

ОТЗЫВ

члена диссертационного совета Емелина Алексея Владимировича 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 Анны Владимировны Штаревой посвящена экспериментальным исследованиям и моделированию гетероструктурных фотоактивных материалов, сформированных на основе висмутатов стронция и карбоната стронция: $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5/\text{SrCO}_3$, $\text{Sr}_3\text{Bi}_2\text{O}_6/\text{SrCO}_3$ и $\text{Sr}_6\text{Bi}_2\text{O}_{11}/\text{SrCO}_3$, в широком диапазоне изменений соотношений содержания компонентов гетероструктур. Формирование и исследование гетероструктурных фотоактивных материалов является на сегодняшний день одним из основных направлений, используемых для создания систем преобразования солнечной энергии в химическую, что обуславливает актуальность представленных исследований. Новизна исследований обусловлена выбором компонентов гетероструктурных материалов. Висмутаты стронция представляют собой достаточно новый класс фотоактивных материалов для применения в гетерогенном фотокатализе, а гетероструктуры на их основе с карбонатом стронция являются новыми гетероструктурными материалами.

В работе использован подход сравнительных исследований фотофизических процессов (фотолюминесценции) и фотохимических процессов (фотокатализа) релаксации фотостимулированных возбужденных состояний материалов. Данный подход, дополненный различными методами физико-химической характеристики исследуемых образцов, определяет оригинальность работы и сделанных выводов на основе полученных результатов.

Следует также отметить, что выводы о влиянии соотношения компонентов в гетероструктурах на их фотокаталитическую активность сделаны при сравнении результатов, полученных для двух разных гетерогенных систем (с метиленовым синим и фенолом) при контроле влияния pH на эффективность процессов. Все это обуславливает высокую степень достоверности полученных результатов.

В целом, работа выполнена на высоком и современном экспериментальном уровне, а полученные результаты позволили сделать непротиворечивые выводы о механизмах электронных процессов в исследованных гетероструктурах, приводящих к конкуренции фотофизических и фотохимических процессов релаксации возбужденных состояний гетероструктурных материалов.

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

1. С чем связан выбор компонентов гетероструктур? Почему в качестве одного из компонентов выбран карбонат стронция, а не какой-то другой широкозонный материал?
2. В работе рассматривается два сценария наблюдаемых изменений поглощения в несобственной области при формировании гетероструктур, связанных либо с формированием интерфейсов и исчезновением исходных поверхностных состояний, либо с изменением рассеяния света. Вместе с тем, также возможен сценарий, когда формирование гетероструктуры приводит к установлению нового равновесного положения уровня Ферми во всей гетероструктуре, что, соответственно, приводит к изменению заселенности дефектных состояний в компонентах гетероструктуры. А учитывая применение терохимического метода синтеза гетероструктурных материалов, установление равновесного уровня Ферми может привести и к перераспределению самих дефектных состояний, т.е. исчезновению одних и появлению других типов дефектов. С этим может быть, в частности, связано наблюдаемое перераспределение полос в спектрах люминесценции индивидуальных висмутатов и висмутатов в составе гетероструктур. Есть

ли данные, которые позволили бы подтвердить или опровергнуть данный сценарий влияния формирования гетероструктур на изменение поглощения образцов?

Замечу, что изменение положения уровня Ферми в гетероструктуре по сравнению с уровнями Ферми отдельных компонентов является одним из признаков формирования гетероструктуры.

3. Я не могу согласиться с утверждением, что при формировании гетероструктур наблюдается незначительное изменение поглощения. Возможно, это так при рассмотрении интегрального поглощения. Но для области несобственного поглощения изменения $\Delta A = 0,6$ – это сильное изменение поглощения. Наверное, при интерпретации влияния изменения поглощения правильнее говорить о том, что наблюдаемое монотонное изменение поглощения не может объяснить наличие экстремумов фотокаталитической активности при определенных соотношениях компонентов.

4. Учитывался ли при интерпретации температурных зависимостей люминесценции до и после УФ облучения возможный вклад в эффект термостимулированной люминесценции?

5. На странице 122 при описании моделирования гетероструктур говорится о том, что компоненты гетероструктур представлены в виде красных и синих сфер, тогда как на соответствующем рисунке 86 они представлены в виде зеленых и фиолетовых сфер.

6. Моделирование гетероструктур и определение доли целевых интерфейсов проведено исходя из геометрических факторов. Вместе с тем, ранее определены энергетические параметры интерфейсов. Возможно ли объединить два этих подхода в моделировании?

Не смотря на сделанные замечания, в целом, диссертация представляет собой законченное исследование, открывающее перспективы контролируемого формирования гетероструктур на основе висмутатов стронция с заданными характеристиками фотоактивности, а сделанные выводы не противоречат полученным результатам и общепринятым представлениям о фотопроцессах в гетероструктурах, приводящих к изменению их фотокаталитической активности.

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
доктор физ.-мат. наук,
профессор кафедры фотоники СПбГУ



А.В. Емелин

11.05.2022