

## ОТЗЫВ

члена диссертационного совета Цыганенко Алексея Алексеевича на диссертацию Штаревой Анны Владимировны на тему «Оптические и фотокаталитические свойства гетероструктур из висмутата и карбоната стронция», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Диссертационная работа А.В.Штаревой посвящена комплексному исследованию влияния состава гетероструктур из висмутатов и карбоната стронция, на их структурные, электронные и оптические свойства определяющие их активность в фотохимических реакциях на их поверхности. В задачи работы входило синтезировать гетероструктуры, из висмутатов и карбоната стронция с различным соотношением компонентов, провести характеризацию их структурных, электронных и оптических свойств и исследовать зависимость фотохимической активности от их состава. Стремительное развитие использования солнечной энергии для нужд промышленности, для решения проблем экологии и др, тема диссертации представляется весьма актуальной.

Построение диссертации традиционно. Она состоит из введения, трех глав, заключения и списка цитируемой литературы, насчитывающего 96 наименований. Общий объем работы составляет 145 страниц, включающих 89 рисунков и 6 таблиц.

**Первая глава** представляет собой литературный обзор работ, где представлены результаты исследований оптических, структурных, и фотокаталитических свойств висмутатов стронция и гетероструктур на их основе. Проведенный анализ без малого сотни источников позволил убедиться в отсутствии данные о свойствах гетероструктур на основе висмутатов стронция и об использовании карбоната стронция в качестве компонента гетероструктур, способного повысить фотокаталитическую активность полупроводниковых фотокатализаторов. Для создания гетероструктур в качестве со-катализатора традиционно используются соединения с достаточно малой шириной запрещенной зоны, сопоставимой с шириной запрещенной зоны основного фотокатализатора.

Во **второй главе** диссертации описывается методика эксперимента, происхождение использованных материалов, способы приготовления исследуемых гетероструктур, методы их характеристики и определения фотокаталитической активности. Предложен новый способ получения гетероструктур  $\text{Sr}_6\text{Bi}_2\text{O}_{11}/\text{SrCO}_3$ , учитывающий данные о фазовой диаграмме висмутата. Впечатляет широкий ряд используемых экспериментальных методик, включающий рентгеноструктурный анализ, электронную микроскопию, спектроскопию диффузного отражения, спектроскопию люминесценции, рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию и определение распределения частиц по размерам.

Центральное место в диссертации занимает **третья глава**, содержащая экспериментальные результаты работы и данные численного моделирования гетероструктур из висмутатов и карбоната стронция. Автору удалось показать, что фотокаталитическая активность висмутата стронция может быть значительно увеличена путем создания гетероструктуры с карбонатом стронция при определенных соотношениях между компонентами.

Весьма интересным результатом работы представляется обнаруженное в спектрах диффузного отражения гетероструктур  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5/\text{SrCO}_3$  явление оптического просветления образцов при некоторых частотах, которое автор объясняет процессами в области несобственного поглощения висмутатов или карбоната стронция. Предполагается, что карбонат стронция может уменьшать концентрацию поверхностных дефектных состояний висмутатов стронция, что проявляется в виде эффекта оптического просветления. Автор допускает и другое объяснение, связанное с различием глубины проникновения излучения в образец при исследовании методом СДО гетероструктур и чистых висмутатов стронция из-за различия в их рассеивающей способности.

В этой связи возникает вопрос: не пробовала ли автор в своем объяснении учесть возможную зависимость рассеяния от частоты? С подобным явлением нам пришлось недавно столкнуться при изучении ИК спектра  $\text{CO}_2$ , адсорбированного на цеолите. Появление полосы поглощения этой молекулы в области сильного рассеяния цеолита приводит к изменению показателя преломления микрокристалликов цеолита, в результате чего на низкочастотном склоне полосу поглощения потери света растут, а с высокочастотной стороны наблюдается просветление [Оптика и сп-я. 2018, 124 №5, с.623]. В спектрах диффузного отражения - напротив, просветление

возникает на низкочастотном склоне полосы поглощения. В спектре двухкомпонентной системы, состоящей из микрокристаллов цеолита с выросшими на них микровключениями гидроксилсодержащего минерала антлерита эффект проявляется еще ярче. Области просветления возникают вблизи положения полос ОН-групп, которые слабы и не наблюдаются, но скачок показателя преломления приводит к тому, что на границе раздела рассеяние ослабевает, и в спектре поглощения возникает провал просветления. [Materials Chemistry and Physics 261 (2021) 124235, p.1-9]. Существенно, что в механической смеси двух фаз эффект не наблюдается, поскольку необходим оптический контакт двух сред, как в изучаемых гетероструктурах. Если так, то вариации показателя преломления вблизи положения дефектных состояний висмутатов могут привести изменению рассеяния на границе раздела фаз.

В **заключении** проведено обобщение полученных результатов, подчеркивается связь свойств катионных центров в высококремнеземных цеолитов с их составом и структурой.

Текст диссертации хорошо структурирован, написан ясным языком, однако обращает на себя внимание заметное число грамматических ошибок и опечаток, многие из которых неоднократно повторяются. Так, «в присутствии» в большинстве случаев написано правильно, но раз пятнадцать написано через «е»: «в присутствиЕ». Слово «безкаталитическое» по правилам русского языка следовало бы писать через «с». Слово «Рисунок», видимо, в результате автозамены, часто не согласуется с текстом: «на Рисунок» и др.; это же относится к слову «Таблица». В английской версии списка литературы русскоязычные источники отмечены как «in Russia», как будто речь идет о стране, а не о языке публикации.

На стр. 35 читаем: «с размером частиц около 0,2–5 мм». Если размер в миллиметрах, то вряд ли нужен электронный микроскоп. Стр.36: «...концентрация Ni на поверхности катализатора составляет 544 ат.%». Очевидно, пропущена запятая. Впервые употребленное на стр. 62 сокращение FTO не расшифровано.

Впрочем, эти мелкие замечания ни в коей мере не затрагивают защищаемых положений и не оказывают существенного влияния на общую положительную оценку работы. Все основные результаты являются новыми, оригинальными и получены автором самостоятельно и, как правило, впервые. Их достоверность и обоснованность подтверждаются согласием с

имеющимися в литературе данными и надежностью используемой техники эксперимента.

Диссертация Штаревой Анны Владимировны на тему: «Оптические и фотокаталитические свойства гетероструктур из висмутата и карбоната стронция» соответствует основным требованиям, установленным Приказом от 19.11.2021 № 11181/1 «О порядке присуждения ученых степеней в Санкт-Петербургском государственном университете», соискатель Штарева Анна Владимировна заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния. Пункты 9 и 11 указанного Порядка диссертантом не нарушены.

Член диссертационного совета  
д-р физ-мат. наук, профессор  
профессор физ ф-та СПбГУ



Цыганенко А.А.

14.05.2022