

ОТЗЫВ

председателя диссертационного совета Чижова Юрия Владимировича на диссертацию Штарева Дмитрия Сергеевича на тему «Фотостимулированные процессы в объеме и на поверхности висмутатов щелочноземельных металлов в гетерогенных системах», представленную на соискание ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

В рассматриваемой диссертационной работе представлены и обобщены результаты исследований свойств нового класса фотоактивных материалов – висмутатов щелочноземельных металлов в зависимости от их состава и структуры.

Актуальность темы и новизна полученных результатов выполненной работы. Выполненная работа отвечает современным тенденциям в разработке научных основ создания новых материалов, фотоактивных в видимой области спектра. Дополнительную важность и актуальность данному исследованию придает глубокий глобальный энергетический кризис, объективно формирующий запрос на создание новых перспективных фотоактивных твердотельных материалов. Получение и исследование свойств новых фотоактивных материалов с целью повышения их эффективности продолжает оставаться в мейнстриме физики конденсированного состояния.

Научная новизна работы связана с тем, что впервые оптические физические, структурные, электронные, фотокаталитические свойства висмутатов щелочноземельных металлов изучаются многосторонне, системно и комплексно.

Теоретическая и практическая значимость работы состоит в представлении научному сообществу совокупности результатов изучения оптических и фотокаталитических свойств широкого ряда соединений нового класса фотокатализаторов -висмутатов щелочноземельных металлов. Показано, что висмутаты щелочноземельных металлов можно выделить в отдельный класс полупроводниковых фотоактивных соединений. Практическая значимость работы заключается в перспективности их использования в технологических системах экологической значимости и системах «зеленой энергетики».

Достоверность полученных данных и результатов базируется на высоком синтетическом и методическом уровне, который был обеспечен использованием арсенала современных физико-химических методов исследования элементного состава, кристаллической структуры и оптических свойств, предоставляемого в том числе и Научным Парком СПбГУ, а также взаимной согласованностью полученных данных с известными опубликованными в научной литературе данными для известных висмутатов щелочноземельных металлов и родственных полупроводников. Результаты данной работы были опубликованы в 35 статьях в рецензируемых журналах и докладывались на 28 международных и всероссийских конференциях.

Общая характеристика работы

Диссертация Д.С. Штарева состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы. Работа содержит 320 страниц, в том числе 35 таблиц и 143 рисунка. Библиографический список содержит 225 наименований.

В первой главе приводится литературный обзор, посвященный анализу предшествовавших исследований в области методов синтеза, химического состава,

кристаллической структуры, физико-химических свойств и фотокаталитической активности висмутатов Mg, Ca, Sr и Ba. Особое внимание уделено сравнительному анализу синтетических методов, отличающихся значительным многообразием и выявлением наиболее перспективных с точки зрения получения устойчивых фазово однородных образцов. Из обзора следует, что до появления данной работы в совокупности литературных источников не было систематичности и стандартизации (в хорошем смысле этого слова), что порождало неопределенность достоверности полученных результатов и выводов на них основанных.

Одной из целей обзора является выявление существующих пробелов и разногласий в части информации о энергетической зонной структуре, а также механизмах фотокаталитического действия висмутатов щелочноземельных металлов. Литературный обзор является весьма полным, логически выверенным, хорошо написанным, дающим читателю полноценный материал для быстрого вхождения в тему исследования.

Глава 2, где описаны методы получения и физико-химической характеристики объектов, составляет важную часть диссертации и прекрасно иллюстрирует те большие усилия, которые были предприняты для создания 11 объектов исследования и изучения их структурных и электронных свойств. Особенно следует отметить применение впервые разработанных и реализованных методов получения висмутатов Mg, Ca, Sr и Ba таких, как пиролитический синтез из органических прекурсоров для исследования влияния дефектности катионной подрешетки на свойства, а также твердофазный синтез для создания образцов различного стехиометрического состава.

Практически весь спектр современных средств характеристики был использован автором, свыше 10 методик было использовано от рентгенофазового анализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии до люминесцентных измерений, дифференциального термического анализа и масс-спектрометрии. Достаточно подробно описана техника и экспериментальные методы исследования фотостимулированных процессов в гетерогенных системах «газ – твердое тело» и «твердое тело – жидкость». Изучение фотостимулированного дефектообразования проводилось с использованием **нескольких** различных методов. Для расчета зон и плотностей электронных состояний висмутатов использовался метод теории электронного функционала плотности, что нечасто встречается в экспериментальных работах по исследованию фотоактивных материалов.

Глава 3, где представлены результаты изучения оптических, структурных, диэлектрических свойств 10 висмутатов Mg, Ca, Sr и Ba, составляет треть объема всей диссертации и является центральной. Важным результатом этой главы является построение энергетических зонных диаграмм висмутатов различных щелочноземельных металлов на основе оптических и рентгеноэлектронных данных. Знание энергетики зонных структур позволяет предсказывать протекание электро-фотохимических процессов.

Вместе с тем, наиболее интересным и важным представляются результаты, полученные для висмутатов стронция $Sr_2Bi_2O_5$, $Sr_3Bi_2O_6$. Именно они проявили сложность и многообразие оптических и люминесцентных свойств. Более того, благодаря использованию кинетики затухания интенсивности люминесценции, температурных зависимостей интенсивности люминесценции, анализу влияния спектрального состава излучения на формирующиеся полосы поглощения автору удалось предложить возможный механизм люминесценции и фотоокрашивания висмутатов стронция при их возбуждении

излучением в области фундаментального поглощения. Принимая во внимание сложный характер наблюдаемых люминесцентных явлений, модель выглядит вполне адекватной и непротиворечивой. Стоит отметить и показанную автором возможность эффективно влиять на степень дефектности катионной подрешетки висмутатов щелочноземельных металлов путем использования метода пиролитического синтеза. В отдельных случаях, для висмутата магния, автору удалось установить, что путем изменения соотношения катионов в катионной подрешетке можно эффективно влиять на его зонную структуру.

Важной частью рассматриваемой работы является **4 глава**. В ней рассматриваются результаты анализа фотокаталитической активности висмутатов щелочноземельных металлов различных типов и составов. Установлено, что большинство висмутатов фотокаталитически активно, а основной причиной неактивности является излучательная рекомбинация фотоносителей. Автором убедительно показано, что механизм фотокаталитического действия висмутатов магния Ca Sr и Ba общий в части восстановительной полуреакции и заключается в образовании супероксидного радикала, но различается в части окислительной полуреакции. Важным, интересным и перспективным представляется обнаружение фотосинтетических процессов восстановления углекислого газа до углеводов на поверхности висмутата бария $BaBi_2O_4$.

В заключительной **5 главе** представлены результаты обновленного корреляционного анализа между потенциалами как валентной зоны, так и зоны проводимости и шириной запрещенных зон для широкой выборки «новых» фотокатализаторов. Убедительно продемонстрировано наличие устойчивых линейных корреляций между ними. Показано, что для висмутатов Mg, Ca, Sr и Ba эти закономерности также выполняются. Тем самым автор доказывает, что висмутаты щелочноземельных металлов образуют новый тренд во взаимном расположении потенциалов потолка валентной зоны и дна зоны проводимости с одной стороны и ширины запрещенной зоны – с другой, позволяющий выделить их в отдельных класс.

Вопросы и замечания

1. Замечания относительно представления данных и оформления рисунков касаются, например:

- Таблица 5, где массы прекурсоров в граммах, приведены с точностью до 5 (!) знака после запятой (?).

- Рисунков 10, 11, 12, 13, где в подписях к рисункам отсутствует расшифровка цифровых обозначений, что тормозит понимание работы;

- встречающиеся повсеместно (например Стр. 118, 125, 126, 134, 167, 173 и т.д.) выражения «На Рисунок 16.a и Рисунок 16.c приведены», «...в Таблица 21 представлены...»

2. Существенный вопрос вызывает анализ рентгеноэлектронных данных для висмутатов стронция и бария. Присутствие углекислого газа на поверхности висмутатов стронция и бария доказывается на основе косвенных соображений. А почему не использовалось ионное травление образцов или прогрев до высоких температур для удаления углекислого газа, хемосорбированного на атомах Sr и Ba?

3. Не связано ли повышение на 0.5 эВ энергии потолка валентной зоны для образца $\text{Sr}_6\text{Bi}_2\text{O}_{11}$ по сравнению с аналогичными величинами для 2-х других образцов с аномально большой концентрацией атомов кислорода от хемисорбированного CO_2 , превышающей в несколько раз стехиометрическую концентрацию атомов O объемного висмутата $\text{Sr}_6\text{Bi}_2\text{O}_{11}$?

4. Стр. 191 Поясните утверждение «Увеличение степени фотоокрашивания $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ (Рисунок 83.а) в интервале 365–385 нм с увеличением длины волны активирующего света, по-видимому, связано с особенностями окраски отдельных частиц в освещенном объеме порошка.»

В целом, диссертация Штарева Дмитрия Сергеевича является законченным научным исследованием, безусловно актуальным, имеющим высокую научную и потенциально практическую ценность, а полученные результаты обладают научной новизной. К достоинствам диссертации относятся последовательность и логичность построения, лаконичность изложения и обоснованность выводов. Защищаемые положения убедительно обоснованы, а новые результаты не противоречат известным представлениям физики конденсированного состояния. В научном плане совокупность полученных автором результатов создают прочный фундамент для прогнозирования и создания новых фотоактивных материалов с хорошо контролируемыми фотофизическими свойствами. Диссертация без сомнения является существенным научным вкладом в физику конденсированного состояния.

Диссертация Штарева Дмитрия Сергеевича на тему: «Фотостимулированные процессы в объеме и на поверхности висмутатов щелочноземельных металлов в гетерогенных системах» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Штарев Дмитрий Сергеевич заслуживает присуждения ученой степени доктора физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния. Пункты 9 и 11 указанного Порядка диссертантом не нарушены.

Председатель диссертационного совета

Д. ф.-м.н., доцент, профессор с
возложенными обязанностями
заведующего кафедрой
Фотоники СПбГУ



Чижов Юрий Владимирович

Дата: 9 мая 2022