

## **Posudok na dizertačnú prácu Mgr. Marie Aulickej na tému “*Modelové katalyzátory na bázi oxidu ceru*”**

### **Aktuálnosť témy**

Dizertačná práca Mgr. Aulickej sa zaoberá prípravou a charakterizáciou modelových katalyzátorov na báze oxidu ceru. Len za rok 2015 je na ISI Web of Knowledge evidovaných vyše tisíc publikácií pojednávajúcich o  $\text{CeO}_x$ , čo dokumentuje aktuálnosť a atraktívnosť tejto problematiky. Mgr. Aulickej sa navyše podarilo v práci využiť široké spektrum experimentálnych techník, vďaka čomu získala unikátnu zmes informácií o študovaných tenkých vrstvách, čo napokon úspešne vyústilo do štyroch vysoko impaktovaných publikácií.

### **Ciele dizertačnej práce**

Dizertačná práca si kládla za úlohu viaceré ciele spojené s rastom tenkých vrstiev oxidu ceru na medi (110). Prvým z nich bola charakterizácia adsorpcie kyslíku na povrch medi (110) – sledovanie povrchových rekonštrukcií v závislosti na teplote substrátu a tlaku/expozícii kyslíku. Ďalším cieľom bolo zistenie vplyvu deponovanej vrstvy oxidu ceru na samotný substrát. Ďalším a pravdepodobne hlavným cieľom bolo charakterizovať stechiometriu, štruktúru a morfológiu pripravených vrstiev a zároveň upraviť rastové podmienky tak, aby tieto výsledné vlastnosti boli reprodukovateľne laditeľné. V neposlednom rade medzi ciele patrilo aj štúdium interakcie pripravených cérových vrstiev so vzácnymi, katalyticky aktívnymi kovmi.

### **Výsledky dizertácie**

Práca je prehľadne rozdelená do kapitol. V úvode autorka opisuje momentálny stav problematiky a nastoľuje niektoré otázky, ktoré sú objektom jej štúdia. Nasleduje kapitola 1, v ktorej sú pomerne detailne popísané jednotlivé experimentálne metódy vrátane ich fyzikálnych princípov. Samotné experimentálne zariadenia, ktoré boli použité pre získanie výsledkov tejto práce, sú predstavené v kapitole 2. Okrem dvoch aparatúr umiestnených priamo na KFPP MFF UK, bola časť výsledkov získaná na fotoelektrónovom mikroskope na Univerzite v Brémach.

Samotné výsledky su rozdelené do piatich podkapitol. Prvé dve podkapitoly pojednávajú o príprave čistého, či už metalického alebo predoxidovaného povrchu  $\text{Cu}(110)$ , ktorý je nevyhnutný pre úspešný a dobre definovaný epitaxný rast oxidu ceru. Samotnej príprave tenkých vrstiev oxidu ceru sa venuje ďalšia, rozsahom najobjemnejšia, podkapitola. Chemické zloženie vrstiev bolo skúmané rentgenovou fotoelektrónovou spektroskopiou, kryštalická štruktúra za pomoci elektrónovej difrakcie a napokon morfológia vrstiev použitím skenovacej tunelovej mikroskopie a elektrónovej/fotoelektrónovej mikroskopie. Dodatočné ovplyvňovanie valenčného stavu ceru – či už dodávaním metalického ceru, alebo expozíciou kyslíkom – je dôležitým aspektom predkladanej práce. Taktiež je pozorovaný a diskutovaný vplyv ceru na oxidačné správanie  $\text{Cu}(110)$ . Výsledky photoelektrónovej spektroskopie boli v niektorých prípadoch použité aj na jednoduchú hĺbkovú analýzu. Interakcia cérových vrstiev s platinou je študovaná v nasledujúcej podkapitole. Kapitola uzatvára popis vysokoteplotného rastu oxidu ceru na  $\text{Cu}(110)$ , pri ktorom sa podarilo vytvoriť ostrovčeky s povrchovou orientáciou (110).

Dizertačnú prácu uzatvára záverečná kapitola, v ktorej sú zhrnuté všetky nadobudnuté poznatky spolu s výhľadom do budúcnosti.

## Otázky k diskusii

V priebehu čítania dizertačnej práce ma zaujalo niekoľko bodov, na ktoré by som rád otvoril diskusiu:

**Na strane 45:** Aká normalizácia intenzity bola použitá v ARPES mapách na obr. 3.9? Ak žiadna, ako bolo zvolené kódovanie zmeranej intenzity do farby? Je farebná škála rovnaká pre všetky panely v obr. 3.9? Ak nie, je veľmi ťažké pre čitateľa posúdiť rozdiel intenzity jednotlivých pásov medzi jednotlivými panelmi.

**Ďalej na strane 45:** autorka uvádza “*U metody UPS je prostorový úhel větší než ARUPS.*” – Čo je myslené touto vetou? ARUPS meranie pokryje taký veľký priestorový uhol, ako si zvolí user pre svoj sken. Aký je detekčný uhol analyzátoru pre nastavenie použité v UPS meraniach? Aká bola orientácia vzorky pri meraní spektier na obr. 3.8? Môže byť rozdiel v obsadení pásov medzi obrázkami 3.8 a 3.9 spôsobený mapovaním inej časti Brillouinovy zóny, alebo inou normalizáciou?

**Na strane 56:** Koľko “kovového” céru bolo napareného na 20 Å vrstvu  $\text{CeO}_2$  aby se zredukovala (Obr. 3.19)? Odpovedá naparené množstvo výslednej stechiometrii? Ak nie, ako vysvetľujete disproporciu?

**Na strane 64:** V texte som nenašiel priame porovnanie medzi výsledkom merania koncentrácie  $\text{Ce}^{3+}$  a  $\text{Ce}^{4+}$  s predpokladanou stechiometriou ( $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$  a  $\text{Ce}_3\text{O}_5$ ). Ako v tomto prípade súhlasia výsledky interpretácie LEED paternov s chemickou analýzou XPS?

## Ďalšie otázky:

**Na strane 20** autorka uvádza: “*Oproti metode XPS má UPS větší povrchovou citlivost*” – Aký je vzťah neelastickej strednej voľnej dráhy elektrónov (Obr. 1.3) a informačnej hĺbky? Pre aké excitačné a kinetické energie elektrónov platí dané tvrdenie?

**Ďalej na strane 20:** tvrdenie “*Při použití čáry He I dojde ke zvýraznění p-orbitálu, oproti tomu emise z s-orbitálu je potlačena. Když je použita čára He II, mají největší pravděpodobnost excitace d-orbitály.*” – Pre ktoré prvky a orbitály toto platí? Ako vyzerá závislosť fotoionizačných účinných prierezov na excitačnej energii pre O, Cu, Ce, Pt?

**Na strane 41:** citujem: “*Odlíšnosti mezi změřenou a vypočítanou pásovou strukturou jsou dány tím, že ...*” Nie je úplne jasné, o aké odlišnosti sa jedná. Chýba priame porovnanie experimentu a teórie v jednom obrázku – na prvý pohľad experiment súhlasí s teóriou. Povrchový stav je v DFT simulácii rozštiepený. Pozorovali ste podobnú štruktúru v experimente?

**Na strane 41:** Obr. 3.5 – prečo je v spektre nad Fermiho hladinou nenulová intenzita, keď tieto stavy sú neobsadené?

**Na strane 58:** Akým veľkým problémom bol rast vrstiev v rozličných aparatúrach vzhľadom k zachovaniu rovnakej stechiometrie, štruktúry a morfológie?

**Na strane 63:** Obr. 3.29 – Cu [111] nie je kolmé na Cu[001], ako je uvedené je v obrázku.

**Na strana 64:** Je netriviálne ako súvisia jednotlivé rekonštrukcie s rozličnými stechiometriami. Napríklad pre prípad 3.30(b) – rekonštrukciu ( $\sqrt{7}\times\sqrt{7}$ )R19.1°, tj.  $\text{Ce}_7\text{O}_{12}$  – by argumentáciu objasnil nákres usporiadania kyslíkových vakancií ako v objeme, tak aj v povrchovej rovine (111). S tým súvisí ďalšia otázka – aká je koncentrácia kyslíkových vakancií na povrchu a v objeme? Obrázok 3.31 nasvedčuje tomu, že povrchová vrstva sa líši od “bulku” a teda diskusia o stechiometrii nie je taká jednoduchá.

**Diskusia na strane 67:** Je možné vylúčiť tvorbu zmesného oxidu medi a céru?

**Strany 68, 69 a 71:** Aký zmysel majú význačné body Brillouinovej zóny pre Cu v obrázkoch, kde sú reprezentované dáta z CeO<sub>2</sub>? Aké sú epitaxné relácie medzi medeným substrátom a pripravenými CeO<sub>2</sub> vrstvami? Pozdĺž akého význačného smeru CeO<sub>2</sub> boli merané pásové štruktúry na Obr. 3.34, 3.35 a 3.37?

**Na strane 70:** Autorka tvrdí *“Pro lepší rozlišení by bylo potřeba použít synchrotronní záření – polarizované, monochromatické a s menší pološířkou čáry.”* – Aká je pološířka číary He I lampy? A aká je typická pološířka napr. na Materials Science Beamline pri hv=100 eV? Akým prínosom by bolo polarizované svetlo? Je naozaj zväčšená šírka pásov v experimentálnych dátach limitovaná zdrojom žiarenia?

**Na strane 78:** je uvedené *“Tento jev je možné vysvětlit tím, že platinové atomy přináší do vrstvy elektróny navíc, které potom způsobují změnu výstupní práce vzorku.”* – je posuv pásov k vyšším väzobným energiám naozaj podmienený zmenou výstupnej práce, alebo skôr ide o zmenu obsadených stavov v blízkosti Fermiho medze a rozdielnym zarovnaním pásov? Metóda UPS umožňuje meranie výstupnej práce – získali ste nejaké dáta charakterizujúce zmenu výstupnej práce podporujúce toto tvrdenie?

### **Prínos dizertácie**

Dizertačná práca prináša niekoľko nových poznatkov o tenkých cérových vrstvách. V práci sú prezentované a detailne popísané tri rozličné spôsoby prípravy epitaxných oxidických vrstiev céru a zmapované výsledné stechiometrie a štruktúry pripravených vrstiev. Možnosť ladenia chemického zloženia epitaxnej vrstvy je veľmi zaujímavá a pre štúdium modelových katalyzátorov veľmi potrebná prerekvizícia. Takisto podrobná štruktúrna a chemická charakterizácia pre-oxidácie povrchu medi (110) je prínosom pre budúce štúdie používajúce tento substrát. Ako veľmi prínosné hodnotím pozorovania morfológie rastu v reálnom čase za pomoci LEEM a PEEM, rovnako ako snímky povrchu získané za pomoci STM. Zvolená kombinácia metód takto poskytuje informácie v až nm merítke (vrátane štruktúrnej analýzy za pomoci  $\mu$ -LEED) spolu s analýzou chemického zloženia a stechiometrie vrstiev.

### **Celkové hodnotenie dizertácie**

Dizertačná práca je napísaná veľmi prehľadne a spĺňa všetky formálne požiadavky kladené na vedeckú publikáciu. Fakt, že väčšina výsledkov už bola publikovaná počas autorkinho štúdia, potvrdzuje kvalitu práce. Na rozdiel od článkov, dizertačná práca mohla byť v niektorých aspektoch obsiahlejšia a venovať sa niektorým detailom, ktoré by pomohli čitateľom prichádzajúcim zo vzdialenejších oblastí fyziky a chémie, resp. mladším študentom.

Predkladaná práca dokazuje, že autorka je schopná samostatnej vedeckej činnosti a preto doporučujem, aby bola práca prijatá k obhajobe.