

## ОТЗЫВ

члена диссертационного совета Емелина Алексея 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.

Диссертационная работа Дмитрия Сергеевича Штарева посвящена исследованию нового класса фотоактивных материалов, висмутатов щелочноземельных металлов и установлению основных закономерностей влияния структуры и состава этих материалов на их оптические, фотофизические и фотокаталитические свойства.

В работе впервые получены и исследованы ряд новых висмутатов щелочноземельных металлов, относящихся к новому классу фотоактивных материалов, чья фотоактивность реализуется при возбуждении видимым светом. Такие материалы могут быть эффективно использованы для фотохимического преобразования солнечной энергии, в том числе, в системах возобновляемой и альтернативной энергетики. Таким образом новизна и актуальность представленных в работе исследований очевидна.

Отличительной особенностью диссертационной работы Д.С. Штарева является то, что впервые структурные, электронные, оптические, фотофизические и фотокаталитические свойства висмутатов щелочноземельных металлов изучаются систематически, во взаимосвязи друг с другом. Наиболее значимым результатом работы является установление корреляций между шириной запрещенной зоны и положением электрохимических уровней валентной зоны и зоны проводимости в зависимости от состава и структуры образцов, что позволяет целенаправленно создавать фотоактивные материалы на основе висмутатов щелочноземельных металлов с заданными фотофизическими и фотохимическими свойствами для их применения в различных системах преобразования солнечной энергии.

Диссертационная работа выполнена на высоком экспериментальном и теоретическом уровне с использованием современных методов синтеза материалов, их физико-химической характеристики и исследования различных фотопроцессов с их участием. Согласованность и непротиворечивость результатов, полученных для различных гетерогенных систем и фотопроцессов подтверждает высокую степень надежности и достоверности полученных результатов и сделанных выводов.

Представленный список публикаций полностью отражает содержание диссертационной работы и соответствует уровню диссертации на соискание степени доктора наук.

Вместе с тем, при знакомстве с работой возник ряд вопросов и замечаний:

1. В подписях к рисункам 10, 11, 12 не представлена расшифровка цифровых обозначений компонентов фотокаталитических реакторов. Такая расшифровка дана в самом тексте диссертации. Однако, на мой взгляд, ее следовало бы также привести и в подписях к соответствующим рисункам.
2. В таблице 16 представлено усредненное значение оптической ширины запрещенной зоны для образцов различной кристаллической структуры. На мой взгляд, такое усреднение некорректно, так как ширина запрещенной зоны непосредственно связана с типом кристаллической структуры, и ее усреднение для разных типов структур не имеет физического смысла.
3. Из текста диссертации осталось неясным, с чем может быть связано перераспределение полос возбуждения и излучения люминесценции, а также различие во временах затухания люминесценции для висмутатов стронция, учитывая, что фотовозбуждение люминесценции приходится на область фундаментального поглощения, т.е. результат фотовозбуждения – одно и то же возбужденное состояние: свободные носители заряда?
4. Кинетика фотостимулированного дефектообразования в работе аппроксимируется биэкспоненциальной зависимостью, на основании чего делается вывод о двух типах процессов. Не является ли такая зависимость кажущейся из-за неоднородности освещения частиц висмутатов, связанной с затуханием возбуждающего света в толще дисперсного образца?
5. В работе предполагается, что низкая фотокаталитическая активность некоторых образцов висмутатов стронция связана с конкуренцией фотокаталитической реакции с захватом носителей заряда дефектами. Что будет с фотокаталитической активностью, когда все дефекты окажутся заполненными захваченными носителями заряда при длительном времени фотовозбуждения?
6. Предлагаемый механизм фотокаталитического разложения фенола с участием  $\text{Sr}_6\text{Bi}_2\text{O}_{11}$  предполагает, что в качестве основного промежуточного продукта как окислительной, так и восстановительно-реакций образуется бензохинон. Был ли зарегистрирован этот продукт в ходе фотокаталитического процесса?
7. Одним из основных каналов фотокаталитических процессов с участием висмутатов щелочноземельных металлов предполагается образование пероксид-аниона. Такой вывод, в частности делается на основе результатов по влиянию различных скавенджеров. Были ли проведены исследования фотокаталитических процессов в бескислородной среде при удалении кислорода из растворов пропусканием инертных газов (азота, аргона)?

8. Среди различных предложенных механизмов фотохимических реакций с участием висмутатов щелочноземельных металлов, таких как генерация ОН радикалов, пероксид-анионов, переноса дырки, не рассмотрена возможность генерации синглетного кислорода при фотоактивации поверхности фотоактивных материалов. На мой взгляд, это вполне возможный процесс в исследуемых системах.

Не смотря на сделанные замечания, в целом, диссертация представляет собой законченное исследование нового класса фотоактивных материалов, открывающее перспективы их практического применения путем предложенных в диссертации методов тонкой настройки структуры и состава материалов, и, как следствие, целенаправленного контроля оптических, электронных и окислительно-восстановительных свойств материалов.

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.

Член диссертационного совета  
доктор физ.-мат. наук,  
профессор кафедры фотоники СПбГУ



А.В. Емелин

11.05.2022