, Ge-, Sb- és Te K-él EXAFS) együttes illesztésével készültek a szerkezeti modellek. A diffrakciós méréseket az LLB 7C2 diffraktométerén és a Hasylab BW5 nagyenergiás röntgendiffraktométerén végeztem. Az EXAFS mérésekre a Hasylab X1 mérőhelyén került sor. Itt segítségemre volt Ivan Kaban és Julia Steiner. A nyers mérési adatok korrekcióját az As-Te üvegekkel foglalkozó fejezetekben ismertetett módon végeztem.

A fordított Monte Carlo szimuláció részletei

A szimulációs doboz Ge₂Sb₂Te₅ esetében 36000 míg a GeSb₂Te₄ összetételnél 36400 atomot tartalmazott, a sűrűség pedig 0,0315 Å⁻³ és 0,0314 Å⁻³ volt¹³⁰. Először koordinációs kényszer nélküli futásokra került sor, amelyekkel a kémiai rendezettséget vizsgáltam. Hamar bebizonyosodott, hogy pusztán Ge-Te és Sb-Te kötésekkel nem lehet a méréseket jól megilleszteni, azaz az amorf fázis rövidtávú rendje mindenképpen eltér a kristályosétól.

 ¹²⁷ V. Weidenhof, I. Friedrich, S. Ziegler, M. Wuttig, *J. Appl. Phys.* 86, 5879 (1999) DOI: 10.1063/1.371606
 ¹²⁸D. Wamwangi, W. K. Njoroge, M. Wuttig, *Thin Solid Films* 408, 310 (2002)

DOI: 10.1016/S0040-6090(02)00062-7

 ¹²⁹P. Jóvári, I. Kaban, J. Steiner, B. Beuneu, A. Schöps, A. Webb, *J. Phys.: Condens. Matter*, **19** 335212
 (2007) DOI:10.1088/0953-8984/19/33/335212

¹³⁰ W. K. Njoroge, H. Wöltgens, M. Wuttig, J. Vac. Sci. Technol. A 20, 230 (2002) DOI: 10.1116/1.1430249



19. ábra: Az amorf Ge₂Sb₂Te₅ Sb K-él EXAFS mérése és a Ge-Sb kötések megengedésével és tiltásával nyert modell görbék (mérés: szaggatott, modell: folytonos vonal).

A megengedett kötések szisztematikus vizsgálata megmutatta, hogy Ge-Ge és Ge-Sb kötéseknek mindenképpen jelen kell lenniük a modellben, az Sb-Sb és Te-Te kötéseket azonban ki lehet küszöbölni az illeszkedés romlása nélkül¹³¹. A Ge-Sb kötések hatását az Sb EXAFS mérés illesztésére a 19. ábra mutatja.

A Ge-Ge, Ge-Te, Ge-Sb és Sb-Te párokra a legkisebb atom-atom távolság rendre 2,3 Å, 2,35 Å, 2,4 Å és 2,5 Å volt, míg a nemkötőnek tekintett Te-Te és Sb-Sb párok esetében 3,1 Å-ös értéket használtam. A fenti legkisebb atom-atom távolságokkal (de koordinációs kényszerek nélkül) kapott koordinációs számokat a 18. táblázat tartalmazza.

Összetétel	N _{Te}	$N_{ m Sb}$	$N_{ m Ge}$
Ge ₂ Sb ₂ Te ₅	2,04	3,22	4,24
GeSb ₂ Te ₄	2,06	3,40	4,01

18. táblázat Az amorf Ge₂Sb₂Te₅ és GeSb₂Te₄ kényszermentes szimulációval nyert koordinációs számai.

A tesztfutások szerint a teljes koordinációs számok bizonytalansága kb. 10-15%, így az összetételenként öt méréssel végzett kényszermentes szimulációk alapján valószínűsíthető, hogy az atomok zöme kielégíti a 8-N szabályt.

A következő lépésben feltettem, hogy minden atomra teljesül a 8-N szabály, és előírtam, hogy a germánium atomoknak 4, az antimonnak 3, a tellúrnak pedig 2 szomszédja legyen. Az Sb-Sb és Te-Te kötéseket továbbra is tiltottam, más kényszert azonban nem

¹³¹ A tellúr magas koncentrációja miatt ez nem magától értetődő.

alkalmaztam. Nem írtam elő például azt, hogy az antimon körül mennyi tellúrnak és mennyi germániumnak kell lenni. Ennek eldöntése a mérésekre várt.

A fenti kényszereknek általában az atomok 90-95%-a felelt meg. A mért és a modellből számított görbéket a 20. ábrán hasonlítom össze, a parciális párkorrelációs függvények a 21. ábrán találhatók, míg a koordinációs számokat és kötéshosszakat a 19. és 20. táblázatokban foglaltam össze.



20. ábra: Az amorf Ge₂Sb₂Te₅ ötvözeten végzett diffrakciós és EXAFS mérések (körök), illetve a mérések egyidejű illesztésével nyert modell görbék (folytonos vonal).

Eredmények

Figyelemre méltó, hogy a Ge-Sb és Ge-Te parciális párkorrelációs függvényeken 2,8 Å és 3,2 Å között mindkét összetétel esetében váll vagy másodlagos csúcs található. E "zavarok" jelenléte még szembeötlőbb, ha összehasonlítjuk a Ge₂Sb₂Te₅ és a Ge₁₅Te₈₅ Ge-Te parciális párkorrelációs függvényeit (22. ábra). A háromkomponensű minta esetében a váll túl hangsúlyos ahhoz, hogy mérési hiba vagy információhiány következményének tekinthessük. A rendelkezésre álló kísérleti adatok alapján nem lehet a jelenséget minden kétséget kizáróan értelmezni. Mivel a váll 3 Å körül van, ami megfelel a kristályos Ge₂Sb₂Te₅ fázisok Ge-Te távolságának, ezért kézenfekvő azt feltételezni, hogy a germánium atomok egy része már az amorf fázisban is "részben oktaéderes környezetben" található, azaz az

elsőszomszéd Ge-Te távolságok egy része hosszabb a tellúr alapú üvegekben általános $2,60 \pm 0,02$ Å-nél, a Te-Ge-Te kötésszög pedig kisebb a tetraéderes szögnél. A tetraéderes és oktaéderes környezetek egyidejű létezését javasolták Akola és munkatársai¹³² is, akik amorf Ge₂Sb₂Te₅ szerkezetét vizsgálták diffrakciós mérések és AIMD segítségével (ld. például az amorf Ge-Te ötvözetek szerkezetével foglalkozó fejezetet). A feltevés tehát plauzibilis, azonban a rendelkezésre álló kísérleti adatok alapján nem lehet többet mondani a kérdésről.



21. ábra: Az amorf Ge₂Sb₂Te₅ (szaggatott) és GeSb₂Te₄ (folytonos vonal) koordinációs kényszer alkalmazásával nyert parciális párkorrelációs függvényei.



22. ábra: Az amorf Ge₂Sb₂Te₅ és Ge₁₅Te₈₅ g_{GeTe}(r) parciális párkorrelációs függvényei.

¹³² J. Akola, R. O. Jones, S. Kohara, S. Kimura, K. Kobayashi, M. Takata, T. Matsunaga, R. Kojima, N. Yamada, *Phys. Rev. B* 80, 020201(R) (2009) DOI: 10.1103/PhysRevB.80.020201

Összetétel	N _{GeGe}	N _{GeTe}	N _{GeSb}	N _{SbGe}	N _{SbTe}	N _{TeGe}	N _{TeSb}
$Ge_2Sb_2Te_5$	$0,\!79\pm0,\!3$	$2{,}46\pm0{,}5$	0,60±0,3	0,60±0,3	$2{,}52\pm0{,}5$	$0,\!98\pm0,\!2$	$1,\!01\pm0,\!2$
$GeSb_2Te_4$	$0{,}49\pm0{,}3$	$2{,}76\pm0{,}8$	$0,\!66\pm0,\!4$	$0,\!33\pm0,\!2$	$2{,}58\pm0{,}4$	$0{,}69\pm0{,}2$	$1{,}29\pm0{,}2$
19. táblázat: koordinációs	Az amorf (számai.	$Ge_2Sb_2Te_5$ e	és GeSb ₂ Te ₄	koordináci	iós kényszei	r alkalmazá	sával nyert

Összetétel	r _{GeGe}	r _{GeTe}	r _{GeSb}	r _{SbTe}	
$Ge_2Sb_2Te_5$	$2,\!48\pm0,\!02$	$2{,}60\pm0{,}02$	$2{,}69\pm0{,}03$	$2,\!82\pm0,\!02$	
$GeSb_2Te_4$	$2,\!48\pm0.02$	$2{,}60\pm0{,}02$	$2{,}69\pm0{,}03$	$2,\!83\pm0,\!02$	

20. táblázat: Elsőszomszéd távolságok [Å] az amorf Ge₂Sb₂Te₅ és GeSb₂Te₄ ötvözetekben.

Láttuk, hogy a két vizsgált összetételben az atomok többsége kielégíti a 8-N szabályt. Ennek az az ára, hogy olyan kötések is létrejönnek, amelyek a kristályos fázisokban nem találhatók (Ge-Ge, Ge-Sb). Felmerül a kérdés, hogy mindez véletlenszerűen történik-e, vagy továbbra is érvényesülnek a kristályos fázisokban tapasztalt preferenciák, azaz elsősorban Ge-Te és Sb-Te kötések jönnek létre, a "rossz" kötésekre pedig csak azért van szükség, mert túl kevés a tellúr ahhoz, hogy a Ge és Sb atomok kötési igényét kielégítse. A kérdést most is a teljesen véletlenszerű kovalens hálózat koordinációs számaival történő összevetéssel lehet eldönteni. Utóbbiakat a kémiai rövidtávú renddel foglalkozó fejezetben megadott összefüggés szerint kaphatjuk meg:

$$N_{ij} = N_i \frac{x_j N_j}{\sum_k x_k N_k}$$

Az $N_1=4$, $N_2=3$, $N_3=2$, illetve $x_1=1/7$, $x_2=2/7$, $x_3=4/7$ helyettesítéssel kapott koordinációs számokat a 21. táblázatban hasonlítjuk össze az amorf GeSb₂Te₄ koordinációs számaival.

Az érdekesség kedvéért ugyanitt megadtam a Ge₁₅As₂₅Se₆₀ üveg és a neki megfeleltethető véletlen kovalens hálózat koordinációs számait is¹³³. Megfigyelhető, hogy a GeSb₂Te₄ esetében a "rossz" (kristályos fázisban nem szereplő) kötések gyakorisága szignifikánsan kisebb, mint a vonatkozó véletlen hálózatban. Ezzel szemben a Ge₁₅As₂₅Se₆₀ koordinációs

¹³³ I. Kaban, P. Jóvári, R. P. Wang, B. Luther-Davies, N. Mattern, J. Eckert, J. Phys.: Condens. Matter 24, 385802 (2012) DOI: 10.1088/0953-8984/24/38/385802

számainak eltérése a véletlen hálózat értékeitől mindenhol kisebb, mint az előbbiek bizonytalansága¹³⁴.

Kijelenthető tehát, hogy a 8-N szabály és a kémiai rendezettségre való törekvés *együtt* határozza meg a két vizsgált Ge-Sb-Te ötvözet szerkezetét: "rossz" kötésekből csak annyi létesül, amennyi a 8-N szabály teljesüléséhez kell.

	N _{GeGe}	$N_{\rm GeB}$	$N_{\rm GeA}$	N _{AGe}	$N_{\rm AB}$	N _{BGe}	$N_{\rm BA}$
GeSb ₂ Te ₄	0,49	2,76	0,66	0,33	2,58	0,69	1,29
véletlen hálózat	0,89	1,33	1,78	0,67	1,33	0,44	0,67
$Ge_{15}As_{25}Se_{60}$	1,07	1,74	1,19	0,71	1,48	0,44	0,62
véletlen hálózat	0,94	1,88	1,18	0,71	1,41	0,47	0,59

21. táblázat: Az amorf $GeSb_2Te_4^{135}$ és $Ge_{15}As_{25}Se_{60}$, illetve a megfelelő véletlen kovalens hálózatok koordinációs számainak összehasonlítása (A = Sb As; B = Te, Se).

 ¹³⁴ Ge₁₅As₂₅Se₆₀ esetében a táblázatban szereplő koordinációs számok becsült bizonytalansága 0,3-0,4
 ¹³⁵ P. Jóvári, I. Kaban, J. Steiner, B. Beuneu, A. Schöps, A .Webb, *Phys. Rev.* B77 035202 (2008)
 DOI: 10.1103/PhysRevB.77.035202

2.6. A GeGaTe₇ üveg szerkezete

Az eddig tanulmányozott üvegek kielégítették a 8-N szabályt. A kérdés igazából csak a kémiai rendezettség mértéke volt. Találkoztunk teljesen rendezett rendszerekkel (pl. Ge₂Sb₂Te₅, Ge₂₀I₇Te₇₃) és teljesen rendezetlenekkel is (pl. As-Te). Most elmozdulunk erről a biztos alapról, és olyan amorf ötvözeteket kezdünk vizsgálni, amelyekben egyes összetevők koordinációs száma nagyobb a 8-N szabály által előírtnál. E rendszerek egy részében értelmezhető a kovalens (pl. As-Te) váz, amely továbbra is kielégíti a szabályt (a kísérlet és a modellezés bizonytalanságán belül), a koordinációs szám növekedése pedig egyértelműen a harmadik összetevőnek (pl. Cu) tudható be. Találkozni fogunk azonban olyan amorf ötvözetekkel is, amelyekben nincs ilyen váz, mert a Te atomok koordinációs száma a "harmadik" összetevőt nem számítva is szignifikánsan nagyobb kettőnél.

Első rendhagyó üvegünk a GeGaTe₇, amelyet Bruno Bureau és munkatársai (Rennes) állítottak elő. A mintakészítés részletei az irodalomban találhatók¹³⁶. Ezt a rendszert a Ge₂₀I₇Te₇₃-hoz hasonlóan az infravörös alkalmazások miatt vizsgálják. Láttuk már, hogy a Ge₂₀I₇Te₇₃ esetében a Te/I helyettesítés az átlagos koordinációs szám csökkenéséhez vezet, a jód pedig egyértelműen a germániumhoz köt inkább. Tapasztalni fogjuk, hogy a Ge/Ga helyettesítés ettől eltérő módon működik: a gallium elsősorban a tellúrhoz köt, és az átlagos koordinációs szám nő. A növekedés főleg abból fakad, hogy a tellúr koordinációs száma nő.

A Ge₁₅Te₈₅ üveg kapcsán már szóba került az AIMD szimuláció és a kísérleti eredmények kombinálása. A fordított Monte Carlo szimuláció lehetőséget nyújt arra, hogy az elméleti számításokból származó információ (pl. szögkényszerek) beépítésével olyan modell konfigurációkat hozzunk létre, amelyek kompatibilisek a diffrakciós és EXAFS mérésekkel, és reális elektronszerkezetük van. A GeGaTe₇ üveget is hasonló keretek között vizsgáltam. A röntgendiffrakciós és EXAFS mérésekket a Hasylabban végeztem, a neutrondiffrakciós adatokat Brigitte Beuneu-től kaptam (LLB, Saclay). A kísérleti részletek a Ge₂₀I₇Te₇₃ üveggel foglalkozó fejezetben találhatók. Az AIMD számításokat Iva Voleska, Jaakko Akola és Robert O. Jones végezték, eredményeinket pedig közös cikkben publikáltuk¹³⁷.

¹³⁶ S. Danto, P. Houizot, C. Boussard-Plédel, X. H. Zhang, F. Smektala, J. Lucas, *Adv. Funct. Mater.* **16**, 1847 (2006) DOI: 10.1002/adfm.200500645

¹³⁷ I. Voleska, J. Akola, P. Jóvári, J. Gutwirth, T. Wágner, Th. Vasileiadis, S. N. Yannopoulos, R. O. Jones, *Phys. Rev. B* **86**, 094108 (2012) DOI: 10.1103/PhysRevB.86.094108

A fordított Monte Carlo-AIMD szimuláció részletei

A GeGaTe7 üveg szerkezeti modellezésének főbb állomásai a következők voltak:

Kezdeti konfiguráció előállítása fordított Monte Carlo szimulációval

Ennek a lépésnek az volt a célja, hogy a nagy számítási igényű molekuláris dinamikai szimuláció számára viszonylag kedvező kiindulási konfigurációt találjunk. Ezt a célt legegyszerűbben a két diffrakciós és két röntgenabszorpciós mérés együttes illesztésével lehetett elérni. Bár a mérések illesztésével nyert konfigurációk energiája általában magas és a félvezetőkre jellemző tiltott sávval sem rendelkeznek, használatukkal még mindig jelentős számítási időt lehet megtakarítani.

A konfiguráció 540 atomot tartalmazott. A kezdeti számítások során egyik kötést sem zártam ki, így a legkisebb atom-atom távolságok 2,3 Å és 2,5 Å között voltak.

A kezdeti konfiguráció finomítása

A kezdeti konfigurációból indult egy 50 ps hosszúságú AIMD számítás, melynek során a potenciális energia konvergált. A konfiguráció hőmérséklete 300 K, az időlépés pedig 0,169 fs volt. Ezt követte a relaxált rendszeren végzett 20 ps hosszúságú átlagolási szakasz.

A kísérleti adatok illesztése elméleti szögkényszerek felhasználásával

Az újabb fordított Monte Carlo szimuláció megkezdése előtt a fenti konfiguráció potenciális energiáját minimalizálták (azaz a konfiguráció hőmérsékletét 0 K-re állították be, és hagyták, hogy a rendszer "belecsússzon" a potenciális energia legközelebbi minimumába). A következő lépés a Te-Ga-Te, Te-Ge-Te, Te-Te-Te, Te-Te-Ge és Te-Te-Ga kötésszögek eloszlásának kiszámítása volt. Ezeket az eloszlásokat kényszerként használtam a fordított Monte Carlo szimuláció során, azaz nem csak a négy mérést kellett illesztenie a modellnek, hanem az elméleti számításokkal nyert szögeloszlásoktól sem távolodhatott el. A következő minimális atom-atom távolságokat alkalmaztam: 2,30 Å (Ge-Ge, Ge-Ga és Ga-Ga), 2,35 Å (GaTe), 2,45 Å (Ge-Te és Te-Te). A maximális véletlen mozdítás

(minden koordináta mentén) Ge és Ga atomok esetén 0,04 Å, míg Te atomoknál 0,025 Å volt. Koordinációs kényszereket nem használtam. Az elfogadott lépések száma kb. 10⁵ volt, a végső energia pedig atomonként 33,8 meV-tal volt magasabb a kiindulási (energia-optimalizált) konfigurációénál.

Az AIMD-re támaszkodó modell mellett készült "tisztán kísérleti", azaz véletlen kezdeti konfigurációból induló és szögkényszereket nem alkalmazó modell is. A konfiguráció ebben az esetben 21600 atomot tartalmazott, a legkisebb atom-atom távolság a Ge-Te, Ga-Te és Te-Te párok esetében 2,4 Å, 2,4 Å és 2,5 Å volt. A legkisebb Ga-Ga, Ga-Ge és Ge-Ge távolságokat az illeszkedés romlása nélkül fel lehetett emelni 3,5 Å-re, így az AIMD-ből kiinduló számítással ellentétben ezek a kötések nem szerepeltek az új modellben. A gallium és germánium atomok mérete és szórási tulajdonságai igen hasonlóak, ami jelentősen megnehezíti $g_{GeTe}(r)$ és $g_{GaTe}(r)$ első csúcsának szétválasztását. Ezért a germánium atomokra négyes koordinációs kényszert róttam ki (N_{GeTe}=4). Így tehát ez a modell sem tisztán kísérleti, az alkalmazott kényszer azonban plauzibilis (láttuk, hogy amorf Ge15Te85, Ge₂Sb₂Te₅ és GeSb₂Te₄ esetében már a kényszermentes futások is 4 körüli teljes koordinációs számot eredményeztek).

A két különböző eljárással nyert koordinációs számokat a 22. táblázatban hasonlítom össze (a koordinációs kényszer használatával kapott értékeket itt is kövérítéssel jelzem).

	N _{GeGe}	N _{GeGa}	N _{GeTe}	N _{GaGa}	N _{GaTe}	N _{TeGe}	N _{TeGa}	N _{TeTe}	N_{Ge}	N _{Ga}	N _{Te}
AIMD/RMC	0,07	0,14	3,57	0,17	3,77	0,51	0,54	1,54	3,77	4,08	2,59
RMC	0	0	4,00	0	3,71	0,57	0,53	1,21	4,00	3,71	2,32

22. táblázat: A GeGaTe7 üveg kombinált kísérleti-elméleti modellezésével nyert koordinációs számai (középső sor), illetve a "tisztán kísérleti" fordított Monte Carlo szimulációval nyert értékek (alsó sor).

A mérések illesztései és a szögkényszerek a 23. ábrán láthatók. A szögeloszlásokat a szög koszinuszának függvényében adtam meg, mivel ez az ábrázolás torzítatlan, azaz a görbe alatti terület egyenesen arányos a kötésszögek számával. A kis konfiguráció miatt a túl finom lépésköz nagyon zajos szögkényszereket eredményezett volna¹³⁸, ezért 0,08-as osztást választottam. A fordított Monte Carlo szimuláció során sikerült megőrizni a kényszerekkel definiált szögeloszlásokat¹³⁹.

¹³⁸ a konfigurációban 60 Ge/Ga atom volt, így 4-es koordinációt feltételezve mindössze 360 Te-Ge-Te és Te-Ga-Te szög alapján kellett megadni a megfelelő szögeloszlás-kényszereket. ¹³⁹ az egyedi kötésszögek természetesen változtak, az adott osztásközbe eső szögek száma azonban nem

A Te-Te-Te kötésszögek eloszlásának két csúcsa van, a -0,09-nél (~95°), illetve -0.95 (160-165°) körül. Mindkét maximum megtalálható az amorf tellúr¹⁴⁰ és a Ge₁₅Te₈₅ üveg¹⁴¹ AIMD szimulációval előállított modelljeiben. A Te-Ga-Te szögeloszlás csúcsa -0,4-nél (~113°) helyezkedik el. A Te-Ge-Te csúcs kettős, a kötésszögek egy része közel van 90°-hoz, azaz a Ge atomok egy része oktaéderes környezetben helyezkedik el *az AIMD konfigurációban*. Hasonlót láthattunk a Ge₁₅Te₈₅ és a Ge₂Sb₂Te₅ AIMD modelljeiben is, a kísérleti adatok azonban csak az utóbbiban utalnak oktaéderes környezetre (ld. a 22. ábrát és a hozzá fűzött megjegyzést).



23. ábra: a GaGeTe7 üvegen végzett diffrakciós és EXAFS mérések és a kombinált elméletikísérleti modellel nyert illesztéseik (a), illetve a fordított Monte Carlo szimuláció során használt fontosabb szögkényszerek (b).

A különböző szimulációs eljárásokkal nyert Te-Te, Ge-Te és Ga-Te parciális párkorrelációs függvények a 24. ábrán találhatók. Megfigyelhető, hogy az AIMD-vel kapott $g_{TeTe}(r)$ első minimuma igen sekély, ami annak a jele, hogy a tellúr atomok első és második koordinációs szférái nem válnak szét egymástól. A Ge₁₅Te₈₅ tárgyalása során említettük már, hogy kvalitatíve hasonló Te-Te parciális párkorrelációs függvények jellemzik a folyékony tellúrt és a tellúrban gazdag folyékony Ge-Te ötvözeteket¹⁴². Az AIMD modell fordított Monte Carlo szimulációval történő finomítása és a négy mérés szögkényszerek nélküli illesztése egyaránt mélyebb első minimumot eredményezett¹⁴³. Ezen kívül megfigyelhető a Te-Te

¹⁴⁰ J. Akola, R. O. Jones, *Phys. Rev.* **B 85**, 134103 (2012)

¹⁴¹ J. Kalikka, J. Akola, R. O. Jones, S. Kohara, T. Usuki, J. Phys.: Condens. Matter 24, 015802 (2012) DOI: 10.1088/0953-8984/24/1/015802

¹⁴² I. Kaban, P. Jóvári, W. Hoyer, R.G. Delaplane, A. Wannberg, J. Phys. Condens. Matter 18, 2749 (2006) DOI: 10.1088/0953-8984/18/10/001

¹⁴³ a piros görbén 3,2 Å-nél tapasztalható kis maximum a kísérleti adatok és a kiindulási konfiguráció inkompatibilitásának következménye

kötéshossz rövidülése is (2,83 Å-ről 2,80 Å-re). Még látványosabban változik a Ge-Te távolság. Míg AIMD-vel 2,65 Å körüli értéket kapunk, a kísérleti adatok "bekapcsolása" után ez lemegy a már megszokott 2,60 Å –re. A legkisebb eltérés a Ga-Te párkorrelációs függvények esetében tapasztalható, ahol már az AIMD is éles csúcsot és jól definiált első minimumot ad. A kötéshossz azonban itt is hosszabb (2,64 Å) mint a méréseket használó modellekben (2,61 Å).

A folyadékszerű Te-Te párkorrelációs függvény és a kötéshosszak túlbecsülése az AIMD egyik jól ismert hiányossága, amely a témában 2017-ig megjelent tanulmányok zömét jellemzi.



24. ábra: A GaGeTe₇ üveg Te-Te, Ge-Te és Ga-Te parciális párkorrelációs függvényei. Fekete: AIMD, piros: az AIMD konfiguráció finomítása fordított Monte Carlo szimulációval, kék: "tisztán kísérleti" fordított Monte Carlo szimuláció.

Az AIMD/RMC számításoknál az volt a cél, hogy a végeredmény minél jobban hasonlítson a kezdeti konfigurációra. Éppen ezért nem is lehet a koordinációs számokhoz a szokásos értelemben vett bizonytalanságot rendelni. Az RMC modellnél azonban ez megtehető. Itt a tellúr teljes koordinációs számának hibája \pm 0,2, N_{GaTe} és N_{TeTe} bizonytalansága pedig 0,4 és 0,2. A gallium teljes koordinációs száma tehát nem különbözik szignifikánsan a két modellben, a tellúr esetében azonban az eltérés hibahatáron túl van (2,32 \pm 0,2 és 2,59). A germániumnál az RMC modell esetében a kirótt koordinációs kényszer miatt nem beszélhetünk hibáról. A 22. táblázat alapján a következő kijelentéseket lehet tenni:

- A GeGaTe₇ üveg nagyfokú kémiai rendezettséget mutat. A germánium és a gallium tellúrral létesít elsősorban kötést.
- A germánium és gallium atomok átlagos koordinációs száma közel van 4-hez. A gallium tehát nem teljesíti a 8-N szabályt.
- A tellúr teljes koordinációs száma 2,59 az AIMD/RMC modellben és 2,32 ± 0,2 a tisztán kísérleti konfigurációban, azaz a tellúr sem teljesíti a 8-N szabályt. A kalkogén atomok koordinációs számának növekedése kimutatható volt Ge-Ga-Se üvegekben is¹⁴⁴.

¹⁴⁴ I. Pethes, R. Chahal, V. Nazabal, C. Prestipino, A. Trapananti, C. Pantalei, B. Beuneu, B. Bureau, P. Jóvári, *J. Alloys Compd.* **651**, 578 (2015) DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.08.039
2.7. Az As_{40-x}Cu_xTe₆₀ üvegek szerkezete

Ezt az anyagcsaládot elsősorban a lehetséges termoelektromos alkalmazás miatt tanulmányozzák. Gyakorlati szempontból a termoelektromos hatás nagyságát a Z viszonyszámmal jellemezhetjük:

 $Z = \sigma S^2 / \kappa$

ahol σ az elektromos vezetőképesség, S a Seebeck-együttható, míg κ a hővezetőképesség.

Olyan anyagokra van tehát szükség, amelyek jó elektromos vezetők, a hővezetőképességük viszont alacsony. Az egyik lehetséges út, hogy jól vezető kristályos anyagok hővezetőképességét csökkentik a rövidtávú rend módosításával (pl. szennyezők bevitelével). A másik megközelítés kovalens üvegekből indul ki, amelyek viszonylag rossz hővezetők. A cél itt az elektromos vezetőképesség növelése fémek hozzáadásával. Olcsósága, az As-Te üvegekben való oldhatósága és a vezetőképesség növekedése miatt a réz vált a leggyakrabban alkalmazott ötvöző fémmé¹⁴⁵. A szerkezetvizsgálat szempontjából ez azért jó, mert a Cu K-él EXAFS jel könnyen mérhető, és a Cu neutronszórási hossza is viszonylag nagy¹⁴⁶ (Cu: 7,718 fm, As: 6,58 fm, Te: 5,80 fm).

Mivel ezeket az üvegeket pár éve kezdték intenzívebben vizsgálni, ezért csak néhány szerkezettel foglalkozó cikk jelent meg. Lucas és munkatársai Raman-szórás és NMR segítségével tanulmányozták a rövidtávú rendet¹⁴⁷. Megállapították, hogy a réz főleg CuTe₄ tetraéderes környezetben található, az As és Te atomok kielégítik a 8-N szabályt, az As-Te mátrix pedig kémiailag rendezett, azaz az As-As és a Te-Te kötések száma a lehető legkisebb.

Srinivasan és munkatársai XANES, EXAFS és elektronszerkezeti számítások segítségével tanulmányozták az As-Cu-Te üvegeket¹⁴⁸. Vizsgálataik elsősorban a vezetőképesség változására irányultak, a szerkezettel kapcsolatos következtetések pedig nehezen

¹⁴⁵J. B. Vaney, A. Piarristeguy, A. Pradel, E. Alleno, B. Lenoir, C. Candolfi, A. Dauscher, A. P. Gonçalves, E. B. Lopes, G. Delaizir, J. Monnier, M. Ribes, C.Godart, *J. Solid State. Chem.* **203**, 212 (2013) DOI: 10.1016/j.jssc.2013.04.015

¹⁴⁶ V. F. Sears, *Neutron News* **3** no.3., 26 (1992) DOI: 10.1080/10448639208218770

¹⁴⁷ P. Lucas, G. J. Coleman, D. C. Kaseman, Z. Yang, I. Hung, Z. Gan, S. Sen, *J. Non-Cryst. Solids* **432**, 527 (2016) DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2015.11.010

¹⁴⁸ B. Srinivasan, S. Cui, C. Prestipino, A. Gellé, C. Boussard-Plédel, S. Ababou-Girard, A. Trapananti, B. Bureau, S. Di Matteo, *J. Phys. Chem.C* **121**, 14045 (2017) DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b04555

értelmezhetők (pl. az, hogy a kristályos Cu₂Te és a 10-20 at.% rezet tartalmazó Cu-As-Te üvegek szerkezete hasonló).

Kísérlet

Az As_{40-x}Cu_xTe₆₀ üvegeket Annie Pradel és munkatársai (Montpellier) készítették¹⁴⁵.

A röntgendiffrakciós mérésre a Hasylab mellett működő BW5 nagyenergiás diffraktométeren került sor. A berendezés beállításai és a nyers intenzitások korrekciójának lépései megegyeztek az amorf Ge-Te ötvözetek esetében használtakkal.

A neutrondiffrakciós adatok forrása itt is az LLB-ben működő 7C2 diffraktométer volt, amely 2012-ben új detektort kapott¹⁴⁹. A méréseket Brigitte Beuneu és Claudia Pantalei végezték. A nagyobb térszög és a jobb detektálási hatásfok miatt az időegységre jutó beütésszám körülbelül 22-szeresére nőtt, jelentősen tágítva a siker esélyével vizsgálható problémák körét. A beeső neutronok hullámhossza 0,72 Å volt, a mintakörnyezet és az adatok korrekciójának főbb lépései azonosak voltak az As-Te üvegek mérésekor alkalmazottakkal.

Az EXAFS adatokat Andrea Zitolo-nak (Soleil szinkrotron, Franciaország) köszönhetem, aki a Samba nevű állomáson¹⁵⁰ végezte a méréseket. A kísérleti elrendezés és az adatgyűjtés részleteit az irodalomban találhatók¹⁵¹. A mért adatokból itt is a Viper program segítségével állítottam elő a $\chi(k)$ függvényeket.

A fordított Monte Carlo szimuláció részletei

A szimulációs doboz minden esetben 20000 atomot tartalmazott. A doboz térfogatát az $As_{40}Te_{60}$ és $As_{20}Cu_{20}Te_{60}$ üvegek irodalmi értékeiből⁷⁰, inter- és extrapolálással határoztam meg. A vizsgált összetételek, a részecskesűrűségek és a modellezés során használt mérések a 23. táblázatban találhatók.

A maximális lépéshossz minden koordináta mentén 0,15 Å volt. A legkisebb atom-atom távolságok az As-As, As-Te és Te-Te párokra megegyeztek az As-Te üvegeknél alkalmazottakkal (2,3 Å, 2,4 Å és 2,5 Å). Az As-Cu, Cu-Cu és Cu-Te párok esetében

¹⁴⁹ G. J. Cuello, J. Darpentigny, L. Hennet, L. Cormier, J. Dupont, B. Homatter, B. Beuneu, *J. Phys. Conf. Ser.* **746**, 012020 (2016) DOI: 10.1088/1742-6596/746/1/012020

¹⁵⁰ https://www.synchrotron-soleil.fr/en/beamlines/samba

¹⁵¹ P. Jóvári, A. Piarristeguy, J. B. Vaney, I. Kaban, A. Zitolo, B. Beuneu, J. Bednarčik, G. Delaizir, J. Monnier, A. P. Gonçalves, C. Candolfi, *J. Non-Cryst. Solids* 48, 202 (2018) DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2017.10.046

8		
Összetétel	Részecskesűrűség [Å ⁻³]	Illesztett mérések
$As_{40}Te_{60}$	0,0311	nd, rd, As, Te
$As_{30}Cu_{10}Te_{60}$	0,0332	nd, rd, As, Te
$As_{20}Cu_{20}Te_{60}$	0,0356	nd, rd, As, Cu, Te
$As_{15}Cu_{25}Te_{60}$	0,0369	nd, rd, As, Cu, Te
$As_{10}Cu_{30}Te_{60}$	0,0381	nd, rd, As, Cu

tesztfutások után a 2,65 Å, 2,35 Å és 2,3 Å értékeket választottam. A futások során nem kötöttem meg az atomok teljes koordinációs számát.

23. táblázat: Az As-Cu-Te üvegek modellezése során használt részecskesűrűségek és a felhasznált mérések.

Eredmények

A 25. ábrán az As₂₀Cu₂₀Te₆₀ üveg diffrakciós szerkezeti függvényeit és $k^3\chi(k)$ függvényeit és a fordított Monte Carlo szimulációval előállított illesztéseiket hasonlítom össze, míg a modellből számított parciális párkorrelációs függvények a 26. ábrán láthatók. A koordinációs számokat és a kötéshosszakat az 24. és 25. táblázatok tartalmazzák.



25. ábra: Az As₂₀Cu₂₀Te₆₀ üveg diffrakciós és EXAFS mérései és a fordított Monte Carlo szimulációval nyert illesztéseik.



26. ábra: Az As₂₀Cu₂₀Te₆₀ üveg diffrakciós és EXAFS méréseinek együttes illesztésével nyert parciális párkorrelációs függvényei.

	As ₄₀ Te ₆₀	As ₃₀ Cu ₁₀ Te ₆₀	As20Cu20Te60	As ₁₅ Cu ₂₅ Te ₆₀	As ₁₀ Cu ₃₀ Te ₆₀
$N_{ m AsAs}$	$1,82\pm0,3$	$1,07\pm0,3$	$1,\!13 \pm 0,\!3$	$1,18\pm0,3$	$0,79\pm0,3$
$N_{ m AsCu}$	-	$0,37\pm0,2$	$0,\!71\pm0,\!25$	$0,\!85\pm0,\!25$	$0,51 \pm 0,3$
$N_{ m AsTe}$	$1,34 \pm 0,3$	$1{,}58\pm0{,}3$	1,80±0,3	$1,\!94 \pm 0,\!4$	$2,\!76\pm0,\!6$
$N_{ m CuAs}$	-	$1,11 \pm 0,6$	$0,\!71\pm0,\!25$	$0{,}51\pm0{,}15$	$0,\!17 \pm 0,\!1$
$N_{ m CuCu}$	-	$1,\!07\pm0,\!6$	$1{,}69\pm0{,}5$	$1,\!83\pm0,\!5$	$3,11 \pm 0,7$
$N_{\rm CuTe}$	-	$2,\!32\pm0,\!6$	$2{,}01\pm0{,}6$	$2,\!46\pm0,\!6$	$2,\!17\pm0,\!5$
N_{TeAs}	$0,89 \pm 0,2$	$0,\!79\pm0,\!25$	0,60±0,2	$0,\!49\pm0,\!2$	$0,\!46 \pm 0,\!1$
$N_{ m TeCu}$	-	$0,\!39\pm0,\!2$	$0,\!67\pm0,\!2$	$1,\!03\pm0,\!25$	$1,\!08\pm0,\!25$
$N_{ m TeTe}$	1,01 ± 0,2	$1,\!14 \pm 0,\!2$	$1,\!43 \pm 0,\!2$	$1,\!44 \pm 0,\!2$	$1,\!65 \pm 0,\!2$
N _{AsAs} +N _{AsTe}	3,16 ± 0,3	$2,\!65\pm0,\!3$	$2,\!93\pm0,\!3$	$3,12 \pm 0,3$	$3,\!55\pm0,\!6$
$N_{\text{TeAs}} + N_{\text{TeTe}}$	$1,90\pm0,2$	$1,93\pm0,2$	$2{,}03\pm0{,}2$	$1,93 \pm 0,2$	$2,11 \pm 0,2$
$N_{ m As}$	3,16 ± 0,3	$3,02 \pm 0,3$	$3{,}64\pm0{,}3$	$3{,}97 \pm 0{,}3$	$4,\!06\pm0,\!6$
$N_{ m Cu}$	-	$4{,}50\pm1{,}0$	4,41 + 0,5	$4,\!80\pm0,\!5$	$5,\!45\pm0,\!6$
$N_{ m Te}$	$1,\!90 \pm 0,\!2$	$2,32 \pm 0,2$	$2,70 \pm 0,2$	$2,96 \pm 0,2$	$3,19 \pm 0,3$

24. táblázat: Az $As_{40-x}Cu_xTe_{60}$ üvegek fordított Monte Carlo szimulációval nyert koordinációs számai.

	$As_{40}Te_{60}$	As ₃₀ Cu ₁₀ Te ₆₀	As ₂₀ Cu ₂₀ Te ₆₀	As ₁₅ Cu ₂₅ Te ₆₀	As ₁₀ Cu ₃₀ Te ₆₀
r _{AsAs}	$2,\!45\pm0,\!02$	$2,\!46\pm0,\!02$	$2,\!49\pm0,\!02$	2,51 ±0,03	$2,\!48 \pm 0,\!03$
<i>r</i> _{AsCu}	-	$2,\!87\pm0,\!05$	$2,\!89\pm0,\!03$	$2,\!85\pm0,\!03$	$2,87 \pm 0,03$
r _{AsTe}	$2{,}58 \pm 0{,}02$	$2,\!60\pm0,\!03$	2,58 ±0,03	$2{,}59\pm0{,}03$	$2,57 \pm 0,03$
<i>r</i> _{CuCu}	-	$2,\!70\pm0,\!05$	$2,\!67\pm0,\!03$	$2,\!67\pm0,\!03$	$2,69 \pm 0,03$
<i>r</i> _{CuTe}	-	$2{,}59\pm0{,}04$	$2,55\pm0,03$	$2,54 \pm 0,03$	$2,59 \pm 0,03$
r _{TeTe}	$2,\!75\pm0,\!02$	$2,\!76\pm0,\!02$	$2,\!76\pm0,\!02$	$2,\!74\pm0,\!02$	$2,\!76\pm0,\!02$

25. táblázat: $Az As_{40-x}Cu_xTe_{60}$ üvegek fordított Monte Carlo szimulációval nyert kötéshosszai.

Megfigyelhető, hogy $x \le 25$ esetén az As-As és As-Te koordinációs számok összege közel 3. (Az As₁₀Cu₃₀Te₆₀ üvegnél az As kicsi koncentrációja miatt nagyobb az összeg bizonytalansága.) Hasonló kijelentést tehetünk a Te-Te és Te-As koordinációs számok összegéről, amely 2 körül szór. Ebből arra következtethetünk, hogy az As-Te kovalens hálózat megmarad a réz bevitele után is. Ezt támasztja alá az is, hogy az azonos As/Te aránnyal bíró As₂₀Te₈₀ és As₁₅Cu₂₅Te₆₀ üvegekben az As-As, As-Te és Te-Te koordinációs számok hibahatáron belül megegyeznek (ld. a 7. táblázatot). Igen fontos, hogy az As-Cu-Te üvegek esetében nem használtunk koordinációs kényszereket, azaz eredményeink végső soron a mérések információtartalmából következnek.

Láttuk, hogy az As-Cu-Te üvegek rövidtávú rendjével kapcsolatos egyik elképzelés szerint a réz elsősorban CuTe₄ tetraéderes környezetben található¹⁴⁷. Eredményeink alapján ez a feltevés teljes bizonyossággal elvethető. Kis réztartalom esetén ($x \le 20$) a réz átlagos koordinációs száma ugyan nem tér el szignifikánsan 4-től, a Cu-Te koordinációs szám azonban 3 alatt marad, és a Cu-Cu és Cu-As kötések léte is kimutatható. Különösen utóbbi ütközik a "kalkogénes szakmában" elterjedt egyszerű képpel, amely szerint a Cu és az As "kationok", amelyek igyekeznek elkerülni egymást, és az "anionnal", azaz a tellúrral kötnek csak. A 27. ábrán egy-egy, az As-Cu kötéseket megengedő és tiltó futás eredményeit hasonlítottam össze. Egyértelmű, hogy az As EXAFS mérés illesztése sokkal jobb, ha megengedjük az As-Cu kötések létrejöttét. Emellett megfigyelhető az is, hogy ha megtiltjuk ezeket a kötéseket, akkor a Cu-Cu párkorrelációs függvény 2,9 Å körül, azaz pontosan a $g_{AsCu}(r)$ csúcsának helyén "növeszt" egy második csúcsot. Az As-Cu kötések tehát egyértelműen kimutathatók az adatok alapján. Arról viszont semmit nem tudunk mondani, hogy milyen elektronszerkezeti változások felelősek e kötések létrejöttéért. A kérdés azért is érdekes, mert As-Cu kötéseket találtak As-Cu-Se üvegekben is¹⁵², itt azonban a kötéshossz sokkal kisebb volt (2,40 \pm 0,02 Å).



27. ábra: Az As-Cu kötések tiltásának hatása az As₂₀Cu₂₀Te₆₀ üveg As EXAFS mérésének illesztésére (a) (folytonos vonal: illesztés, körök: mérés), valamint a g_{CuCu}(r) és g_{AsCu}(r) függvényeire (b) (szaggatott vonal: As-Cu kötések tiltásával nyert párkorrelációs függvények, folytonos vonal: As-Cu kötések megengedésével nyert párkorrelációs függvények).

Az arzén és a tellúr mellett réz is található a réz atomok közelében. Az $As_{10}Cu_{30}Te_{60}$ üvegben a Cu-Cu koordinációs szám 3,11 ± 0,7. Elsősorban a réz-réz koordinációs szám növekedésének köszönhető, hogy a réz teljes koordinációs száma szignifikánsan nagyobb 4nél *x* = 25 és 30 esetén.

A fenti eredmények alapján a következőket lehet kijelenteni az As-Cu-Te üvegek szerkezetéről:

a Cu atomok nem épülnek be az As-Te kovalens hálózatba (abban az értelemben, hogy az N_{AsAs} + N_{AsTe} és N_{TeAs} + N_{TeTe} összegek közel vannak 3-hoz és 2-höz, azaz a Cu a meglevő As/Te szomszédok *mellett*, nem pedig *helyettük* létesít kötést az As/Te atomokkal). Az As-Te kovalens hálózat tehát megmarad, és önmagában (a réz atomok figyelembevétele nélkül) kielégíti a 8-N szabályt

¹⁵² S. Xin, J. Liu, P. Salmon, *Phys. Rev.* **B78**, 064207 (2008) DOI: 10.1103/PhysRevB.78.064207

– a Cu atomoknak az As és a Te mellett Cu szomszádaik is vannak. Míg N_{CuTe} nem változik szignifikánsan az összetétellel, addig N_{CuCu} egyértelműen nő, ha növeljük a réz koncentrációját.

Ezen a ponton érdemes megemlíteni, hogy Lucas és munkatársai meghatározták egyes $As_{50-x/2}Cu_xTe_{50-x/2}$ és $As_{50-x/2}Ge_xTe_{50-x/2}$ összetételű üvegek móltérfogatát az $x \le 20$ tartományon¹⁴⁷. Megállapították, hogy az As-Cu-Te üvegek esetében a móltérfogat csökken növekvő réztartalom mellett (x = 5 esetén 17,7 cm³/mol, míg az $As_{40}Cu_{20}Te_{40}$ móltérfogata 15,8 cm³/mol). Ezzel szemben az As-Ge-Te üvegek móltérfogata ~18,1 cm³/mol körül szór). Ez a megfigyelés is arra utal, hogy a germániummal ellentétben a réz nem lép be az As-Te mátrixba, hanem elsősorban a kovalens hálózatban található szabad térfogatot keresi.

2.8. Az amorf GeCu₂Te₃ szerkezete

A PC-RAM (phase change random access memory) az információt tároló anyag (leggyakrabban Ge₂Sb₂Te₅) amorf és kristályos állapotainak eltérő vezetőképességét használja ki. A két állapot közti átmenetet megfelelő hosszúságú és intenzitású áramimpulzusokkal lehet elérni. A kis fogyasztás szempontjából fontos, hogy a kristályos fázis olvadáspontja ne legyen túl magas. Az adatok hosszútávú megőrzése viszont megkívánja, hogy az amorf fázis kristályosodási hőmérséklete magas legyen. A GeCu₂Te₃ ötvözet mindkét szempontból jól teljesít: a kristályos fázis olvadáspontja körülbelül 500 °C, míg az amorf fázis 245 °C körül kezd kristályosodni¹⁵³. A megfelelő értékek Ge₂Sb₂Te₅ esetében ~600 °C és ~142 °C¹⁵⁴. A GeCu₂Te₃ alapú eszközök fogyasztása tehát elvben kisebb, viszont tovább őrzik az adatot. Az ötvözet előnyös tulajdonságai közé sorolható még az amorf és kristályos fázisok vezetőképessége közti különbség, amely nagyobb, mint a Ge₂Sb₂Te₅ esetében¹⁵⁵, továbbá az, hogy a kristályosodás során fellépő térfogatváltozás mindössze +2%, míg a Ge₂Sb₂Te₅ térfogata 6%-kal csökken a kristályosodás során¹⁵³. Utóbbi azért fontos, mert a nagyobb sűrűségváltozásal nagyobb mechanikai feszültség jár, ami csökkentheti az eszközök élettartamát.

Az előző fejezetben láttuk, hogy a réz atomokat befogadó kovalens As-Te hálózat legalább a koordinációs számok szintjén érintetlen marad. Tapasztalni fogjuk, hogy amorf GeCu₂Te₃ esetén ez nem teljesül, azaz már a befogadó Ge-Te hálózaton *belül* létrejövő kötések száma sem elégíti ki a 8-N szabályt¹⁵⁶.

Kísérlet

A mintát Judzsi Szutou és munkatársai (Tohoku, Japán) készítették GeCu₂Te₃ target rádiofrekvenciás porlasztásával. A mintaelőállítás részletei az irodalomban találhatók¹⁵⁷. A pontos összetételt (Ge_{18,5}Cu_{34,8}Te_{46,7}) induktív csatolású plazma tömegspektroszkópiás

¹⁵³ Y. Sutou, T. Kamada, M. Sumiya, Y. Saito, J. Koike, Acta Mater. 60, 872 (2012)

DOI: 10.1016/j.actamat.2011.10.048

¹⁵⁴ N. Yamada, E. Ohno, K. Nishiuchi, N. Akahira, M. Takao, *J. Appl. Phys.* **69**, 2849 (1991) DOI: 10.1063/1.348620

¹⁵⁵ S. Shindo, Y. Sutou, J. Koike, Y. Saito, Y.-H. Song, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **47**, 1 (2016) DOI: 10.1016/j.mssp.2016.02.006

¹⁵⁶ Emiatt szigorúan véve nincs is értelme "befogadó kovalens hálózatról" beszélni

¹⁵⁷ Y. Saito, Y. Sutou, J. Koike, J. Phys. Chem. C 118, 26973 (2014) DOI: 10.1021/jp5066264

eljárással (ICP-MS) határozták meg. Mivel a minta mennyisége meglehetősen korlátozott volt (64 mg), ezért csak szinkrotronos technikákat tudtam alkalmazni.

A röntgendiffrakciós mérést a Hasylab BW5 nagyenergiás diffraktométerén végeztem. A beeső sugárzás energiája 85,0 keV volt. A mérési elrendezés megegyezett az As-Te üvegeknél alkalmazottal.

A Ge-, Cu- és Te K-él EXAFS mérésekre a Hasylab X1 állomásán került sor, transzmissziós geometriában. A mérés részletei az amorf Ge-Te ötvözetekkel foglalkozó fejezetben találhatók.

A fordított Monte Carlo szimuláció részletei és eredményei

A szimulációs doboz 7500 atomot tartalmazott. Az amorf ötvözet sűrűségét (6,26 g/cm³, a megfelelő részecskesűrűség 0,0396 Å⁻³) a kristályos GeCu₂Te₃ sűrűségéből¹⁵⁸ és a kristályosodás során bekövetkező térfogatváltozásból határoztam meg. A legkisebb atomatom távolságokat tesztfutások segítségével határoztam meg. A szimulációs során használt értékeket a 26. táblázat tartalmazza.

Pár	Ge-Ge	Ge-Cu	Ge-Te	Cu-Cu	Cu-Te	Te-Te
Távolság [Å]	2,35	3,1	2,35	2,35	2,35	2,45

26. táblázat: Az amorf $GeCu_2Te_3$ szimulációja során használt legkisebb atom-atom távolságok.

Mivel Ge-Cu kötések nélkül is jól meg lehetett illeszteni a méréseket, ezért feltételezhetjük, hogy a Ge atomok körül főleg Ge és Te található, és az amorf Ge-Te, Ge-As-Te és Ge-Sb-Te ötvözetekhez hasonlóan kielégítik a 8-N szabályt. Ezért előírtam, hogy minden Ge atomnak 4 Ge/Te szomszédja legyen. Az ezzel a kényszerrel és a fenti legkisebb atom-atom távolságokkal nyert modell görbéket a 28. ábrán hasonlítom össze a mérésekkel, míg a parciális párkorrelációs függvények a 29. ábrán láthatók.

¹⁵⁸G. E. Delgado, A. J. Mora, M. Pirela, A. Velásquez-Velásquez, M. Villarreal, B. J. Fernández, *Phys. Status Solidi. a* **201**, 2900 (2004) DOI: 10.1002/pssa.200406850



28. ábra: Az amorf GeCu₂Te₃ ötvözet röntgendiffrakciós és EXAFS mérései, valamint a fordított Monte Carlo szimulációval nyert illesztéseik¹⁵⁹ (folytonos vonal).

A kristályos GeCu₂Te₃-ban minden Ge és Cu atom körül 4 Te található¹⁵⁸. A Te teljes koordinációs száma szintén 4 (N_{TeGe} =4/3, N_{TeCu} =8/3). A szerkezet tehát kémiailag rendezett (csak vegyes kötések vannak), a rendezettség pedig a kristályos Ge₂Sb₂Te₅-höz hasonlóan a 8-N szabály rovására is érvényesül. Láttuk, hogy utóbbiban a kémiai rendezettség az amorf fázisban is megmarad: "rossz" kötések csak azért jönnek létre, hogy a 8-N szabályt ki lehessen elégíteni.

Eredményeink alapján a GeCu₂Te₃ ötvözet viselkedése ettől több szempontból is lényegesen különbözik. Az első fontos eltérés az, hogy a 8-N szabály nem teljesül az amorf fázisban. Nem csak a germániumnak, hanem a réznek és a tellúrnak is átlagban körülbelül 4 szomszédja van (27. táblázat). Figyelemre méltó, hogy a tellúr esetében a tellúr és germánium szomszédok átlagos számának összege is szignifikánsan nagyobb 2-nél ($2,71 \pm 0,4$), tehát az sem igaz, hogy a Ge és Te atomokból álló kovalens "alhálózat" teljesíti a 8-N szabályt. Második észrevételünk a kémiai renddel kapcsolatos. A germánium atomok körül nincs réz (legalábbis a Ge-Cu párok jelenléte nem javítja a mérések illeszkedését), ami mindenképpen erős kémiai rendezettséget jelent. A Ge-Te alhálózat azonban a nagyszámú Ge-Ge és Te-Te kötés miatt kémiailag rendezetlen.

¹⁵⁹ P. Jóvári, Y. Sutou, I. Kaban, Y. Saito, J. Koike, Scr. Mater. 68, 122 (2013) DOI: 10.1016/j.scriptamat.2012.09.028

A Ge₂Sb₂Te₅ az amorf és a kristályos fázisban is kémiailag teljesen rendezett, a koordinációs számok azonban eltérők a két szerkezetben. Ezzel szemben az amorf és kristályos GeCu₂Te₃-ban a *teljes* koordinációs számok nem különböznek szignifikánsan, a kémiai rendezettség mértéke azonban eltérő.

Pár	koordinációs szám	kötéshossz [Å]
Ge-Ge	$1,52 \pm 0,4$	$2,\!48 \pm 0,\!02$
Ge-Te	$2,\!51\pm0,\!5$	$2,\!61\pm0,\!02$
Cu-Cu	$2,\!20\pm0,\!4$	$2{,}58 \pm 0{,}03$
Cu-Te	$1,86 \pm 0,3$	$2{,}55\pm0{,}02$
Te-Ge	$0,99\pm0,2$	$2,\!61\pm0,\!02$
Te-Cu	$1,39 \pm 0,2$	$2{,}55\pm0{,}02$
Те-Те	$1,72 \pm 0,3$	$2,75\pm0,02$
Ge teljes	4,03	
Cu teljes	$4,06 \pm 0,6$	
Te teljes	$4,10 \pm 0,5$	

27. táblázat: Az amorf GeCu₂Te₃ fordított Monte Carlo szimulációval nyert koordinációs számai és kötéshosszai.



29. ábra: Az amorf GeCu₂Te₃ fordított Monte Carlo szimulációval nyert parciális párkorrelációs függvényei.

Az amorf GeCu₂Te₃ átlagos koordinációs száma 4,06, míg az amorf Ge₂Sb₂Te₅ esetében ez az érték 2,65. Kézenfekvő feltételezés, hogy a magasabb átlagos koordinációs szám

stabilabb szerkezetet eredményez, ami azt is megmagyarázza, hogy miért sokkal magasabb az amorf GeCu₂Te₃ kristályosodási hőmérséklete. A magasabb átlagos koordinációs szám alapján érthetővé válik az, is hogy miért sokkal kisebb a kristályosodás során fellépő térfogatváltozás a GeCu₂Te₃–ban mint a Ge₂Sb₂Te₅–ben.

A Ge-Te és Te-Te elsőszomszéd távolságok $(2,61 \pm 0,03 \text{ Å} \text{ és } 2,75 \pm 0,02 \text{ Å})$ egyaránt jól egyeznek az amorf Ge-Te és As₄₀Cu_{40-x}Te₆₀ rendszerekben talált értékekkel (2,60 Å és 2,74 Å – 2,76 Å). A Te-Cu kötéshossz (2,55 ± 0,03 Å) szintén közel van az As₄₀Cu_{40-x}Te₆₀ üvegekben talált távolságokhoz (2,54 Å – 2,59 Å). A Cu-Cu kötéshossz azonban szignifikánsan különbözik a két rendszerben. Míg GeCu₂Te₃-ban a csúcs helye 2,58 ± 0,03 Å, addig az As₄₀Cu_{40-x}Te₆₀ üvegekben a Cu-Cu távolság 2,67 Å – 2,70 Å.

Ezen a ponton érdemes egy kicsit visszakanyarodni, és összehasonlítani a GeCu₂Te₃ és az összetétel szempontjából legközelebbi As₁₀Cu₃₀Te₆₀ $g_{TeTe}(r)$, $g_{CuTe}(r)$ és $g_{CuCu}(r)$ párkorrelációs függvényeit (30. ábra).



30. ábra: Az amorf GeCu₂Te₃ és As₁₀Cu₃₀Te₆₀ Te-Te, Cu-Te és Cu-Cu párkorrelációs függvényei.

A Te-Te elsőszomszéd távolság megegyezik a két rendszerben, a második szomszéd távolság a GeCu₂Te₃ esetében viszont egyértelműen nagyobb. Az eltérés egyik oka az lehet, hogy a Te-As-Te kötésszög kisebb a tetraéderes Te-Ge-Te szögnél. A Cu-Te parciális párkorrelációs függvények igen hasonlóak, $g_{CuCu}(r)$ esetében azonban már a csúcsok helye sem esik egybe. A legkisebb Cu-Cu távolság emelése (2,35 Å-ről 2,5 Åre majd 2,6 Å-re) 250-300%-kal növelte a röntgendiffrakciós és a Cu EXAFS mérések illesztésének φ^2 értékét, mutatva, hogy az amorf GeCu2Te3 Cu-Cu csúcsának 2,6 Å alatt kell lennie. A fentiek alapján a Cu-Cu távolság eltérő az As₄₀Cu_{40-x}Te₆₀ üvegekben és az amorf GeCu2Te3-ban. Az eltérés okainak megértése azonban túlmutat a dolgozat keretein.

2.9. A kovalens hálózat átrendeződése a GeTe₄-AgI üvegekben

Az utolsó tellúr alapú üveg tárgyalása előtt érdemes röviden összefoglalni, hogy mit tapasztaltunk eddig. Láttuk, hogy az amorf Ge-Te és As-Te ötvözetekben egyaránt teljesül a 8-N szabály, a kémiai rendezettség azonban eltérő: míg az As-Te üvegek teljesen rendezetlenek, addig az amorf Ge-Te ötvözetek kémiailag legalább részben rendezettek. Ez az eltérés megfigyelhető a Ge-As-Te üvegeknél is, ahol a germánium környezete rendezettebb, mint az arzéné. A Ge₂₀I₇Te₇₃ és az amorf Ge-Sb-Te ötvözetek kielégítik a 8-N szabályt és kémiailag rendezettek. A 8-N szabály megsértése figyelhető meg a GeGaTe₇ és az As-Cu-Te üvegek esetében. Utóbbi rendszerben az As/Te atomokból álló "váz" kielégíti a 8-N szabályt, a koordinációs számok utóbbitól való eltérése pedig egyértelműen a Cu atomoknak köszönhető. Az amorf GeCu₂Te₃ ötvözetben már a kovalens váz sem marad érintetlen, hiszen a tellúr atomok körül található germánium és tellúr atomok száma szignifikánsan nagyobb kettőnél. Ugyanezt látjuk majd a most tárgyalandó GeTe₄-AgI üvegeknél is, amelyekben azonban már a germánium atomok környezete is eltér a megszokottól, mert az eddig általánosnak tekinthető 2,60 Å-ös Ge-Te kötéshossz mellett megjelenik egy hosszabb távolság is.

Ennek a rendszernek nem csak a szerkezete szokatlan, hanem a túlhűtött folyadék fázis stabilitása is. A (GeTe₄)_{0,90}-(AgI)_{0,10} összetételt például több mint 20 óráig lehet 30 K-nel az üvegképződési hőmérséklet felett tartani anélkül, hogy Bragg csúcsok jelennének meg a diffrakciós mérésben^{160,161}. Éppen ezért érdemes egy pillantást vetni a rendszer bizonyos termikus tulajdonságaira is. Teszünk továbbá egy rövid kitérőt a folyékony Ge-Te ötvözetek szerkezete felé, ami szintén segíthet megérteni a GeTe₄-AgI üvegek rövidtávú rendjének sajátosságait.

¹⁶⁰ C. Conseil, J.-C. Bastien, C. Boussard-Plédel, X.-H. Zhang, P. Lucas, S. Dai, J. Lucas, B. Bureau, Opt. Mater. Express 2, 1470 (2012) DOI: 10.1364/OME.2.001470

¹⁶¹ Jó lenne tudni, hogy a kivételes stabilitás csak ezüst-jodid adalékolásával érhető el, vagy az ezüst és a jód koncentrációja lehetne különböző is. Tudtommal a kérdést még nem vizsgálták.

Kísérlet

A dolgozatban a (GeTe₄)_{0,85}(AgI)_{0,15} (GTAI1) és a (GeTe₄)_{0,75}(AgI)_{0,25} (GTAI2) szerkezetét tárgyalom. A mintaelőállítás, a sűrűségmeghatározás továbbá a szerkezeti és kalorimetriás mérések részletei az irodalomban találhatók¹⁶².

A GTAI2 üvegen öt mérést tudtam elvégezni (röntgen- és neutrondiffrakció, Ge-, Te- és Ag K-él EXAFS). A GTAI1 esetében nincs neutrondiffrakciós mérés, ezért elsősorban a GTAI2-vel foglalkozom majd. Az üvegképződési (T_g) és kristályosodási hőmérsékletek (T_x) valamint a GeTe4-AgI üvegek sűrűségei a 28. táblázatban találhatók¹⁶³.

Összetétel	$T_{ m g}$	$T_{\rm x}$	sűrűség	Részecskesűrűség
	(± 2 °C)	(± 2 °C)	(g/cm ³)	(A^{-3})
GeTe ₄	158,6	243,7	5,52	0,0285
(GeTe ₄) _{0,95} (AgI) _{0,05}	149,5	265,4	5,61	0,0290
(GeTe ₄) _{0,90} (AgI) _{0,10}	147,8	—	5,68	0,0293
(GeTe ₄) _{0,85} (AgI) _{0,15}	144,1	—	5,74	0,0296
(GeTe ₄) _{0,80} (AgI) _{0,20}	140,7	—	5,76	0,0297
(GeTe ₄) _{0,75} (AgI) _{0,25}	136,5	_	5,83	0,0301

28. táblázat: GeTe₄-AgI ötvözetek üvegképződési (T_g) és kristályosodási (T_x) hőmérsékletei, sűrűségei és részecskesűrűségei.

Megfigyelhető, hogy a $(\text{GeTe}_4)_{1-x}(\text{AgI})_x$ ötvözetek üvegképződési hőmérséklete monoton *csökken* az AgI tartalom növelésével, a kristályosodási hőmérséklet viszont már x = 0,05 esetén is több mint 20 K–nel magasabb mint a túlhűtött GeTe₄ folyadéké. A mérés során alkalmazott 10 K/perc fűtési sebesség mellett a többi összetétel a 320 °C –os legmagasabb hőmérséklet elérése előtt nem is kezdett el kristályosodni.

Az üveg állapot stabilitása tehát csökken, a túlhűtött folyadék tartomány szélessége viszont nő.

A fordított Monte Carlo szimuláció részletei

A szimulációs dobozok 27000 atomot tartalmaztak, a 28. táblázatban megadott sűrűség mellett. A számítások véletlenszerű kezdeti konfigurációkból indultak. A legkisebb atomatom távolságokat tesztfutások segítségével választottam meg. A szimulációk során használt

¹⁶² P. Jóvári, S. Cui, V. Nazabal, I. Kaban, B. Beuneu, M. Dussauze, C. Boussard-Plédel, B Bureau, J. Am. Ceram. Soc. 98, 1034 (2015) DOI: 10.1111/jace.13369

¹⁶³ Ezeket a méréseket Bruno Bureau és munkatársai végezték (Institut des Sciences Chimiques de Rennes, Equipe Verres et Céramiques, Université de Rennes 1)

értékeket a 29. táblázat tartalmazza. A GTAI2 üveg 5 mérése és a fordított Monte Carlo szimulációval nyert modell görbék a 31. ábrán láthatók.

Pár	Ge-Ge	Ge-Te	Ge-Ag	Ge-I	Te-Te	Te-Ag	Te-I	Ag-Ag	Ag-I	I-I
Távolság	3,6	2,35	3,2	2,55	2,55	2,5	3,6	2,8	2,75	3,6

29. táblázat: A GeTe₄-AgI üvegek fordított Monte Carlo szimulációja során használt legkisebb atom-atom távolságok (Å).



31. ábra: A (GeTe₄)_{0,75}(AgI)_{0,25} diffrakciós és EXAFS mérései, illetve a fordított Monte Carlo szimulációval nyert illesztéseik (folytonos vonal).

Eredmények

A két üveg *koordinációs kényszer nélküli* szimulációval nyert parciális párkorrelációs függvényei a 32. ábrán láthatók, míg a koordinációs számokat és a kötéshosszakat a 30. és 31. táblázatban foglaltam össze. Ugyanitt szerepelnek az amorf GeTe₄ szerkezeti paraméterei¹⁰⁹ és $\langle N \rangle$, a teljes konfigurációra számított átlagos koordinációs szám is.



32. ábra: A (GeTe₄)_{0,75}(AgI)_{0,25} (folytonos vonal) és (GeTe₄)_{0,85}(AgI)_{0,15} üvegek fordított Monte Carlo szimulációval nyert parciális párkorrelációs függvényei.

Mivel a GTAI1 üveg esetében nem állt rendelkezésre neutrondiffrakciós adat, a germánium pedig röntgendiffrakció szempontjából a leggyengébben szóró összetevő, ezért itt a Ge-Ge parciális párkorrelációs függvényről gyakorlatilag nincs kísérleti információnk¹⁶⁴. Ezt tükrözi $g_{GeGe}(r)$ első csúcsa, amely széles és lapos, szemben GTAI2 megfelelő függvényének első csúcsával. A Te-Te, Ge-Te és Te-Ag parciális párkorrelációs függvények első csúcsa mindkét összetétel esetében jól definiált, $g_{TeTe}(r)$ esetében pedig a különbség is szignifikáns. A többi függvény súlya a mérésekben viszonylag kicsi, így alakjukat elsősorban a szimuláció során alkalmazott legkisebb atom-atom távolságok határozzák meg.

 $^{^{164}}$ Az EXAFS mérések csak az elsőszomszéd tartományról (általában 3-3,5 Å alatt) hordoznak információt, ott pedig $g_{\rm GeGe}(r)=0$

	GeTe ₄	(GeTe ₄) _{0,85} (AgI) _{0,15}	(GeTe ₄) _{0,75} (AgI) _{0,25}
Ge-Te	4,02	3,93	3,77
Te-Ge	1,00	0,98	0,94
Te-Te	1,10	1,46	1,82
Ge-I	_	0,13	0,17
Te-Ag	_	0,11	0,21
Te-I	_	_	_
Ag-Te	_	2,44	2,50
Ag-Ag	_	_	0,29
Ag-I	_	0,18	0,40
I-Ge	—	0,72	0,51
I-Te	_	_	_
I-Ag	_	0,18	0,40
N_{Ge}	4,02	4,06	3,94
N_{Te}	2,10	2,55	2,97
N_{I}	_	0,90	0,91
$N_{ m Ag}$	_	2,62	3,19
<n></n>	2,48	2,78	3,03

30. táblázat: A GeTe₄ és GTAI üvegek koordinációs számai.

	GeTe ₄	(GeTe ₄) _{0,85} (AgI) _{0,15}	(GeTe ₄) _{0,75} (AgI) _{0,25}
Ge-Te	2,59	2,60	2,60
Te-Te	2,74	2,79	2,77
Te-Ag	_	2,80	2,81
Ge-I	—	2,65	2,62
Ag-Ag	_	_	2,82

31. táblázat: A GeTe₄ és GTAI üvegek elsőszomszéd távolságai. A megadott értékek bizonytalansága általában $\pm 0,02$ - 0,03 Å.

Az átlagos teljes koordinációs számok becsült hibája germánium, ezüst és jód esetében 0,4 - 0,5 körül van. A nagyobb koncentrációnak köszönhetően a tellúrnál a teljes koordinációs szám bizonytalansága kisebb (~0,3). Az N_{ij} koordinációs számok hibája általában 15-20%, az Ag-Ag és Ag-I koordinációs számok a módszer becsült érzékenysége (~0,3 - 0,4) körül vannak.

Figyelemre méltó, hogy N_{Ge} , a germánium atomok átlagos koordinációs száma egyik GeTe₄-AgI üvegnél sem tér el szignifikánsan 4-től. A Ge-Te kötéshossz (2,59 Å) közel van az amorf Ge-Te ötvözetekben talált értékekhez. A Ge-Te parciális párkorrelációs függvények között azonban lényeges eltérés tapasztalható (33. ábra).



33. ábra: A GeTe₄ és a (GeTe₄)_{0,75}(AgI)_{0,25} üvegek Ge-Te és Te-Te parciális párkorrelációs függvényei (szaggatott vonal: (GeTe₄)_{0,75}(AgI)_{0,25}).

Míg az eddigi esetekben a magas első csúcsot 3,0 Å körül jól definiált minimum követte, addig a GTAI2 üveg esetében ezen a helyen másodlagos csúcs található. A csúcsnak megfelelő koordinációs szám ~0,7, azaz a germánium atomok kb. 70%-a rendelkezik "távoli" szomszéddal, ha feltesszük, hogy minden atomnak csak egy ilyen szomszédja van. Itt emlékeztetünk arra, hogy az amorf Ge-Sb-Te ötvözetek $g_{GeTe}(r)$ függvényeinél láthattunk már valami hasonlót (22. ábra). Az első csúcs vállából ott azt a következtetést vontuk le, hogy a germánium atomok egy része amorf állapotban is a kristályos fázisra jellemző oktaéderes környezetben található.

Több ellenőrző számítást is végeztem, hogy meggyőződjem a $g_{GeTe}(r)$ függvény "ráadás" csúcsának szükségességéről. Ezek egy részében a csúcsot küszöböltem ki koordinációs kényszer alkalmazásával. Ennek eredményeként a diffrakciós mérések φ^2 értéke (ld. 19. egyenlet) 100-190%-kal nőtt. A számítások másik felében ötnél kevesebb mérést illesztettem, hogy kiderüljön, ha a másodlagos csúcs egyetlen méréshez köthető. Ebben az esetben ugyanis jó eséllyel a kérdéses mérés szisztematikus hibája által okozott műtermékkel van dolgunk. Az eredmények azt mutatták, hogy a másodlagos csúcs nem köthető egyetlen méréshez, bár az alakját természetesen befolyásolja, hogy mely méréseket használjuk fel az adott számítás során. A 34. ábrán látható, hogy ha az összes rendelkezésre álló mérést illesztjük, akkor $g_{GeTe}(r)$ fő csúcsa ugyanott van, ahol GeTe₄ esetében, a másodlagos csúcs pedig elkülönül. Ugyanezt tapasztaljuk a diffrakciós szerkezeti függvények és a Ge EXAFS mérés együttes illesztésekor. Ha csak a két diffrakciós szerkezeti függvényt illesztjük, akkor viszont a két csúcs összeolvad, és a közös csúcs eltolódik nagyobb távolságok felé (2,59 Å \rightarrow 2,64 Å). Tehát már a diffrakciós mérések is

egyértelműen mutatják a germánium környezetének megváltozását, de nem tudják feloldani a két Ge-Te távolságot.



34. ábra: A (GeTe₄)_{0,75}(AgI)_{0,25} üveg Ge-Te parciális párkorrelációs függvénye a különböző mérések illesztésével nyert modellekben.

A tellúr atomok környezete még drasztikusabban változik. Ennek egyik jele, hogy a $g_{\text{TeTe}}(r)$ első csúcsa sokkal magasabb mint GeTe₄ esetében, az első csúcs utáni minimum pedig kevésbé mély (32. ábra). A GTAI2 üvegben a Te-Te kötéshossz 2,77 ± 0,02 Å, míg N_{TeTe} , az átlagos Te-Te koordinációs szám 1,82 ± 0,3. A tellúr atomok átlagos teljes koordinációs száma 2,97 ± 0,3. Tehát annak ellenére, hogy a tellúr atomok zömének nincs sem ezüst sem jód szomszédja (a Te-Ag koordinációs szám ~0,21 a GTAI2-ben), az átlagos koordinációs számuk 2-ről közel 3-ra változik az ezüst-jodiddal történő adalékolás hatására. A 8-N szabálytól való eltérés fő oka ezúttal nem az ötvöző atomokkal létesített harmadik kötés, hanem a magasabb Te-Te koordinációs szám.

Az első minimum körüli nagyobb értékek és a magasabb Te-Te koordinációs szám egyaránt megfigyelhető a folyékony Te esetében^{165,166} és a tellúrban gazdag folyékony Ge-Te ötvözeteknél⁸¹. Az idézett munkákból ismeretes, hogy ezekben a rendszerekben a tellúr környezete igen erősen változik a hőmérséklettel. A folyékony Te túlhűtött állapotában megfigyelhető a párkorrelációs függvény első csúcsának élesedése és a koordinációs szám csökkenése. Az eutektikus összetételnél (Ge₁₅Te₈₅) ez a folyamat már az olvadáspont fölött

¹⁶⁵ A. Menelle, R. Bellissent, A. M. Flank, *Europhys. Lett.* **4**, 705 (1987) DOI: 10.1209/0295-5075/4/6/011

¹⁶⁶ T. Tsuzuki, M. Yao, H. Endo, J. Phys. Soc. Jpn. 64, 485 (1995) DOI: 10.1143/JPSJ.64.485

észlelhető⁸¹. Eredményeinkből azt a következtetést lehet levonni, hogy az AgI hozzáadása megőrzi a folyadék állapotban meglevő magasabb Te-Te koordinációs számot.

A fejezet elején már említettük, hogy az AgI tartalom növelésével a $(GeTe_4)_{1-x}(AgI)_x$ ötvözetek üvegképződési hőmérséklete csökken, míg a túlhűtött folyadék tartomány legalább az $x \le 0,1$ tartományon nő. Azaz az AgI hozzáadása a koordinációs szám jelentős növekedése ellenére nem teszi stabilabbá az amorf hálózatot, a kristályosodást viszont meggátolja.

Az ezüst átlagos teljes koordinációs száma 2,62 \pm 0,6 a GTAI1 üvegben és 3,19 \pm 0,5 a GTAI2-ben. Az Ag-Te távolság 2,81 \pm 0,03 Å, ami közel van az As₃₄Te₅₁Ag₁₅ üvegben¹⁶⁷ talált értékhez (2,78 \pm 0,03 Å). Az Ag-Te koordinációs szám mindkét összetételben 2,5 \pm 0,4, míg az Ag-Ag és Ag-I koordinációs számok nem nagyobbak megközelítésünk érzékenységénél (~0,3 - 0,4). Eredményeink alapján egyértelmű, hogy az ezüst elsősorban a tellúr szomszédságát keresi.

A tellúr és a jód atomok mérete és szórási tulajdonságai közel vannak egymáshoz, elvben tehát felcserélhetők egy kényszermentes szimulációban. Az erősen eltérő koordinációs számok ($N_{Te} \sim 3$ és $N_I \sim 1$ a GTAI2 esetében) egyértelműen a Te-I kötés kizárására vezethetők vissza. A GTAI2 üveg Ge-I kötéshossza (2,62 ± 0,03Å) közel van a Ge₂₀I₇Te₇₃ esetében kapott értékhez (2,58 ± 0,03 Å). Jód EXAFS mérés hiányában ez azonban inkább a jód és a tellúr fent említett felcserélhetőségének köszönhető.

A fentiek alapján a következő megállapításokat tehetjük a $(GeTe_4)_{1-x}(AgI)_x$ üvegek szerkezetével kapcsolatban:

- a GeTe₄ üveggel ellentétben a $(GeTe_4)_{1-x}(AgI)_x$ üvegekben a tellúr teljes koordinációs száma már x = 0,15 esetén is szignifikánsan nagyobb kettőnél. A növekedést elsősorban a tellúr-tellúr koordinációs szám növekedése okozza, emiatt a 8-N szabályt már a Ge és Te atomokból álló "vázra" sem teljesül.
- a germánium atomok teljes koordinációs számának változása nem mutatható ki, a környezetük viszont egyértelműen változik: a szokásos, 2,60 Å-nél található Ge-Te távolság mellett megjelenik egy hosszabb, 2,95 Å körüli Ge-Te távolság is.
- az ezüst teljes átlagos koordinációs száma a vizsgált üvegekben (x = 0,15 és 0,25) 2,62 ± 0,5 és 3,19 ± 0,5.

¹⁶⁷ I. Kaban, W. Hoyer, P. Jóvári, T. Petkova, A. Stoilova, A. Schöps, J. Bednarčik, B. Beuneu in Nanostructured Materials for Advanced Technological Applications, NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics, V, Part 8, 341-51 (2009) DOI: 10.1007/978-1-4020-9916-8_37

- a jód koordinációs kényszerek nélkül kapott teljes átlagos koordinációs száma $0,9 \pm 0,4.$
- a folyékony tellúrban és a tellúrban gazdag folyékony Ge-Te ötvözetekben hűtés hatására megfigyelhető szerkezeti változások (g_{TeTe}(r) első csúcsának élesedése, N_{TeTe} csökkenése) alapján feltételezhető, hogy az AgI stabilizálja a magas hőmérsékletű folyadékszerkezetet, így a folyadék-üveg átmenet még a szerkezeti változások *előtt* bekövetkezik, azaz a magas hőmérsékletre jellemző szerkezet "befagy" a hűtés során.

3. Rövidtávú rend Cu-Zr alapú fémüvegekben

3.1. Előzmények

Az amorf Cu-Zr ötvözetek kutatása közel ötven éve kezdődött, amikor Ray és munkatársai kétkomponensű fémolvadékok gyorshűtésével (splat cooling) fémüvegeket állítottak elő a 40-75 atomszázalék Cu tartományon¹⁶⁸. A szerkezettel foglalkozó első kísérleti munkák megjelenésére egy évtizedet kellett várni. Ekkor azonban gyors egymásutánban több diffrakciós és EXAFS tanulmány is napvilágot látott. Elég egy pillantást vetni a közölt kötéshosszakra, hogy lássuk, ezekből a munkákból még nem rajzolódott ki koherens, ellentmondásmentes kép (32. táblázat).

Összetétel	módszer	r _{CuCu} [Å]	$r_{\rm CuZr}[\rm Å]$	$r_{\rm ZrZr}$ [Å]
Cu ₅₇ Zr ₄₃	neutrondiffrakció izotóphelyettesítéssel ¹⁶⁹	2,65	2,80	3,15
Cu ₅₇ Zr ₄₃	neutrondiffrakció izotóphelyettesítéssel ¹⁷⁰	2,59	2,77	3,28
Cu ₄₆ Zr ₅₄	anomális röntgenszórás ¹⁷¹	2,63	2,81	3,20
$Cu_{60}Zr_{40}$	EXAFS ¹⁷²	2,52 és 3,00	2,71 és 3,05	3,15

32. táblázat: Kötéshosszak a Cu-Zr fémüvegekben a korai kísérleti munkák alapján.

Mivel ma is ezek a technikák a kísérleti szerkezetvizsgálat elsődleges eszközei, ezért érdemes megvizsgálni, hogy miért voltak sikertelenek a rövidtávú rend meghatározására tett első próbálkozások.

Mindkét neutrondiffrakciós munka réz izotóphelyettesítést alkalmazott, ami még szembeötlőbbé teszi a kötéshosszak eltérését. A bizonytalanság oka elsősorban a ⁶³Cu és ⁶⁵Cu szórási hosszai közti viszonylag kicsi különbség (6,43 fm, 10,61 fm), ami miatt a parciális szerkezeti függvényeket csak nagy hibával lehet meghatározni. Meg kell említeni

¹⁶⁸R. Ray, B. C. Giessen, N. J. Grant, Scr. Metall. **2**, 357 (1968) DOI: 10.1016/0036-9748(68)90138-5

¹⁶⁹ T. Kudo, T. Mizoguchi, N. Watanabe, N. Niimura, M. Misawa, K. Suzuki, *J. Phys. Soc Jpn.* **45**, 1773 (1978) DOI: 10.1143/JPSJ.45.1773

¹⁷⁰ P Lamparter, S Steeb, E Grallath, Z. Naturforsch. **38a**, 1210 (1983)

http://zfn.mpdl.mpg.de/data/Reihe_A/38/ZNA-1983-38a-1210.pdf

¹⁷¹G. H. Bezerra, L. Q. Amaral, A. F. Craievich, D. Raoux, *J. Non-Cryst. Solids* **126**, 239 (1990) DOI: 10.1016/0022-3093(90)90825-7

¹⁷² A. Sadoc, D. Raoux, P. Lagarde, A. Fontaine, *J. Non-Cryst. Solids* **50**, 331 (1982)

DOI: 10.1016/0022-3093(82)90094-1

azt is, hogy a neutronszórási hosszak sem mindig ismertek kielégítő pontossággal. A ⁶⁵Cu izotóp esetén például a Sears¹⁴⁶, valamint a Rauch és Waschkowski¹⁷³ által megadott értékek különbsége 4%, ami a probléma amúgy is gyenge kondicionáltsága miatt újabb komoly hibaforrás.

Mivel az atomi szórási függvények változása sem túl nagy az abszorpciós élek közelében (ráadásul nem is mindig ismert kielégítő pontossággal), ezért az anomális röntgenszóráson alapuló eredmények szisztematikus hibája is jelentős. A módszer korlátaival kicsit később, a Cu-Zr-Ag üvegek szerkezete kapcsán még szembesülni fogunk.

Az EXAFS méréssel kapcsolatban meg kell jegyezni azt, hogy a visszaszórási tényezők meghatározása az 1980-as évek elején még gyerekcipőben járt. Pontos értékek hiányában ismert szerkezetű (általában kristályos) rendszerek spektrumából származtatott visszaszórási tényezőket használtak, ami gyakran komoly hibaforrásnak bizonyult.

A fenti nehézségek ismeretében érthető, hogy a kezdeti lelkesedés alábbhagyott, hogy aztán jó húsz évvel később, a tömbi Cu-Zr fémüvegek felfedezésével támadjon fel újra^{174,175,176}. Nagyon nehéz lenne pontos leltárt készíteni az azóta megjelent szerkezeti munkákról, ezért itt csak Zetterström és munkatársai 2007-es tanulmányát¹⁷⁷ említjük, amely röntgen- és neutrondiffrakciós mérések felhasználásával, fordított Monte Carlo szimuláció segítségével próbálta meg szétválasztani a Cu₅₀Zr₅₀ fémüveg három parciális párkorrelációs függvényét. Mindhárom függvény széles első csúccsal bír, a $g_{CuCu}(r)$ és a $g_{CuZr}(r)$ esetében ezek a csúcsok ráadásul erősen át is fednek. Mivel a réznek és a cirkóniumnak sem a mérete, sem a röntgen- és neutronszórási tulajdonságai nem különböznek eléggé, így a modell szerkezeti függvényeket igen kis mértékben változtatja meg egy Cu/Zr csere. Ennek viszont egyenes következménye lesz az erősen átfedő Cu-Cu és Cu-Zr csúcsok keveredése. Megjegyezzük, hogy ez a degeneráció a kísérleti információhiány következménye, így nem csak a fordított Monte Carlo szimulációval nyert eredményeket befolyásolja, hanem a korai diffrakciós munkák tanulsága szerint a párkorrelációs függvények algebrai úton történő szétválasztását is igen nehézzé teszi.

¹⁷³ A Rauch, W Waschkowski, ILL Neutron Data Booklet, szerk. A. J. Dianoux, G. Lander (2003) www.ill.eu/quick-links/publications/

¹⁷⁴ D. Xu, B. Lohwongwatana, G. Duan, W.L. Johnson, C. Garland, *Acta Mater.* **52**, 2621 (2004) DOI: 10.1016/j.actamat.2004.02.009

 ¹⁷⁵ D. Wang, Y. Li, B. B. Sun, M. L. Sui, K. Lu, E. Ma, *Appl. Phys. Lett.* 84, 4029 (2004)
 DOI: 10.1063/1.1751219

¹⁷⁶ A. Inoue, W. Zhang, *Mater. Trans.* **45**, 584 (2004) DOI: 10.2320/matertrans.45.584

¹⁷⁷ P Zetterström, R Delaplane, YD Wang, PK Liaw, H Choo, K Saksl, HF Zhang, Y Ren, L Zuo, *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 376217 (2007) DOI: 10.1088/0953-8984/19/37/376217

A feladat megoldásához tehát szükség van további kísérleti információra is. Az eddig használt alternatív technikák (EXAFS, izotóphelyettesítés, anomális röntgenszórás) közül kétség kívül az EXAFS a legegyszerűbb és legolcsóbb. Fontos megemlíteni, hogy az elméleti háttér fejlődésével a visszaszórási tényezők pontosabbá váltak. A Cu-Zr ötvözetek esetében ráadásul az összetevők visszaszórási tényezőinek relatív fázisa is igen kedvező.



35. ábra. Az elnyelő Cu atomtól 2,7Å-re levő Cu és Zr atomnak a FEFF8.4 program segítségével számított fotoelektron visszaszórási tényezői.

A 35. ábrán a 15. egyenlet $b_j(k,r)$ visszaszórási mátrixának az r=2,7 Å értékhez tartozó oszlopai láthatók Cu és Zr visszaszóró atomok esetében¹⁷⁸. Jól látható, hogy a visszaszórási tényezők ellentétes fázisban oszcillálnak, azaz a modell EXAFS görbe - és így a kísérlettel való egyezés is - igen érzékenyen reagál a Cu/Zr cserére. A Cu EXAFS mérés által szolgáltatott információ tehát alkalmas lehet a fent említett degeneráció feloldására, ezáltal segíthet a Cu-Cu és Cu-Zr párkorrelációs függvények szétválasztásában. Mivel a fáziskülönbséget a visszaszóró atomok egyértelműen meghatározzák, ezért a Zr EXAFS mérés esetében hasonló a helyzet a Cu-Zr és Zr-Zr párkorrelációs függvények vonatkozásában. Az ellentétes fázis nagyjából annak felel meg, mintha neutrondiffrakció esetén valamelyik összetevő szórási hossza negatív lenne. Látható tehát, hogy a Cu-Zr féművegek esetében EXAFS mérések felhasználásával az izotóphelyettesítés költségeinek töredékéért juthatunk értékes kísérleti információhoz.

 $^{^{178}} b_j(k,r)$ megadja az elnyelő atomtól r távolságra található j típusú atom hozzájárulását az EXAFS $\chi(k)$ függvényhez

3.2. A Cu-Zr féművegek rövidtávú rendje

Az előzmények után térjünk most át a Cu-Zr fémüvegeken végzett munkámra¹⁷⁹. A minták Norbert Mattern csoportjában (IFW Dresden) készültek, a fémüvegek esetében leggyakrabban használt forgótárcsás olvadéksugaras eljárással (melt spinning). A szalagok keresztmetszete kb. 0,03 x 3 mm² volt. A minták sűrűségét Arkhimédész módszerével, levegőn és dodekánban történő súlyméréssel határozták meg (33. táblázat).

A neutron- és röntgendiffrakciós mérésekre az LLB 7C2 diffraktométerén és a Hasylab BW5 nagyenergiás mérőhelyén került sor, az EXAFS méréseket pedig a Hasylab X1 állomásán végezte Ivan Kaban és Sascha Grüner (TU Chemnitz).

Összetétel	Cu ₃₅ Zr ₆₅	Cu ₅₀ Zr ₅₀	Cu ₆₅ Zr ₃₅
Sűrűség/részecskesűrűség	7.01/0,0512	7.33/0,0571	7.75/0,0637

33. táblázat: A dolgozatban tárgyalt Cu-Zr üvegek sűrűsége g/cm³-ben és részecskesűrűsége $Å^{3}$ -ben.

A fordított Monte Carlo szimuláció részletei

A szimulációs dobozok 25000 atomot tartalmaztak. A kiindulási konfiguráció előállításának első lépése egy véletlenszerű ponthalmaz generálása volt. Ezt követte a pontok közötti távolság fokozatos növelése a szimuláció során használt minimális atom-atom távolság eléréséig (34. táblázat).

Pár	Cu-Cu	Cu-Zr	Zr-Zr
Minimális távolság	2,3 Å	2,4 Å	2,7 Å

34. táblázat: a Cu-Zr fémüvegek szimulációja során alkalmazott minimális atom-atom távolságok

Ezután került sor a mérések illesztésére, amely nagy vonalakban követte a fordított Monte Carlo szimulációt taglaló fejezetben leírtakat (azaz a szimuláció a diffrakciós adatok illesztésével kezdődött, az EXAFS méréseket csak akkor "kapcsoltam be", amikor a modell a szerkezeti függvényeket már kvalitatív módon reprodukálta).

¹⁷⁹ N. Mattern, P. Jóvári, I. Kaban, S. Gruner, A. Elsner, V. Kokotin, H. Franz, B. Beuneu, J. Eckert, *J. Alloys Compd.* **485**, 163 (2009) DOI: 10.1016/j.jallcom.2009.05.111

A 36. ábra a mérések és a modellből származtatott görbék köztötti egyezést szemlélteti, míg a 37. ábrán a három Cu-Zr fémüveg párkorrelációs függvényei láthatók.



36. ábra A Cu₅₀Zr₅₀ fémüvegen végzett mérések (szimbólumok) és a fordított Monte Carlo szimulációval nyert illesztéseik (folytonos vonal.)



37. ábra A Cu-Zr fémüvegek fordított Monte Carlo szimulációval nyert párkorrelációs függvényei (fekete: Cu₆₅Zr₃₅, piros: Cu₅₀Zr₅₀, zöld: Cu₃₅Zr₆₅).

Eredmények

A párkorrelációs függvények általános képe megfelel a fémüvegekkel kapcsolatos elvárásainknak: az első csúcs és az azt követő minimum egyaránt viszonylag jól definiált (bár egyik függvény sem tűnik el a minimumban), a második csúcs pedig a szokásos vállat mutatja. Meg kell még említeni az első minimum közelében gyakran megfigyelhető kis tüskéket és vállakat. Ezek általában az EXAFS illesztési tartomány vége felé jelentkeznek, amiről a tartomány határainak változtatásával lehet meggyőződni. A koordinációs számokat elvben befolyásolhatják, de a tapasztalat szerint az általuk okozott hiba kisebb, mint a koordinációs számok bizonytalansága (lásd a fordított Monte Carlo szimulációról szóló fejezetet), így külön nem foglalkozunk vele.

Összetétel	r _{CuCu}	r _{CuZr}	r _{ZrZr}	$N_{ m CuCu}$	$N_{ m CuZr}$	$N_{ m ZrCu}$	$N_{ m ZrZr}$	$N_{ m Cu}$	$N_{ m Zr}$	<n></n>
Cu ₆₅ Zr ₃₅	2,63	2,74	3,08	7,8	4,6	8,6	6,0	12,4	14.6	13,2
$Cu_{50}Zr_{50}$	2,63	2,79	3,16	5,9	6,0	6,0	8,0	11,9	14,0	12,9
Cu35Zr65	2,63	2,82	3,16	4,6	6,9	3,7	9,4	11,5	13,1	12,5

35. táblázat: A vizsgált Cu-Zr fémüvegek fordított Monte Carlo szimulációjával nyert átlagos elsőszomszéd távolságok (Å-ben) és koordinációs számok. A Cu-Cu, Cu-Zr és Zr-Zr távolságok becsült bizonytalansága 0,03 Å és 0,04 Å, a Zr-Zr távolságé pedig Cu₃₅Zr₆₅ és Cu₅₀Zr₅₀ esetében 0,03 Å, míg a Cu₆₅Zr₃₅ összetételnél 0,05 Å.

Az átlagos elsőszomszéd távolságokat és koordinációs számokat a 35. táblázatban összegeztem. A "kétindexes" koordinációs számok (pl. N_{CuZr}) bizonytalansága 10-15%, míg N_{Cu} , N_{Zr} és $\langle N \rangle$ hibája 5% körül van. Utóbbi a konfiguráció átlagos koordinációs száma ($\langle N \rangle = xN_{Cu}+(1-x)N_{Zr}$, ahol x az üveg réztartalma atom%-ban). A Zr atomok nagyobb mérete miatt a koordinációs számok csökkennek a növekvő Zr-tartalommal (a kisebb Cu atomokból több fér el a Zr körül). Megfigyelhető, hogy a Cu-Cu távolság nem változik az összetétel függvényében, a Cu-Zr és a Zr-Zr távolság viszont nő a növekvő cirkónium tartalommal, de a változás nem tekinthető szignifikánsnak. Figyelemre méltó, hogy a "kilógó" értékek a cirkóniumban legszegényebb összetételhez tartoznak, ahol nyilván a legnagyobb a Zr-Zr és Cu-Zr távolság bizonytalansága. Mivel az egyik legtöbbet vizsgált féművegről van szó, ezért mindenképpen érdemes lenne lejjebb szorítani r_{ZrZr} és r_{CuZr} hibáját. E célból tervezzük rövidebb hullámhosszú (nagyobb *Q*-tartomány elérését lehetővé tevő) neutrondiffrakciós mérések végzését. A Cargill és Spaepen által bevezetett η_{ij} paramétereket elterjedten használják ötvözetek kémiai rendezettségének jellemzésére¹⁸⁰:

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

Ha $\eta_{ij}=0$, akkor

$$N_{ij} = \frac{x_j N_i N_j}{\langle N \rangle} = N_i \frac{x_j N_j}{\sum x_k N_k}$$

Utóbbi kifejezésben ráismerhetünk a kémiailag teljesen rendezetlen ötvözet koordinációs számaira (ld. a 24. egyenletet). Ha $\eta_{ij} < 0$, akkor az *i* és *j* típusú atomok kerülik egymást, $\eta_{ij} > 0$ esetén pedig preferált kötésről beszélhetünk. Kristályos NaCl esetében pl. $\eta_{NaNa} = \eta_{ClCl} = -1$, míg $\eta_{NaCl} = 1$. A 36. táblázatban szereplő paraméterek becsült bizonytalansága kb. 0,2, így kijelenthető, hogy a vizsgált Cu-Zr üvegek kémiai rendezettsége gyenge.

Összetétel	$\eta_{ m CuCu}$	$\eta_{ m CuZr}$	$\eta_{ m ZrZr}$
Cu35Zr65	0,24	-0,06	0,05
$Cu_{50}Zr_{50}$	0,07	-0,06	0,05
Cu ₆₅ Zr ₃₅	0,01	-0,08	0,06

36. táblázat: A dolgozatban vizsgált Cu-Zr fémüvegek kémiai rövidtávú rendjét jellemző η_{ij} paraméterek.

A kémiai rend hiánya sávszerkezeti megfontolásokból is következik: mivel a Cu 3d és a Zr 4d állapotok hibridizációja gyenge¹⁸¹, ezért a Cu-Zr párok kötési energiája sem lesz nagy a Cu-Cu és Zr-Zr párokéhoz képest. (Ezzel együtt is megfigyelhető, hogy a Cu-Zr távolság mindig egyértelműen kisebb a Cu-Cu és Zr-Zr távolságok számtani közepénél, ami a Cu és Zr atomok közötti vonzó kölcsönhatás egyértelmű jele.) A Cu-Zr fémüvegeken végzett szerkezeti vizsgálataink tehát nem hoztak meglepő eredményt, módszertani szempontból azonban nagy szükség volt rájuk: hogyan bízhatnánk a háromkomponensű tömbi fémüvegekről alkotott modelljeinkben, ha már a Cu-Zr alaprendszer szerkezetét sem ismerjük kielégítő pontossággal?

¹⁸⁰ G. S. Cargill, F. Spaepen, J. Non-Cryst. Solids 43, 91 (1981) DOI: 10.1016/0022-3093(81)90174-5

¹⁸¹ D. Nguyen Manh, D. Mayou, F. Cyrot-Lackmann, A. Pasturel, *J. Phys. F: Met. Phys.* **17**, 1309 (1987) DOI: 10.1088/0305-4608/17/6/006

3.3. A Cu_{47.5}Zr_{47.5}Al₅ és Cu_{47.5}Zr_{47.5}Ag₅ fémüvegek szerkezete

Ebben a fejezetben két Cu₅₀Zr₅₀-alapú tömbi fémüveg rövidtávú rendjével foglalkozunk¹⁸². A Cu-Zr üvegek kritikus átmérője¹⁸³ jelentősen megnő pár százalék Al és/vagy Ag hozzáadásával. Vizsgálódásaink célja az, hogy megtaláljuk e növekedés szerkezeti okait. Ennek első lépése a parciális párkorrelációs függvények meghatározása. A Cu-Zr mátrixot jellemző függvények ($g_{CuCu}(r)$, $g_{CuZr}(r)$, $g_{ZrZr}(r)$) összehasonlítása a Cu₅₀Zr₅₀ fémüveg megfelelő függvényeivel megmutathatja a mátrix szerkezetének Al/Ag által indukált változásait, míg az "ötvöző-mátrix" parciális párkorrelációs függvények (pl. $g_{AlCu}(r)$, $g_{AlZr}(r)$) az Al/Ag atomok környezetét írják le.

A parciális párkorrelációs függvények meghatározására természetesen most is csak különböző mérési eljárások együttes alkalmazása ad esélyt. A Cu-Zr üvegekhez képest annyi előnyünk van, hogy itt réz izotóphelyettesítéssel is készültek minták. Bár a ⁶³Cu és ⁶⁵Cu izotópok neutronszórási hosszainak különbsége nem túl nagy (⁶³Cu: 6,43 fm, ⁶⁵Cu: 10,61 fm), az izotópos minták segítségével nyert információ mindenképpen hozzájárul a Cu-Cu és Cu-Zr párkorrelációs függvények pontosabb meghatározásához, így várakozásaink szerint csökkenti a többi párkorrelációs függvények hozzájárulása a mérésekhez igen alacsony (például $g_{AlAl}(r)$ súlya a neutrondiffrakciós mérésekben 10⁻³ alatt van), így ezek bizonytalansága nagy, alakjukat főként a szimuláció során alkalmazott kényszerek szabják meg.

Mintaelőállítás

A minták Ivan Kaban (IFW Dresden, Institut für Komplexe Materialen) vezetésével készültek. Az ívolvasztással előállított kiindulási ötvözetekhez használt Cu, Ag és Al tisztasága 99,999%, míg a Zr-é 99,8% volt. Az izotóphelyettesítéses minták 99,8%

¹⁸² A nagyfokú hasonlóság miatt a Cu_{47.5}Zr_{47.5}Al₅ rendszert tárgyalom részletesebben, a Cu_{47.5}Zr_{47.5}Ag₅ üveggel kapcsolatos eredményeket csak röviden ismertetem.

¹⁸³ A kritikus átmérő a kristályképződés (látható) megindulása nélkül elérhető legnagyobb vastagság/átmérő.

dúsítottságú ⁶³Cu és 99%-os ⁶⁵Cu izotópokkal készültek¹⁸⁴. A röntgendiffrakciós és EXAFS mérésekhez használt szalagokat forgótárcsás olvadéksugaras eljárással állították elő, a neutrondiffrakciós mérésekhez használt 1,5-2 mm átmérőjű és körülbelül 12 mm magas hengeres minták pedig réz öntőforma segítségével készültek.

A minták sűrűségét itt is Arkhimédész módszerével, levegőn és dodekánban történő súlyméréssel határozták meg. A különböző izotópösszetételű minták sűrűsége és részecskesűrűsége a 37. táblázatban található. A sűrűségek becsült bizonytalansága körülbelül 0,5%.

Minta		Cu _{47.5} Zr _{47.}	₅ Al ₅	Cu _{47.5} Zr _{47.5} Ag ₅			
izotópösszetétel	⁶³ Cu	⁶⁵ Cu	természetes	⁶³ Cu	⁶⁵ Cu	természetes	
Sűrűség	7,158	7,231	7,174	7,51	7,58	7,53	
részecskesűrűség	0,05776	0,05763	0,05771	0,0575	0,0573	0,0575	
részecskesűrűségek átlaga	0,05770		0	0,0574			

37. táblázat: A különböző izotópösszetételű $Cu_{47,5}Zr_{47,5}Al_5$ és $Cu_{47,5}Zr_{47,5}Ag_5$ minták sűrűsége g/cm³-ben és részecskesűrűsége Å⁻³-ben.

Kísérlet

Mindkét rendszeren végeztünk neutron- és röntgendiffrakciós, valamint EXAFS méréseket¹⁸⁴. A fenti adatok mellett rendelkezésre állt még a $Cu_{47,5}Zr_{47,5}Al_5$ fémüveg elektrondiffrakciós szerkezeti függvénye, amelyet D.T. Tran és G. Svensson (Stockholms Universitet, Institutionen för material- och miljökemie) mért meg határolt területű elektrondiffrakcióval.

A mérést JEOL JEM-2100F típusú transzmissziós elektronmikroszkóppal végezték, 200 kV gyorsító feszültség mellett. A minta a Cu_{47,5}Zr_{47,5}Al₅ rúd közepéről származó szelet volt, amelynek vastagságát fókuszált ionsugaras eljárással körülbelül 40 nm-re csökkentették. A szórt intenzitást Gatan Ultrascan 1000 típusú CCD kamerával rögzítették. A nyers adatból kivonták a rugalmatlan és többszörös szórást¹⁸⁵, a szerkezeti függvényt pedig a korrigált intenzitásgörbe normálásával állították elő.

¹⁸⁴ A részletekkel kapcsolatban lásd 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, *Acta Mater.* **100**, 369 (2015)
DOL 10.1016/j.jat.up.t.2015.08.060

DOI: 10.1016/j.actamat.2015.08.060

¹⁸⁵ Ez a lépés egyáltalán nem triviális, részletes tárgyalása azonban nem tárgya a dolgozatnak

A fordított Monte Carlo szimuláció részletei

A kocka alakú szimulációs doboz mindkét rendszer esetében 20000 atomot tartalmazott, a részecskesűrűségnek megfelelően választott élhosszal. A kezdeti konfiguráció előállítása itt is két fő lépésben történt (véletlen ponthalmaz generálása, majd a közeli atomok eltávolítása). A minimális atomi távolságokat kis szimulációs dobozon (8000 atom) végzett tesztfutásokkal állítottam be, a nagy konfigurációban alkalmazott értékeket a 38. táblázat tartalmazza.

Pár	Cu-Cu	Cu-Zr	Cu-Al	Cu-Ag	Zr-Zr	Zr-Al	Zr-Ag	Al-Al	Ag-Ag
minimális	2 35 Å	2 15 Å	25 Å	25 Å	2 8 Å	21Å	2 4 Å	35 Å	40Å
távolság	2,33 A	2,43 A	2,3 A	2,3 A	2,0 A	2,4 A	2,4 A	5,5 A	4,0 A

38. táblázat: A Cu_{47,5}Zr_{47,5}Al₅ és Cu_{47,5}Zr_{47,5}Ag₅ fémüvegek szimulációja során alkalmazott legkisebb atom-atom távolságok.

A számítás menete mindkét fémüvegre a megszokott volt, azaz először a diffrakciós méréseket illesztettem a σ paraméterek viszonylag nagy értéke mellett (0,02 - 0,01), ezután adtam hozzá az EXAFS $k^3\chi(k)$ görbéket, szintén viszonylag nagy σ érték mellett (0,001 - 0,0005). Végül 2-3 lépésben csökkentettem a σ paramétereket, hogy minden mérésre viszonylag jó illeszkedést kapjak.



38. ábra: a Cu_{47,5}Zr_{47,5}Al₅ fémüvegen végzett mérések (körök) és a fordított Monte Carlo szimulációval nyert illesztéseik (folytonos vonal)¹⁸⁶

¹⁸⁶ A ⁶⁵Cu mintán végzett mérés helykímélés céljából nem szerepel az ábrán

A méréseket és a modellekből számított görbéket a 38. ábrán hasonlítom össze. (Mivel a két fémüveg esetében az illeszkedés minősége igen hasonló, ezért itt csak a Cu47.5Zr47.5Al5 rendszert mutatom.) A rendszer fordított Monte Carlo szimulációval nyert parciális párkorrelációs függvényei a 39. ábrán találhatók, a Cu₅₀Zr₅₀ fémüveg megfelelő függvényeivel együtt.



39. ábra: A Cu₅₀Zr₅₀ és a Cu_{47.5}Zr_{47.5}Al₅ fémüvegek parciális párkorrelációs függvényei (piros: Cu₅₀Zr₅₀, fekete: Cu_{47,5}Zr_{47,5}Al₅).

A két rendszer elsőszomszéd távolságait és koordinációs számait a 39. és 40. táblázat tartalmazza. Ugyanitt megtalálhatók a Cu47.5Zr47.5Ag5 fémüveg¹⁸⁷ rövidtávú rendjét jellemző paraméterek is. Látjuk, hogy a Cu-Zr mátrixot leíró elsőszomszéd távolságok nem változtak szignifikánsan az alumíniummal történő ötvözés hatására, a réz környezetében azonban jelentős átrendeződés tapasztalható, ami elsősorban N_{CuCu} körülbelül 25%-os csökkenésében nyilvánul meg. Figyelemre méltó, hogy mindeközben N_{CuZr} (N_{ZrCu}) és N_{Zr}, a cirkónium átlagos teljes koordinációs száma gyakorlatilag változatlan maradt.

Mind a Cu-Al és Zr-Al párkorrelációs függvények¹⁸⁸, mind a megfelelő koordinációs számok összevetése azt mutatja, hogy az alumínium elsősorban a cirkónium közelségét keresi. Paradox módon mégis a réz környezetében tapasztalható nagyobb átrendeződés.

¹⁸⁷ P. Jóvári, I. Kaban, B. Escher, K. K. Song, J. Eckert, B. Beuneu, M. A.Webb, N. Chen, J. Non-Cryst. Solids **459**, 99 (2017) DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2016.12.037
¹⁸⁸ Elég csak egy pillantást vetni $g_{CuAl}(r)$ és $g_{ZrAl}(r)$ első csúcsainak magasságára

	$Cu_{50}Zr_{50}$	Cu _{47,5} Zr _{47,5} Al ₅	Cu _{47,5} Zr _{47,5} Ag ₅
		X=A1	X=Ag
<i>r</i> _{CuCu}	$2{,}63 \pm 0{,}03$	$2{,}58\pm0{,}03$	$2,63 \pm 0,03$
<i>r</i> _{CuZr}	$2{,}79\pm0{,}02$	$2{,}78 \pm 0{,}02$	$2,\!76\pm0,\!02$
$r_{\rm ZrZr}$	$3,16 \pm 0,03$	$3,13 \pm 0,03$	$3,13 \pm 0,03$
$r_{\rm CuX}$	-	$2,\!76\pm0,\!03$	$2,71 \pm 0,05$
$r_{\rm ZrX}$	-	$2,\!82\pm0,\!03$	$3,\!16\pm0,\!05$

39. táblázat: A Cu₅₀Zr₅₀, Cu_{47,5}Zr_{47,5}Ag₅ és Cu_{47,5}Zr_{47,5}Al₅ fémüvegek fordított Monte Carlo szimulációval nyert elsőszomszéd távolságai (Å-ben).

	$C_{\rm Heo} 7r_{\rm eo}$	$C_{11} = -7r_{12} = -11$	$C_{11} = \sqrt{2r} = \sqrt{\alpha}$
	$Cu_{50}Z_{150}$	Cu _{47.5} ZI _{47.5} AI5	Cu _{47.5} ZI _{47.5} Ag5
		(X=Al)	(X=Ag)
N _{CuCu}	$5,9\pm0,7$	$4,\!4 \pm 0,\!6$	$4,5 \pm 0,7$
N _{CuZr}	$6,0\pm0,7$	$6,1 \pm 0,7$	$6,1 \pm 0,7$
NZrCu	$6,0 \pm 0,7$	$6,1 \pm 0,7$	$6,1 \pm 0,7$
$N_{\rm ZrZr}$	$8,0\pm0,7$	7,4 +0,7	6 , 8+0 , 7
N_{CuX}	-	$0,\!4 \pm 0,\!1$	$0,\!6 \pm 0,\!1$
$N_{\mathrm{Zr}X}$	-	$0,6\pm 0,06$	$0,8\pm0,05$
N_{XCu}	-	$4,0 \pm 1,0$	5.9±1,0
N_{XZr}	-	$6.2 \pm 0,\! 6$	$8.1 \pm 0,5$
$N_{\rm Cu}$	$11,9 \pm 0,6$	$10{,}9\pm0{,}5$	$11,2 \pm 0,5$
$N_{ m Zr}$	$14,0 \pm 0,6$	$14,1 \pm 0,5$	$13,7\pm0,5$
N_X	-	$10,2{\pm}1,0$	$13{,}9\pm0{,}6$

40. táblázat: Koordinációs számok a $Cu_{50}Zr_{50}$, $Cu_{47,5}Zr_{47,5}Ag_5$ és $Cu_{47,5}Zr_{47,5}Al_5$ fémüvegekben.

Nagyszámú mérés egyidejű illesztése esetén előfordulhat, hogy a mérések minősége erősen eltérő. Így volt ez a $Cu_{47.5}Zr_{47.5}Al_5$ fémüvegnél is, ahol az Al K-él EXAFS adatsor illeszthetősége egyértelműen elmaradt a többi mérésétől. Ez elsősorban a könnyű atomok (Z < 20) röntgenabszorpciós mérései során fellépő kísérleti nehézségekre vezethető vissza, amelyek közül legfontosabb az abszorpció igen erős függése az energiától. Felmerül a kérdés, hogy érdemes-e mégis használni az Al K-él EXAFS mérést. Erre legegyszerűbben az adatsor elhagyásával kaphatunk választ¹⁸⁹: ha az Al környezetét leíró párkorrelációs függvények és szerkezeti paraméterek nem változnak ennek hatására, akkor a mérés illesztése felesleges volt, ha pedig hihetőbbekké válnak, akkor káros. A 40. ábrán az Al K-él EXAFS mérés nélkül nyert modell Cu-Al és Zr-Al párkorrelációs függvényeit vetjük össze a

¹⁸⁹ Valójában persze éppen fordítva történt: az Al EXAFS nélküli modellek megbízhatatlansága kényszerítette ki az újabb mérés elvégzését

"teljes" méréskészlettel kapott eredményekkel. Jól látható, hogy az Al K-él EXAFS nélkül nyert modellben $g_{CuAl}(r)$ első csúcsa felhasad (az első "szarv" ráadásul $g_{CuCu}(r)$ első csúcsával esik egybe, ami egyértelműen arra utal, hogy a két függvény nem válik szét), míg $g_{ZrAl}(r)$ első csúcsa 2,60 Å körül van. Utóbbi érték körülbelül 0,4 Å-mel rövidebb az atomsugarak összegénél¹⁹⁰ (3,02 Å), ami miatt igen valószínű, hogy illesztési műtermékkel állunk szemben.



40. ábra: A Cu_{47,5}Zr_{47,5}Al₅ fémüveg Al EXAFS méréssel (szaggatott vonal), illetve Al EXAFS mérés nélkül (folytonos volnal) nyert Cu-Al és Zr-Al parciális párkorrelációs függvényei.

Az Al EXAFS mérés hozzáadása mindkét problémát orvosolja: $g_{CuAl}(r)$ első csúcsának felhasadása megszűnik, és a Zr-Al elsőszomszéd távolság körülbelül 0,2 Å-mel nő. Az átlagos Al-Zr elsőszomszéd távolság 2,82 ± 0,03 Å, amely megegyezik az AlZr₂ kristályos fázisban található legrövidebb Al-Zr távolsággal¹⁹¹. Az Al-Cu kötéshossz 2,76 ± 0,03 Å, míg az Al-Cu távolság 2,71 Å az AlCu₂Zr ötvözetben¹⁹². Bár a csúcsok alakja továbbra sem ideális, de így is teljesen egyértelmű, hogy az új méréssel megbízhatóbb modellt kapunk.

¹⁹⁰ Forrás: www.webelements.com

¹⁹¹ R.C. Hansen, A. Raman, Zeitschrift für Metallkunde 53, 548 (1962)

¹⁹² L. M. Dong, Z. D. Han, Y. Z. Guan, W. Li, X.Y. Zhang, *Mater. Sci. Eng.* A **545**, 13 (2012)

DOI: 10.1016/j.msea.2012.02.066

3.3.1. Rövidtávú rend a Cu_{47,5}Zr_{47,5}Al₅ fémüvegben és néhány kristályos Cu-Zr fázisban

Most teszünk egy kis kitérőt, és összevetjük a Cu47.5Zr47.5Al5 üveg rövidtávú rendjét a Cu₁₀Zr₇, CuZr₂ és CuZr B2 kristályos fázisokéval. Ismeretes, hogy az amorf Cu_{47.5}Zr_{47.5}Al₅ hőkezelése során először nem a CuZr kristályos fázis válik ki¹⁹³, hanem a Cu₁₀Zr₇, majd a kiválás körüli rézben szegény tartományban megjelenik a CuZr₂ fázis, és csak ezután kezdődik a CuZr kiválása. Felmerül a kérdés, hogy a kiválás sorrendje miért tér el a várttól, azaz miért nem az üveg összetételéhez sokkal közelebb álló CuZr jelenik meg először. A válasz egyből világos lesz, ha összehasonlítjuk a Cu47,5Zr47,5Al5 üveg fordított Monte Carlo szimulációval előállított és a három kristályos Cu-Zr fázis klasszikus molekuláris dinamikai szimulációval¹⁹⁴ nyert $T_{ii}(r)$ radiális eloszlásfüggvényeit (41. ábra). A radiális eloszlásfüggvényeket a parciális párkorrelációs függvényekből kapjuk a ρ -val jelölt $4\pi r^2$ -tel után¹⁹⁵: és történő súlyozás részecskesűrűséggel, koncentrációval $T_{ii}(r) = 4\pi\rho c_i r^2 g_{ii}(r).$



41. ábra A Cu_{47,5}Zr_{47,5}Al₅ fémüveg és a Cu₁₀Zr₇, CuZr₂, valamint CuZr B2 kristályos fázisok molekuáris dinamikai szimulációval nyert radiális eloszlásfüggvényei.

¹⁹³ S. Pauly, J. Das, N. Mattern, D.H. Kim, J. Eckert, *Intermetallics* **17**, 453 (2009) DOI: 10.1016/j.intermet.2008.12.003

¹⁹⁴ a molekuláris dinamikai számításokat V. Kokotin (IFW Dresden) végezte

¹⁹⁵ Ez az ábrázolás kiküszöböli a tömbi sűrűségek és összetételek különbségeit

Különösebb kvantitatív elemzés nélkül is nyilvánvaló, hogy a három kristályos fázis közül a $Cu_{10}Zr_7$ rövidtávú rendje áll legközelebb a $Cu_{47,5}Zr_{47,5}Al_5$ fémüvegéhez. Főleg a $T_{CuCu}(r)$ függvények első csúcsainak egybeesése érdekes. A fémüvegben a réz körül 4,4 ± 0,6 réz atom található (38. táblázat), míg a $Cu_{10}Zr_7$ $T_{CuCu}(r)$ függvényének 3,2 Å-ig, a görbe első minimumáig történő integrálásával 4,2-t kapunk. Ezzel szemben a CuZr B2 fázis esetében a legrövidebb egyensúlyi Cu-Cu távolság 3,28 Å¹⁹⁶. A fémüvegben tehát a CuZr B2 fázishoz képest túl sok réz van a réz atomok körül, emiatt indul meg könnyebben a rézben gazdag $Cu_{10}Zr_7$ fázis nukleációja.

3.3.2. Az ezüst és alumínium atomok környezetének összehasonlítása

A koordinációs számok összehasonlítása azt mutatja (38. táblázat), hogy az ezüst hatása a Cu-Zr márix szerkezetére igen hasonlít az alumíniuméhoz: a réz teljes koordinációs száma itt is csökken, míg a cirkóniumé nem változik szignifikánsan. További közös vonás, hogy az ötvöző atomok (Al, Ag) körül mindkét esetben több cirkónium található. Lényegesen különbözik azonban az ötvöző atomok átlagos koordinációs száma. Míg az alumíniumé $10,2 \pm 1,0$, addig az ezüstnek $13,9 \pm 0,6$ szomszédja van. Mivel az elemi Al és Ag móltérfogatai igen közel esnek egymáshoz (Al: 10,0 cm³, Ag: 10,27 cm³), az eltérés egyértelműen jelzi az ötvözők és a CuZr mátrix közti kölcsönhatás különbségét. Ezt támasztja alá a Zr-Al és Zr-Ag párkorrelációs függvények összehasonlítása is (42 a ábra).



42. ábra A Cu_{47.5}Zr_{47.5}Al₅ és Cu_{47.5}Zr_{47.5}Ag₅ fémüvegek Zr-Al és Zr-Ag parciális párkorrelációs függvényei (**a**), illetve Zr-Al-Zr és Zr-Ag-Zr szögek koszinuszának eloszlásai (**b**).

¹⁹⁶ Forrás: FIZ Karlsruhe Inorganic Crystal Structure Database, ICSD Collection Code 167594
Míg $g_{ZrAg}(r)$ első csúcsa viszonylag széles, addig a Zr-Al parciális párkorrelációs függvényé élesebb, a Zr-Ag távolság pedig körülbelül 0,3 Å-mel nagyobb a Zr-Al távolságnál. A szögeloszlások szintén jelzik az ötvözők első koordinációs szférái közti különbséget (42 b ábra). A Zr-Ag-Zr szög koszinusza normált gyakoriságának három jól definiált csúcsa van, kvalitatíve tehát a fém-fém fémüvegek szögeloszlásaihoz hasonló (lásd pl. a Ni₆₂Nb₃₈ Ni-Nb-Ni koszinuszeloszlását¹⁹⁷). Ezzel szemben a kisebb alumínium körüli Zr-Al-Zr szög koszinuszának eloszlása hasonlít a fém-félfém családba tartoző fémüvegek tipikus fémfélfém-fém szögeloszláshoz (pl. Ni-B-Ni¹⁹⁸). Az eltérés tehát egyszerűen magyarázható geometriai alapon. Az Al és az Ag eltérő méretének – pontosabban az eltérő Al-Zr és Ag-Zr távolságoknak viszont nyilvánvalóan elektronszerkezeti okai vannak, amelyek részletes tárgyalására itt nincs mód.

¹⁹⁷ L. Pusztai, E. Sváb, J. Non-Cryst. Solids **156-158**, 973 (1993) DOI: 10.1016/0022-3093(93)90108-A

¹⁹⁸ L. Pusztai, E. Sváb, J. Phys.: Condens Matter. 5, 8815 (1993) DOI: 10.1088/0953-8984/5/47/007

Összefoglalás

Munkám célja amorf ötvözetek atomi szintű szerkezetének vizsgálata volt. Nemkristályos szilárd anyagokkal gyakran találkozhatunk a mindennapokban. A leggyakoribb alkalmazások között említhetjük a "köznapi" üveget, az infravörös optikai elemeket, a CD és DVD lemezek információtároló rétegét, illetve újabban a felszívódó fémüveg implantátumokat. A dolgozatban a tellúr alapú amorf ötvözetek és a réz-cirkónium alapú fémüvegek szerkezetével foglalkoztam részletesebben.

A nemkristályos ötvözetek atomi szintű szerkezetének meghatározása a szilárdtestfizika régi kihívásai közé tartozik. Míg a kristályos rendszerek atomi rendjének felderítése már a számítógépek elterjedése előtt elindult, a folyékony és amorf ötvözetek szélesebb körű vizsgálatára még évtizedeket kellett várni.

Periodikus rend hiányában a folyékony és amorf ötvözetek rendjét két- és többrészecske korrelációs függvényekkel lehet jellemezni. Mivel a diffrakciós és röntgenabszorpciós (EXAFS) mérések eredményei a párkorrelációs függvényekkel hozhatók közvetlen kapcsolatba, ezért utóbbiak a kísérleti és elméleti szerkezetvizsgálatban is kiemelt szerepet játszanak.

Többkomponensű nemkristályos rendszerek szerkezetét akkor tekinthetjük ismertnek, ha meghatároztuk a $g_{ij}(r)$ parciális párkorrelációs függvényeiket, azaz tudjuk, hogy egy *i* típusú atomtól adott távolságra átlagosan hány *j* típusú atom található. Nyilvánvaló, hogy a párkorrelációs függvények ismerete nem adhat választ minden szerkezettel kapcsolatos kérdésre, viszont egyértelműen gátolja a megismerést, ha nem rendelkezünk róluk kielégítően pontos információval.

Mivel egy *n* komponensű ötvözetet n(n+1)/2 parciális párkorrelációs függvénnyel lehet jellemezni, ezért a parciális párkorrelációs függvényeket már két komponens esetén is csak több mérés együttes felhasználásával lehet meghatározni. A mérési technika fejlődése és a kísérleti adatok értelmezésének elméleti háttere körülbelül az ezredfordulóra jutott el oda, hogy amorf ötvözetek széles körét három, négy vagy akár még több diffrakciós vagy EXAFS adatsor együttes felhasználásával lehessen tanulmányozni.

Szükség van még egy keretre, amely lehetővé teszi a különböző mérések információtartalmának és a vizsgált amorf ötvözetekről rendelkezésre álló fizikai-kémiai információnak (sűrűség, preferált koordinációs számok, kötésszögek...) a kombinálását. Erre a célra született a fordított Monte Carlo szimulációs eljárás, amely diffrakciós és röntgenabszorpciós adatsorok egyidejű illesztésével állít elő a mérésekkel és a rendelkezésre álló fizikai-kémiai információval konzisztens szerkezeti modelleket.

A fordított Monte Carlo szimuláció felhasználásával modelleztem egyes amorf tellúr ötvözetek és réz-cirkónium alapú fémüvegek szerkezetét. A munka során szerzett tapasztalatokat az alábbi pontokban lehet összefoglalni:

1. Az amorf Ge_xTe_{100-x} ötvözetek és As_xTe_{100-x} üvegek rövidtávú rendje

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

1.2. Hasonló módszerrel vizsgáltam a gyorshűtéssel előállított Ge₁₅Te₈₅ üveg szerkezetét is. Megállapítottam, hogy az üveg kémiailag rendezett és mindkét összetevő kielégíti a 8-N szabályt.

1.3. Neutrondiffrakciós, röntgendiffrakciós és röntgenabszorpciós mérések felhasználásával vizsgálva az As_xTe_{100-x} ($20 \le x \le 60$) üvegek szerkezetét megállapítottam, hogy az arzén koordinációs száma minden vizsgált ötvözetben hibahatáron belül 3, míg a tellúré 2. Megmutattam, hogy az As-Te üvegek kémiailag rendezetlenek a teljes vizsgált tartományon.

Kapcsolódó közlemények:

1.1. P. Jóvári, A. Piarristeguy, R. Escalier, I. Kaban, J. Bednarčik, A. Pradel, Short range order and stability of amorphous Ge_xTe_{100-x} alloys ($12 \le x \le 44.6$), *J. Phys.: Condens. Matter* **25**, 195401 (2013) DOI: 10.1088/0953-8984/25/19/195401

- 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) 10.1088/0953-8984/22/40/404207
- 1.3. P. Jóvári, S.N. Yannopoulos, I. Kaban, A. Kalampounias, I. Lischynskyy, B,. Beuneu, O. Kostadinova, E. Welter, A. Schöps, Structure of As_xTe_{100-x} (20 ≤ x ≤ 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

2. Az amorf Ge-As-Te, Ge-Sb-Te és Ge₂₀I₇Te₇₃ ötvözetek szerkezete

Röntgen- és neutrondiffrakciós 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 találhatók, 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 As₆₀Te₄₀ üvegben.

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

2.4. Tanulmányoztam a Ge₂₀I₇Te₇₃ 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 jódhoz vagy tellúrhoz kötnek, a jód körül pedig főleg germánium található, azaz a Ge₂₀I₇Te₇₃ üveg nagyfokú kémiai rendezettséget mutat.

2.5. Vizsgáltam a GeSb₂Te₄ és Ge₂Sb₂Te₅ "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.

Kapcsolódó közlemények:

- 2.1. 2.3. P. Jóvári, P. Lucas, Z Yang, B Bureau, I Kaban, B Beuneu, J Bednarčik, Short range order in Ge-As-Te glasses, J. Am. Ceram. Soc. 97, 1625 (2014) DOI: 10.1111/jace.12823
- 2.4. az 1.2. pont alatt megadott közlemény Ge₂₀I₇Te₇₃ üvegre vonatkozó része
- P. Jóvári, I. Kaban, J. Steiner, B. Beuneu, A. Schöps, A. Webb, 'Wrong bonds' in sputtered amorphous Ge₂Sb₂Te₅, *J. Phys.: Condens. Matter* 19, 335212 (2007) DOI: 10.1088/0953-8984/19/33/335212
 P Jóvári, I. Kaban, J Steiner, B Beuneu, A Schöps and A Webb, Local order in amorphous Ge₂Sb₂Te₅ and GeSb₂Te₄, *Phys. Rev.* B 77, 035202 (2008) DOI: 10.1103/PhysRevB.77.035202

3. A GeGaTe7 üveg szerkezete

Megállapítottam, hogy a kísérleti adatok alapján a GeGaTe₇ üveg kémiailag 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 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.

Kapcsolódó közlemény:

 I. Voleska, J. Akola, P. Jóvári, J. Gutwirth, T. Wagner, T. Vasileiadis, S. Yannopoulos, R.O. Jones, Structure, electronic, and vibrational properties of glassy Ga₁₁Ge₁₁Te₇₈: Experimentally constrained density functional study, *Phys. Rev. B* 86, 094108 (2012) DOI: 10.1103/PhysRevB.86.094108

4. Az As_{40-x}Cu_xTe₆₀ 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 a Cu atomok nem épülnek be az As-Te kovalens hálózatba (abban az értelemben, hogy az $N_{AsAs}+N_{AsTe}$ és $N_{TeAs}+N_{TeTe}$ összegek közel vannak 3-hoz, azaz a Cu a meglevő As/Te szomszédok *mellett*, nem pedig *helyettük* létesít kötést az As/Te atomokkal). Az As-Te kovalens alrács tehát önmagában, a Cu atomok nélkül kielégíti a 8-N szabályt, 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 N_{CuTe} nem változik szignifikánsan az összetétellel, addig N_{CuCu} egyértelműen nő.

Kapcsolódó közlemény:

4.1.-4.2. P. Jóvári, A. Piarristeguy, J. B. Vaney, I. Kaban, A. Zitolo, B. Beuneu, J. Bednarčik, G. Delaizir, J. Monnier, A. P. Gonçalves, C. Candolfi, Short range order of As_{40-x}Cu_xTe₆₀ glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 48, 202 (2018) DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2017.10.046

5. Az amorf GeCu₂Te₃ és a GeTe₄-AgI üvegek szerkezete

5.1. Megállapítottam, hogy az amorf $GeCu_2Te_3$ 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. 5.2. Megállapítottam, hogy a GeTe₄-AgI üvegekben megváltozik a GeTe₄ 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 0.75GeTe₄-0.25AgI 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 0.75GeTe₄- 0.25AgI üvegben 3,19 \pm 0,5. A jód koordinációs kényszer nélkül kapott átlagos koordinációs száma ugyanebben az összetételben 0,9 \pm 0,4.

Kapcsolódó közlemények:

- 5.1. P. Jóvári, Y. Sutou, I. Kaban, Y. Saito, J. Koike, Fourfold coordinated Te atoms in amorphous GeCu₂Te₃ phase change material, *Scr. Mater.* 68, 122 (2013) DOI: 10.1016/j.scriptamat.2012.09.028
- 5.2.-5.4. P. Jóvári, S. Cui, V. Nazabal, I. Kaban, B. Beuneu, M. Dussauze, C. Boussard-Plédel, B Bureau, Network rearrangement in AgI-doped GeTe₄ glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* 98, 1034 (2015) DOI: 10.1111/jace.13369

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

6.1. Fordított Monte Carlo szimulációval vizsgáltam a $Cu_x Zr_{100-x}$ (x=35, 50, 65) fémüvegek szerkezetét. Diffrakciós és röngenabszorpciós mérések egyidejű illesztésével sikerült szétválasztani az üvegek parciális párkorrelációs függvényeit és meghatározni a koordinációs számokat. Eredményeim alapján a Cu-Zr üvegek kémiailag teljesen rendezetlenek.

6.2. Megállapítottam, hogy a $Cu_{47,5}Zr_{47,5}Al_5$ fémüvegben az alumínium átlagos koordinációs száma 10,2 ± 1,0, míg az ezüstnek 13,9 ± 0,6 szomszédja van a $Cu_{47,5}Zr_{47,5}Ag_5$ 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.

6.3. A fordított Monte Carlo szimulációval nyert parciális párkorrelációs függvények segítségével megállapítható, hogy az amorf Cu_{47.5}Zr_{47.5}Al₅ ötvözetben a Cu és Zr atomok

körüli rövidtávú rend a kristályos fázisok közül a $Cu_{10}Zr_7$ -hez van legközelebb, ami megmagyarázza, hogy miért ez a fázis jelenik meg legelőször kristályosodás során, miért nem az összetétel alapján várható CuZr B2 fázis.

Kapcsolódó közlemények:

- 6.1. 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
- 6.2.-6.3. 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

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}Ag₅ 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

Függelék

A Függelékben vázlatosan ismertetem a leggyakrabban használt mérőhelyeket és a mérési adatok kiértékelésének főbb lépéseit. Nem térek ki részletesen az alapokra (neutronforrások, szinkrotron, koherens és inkoherens szórás, Compton-szórás, differenciális szórási hatáskeresztmetszet...), mert ez meghaladná a dolgozat kereteit. A téma iránt érdeklődők az egyes területek összefoglaló munkáiból^{199,200,201} szerezhetnek alaposabb ismereteket.

A 7C2 neutrondiffraktométer

A berendezést Jean-Pierre Ambroise, Marie-Claire Bellissent-Funel és Robert Bellissent építették az 1980-as évek elején, a Saclay-ban (Franciaország) működő Orphée reaktor mellé²⁰². A nagyobb mérési tartomány érdekében a reaktorba úgynevezett "forró forrást" (hot source²⁰³) telepítettek, amelynek feladata a neutronok spektrumának eltolása a magasabb hőmérsékletek (energiák) felé. A nagyobb hőmérséklethez magasabb átlagos mozgási energia, és így nagyobb átlagos impulzus tartozik. A neutronok impulzusa és hullámhossza közötti kapcsolatot de Broglie egyenlete írja le:

$$\lambda = \frac{h}{p} \tag{F1}$$

Itt λ a neutron hullámhossza, *p* az impulzus, *h* pedig a Planck-állandó. A forró forrásból kilépő neutronokból Cu vagy Ge kristályok (monokromátorok) segítségével választják ki a kívánt hullámhosszat (ld. F1. ábra). A monokromátorok és a kiválasztható hullámhosszak a

¹⁹⁹ J. Als-Nielsen, D. McMorrow, Elements of Modern X-ray Physics, Wiley (2011)

²⁰⁰ J. M. Carpenter, C.-K. Loong, Elements of Slow-Neutron Scattering, Cambridge University Press (2015)

²⁰¹ G. Bunker, Introduction to XAFS: A Practical Guide to X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy, Cambridge University Press (2010)

²⁰² J.-P. Ambroise, M.C. Bellissent-Funel, R. Bellissent, *Rev. Phys. Appl.* **19**, 731 (1984) DOI: 10.1051/rphysap:01984001909073100

²⁰³ a forrás egy 15 cm átmérőjű, 25 cm magas grafithenger, amelynek hőmérséklete 1400 K

következők: Ge 111 (1,11 Å), Cu 111 (0,71 Å) és Cu 311 (0,58 Å). A monokromatikus nyalábok hullámhossz-eloszlásának félértékszélessége általában néhány százalék. A nyalábok szögdivergenciáját Soller kollimátor (vékony, párhuzamos, a neutronokat elnyelő bevonattal ellátott lemezek) segítségével állítják be a kívánt értékre.

A kollimátor és a minta között található egy alacsony hatásfokú detektor (monitor számláló), amely a nyaláb valódi intenzitásával arányos jelet ad, kiküszöbölve a reaktor teljesítményének ingadozásából fakadó bizonytalanságot. A monokromatikus nyaláb végső alakját a monitorszámláló után elhelyezett, a neutronokat elnyelő kadmiumból készült diafragma határozza meg, amelynek nyílása általában 20 x 60 mm², de kisebb minták mérésére használnak 20 x 35 mm²-es és 20 x 20 mm²-es ablakokat is.

A nyaláb ezután egy alumínium ablakon áthaladva jut be a vákuumkamrába, amelyben szobahőmérsékleten végzett méréseknél általában egy ötös mintaváltó található, de alkalmas kriosztát vagy kályha befogadására is. A mintán szóródó neutronok a kimeneti alumínium ablakon keresztül hagyják el a vákuumkamrát.

A szórt intenzitást 2013-ig BF₃-mal töltött, 640 cellás multidetektorral mérték, utána viszont áttértek egy 256 helyzetérzékeny csőből álló detektorrendszerre²⁰⁴, amely a nagyobb térszögnek és a 30 bar nyomású ³He nagyobb elnyelési hatásfokának köszönhetően a referencia mintán (V por) azonos idő alatt kb. 22-ször több szórt neutront detektál²⁰⁵.

 ²⁰⁴ G. J. Cuello, J. Darpentigny, L. Hennet, L. Cormier, J. Dupont, B. Homatter, B. Beuneu, *J. Phys.: Conf. Series* 746, 012020 (2016) DOI: 10.1088/1742-6596/746/1/012020
 ²⁰⁵ a 22-szeres javulás a leggyakrabban használt 0,71 Å körüli hullámhosszra vonatkozik



F1. ábra: A 7C2 neutrondiffraktométer vázlata.²⁰⁶

Szobahőmérsékleten általában általában 0,1 mm falvastagságú, 5-6 mm átmérőjű és 40-70 mm magasságú vanádium csövekbe töltik a mintát. Magas hőmérsékleten vagy korrozív anyagok mérése esetén leggyakrabban kvarcot (SiO₂) alkalmaznak. A háttérkorrekcióknál tekintettel kell lenni arra, hogy a mintatartó és a minta kölcsönösen árnyékolhatják egymás szórását, valamint az üres berendezés hátterét is²⁰⁷, így ha a teljes háttérszórást vonjuk ki, akkor általában túlkompenzálunk. A hengerszimmetrikus mintakörnyezet (mintatartó, kályha) szórásának figyelembe vételére Petrillo és Sacchetti dolgozott ki jól működő eljárást²⁰⁸.

 ²⁰⁶ A Függelék ábráiért köszönettel tartozom Rátkai Lászlónak.
 ²⁰⁷ emiatt kis szórási szögeknél előfordulhat, hogy az üres mintatartó erősebben szór, mint a mintával töltött
 ²⁰⁸ C. Petrillo, F. Sacchetti, *Acta. Crystallogr.* A48, 508 (1992) DOI: 10.1107/S0108767392000862

A minták mérése mellett a következő kiegészítő mérésekre van szükség:

- 1. az üres berendezésen és az üres mintatartón végzett háttérmérések
- 2. vanádium por mérése az abszolút normáláshoz és a detektor érzékenységének figyelembevételéhez

A vanádium szórási képe a domináns inkoherens szórás miatt jó közelítéssel irányfüggetlen (konstans)²⁰⁹, így ha ismerjük a nyalábban levő vanádium atomok számát, akkor lehetőség a viszonylag pontos beütésszám-hatáskeresztmetszet konverzióra. Emiatt a van neutrondiffrakciós szerkezeti függvények abszolút normálása tetszőlegesen rövid mérési tartományon elvégezhető. Ez hatalmas előny a röntgendiffrakcióval és az EXAFS-szal szemben, ahol a mérési tartomány²¹⁰ szélessége komolyan befolyásolhatja az abszolút normálás pontosságát.

A szögfüggetlen szórási intenzitás lehetőséget nyújt az egyes detektorcellák/pixelek eltérő hatásfokának figyelembevételére is.

A vanádium dominánsan inkoherens szórása az oka a vanádium mintatartók használatának Megjegyezzük, hogy normálásra és a detektor helyfüggő érzékenységének is. figyelembevételére vanádium por helyett gyakran használnak plexit, valamint kisszögű neutronszórás esetén vizet is.

3. Ni por mérés a detektor helyzetének és a beeső sugárzás hullámhosszának meghatározására

Erre a lépésre mindig sor kerül a monokromátor és a kollimátor cseréje vagy a detektor mozgatása után. A Ni por szórási képét általában Rietveld-módszerrel illesztik, hogy megkapják a monokromatikus nyaláb hullámhosszát és a detektor pontos helyzetét. Ezek ismerete nélkülözhetetlen a Q szórási változó értékének meghatározásához.

 $^{^{209}}$ az inkoherens szórási hatáskeresztmetszet értéke 5,08 barn, míg a koherensé 0,0184 barn 210 a normálás hibája általában pár százalék

A neutrondiffrakciós mérési adatok korrekciója

A korrigált intenzitást a következő egyenlet segítségével kaphatjuk meg:

$$c_{\rm k}I_{\rm k}(2\theta) = I_{\rm m}(2\theta) - c_{\rm V}I_{\rm V}(2\theta) \tag{F2}$$

Itt I_k , I_m és I_V a minta háttérre korrigált szórása, a korrigálatlan szórás, a vanádium mintatartó mért intenzitása²¹¹. Az igen gyengén szögfüggő *c* együtthatók a feljebb már említett árnyékolási hatásokat írják le²¹²: mivel a minta árnyékolja (elnyeli) az üres berendezés háttérszórásának és a mintatartó szórásának egy részét, ezért $c_V < 1$. A minta szórását hasonlóképpen árnyékolja a mintatartó. Sőt maga a minta is elnyelheti a mintában szóródó neutronok egy részét, ezért $c_k < 1$. Elvben figyelembe lehet még venni azt is, hogy a mintatartó másként árnyékolja háttérszórást minta jelenlétében mint üresen (az effektív háttér kisebb), de ennek nem túl erősen szóró/elnyelő mintákon, vanádium mintatartóval végzett méréseknél nincs jelentősége.

A korrigálatlan intenzitás és a háttér szórásának viszonyát szemlélteti az F2. ábra.



F2. ábra: Az As₁₅Cu₂₅Te₆₀ üveg 6 mm átmérőjű vanádium mintatartóval nyert szórási képe, az üres mintatartó és az üres berendezés szórása, valamint a minta korrigált szórása.

A következő lépés az S(Q) neutrondiffrakciós szerkezeti függvény meghatározása az alábbi egyenlet segítségével:

²¹¹ természetesen az összes mért intenzitást el kell osztani a monitorszámláló értékével, és figyelembe kell venni a detektor hatásfokának helyfüggését is

²¹² a minta és a mintakörnyezet által szórt sugárzás gyengülésének figyelmbevétele általában a Paalman és Pings által kidolgozott eljáráson alapul: H. H. Paalman, C. J. Pings, *J. Appl. Phys.* **33**, 2635 (1962) DOI: 10.1063/1.1729034

$$\frac{1}{K}I_{k}(Q) = \langle b \rangle^{2}S(Q) + \langle b^{2} \rangle + \frac{1}{4\pi} \langle \sigma_{\text{inkoh}} \rangle + \frac{1}{4\pi}\sigma_{t}$$
(F3)

Itt $\langle b \rangle$ és $\langle b^2 \rangle$ a koherens neutronszórási hosszaknak és négyzetüknek a minta összetétele szerinti átlaga:

$$\langle b \rangle = \sum_{i} c_i b_i$$
 (F4)

$$\left\langle b^2 \right\rangle = \sum_i c_i b_i^2 \tag{F5}$$

vanádium méréssel Α K együttható а meghatározott átváltási tényező (hatáskeresztmetszet → beütésszám), amelynek ismeretében meghatározhatjuk a korrigált intenzitásnak megfelelő hatáskeresztmetszetet. Utóbbinak van egy szórási változótól független része, amely az inkoherens szórási hatáskeresztmetszetből¹⁴⁶, a b koherens neutronszórási hosszak négyzetének átlagából²¹³ és a σ_t többszörös szórási hatáskeresztmetszetből tevődik össze. A többszörös szórás becslésére Blech és Averbach dolgozott ki eljárást^{214,215}. A minket érdeklő szögfüggő interferencia tag a szerkezeti függvény és a $\langle b \rangle^2$ mennyiség szorzata. A neutronszórási hosszak előjele általában pozitív, bizonyos izotópok esetében azonban negatív, így $\langle b \rangle^2$ elvben lehet akár 0 is. Ekkor a neutrondiffrakciós mérés nem hordoz szerkezeti információt.

A fenti egyenlettel meghatározott szerkezeti függvény 0 körül oszcillál. Ez a definíció elsősorban a fordított Monte Carlo szimulációkat alkalmazó munkákban terjedt el. Bizonyos esetekben azonban célszerű eltérő módon megadni szerkezeti függvényt. A különböző területeken használt definíciókat jól összefoglalja D. A. Keen munkája²¹⁶.

²¹³utóbbi mennyiség az angol nyelvű irodalomban *self scattering* néven ismert
²¹⁴ I. A. Blech, B. L. Averbach, *Phys. Rev.* 137, A1113 (1965) DOI: 10.1103/PhysRev.137.A1113

²¹⁵ a dolgozatban felhasznált mérések esetében a nem túl erős szórás és a porok/fémüveg szalagok kis térkitöltése miatt a többszörös szórás nem volt jelentős

²¹⁶ D. A. Keen, J. Appl. Crystallogr. **34**, 172 (2001) DOI: 10.1107/S0021889800019993

A BW5 röntgendiffraktométer

A nagyenergiás (kb. 60 keV feletti) röntgensugárzásnak több előnye is van a laboratóriumi röntgenberendezésekben általában alkalmazott Cu Ka és Mo Ka forrásokkal szemben. Az első természetesen a nagyobb mérési tartomány. Belátható, hogy ha a Q szórási változót és a beeső sugárzás E_0 energiáját Å⁻¹ és keV egységekben mérjük, akkor köztük a következő kapcsolat áll fenn:

$$Q = 1.0134 E_0 \sin \theta \,, \tag{F6}$$

ahol θ a szórási szög fele. A szórási változó legnagyobb értéke adott kísérleti elrendezés (maximális szórási szög) esetén tehát egyenesen arányos a beeső sugárzás energiájával. A nagyenergiás röntgensugárzás másik előnyös tulajdonsága a nagy áthatolóképesség. Az élektől távol az abszorpciós hatáskeresztmetszet fordítottan arányos az energia harmadik hatványával, így 100-120 keV energiájú nyalábbal kényelmesen vizsgálhatók transzmissziós módban akár a tellúr alapú üvegek is²¹⁷.

A nagyenergiás röntgendiffrakció európai úttörője Jochen Schneider volt, aki első méréseit radioaktív forrásokat (pl. ¹⁹²Ir, ¹³⁷Cs) használó γ-diffraktométeren végezte^{218,219}. A minta helyén elérhető kis intenzitás (tipikusan néhányszor 10²-10⁴ foton/s) természetesen erősen korlátozta a vizsgálható problémákat: nagy (akár cm-es) egykristályok Bragg-reflexióin kívül mást nem nagyon lehetett így mérni²²⁰. Az alkalmazások köre akkor bővült, amikor a grenoble-i és hamburgi szinkrotronok mellett megépültek az első nagyenergiás mérőhelyek.

A dolgozatban szereplő röntgendiffrakciós mérések zöme a hamburgi Hasylab BW5 nagyenergiás diffraktométerén²²¹ készült, amelynek felépítését alább ismertetem igen vázlatos formában.

²¹⁷ A nagy áthatolóképesség megnyitja az utat az ipari alkalmazások (pl. röntgentomográfia) előtt is

²¹⁸ J. R. Schneider, J. Cryst. Growth 65, 660 (1983) DOI: 10.1016/0022-0248(83)90116-1

²¹⁹ figyelemre méltó, hogy a γ-fotonok nagy energiája (316,4 keV, 468,0 keV és 604,4 keV) miatt a mérések *teljes* szögtartománya csak pár fok volt ²²⁰ Ez viszont csak nagy áthatolóképességű sugárzással (neutron vagy gamma) lehetséges. Itt tehát a probléma

és a módszer szerencsés találkozásának vagyunk tanúi

²²¹ R. Bouchard, D. Hupfeld, T. Lippmann, J. Neuefeind, H. -B. Neumann, H. F. Poulsen, U. Rütt, T. Schmidt, J. R. Schneider, J. Süssenbach, M. von Zimmermann, J. Synchrotron Radiat. 5, 90 (1998)

DOI: 10.1107/S090904959701457X

A berendezés sugárforrása a Doris szinkrotronba²²² telepített wiggler²²³ volt, amely 27 keV kritikus energiával rendelkezett.



F3. ábra: A hamburgi Doris szinkrotron mellett működött BW5 nagyenergiás röngendiffraktométer elvi vázlata.

A forrásból kilépő széles spektrumú sugárzás a monokromátor elérése előtt először egy résekből és réz ablakból álló rendszeren haladt át (ld. F3. ábra), amelynek feladata a monokromátorra jutó hőterhelés csökkentése volt. Az 1,5 mm vastag, vízzel hűtött réz ablak az alacsony energiájú röntgensugárzást nyelte el, a rések pedig általában a nyaláb alakját határozzák meg, és az optikai rendszer előző komponensein diffraktált sugárzást szűrik. A második rés a hőterhelést jól viselő tantálötvözetből készült. A cserélhető rés mérete általában 0,5 x 0,5 mm² és 1 x 4 mm² között volt.

A kívánt energiájú²²⁴ nyalábot Si (111) monokromátor kristály állította elő. A sugárzásnak a kristályon eltérülés nélkül áthaladó részét egy 5 mm vastag ólomlemez fogta meg. A diffraktált nyaláb alumínium ablakon áthaladva hagyta el a vákuumozott részt, majd egy vagy két résen keresztül érte el a mintát. A mintáról szóródó sugárzás szintén egy vagy két résen keresztül érte el a Ge szilárdtest detektort. Két résre általában kályha vagy kriosztát használata esetén volt szükség, mert ekkor a minta közvetlen közeléből is jött parazita szórás, amelyet csak a detektálási irány pontos meghatározásával lehetett kiszűrni. Szobahőmérsékleten végzett méréseknél általában elég volt egy rés használata. A szórt intenzitás szögfüggésének mérésére a Ge detektort és a hozzá rögzített rés(eke)t léptetni

²²² A szinkrotron 2012-ben bezárt, helyét a közvetlenül mellé épített 3. generációs forrás, a Petra vette át.

²²³ A töltött részecskék pályáját a megfelelő spektrumú és polarizáltságú sugárzás keltése érdekében módosító eszközök (wiggler, undulator, bending magnet) közös angol neve 'insertion device'. Általánosan elfogadott magyar elnevezésük tudtommal még nem született.

²²⁴ A monokromatikus nyaláb energiája általában 80 keV és 120 keV között volt. Ebben a tartományban a szokásos minta-geometriák mellett (pl. 0,03 mm vastagságú fémüveg szalag vagy 2 mm átmérőjű, alacsony térkitöltésű porral töltött kvarc mintatartó) a sugárzás abszorpciójának szögfüggése elhanyagolható.

kellett a minta körül. Kétdimenziós detektor használata esetén természetesen nem volt szükség sem léptetésre sem rések alkalmazására.

Monitorszámlálót általában nem használtam, mert tapasztalatom szerint a monokromatikus sugárzás erőssége egyenesen arányos volt a szinkrotron részecskeáramával²²⁵, amelyet a mérőprogram mindig rögzített.

A neutrondiffrakcióhoz hasonlóan itt is szükség volt háttérmérésre (üres mintatartó) és a berendezés kalibrálására, azaz a pontos hullámhossz és a detektor nulla helyzet meghatározására. E célból általában LaB₆ poron végeztem mérést.

A röntgendiffrakciós mérési adatok korrekciója

A nyers adatok korrekciója természetesen függött a mérés módjától. Szilárdtestdetektor használata esetén a detektor jele előerősítés után sokcsatornás analizátorra került. Mivel a keletkező feszültségimpulzus amplitúdója jó közelítéssel egyenesen arányos a beérkező foton energiájával, így diszkriminátor segítségével ki lehet szűrni például a fluoreszcens sugárzást vagy a monokromatikus sugárzás harmadik felharmonikusát, amely kicsi ugyan, de világosan látható. Amit sajnos nem tudunk így eltávolítani, az a rugalmatlan Comptonszórás, amely nem mindig különül el a rugalmas szórástól. A kettő energiájának a különbsége a szórási változó (szög) függvényében monoton nő, így az is előfordulhat, hogy nagy szögeknél a diszkriminátor levágja a Compton-szórás egy részét. A rugalmas szórási hatáskeresztmetszet az atomi szórási tényezők átlagának négyzetével (azaz végső soron az átlagos elektronszám négyzetével) arányos és a szórási változónak monoton csökkenő függvénye, míg a Compton-szórás hatáskeresztmetszete az átlagos elektronszámmal arányos és a szórási változó monoton növekvő függvénye. A Compton-szórás eltávolítása emiatt könnyű atomokból álló rendszereknél okoz gondot, ahol a rugalmas szórási intenzitás nagyon hamar a Compton-szórás szintje alá esik.

Ezt szemlélteti a F4. ábra is, ahol bór és tellúr esetében hasonlítom össze az f(Q) atomi szórási tényezők négyzetét²²⁶ és a Compton-szórás $s_{\rm C}(Q)$ hatáskeresztmetszetét²²⁷.

²²⁶ D. Waasmaier, A. Kirfel, *Acta Crystallogr*. **A51**, 416 (1995) DOI: 10.1107/S0108767394013292

²²⁵ Az arányossági tényező természetesen függött a kísérleti elrendezéstől (elsősorban a monokromatikus nyaláb energiájától és a monokromátor előtti tantál ablak méretétől)

²²⁷ H. H. M. Balyuzi, Acta Crystallogr. A31, 600 (1975) DOI: 10.1107/S056773947500129



F4. ábra: A rugalmas és a Compton-szórás atomi hatáskeresztmetszetének függése a szórási változótól B és Te esetén.

A szórt sugárzás mérése történhet kétdimenziós detektorral is. A mérési idő így a töredékére csökken, a nyers adatok korrekciója viszont nehezebb, mivel a Compton-szórás mellett a fluoreszcens szórást sem tudjuk elektronikusan diszkriminálni. A feladat tehát az, hogy a mért intenzitást szétválasszuk a beeső fotonok energiájával megegyező rugalmas szórás és a szerkezeti információt nem hordozó, alacsonyabb energiájú Compton és fluoreszcens háttér összegére. Ez a háttér azonban nem konstans, és ahogy az előbb a bór példáján láttuk, a szórási változó magasabb értékeinél akár a hasznos jel többszöröse is lehet.

A kiértékelés első lépésében a mintatartó hátterét vonjuk ki²²⁸:

$$I(Q) = I_{\rm m}(Q) - tI_{\rm háttér}(Q), \qquad (F7)$$

ahol $I_m(Q)$ a minta mért (mintatartó szórását is tartalmazó) intenzitása, *t* a minta számított vagy mért transzmissziója, míg $I_{háttér}(Q)$ az üres mintatartó szórása. Ezt követi a Comptonszórás kivonása és a normálás:

$$\langle f(Q) \rangle^2 S(Q) = I(Q) - K_1 \langle f(Q)^2 \rangle - K_2(Q) \langle s_C(Q) \rangle$$
 (F8)

Itt $\langle f(Q)^2 \rangle$ és $\langle f(Q) \rangle^2$ az atomi szórási függvények négyzetének a minta összetétele szerinti átlaga és az összetétel szerinti átlag négyzete. A K_1 együttható a neutrondiffrakciónál látott *K* normálási tényező megfelelője, míg $K_2(Q)$ a Compton-szórás hasonló konverziós faktora, amely K_1 -től eltérően függ a szórási változótól. $K_2(Q)$ alakja sajnos általában nem ismert, mert befolyásolhatja a detektor hatásfokának energiafüggése és az elektronikus

²²⁸ Az intenzitásokat természetesen itt is el kell osztani a monitorszámláló értékével

diszkrimináció is. Emiatt egyaránt lehet a szórási változó monoton növekvő és monoton csökkenő függvénye. A gyakorlatban először K_1 értékét célszerű megválasztani úgy, hogy kis Q értékeknél (ahol a Compton-szórás még elhanyagolható – ld. F4. ábra) I(Q) a $K_1 \langle f(Q)^2 \rangle$ szorzat körül oszcilláljon. A következő lépésben megnézzük, hogy a $K_1 (\langle f(Q)^2 \rangle + \langle s_C(Q) \rangle)$ szorzat I(Q) alatt vagy fölött van-e a szórási változó nagy értékeinél (telluridoknál általában 12-14 Å⁻¹ után). Ez alapján el lehet dönteni, hogy a detektor a rugalmas szórásénál kisebb vagy nagyobb hatásfokkal méri a Compton-szórást. K_2 -t általában $K_1 \alpha(Q)$ alakban próbáljuk előállítani, ahol $\alpha(Q)$ Q lassan változó függvénye. Germánium szilárdtest detektor esetében általában jól működik az $\alpha(Q) = e^{-\beta Q^2}$ választás. A feladat ezek után K_1 és K_2 egyidejű meghatározása.

A gyakorlatban ez azt jelenti, hogy úgy kell megválasztani a két normálási tényezőt, hogy a $I(Q) - K_1 \langle f(Q)^2 \rangle - K_2(Q) \langle s_C(Q) \rangle$ kifejezés az egész mérési tartományon 0 körül oszcilláljon. Látható, hogy a neutrondiffrakciós szerkezeti függvény meghatározása elvben egyszerűbb. Ennek elsősorban az az oka, hogy vanádium (esetleg plexi) standard használatával lehetőség van az intenzitások abszolút normálására, emiatt a szerkezeti függvény tetszőlegesen kis mérési tartományon meghatározható. Röntgendiffrakció esetében ez sajnos nem így van, mert erősen korlátozott *Q*-tartományon nem állapíthatók meg kielégítő pontossággal a K_1 és K_2 együtthatók²²⁹.

Természetesen a fenti eljárással definiált szerkezeti függvény is 0 körül oszcillál. Ha a minta szórása elhanyagolható a szórási változó kis értékeinél, akkor teljesül a következő összefüggés:

$$S(Q) \approx -\frac{\left\langle f(Q)^2 \right\rangle}{\left\langle f(Q) \right\rangle^2} \tag{F9}$$

Ha az összetevők rendszámai egymáshoz közel esnek (pl. Sb-Te, Ge-As-Se), akkor $\langle f(Q) \rangle^2 \approx \langle f(Q)^2 \rangle$, távoli rendszámok esetében azonban S(Q) felvehet -1-nél sokkal kisebb értékeket is.

²²⁹ Nincs általános szabály arra, hogy mekkora mérési tartomány szükséges a K_1 és K_2 együtthatók pontos meghatározásához. A tapasztalat azt mutatja, hogy minél tovább oszcillál a szerkezeti függvény, annál könnyebb leválasztani a háttérről.

A röntgenabszorpciós mérés

A mérések jelentős részét a Hasylab X1 mérőhelyén végeztem, amelynek felépítését az alábbiakban ismertetem.

A berendezés forrása a Doris szinkrotronba telepített bending magnet volt, amelynek széles spektrumú sugárzásából Si(111) vagy Si(311) kétkristály-monokromátorok választották ki a kívánt energiát (ld. F5. ábra).



F5. ábra: A Hasylab X1 röntgendiffrakciós mérőhelyének vázlatos elrendezése.

A röntgenabszorpciós mérőhelyeken alkalmazott kétkristályos elrendezés több célt is szolgál. Egyrészt a két reflexió után a monokromatikus nyaláb iránya nem függ az energiától, csak a magassága változik. Másrészt a második kristály finom félrehangolásával (az ideális Bragg pozíciótól való kis eltérítéssel) ki lehet küszöbölni a magasabb harmonikusokat, amelyek diffrakciós csúcsainak általában kisebb a félértékszélessége, mint az alapharmonikusé. A monokromatikus sugárzás ezután eléri a monitorszámlálóként használt első ionizációs kamrát (ic₁). A nyaláb 50 mm-t tesz meg a kamrában, amelyet a sugárzás energiájától függően argonnal vagy kriptonnal (esetleg a keverékükkel) töltenek meg. A gázok nyomását általában úgy állítják be, hogy az első ionizációs kamra a

monokromatikus sugárzás 10%-át nyelje el az abszorpciós élnél²³⁰. A monitorszámláló után helyezkedik el a minta, amelyet szobahőmérsékleten végzett méréseknél általában hatos mintaváltó kerethez rögzítenek. A tellúr alapú üvegeket finomra őrlik, összekeverik cellulózzal, a keverékből pedig kézi préssel 1-2 mm vastagságú és 13 mm átmérőjű korongokat készítenek. A minta mennyiségét úgy választják meg, hogy a korongok transzmissziója az abszorpciós él fölötti energián kb. e⁻¹ esetleg e^{-3/2} legyen. Fémüvegek esetében általában a 20-40 µm vastagságú szalagot ragasztják a mintaváltó kerethez.

A gyengített nyaláb mérésére a második ionizációs kamra (ic₂) szolgált, amelynek transzmissziója általában 50% körül volt. Ez után lehetőség nyílt egy referencia minta (általában vékony fólia) elhelyezésére, amellyel az energia pontos (mintától független) meghatározását lehetett elvégezni. A referencia minta abszorpcióját a harmadik ionizációs kamra (ic₃) segítségével lehetett mérni.

A transzmissziós elrendezés esetében a nyaláb általában merőlegesen éri a minta (korong, szalag) felületét. Fluoreszcens sugárzás mérésekor a minta síkja nem merőleges a beeső sugárzásra, hanem 45°-ot zár be vele, a detektor pedig 90°-os helyzetben helyezkedik el, azaz a mért fluoreszcens sugárzás terjedési iránya merőleges a monokromatikus nyalábéra. Az F6. ábrán a Ge₂₄Te₇₆ üveg Ge K-él körül mért abszorpcióját és fluoreszcens sugárzását láthatjuk.



F6. ábra: A Ge₂₄Te₇₆ üveg Ge K-él transzmisszió és fluoreszcencia függése a monokromatikus nyaláb energiájától.

²³⁰ a Ge K-élnél ez kb. 270 mbar nyomású argonnal érhető el, míg a Te K-élnél 380 mbar kriptonra van szükség

Az abszorpció (µ) definíciója a következő:

$$\mu = -\ln \frac{I_1(E)}{I_0(E)} \tag{F10}$$

Itt I_0 és I_1 a minta előtti és utáni ionizációs kamrával mért intenzitás. I_0 és I_1 értékei természetesen függenek a berendezés beállításától (pl. nyalábméret, elektronikus erősítés) ezért önmagukban nem hordoznak fizikai jelentést. A normált fluoreszcens jelet I_0 és a fluoreszcens intenzitás hányadosaként kapjuk.

A következő lépés a normálás és az abszorpciós él utáni oszcillációk leválasztása, amely transzmissziós módban rögzített intenzitások esetében a következő egyenlettel történik:

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta \mu}$$
(F11)

Itt $\mu_0(E)$ a háttértag, amelynek analitikus alakja a diffrakciós technikákkal ellentétben nem ismert, általában spline illesztéssel határozzák meg. Az él előtti hátteret polinomiális alakban keresik. Az abszorpció ugrása ($\Delta\mu$) az él előtti és él utáni háttér különbsége az élnél. Ha több a minta a nyalábban, akkor az abszorpció ugrása és az él utáni oszcillációk amplitúdója is nagyobb²³¹, így a $\Delta\mu$ –vel történő osztással tulajdonképpen normálunk. Fluoreszcencia esetében hasonló eljárást kell követni, csak $\mu(E)$ helyett a fluoreszcens intenzitás és a beeső intenzitás hányadosa szerepel (F7. ábra).



F7. ábra: A Ge₂₄Te₇₆ üveg Ge K-élnél mért fluoreszcenciája (folytonos vonal), az abszorpciós él előtti polinomiális háttér (pontok) és az él utáni háttér (szaggatott vonal).

²³¹ Ez csak nem túl erősen elnyelő mintákra érvényes. Ha a transzmisszió kicsi (általában pár százalék körüli), akkor komolyan torzulhatnak az él utáni oszcillációk is.

A gyakorlatban $\chi(E)$ helyett általában $\chi(k)$ -val dolgoznak, ahol *k* a foton elnyelése során kibocsátott fotoelektron hullámszáma:

$$k = 2\pi \sqrt{2m_e(E - E_0)} / h \tag{F12}$$

A fenti egyenletben m_e az elektron nyugalmi tömege, E_0 az él energiája, h pedig a Planckállandó.

A nyers adatok korrekcióját szűréssel fejezik be, melynek első lépése a $k^n \chi(k)$ függvény (*n* értéke általában 1, 2 vagy 3) Fourier-transzformációja. Kovalens üvegek esetében a második szomszédok visszaszórása már elhanyagolható²³², a Fourier-transzformált abszolút értékének így egyetlen jól definiált csúcsa van (F8. a ábra).



F8. ábra: A Ge₂₄Te₇₆ üveg Ge K-élhez tartozó nyers $k^3\chi(k)$ függvény Fouriertranszformáltjának modulusa (**a**), illetve a nyers és a simított $k^3\chi(k)$ függvények összehasonlítása (**b**).

A csúcs helye a visszaszóródó elektron fázistolása miatt nem egyezik meg az elsőszomszéd távolsággal, hanem általában néhány tized Å-mel eltolódik a kisebb távolságok felé (ezt

²³² Ez kristályos rendszerek esetén nincs feltétlenül így

veszi figyelembe a Sayers-egyenletben szereplő η_i fázistag – ld. alább). A példaként használt Ge₂₄Te₇₆ üvegben a Ge atomok Te atomokhoz kötnek, a Ge-Te távolság kb. 2,61 Å, míg a Fourier-transzformált csúcsa 2,44 Å-nél található. Feltehetjük, hogy a nagyfrekvenciás (jelen esetben 2,85 Å fölötti) komponensek fő oka a statisztikus hiba (zaj). Az alacsony frekvenciás (példánkban 1,58 Å alatti) komponensek származhatnak a háttér illesztésének tökéletlenségéből, a Fourier-transzformáció levágási hibáiból és a zajból is. Kovalens üvegek éles csúcsai esetében a "fizikai" és a "nemfizikai" komponensek szétválasztása általában viszonylag kis bizonytalansággal elvégezhető.

A Fourier-transzformált szűrése (esetünkben a 1,58 Å alatti és 2,85 Å fölötti komponensek eltávolítása) után inverz Fourier-transzformációval kapjuk a fordított Monte Carlo szimuláció során használt simított $k^{3}\chi(k)$ függvényt (F8. b ábra).

Az EXAFS spektrum értelmezése

A fenti eljárással definiált $\chi(k)$ függvény értelmezésére Sayers, Stern és Lytle adtak magyarázatot klasszikus cikkükben²³³, útjára indítva ezzel egy új, hatékony szerkezetvizsgálati eszközt.

Az idézett munka szerint az abszorpció finom oszcillációinak oka az, hogy a fotoelektront elnyelő atom szomszédai befolyásolják az elnyelés során kilökött elektron végállapotát, így az EXAFS jel az elnyelő atom környezetéről hordoz információt.

A $\chi(k)$ függvény a következő egyenlet alapján értelmezhető²³⁴:

$$\chi(k) = S_0^2 \sum_j \frac{N_j}{kr_j^2} \left| f_j(k) \right| \exp(-2\sigma_j^2 k^2) \exp(-2r_j / \gamma(k)) \sin(2kr_j + \eta_j), \quad (F13)$$

ahol $f_i(k)$, N_i és r_i a j típusú szomszédok elektronszórási tényezője, száma és átlagos távolsága, y a fotoelektron szabad úthossza, σ_i a távolságeloszlás szélessége, η_i a fotoelektron fázisának a visszaszóró atom potenciálja által okozott változása, míg az S_0^2 átfedési integrál az elnyelő atom végállapotának relaxációját veszi figyelembe.

Egyenletünkben szerepelnek a szerkezetet jellemző mennyiségek (N_i , r_i , σ_i) és a fotoelektron terjedését leíró paraméterek (f_i , γ , η_i).

A fenti egyenletet viszonylag egyszerű "lefordítani" az általunk használt nyelvre²³⁵:

²³³D. E. Sayers, E. A. Stern, F. W. Lytle, *Phys. Rev. Lett.* 27, 1204 (1971)

DOI: 10.1103/PhysRevLett.27.1204 ²³⁴ J. J. Rehr, R. C. Albers, Rev. Mod. Phys. **72**, 621 (2000) DOI: 10.1103/RevModPhys.72.62 ²³⁵ M. Winterer, *J. Appl. Phys.* **88**, 5635 (2000) DOI: 10.1063/1.1319167

$$\chi_{i}(k) = \sum_{j} 4\pi \rho_{0} c_{j} \int_{0}^{R} r^{2} b_{j}(k,r) g_{ij}(r) dr$$

Itt a $b_j(k,r)$ visszaszórási mátrix tartalmazza a fotoelektron terjedését leíró összes paramétert, $4\pi\rho_0c_jr^2$ -ben ráismerhetünk az r távolságban levő j típusú szomszédok számára, a párkorrelációs függvény első csúcsának szélessége pedig megadja a távolságeloszlás szélességét.

A visszaszórási mátrix elemeit dedikált programokkal lehet kiszámítani. A dolgozatban erre a célra a FEFF8.4 programot²³⁶ használtam.

²³⁶ http://monalisa.phys.washington.edu/feffproject-feff-xafsdataanalysis.html

A dolgozatban használt rövidítések és jelölések

AIMD	ab initio molekuláris dinamikai szimuláció
DFT	density functional theory, sűrűségfunkcionál elmélet
ED	elektrondiffrakció
EXAFS	Extended X-ray absorption fine structure spectroscopy
HASYLAB	Hamburger Synchrotronstrahlungslabor (a 2012-ben bezárt hamburgi
	szinkrotron)
k	fotoelektron hullámszám (az EXAFS $\chi(k)$ függvény argumentuma)
LLB	Laboratoire Léon Brillouin, az Orphée kutatóreaktor (Saclay) mellé
	telepített francia neutronos központ
N _X	Az X típusú atom átlagos koordinációs száma
N _{XY}	Az X típusú atom Y típusú szomszédainak átlagos száma
ND	neutrondiffrakció
Q	szórási változó (a diffrakciós szerkezeti függvény argumentuma)
RD	röntgendiffrakció
RMC	Reverse Monte Carlo simulation, fordított Monte Carlo szimuláció
r _{XY}	X-Y elsőszomszéd távolság
$T_{ m g}$	folyadék-üveg átmeneti hőmérséklet (glass transition temperature)
T _x	a túlhűtött folyadék állapotból történő kristályosodás hőmérséklete

Köszönetnyilvánítás

Elsősorban Pusztai Lászlónak szeretnék köszönetet mondani, aki az MTA SZFKI Neutronfizikai Osztályának, majd a Wigner FK Komplex Folyadékok Osztálya Folyadékszerkezet Csoportjának vezetőjeként mindvégig odaadó szeretettel egyengette fiatalabb munkatársai pályáját. Ez a dolgozat nem jöhetett volna létre az ő támogatása nélkül.

2001 óta tart együttműködésem Ivan Kabannal (TU Chemnitz, majd IFW Dresden). Sokat köszönhetek alaposságának és problémaérzékenységének. Remélem, hogy még hosszú évekig dolgozhatunk együtt.

Hálás vagyok Jochen Schneidernek és Hermann Franznak, amiért türelemmel és emberséggel fogadtak, megkönnyítve ezzel családom hamburgi mindennapjait.

Köszönettel tartozom hamburgi szobatársamnak, Karel Sakslnak, aki kísérletezőkedvével, kíváncsiságával és kitartásával példát mutatott nekem.

A nagyberendezéseknél végzett mérések sikeréhez sokak áldozatos munkájára volt szükség. Ezúton szeretném megköszönni Martin von Zimmermann, Jozef Bednarčik, Anita Ehnes, Edmund Welter, Brigitte Beuneu, Jacques Darpentigny és Stefan Michalik segítségét.

A minták előállításáért és a diszkussziókért hálával tartozom az összes, még nem említett társszerzőmnek, akik közül szeretném kiemelni Annie Pradel, Spyros Yannopoulos, Andrea Piarristeguy, Julia van Eijk (Steiner), Virginie Nazabal és Pierre Lucas nevét.

Nagyon sokat köszönhetek Jancsó Gábornak, aki példát mutatott alaposságával és a mérési adatok feltétlen tiszteletével.

Szerencsésnek mondhatom magam, hogy együtt dolgozhattam Rátkai Lászlóval.

Köszönöm Péter Lászlónak és Lábár Jánosnak, hogy a dolgozat nyers változatán átrágták magukat, és észrevételeikkel segítették a végleges mű elkészültét.

Hálás vagyok Kemény Tamásnak és Bakonyi Imrének a fémüvegek szerkezetéről folytatott diszkussziókért.

Sokat tanultam a Folyadékszerkezet Csoport nyugdíjas munkatársaitól, Kőszegi Lászlótól, Sváb Erzsébettől és Mészáros Györgytől. Köszönöm Pethes Ildikónak, Pothoczki Szilviának és Temleitner Lászlónak a csoport családias légkörét és a kész dolgozat türelmes, aprólékos átolvasását, szépítését.

Hálával tartozom Harsányi Ildikónak és Ruszthy Líviának a baráti noszogatásért és támogatásért.

Végezetül köszönöm feleségemnek, Zsuzsinak és négy gyermekemnek, hogy mellettem voltak, célt adtak a munkának az évek során, és türelemmel viselték a mérésekkel járó gyakori távollétet.