

На правах рукописи

Фоминский Дмитрий Вячеславович

**ФОРМИРОВАНИЕ НАНО-СТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЛЕНОК
MoS_x и MoSe_x МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО
ОСАЖДЕНИЯ ДЛЯ ЭФФЕКТИВНЫХ
ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА**

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Автор:



Москва 2021

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»

**Научный
руководитель:**

Неволин Владимир Николаевич
профессор, доктор физико-математических наук. Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»

**Официальные
оппоненты:**

Блинков Игорь Викторович
профессор, доктор технических наук
Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС"

Ошурко Вадим Борисович
доцент, доктор физико-математических наук
Московский государственный технологический университет "СТАНКИН"

Целиков Глеб Игоревич
кандидат физико-математических наук
Московский физико-технический институт
(национальный исследовательский университет)

Защита диссертации состоится «23» июня 2021 г. в 14:30 на заседании диссертационного совета МИФИ.01.03 в НИЯУ МИФИ по адресу:

115409, г. Москва, Каширское шоссе, 31,

Телефон +7(499) 324-87-66, факс +7 (499) 324-21-11

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЯУ МИФИ и на сайте <https://ds.mephi.ru>

Автореферат разослан «__» _____ 20__ г.

Просим принять участие в работе совета и прислать отзыв в двух экземплярах, заверенных печатью организации, по адресу НИЯУ МИФИ.

Ученый секретарь Диссертационного совета,
кандидат технических наук, доцент

Е.Г.Куликов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность

Создание высокоэффективной альтернативной энергетики является одним из основных трендов развития мировой научной и технической мысли. Одно из наиболее перспективных направлений в этом процессе связывается с развитием водородной энергетики, для эффективного функционирования которой требуются высокопроизводительные и достаточно дешевые способы получения и хранения водорода (H_2). Расщепление воды, инициированное электро- и фотоэлектрохимическими процессами, позволяет получать водород из глобальных природных источников этого газа, однако его применение сдерживается необходимостью использования катализаторов из дорогостоящих и редких металлов платиновой группы.

Многочисленные исследования, появившиеся в последнее время, указывают на возможность перехода от металлических электрокатализаторов к более дешевым и распространенным в природе материалам – халькогенидам переходных металлов (ХПМ), в частности сульфидам молибдена (MoS_x). Эффективность применения селенидов молибдена ($MoSe_x$) для активирования электрокаталитических процессов выделения H_2 менее изучена, однако они отличаются повышенной химической стойкостью, хотя и более дорогостоящие.

Уникальные электрокаталитические свойства материалов ХПМ проявляются при выполнении ряда требований к их морфологии, структурному состоянию на микро- и наноуровнях, а также к их химическому составу. В настоящее время для получения и реализации требуемых структурно-фазовых характеристик наноматериалов ХПМ широко используются методы химического (гидротермального) синтеза или электрохимического осаждения, не всегда отвечающие требованиям экологической чистоты и безопасности. Представляется важной разработка физических методов получения наноструктурированных материалов ХПМ, обеспечивающих гибкость и универсальность процессов получения тонкопленочных MoS_x и $MoSe_x$ с оригинальными структурно-фазовыми характеристиками и, как следствие, с качественными электрокаталитическими свойствами при активировании реакции выделения H_2 из растворов с различной кислотностью.

Целью настоящей работы явилась разработка процессов импульсного лазерного осаждения (ИЛО), включая осаждение в

буферном и реакционном газе (H_2S) при варьировании условий падения импульсного лазерного эрозионного факела на подложку, обеспечивающих гибкое регулирование основных структурно-фазовых характеристик и химического состояния нано-материалов MoS_x и $MoSe_x$ для формирования высокоэффективных тонкопленочных электрокатализаторов выделения водорода путем расщепления воды.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Исследование процессов импульсной лазерной абляции мишеней MoS_2 и $MoSe_2$ и механизмов разлета и осаждения эрозионного лазерного факела из этих мишеней в буферном газе варьированного состава и давления.

2. Изучение закономерностей роста и химического состояния нанопленок MoS_x и $MoSe_x$, формируемых методом ИЛО в буферном газе при осаждении импульсного лазерного факела на подложки, установленные на различном расстоянии от мишеней, а также при реализации двух режимов осаждения лазерного факела – по нормали к поверхности подложки и осаждении скользящим вдоль поверхности подложки факелом.

3. Разработка процессов реакционного ИЛО пленок MoS_x путем импульсной лазерной абляции мишени Mo в сероводороде. Исследование закономерностей формирования структурного и химического состояния пленок MoS_x при варьировании давления H_2S и ориентации мишени относительно оси разлета лазерного факела.

4. Исследование электрохимических характеристик тонкопленочных нанокатализаторов на основе MoS_x и $MoSe_x$ при активировании процессов выделения водорода и кислорода в кислотных и щелочных растворах, определение условий получения нанокатализаторов, обеспечивающих наибольшую эффективность реакции выделения водорода.

Научная новизна

1. Впервые изучены механизмы импульсной лазерной абляции мишеней MoS_2 и $MoSe_2$ и закономерности формирования при этом нано-структурированных пленок MoS_x/Mo и $MoSe_x/Mo$, содержащих аморфную фазу с повышенной концентрацией халькогена ($1,3 \leq x \leq 3,5$) и наночастицы металла;

2. Впервые методом осаждения рассеянного лазерного факела из мишени MoS_2 получены и изучены пленки MoS_x , обладающие аморфной структурой со столбчатой морфологией и высокой

концентрацией атомов серы ($x \sim 5$). Предложена модель роста таких пленок.

3. Впервые изучены механизмы формирования пленок MoS_x при импульсном лазерном осаждении молибдена в реакционном газе H_2S . Изучено влияние давления реакционного газа и ориентации подложки относительно оси разлета лазерного факела на структурное и химическое состояние пленок MoS_x ;

4. Впервые изучены электрокаталитические свойства в кислотном растворе нано-структурированных пленок MoS_x/Mo , MoSe_x/Mo , MoS_x и MoSe_x , сформированных различными методами ИЛО на стеклоглеродных подложках. На основе экспериментальных и теоретических (с применением теории функционала плотности) исследований установлены факторы, обеспечивающие высокую каталитическую активность нанопленок, сформированных в оптимальных условиях ИЛО.

5. Впервые исследованы механизмы модифицирования пористых носителей (никелевой пены) импульсным эрозионным лазерным факелом из мишени MoSe_2 в реакционном газе H_2S при варьировании режимов осаждения и термической обработки. Выявлены факторы, обуславливающие высокую эффективность выделения H_2 и O_2 бифункциональным электрокатализатором на основе гибридной структуры, содержащей сульфоселениды молибдена и никеля.

Практическая и теоретическая значимость

Разработанные технические приемы и оборудование позволяют создавать тонкопленочные нано-электрокатализаторы реакции расщепления воды на основе ХПМ с высокими функциональными характеристиками на различных подложках (носителях), включая пористые, типа никелевой пены. Формируемые методом ИЛО нанокатализаторы не уступают по эффективности электрохимического расщепления воды каталитическим материалам на основе ХПМ, синтезируемых химическими методами.

Выявленные механизмы формирования сульфидов и селенидов молибдена при реализации метода ИЛО в различной конфигурации позволяют перейти к решению проблемы получения других материалов ХПМ с варьируемыми характеристиками (химическим составом, структурой, оптическими и электронными свойствами). При этом открывается возможность получения новых нанокатализаторов, которые необходимы для формирования полупроводниковых

гибридных и гетероструктур для (фото)электрохимического расщепления воды.

Установленные корреляционные зависимости электрокаталитических свойств тонкопленочных материалов на основе MoS_x и MoSe_x от их структурного и химического состояния, дополненные теоретическим анализом факторов, влияющих на эффективность выделения H_2 , имеют большое значение для развития теоретической базы по построению и прогнозированию свойств новых наноматериалов, в том числе, с учетом синергетического взаимодействия компонентов.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Выявленные механизмы импульсной лазерной абляции мишени MoS_2 и разлета эрозионного факела в буферном газе (Ar) варьируемого давления, которые обуславливают формирование наноструктурированных пористых пленок MoS_x/Mo с повышенной концентрацией S ($2 \leq x \leq 3$) и высокой электрокаталитической активностью в реакции выделения H_2 в кислотном растворе.

2. Установленные особенности импульсной лазерной абляции мишени MoSe_2 и прохождения лазерного факела через буферный газ (He), определяющие формирование наноструктурированных пленок MoSe_x/Mo ($1,3 \leq x \leq 3,5$). Результаты исследования зависимости электрокаталитической активности пленок MoSe_x/Mo в реакции выделения H_2 в кислотном растворе от условий их формирования.

3. Разработанная методика формирования пленок MoS_x с высоким содержанием S ($x \sim 5$), заключающаяся в осаждении атомарной компоненты лазерного факела при рассеянии на молекулах буферного газа (Ar). Моделирование роста столбчатой наноструктуры пленок MoS_x при осаждении рассеянного потока атомов и результаты исследования электрокаталитических свойств этих пленок в реакции выделения H_2 .

4. Разработанная методика реакционного ИЛО пленок MoS_x с варьируемым содержанием серы ($1,5 \leq x \leq 10$) при импульсной лазерной абляции мишеней Mo в газе H_2S . Установленные зависимости скорости осаждения и химического состава этих пленок от давления H_2S и расположения подложки относительно направления разлета лазерного факела, а также влияния этих факторов на электрокаталитическую активность пленок в реакции выделения H_2 .

5. Установленные механизмы модифицирования никелевой пены при осаждении лазерного факела из мишени ХПМ в варьируемых по составу газа, а также температуре пред- и постобработки в

реакционной среде (H_2S). Выявленные условия качественного улучшения электрокаталитической активности пены в реакции расщепления воды при формировании нано-кристаллического гибридного поверхностного слоя, содержащего нанопазы MoS_2 и Ni_3S_2 .

Достоверность научных положений, результатов и выводов

Достоверность полученных результатов и выводов обеспечена использованием современных экспериментальных методов анализа наноматериалов и проверенных математических моделей, детальным рассмотрением физических явлений и процессов, определяющих формирование свойств тонкопленочных слоев на основе материалов ХПМ. Результаты, полученные разными методами исследования, а также результаты теоретических расчетов, согласуются между собой и не противоречат результатам, известным из литературных источников.

Личный вклад соискателя

Соискатель лично участвовал в разработке и создании экспериментальной установки для формирования пленок на основе сульфидов и селенидов молибдена методами ИЛО и реакционного ИЛО в различной конфигурации. Проводил полный цикл работ по анализу условий разлета лазерного факела, получению экспериментальных образцов нанокатализаторов, и исследованию их электрохимических характеристик. Соискатель принимал непосредственное участие в обработке и анализе результатов структурных, химических и морфологических исследований созданных им образцов. Соискатель лично производил теоретический анализ процессов роста пленок ХПМ при осаждении рассеянного атомарного потока, а также анализ термодинамических параметров процессов адсорбции водорода по теории функционала плотности, во многом определяющих каталитическую активность формируемых наноматериалов, включая гибридные наноматериалы.

Объем и структура работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 154 страницах, содержит 109 рисунков, 1 таблиц и список цитируемой литературы из 149 наименования.

Апробация результатов работы

Основные результаты и положения диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих научных семинарах и конференциях: научная сессия НИЯУ МИФИ—2010 и 2011 гг.; Международная конференция «Плазменные и лазерные исследования и

технологии» (Москва, Россия, 2016 – 2020 гг.); Первый российский кристаллографический конгресс, Москва 2016 г.; XIV Курчатовская междисциплинарная молодежная школа, Москва, 2016 г., XXIV международная конференция «Взаимодействие ионов с поверхностью», Москва, 2019 г.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 19 статей в реферируемых журналах из перечня ВАК и индексируемых Scopus и Web of Science, 2 патента РФ.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность проблемы разработки и исследования лазерно-иницированных процессов, обеспечивающих формирование новых нано-катализаторов на основе ХПМ для их применения в решении важной с научной и практической точек зрения проблемы получения экологически чистых энергоносителей (водорода и кислорода) электро- и фото-активированным расщеплением воды; сформулирована цель работы и изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведён обзор литературных источников и анализ состояния исследований по получению (синтезу) и изучению механизмов выделения водорода нанокатализаторами на основе ХПМ для электрохимического процесса расщепления воды. Определены направления исследований по применению метода ИЛО для получения ХПМ-нанокатализаторов с высокими функциональными характеристиками. Отмечено, что метод ИЛО разработан и используется в лаборатории «Тонкопленочных функциональных наноматериалов» НИЯУ МИФИ для получения трибопокрытий MoS_x и MoSe_x с качественными антифрикционными свойствами с 1990 года. Однако для формирования высокоэффективных электрокатализаторов MoS_x и MoSe_x требуются новые технические решения и подходы к регулированию в более широких пределах структурно-фазовых характеристик и химического состояния нанокатализаторов, а также теоретические расчеты тех параметров, которые могут оказывать важное влияние на эффективность реакции выделения водорода этими наноматериалами.

Во второй главе приводится описание экспериментальных методик ИЛО и оборудования для получения нанокатализаторов ХПМ из спрессованных мишеней MoS_2 и MoSe_2 , а также методом реакционного ИЛО из мишеней Mo и MoO_3 . На рис. 1 показаны характерные фотографии ИЛО при получении пленок MoS_x/Mo и MoS_x

при импульсной лазерной абляции мишени MoS_2 в выбранных условиях. Здесь же показано расположение подложек из стеклоглассера при реализации методик осаждения по нормали к поверхности подложки и осаждения скользящим лазерным факелом.

Для абляции мишеней использовался лазер на алюмоиттриевом гранате, излучающий в режиме модулированной добротности (длительность импульса ~ 15 нс). Энергия излучения варьировалась в диапазоне 15–100 мДж, лазерный флюенс составлял 5–20 Дж/см². В качестве фонового газа использовались Ar, He, H_2S при давлении 5–50 Па. Температура подложки при осаждении пленок, а также при пред- и постобработке образцов варьировалась в интервале от комнатной до 500°C.

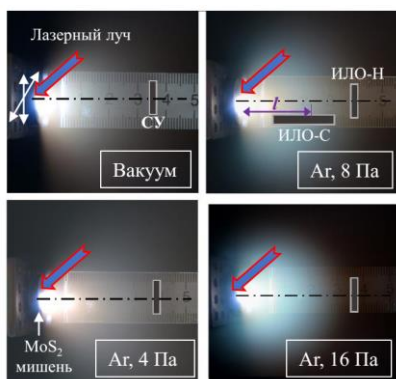


Рисунок 1. Интегрированные во времени фотоснимки лазерного факела при абляции мишени MoS_2 в вакууме (10^{-4} Па) и при различных давлениях буферного газа (Ar). Показано расположение мишени и стеклоглассерных подложек (СУ) для нанесения пленок. Подложки расположены для осаждения лазерного факела по нормали (ИЛО-Н) и под скользящим углом (ИЛО-С) к их поверхности. Расстояние от мишени до области роста пленок обозначено как l .

В этой главе дается краткий обзор основных использованных методик для анализа структурных, химических, морфологических, фазовых и электрохимических характеристик созданных пленок. Также приводится краткое описание теоретических методов, примененных в работе для моделирования роста пленок кинетическим методом Монте-Карло и анализа каталитической активности создаваемых

наноматериалов по теории функционала плотности (DFT – density functional theory).

В третьей главе приведены результаты исследования механизмов формирования пленок при лазерной абляции мишеней MoS_2 и MoSe_2 . Установлено, что лазерное облучение мишени MoS_2 сопровождается плавлением поверхностного слоя с образованием жидкого сплава Mo-S . По данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) жидкая фаза плохо смачивает поверхность мишени и собирается в микрожгуты и микрокапли (рис. 2).

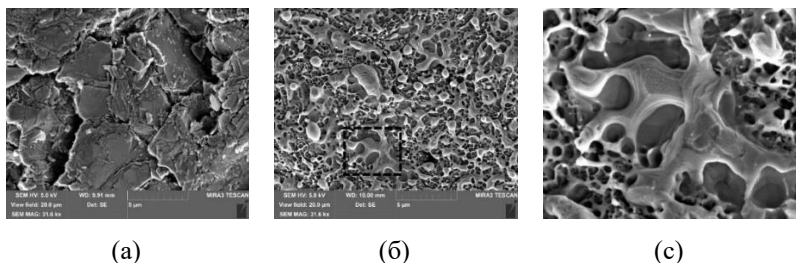


Рисунок 2. Изображения СЭМ для мишени MoS_2 (а) до и (б) после импульсного лазерного облучения; (с) – увеличенное изображение области, показанной на (б) квадратом.

Измерения методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) показали, что химический состав жидкой фазы после отвердевания слабо отличался от состава мишени. Расплескивание жидкой тонкой пленки при абляции вызывало образование частиц субмикронных и нанометровых размеров (рис. 3(а)). При реализации ИЛО-Н осажденные частицы имели округлую форму, а их структура, согласно рентгеновской дифракции (РД), могла быть аморфной и искаженной кристаллической, содержащей фазы 2H-MoS_2 , Mo_3S_4 или Mo . По данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и микродифракции (МД) в структуре пленок преобладали наночастицы Mo (о.д.к.) (рис. 3(б)).

В случае ИЛО-Н при комнатной температуре в окружении этих частиц формировалась аморфная оболочка MoS_x , содержание S в которой зависело от давления газа (Ag). Изменение давления Ag от 10^{-4} до 16 Па оказывало также значительное влияние на скорость осаждения атомарной фракции факела, уменьшая ее вклад в состав пленок MoS_x/Mo из-за рассеяния факела на молекулах Ag .

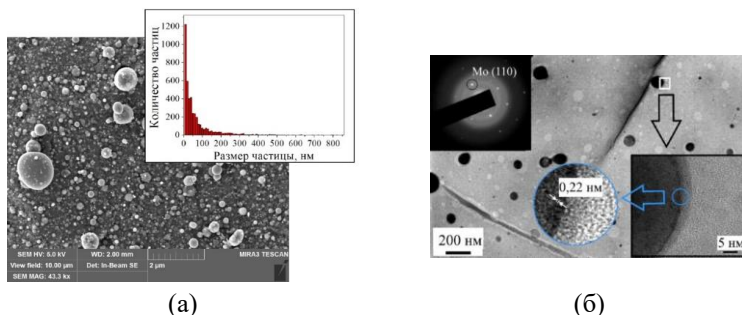


Рисунок 3. (а) Изображение СЭМ и распределение по размеру частиц в пленке MoS_x/Mo ; (б) ПЭМ высокого разрешения и МД пленки MoS_x/Mo .

При увеличении времени осаждения в Аг при давлении более 8 Па из-за значительного вклада частиц субмикронных и нанометровых размеров формировались пористые нанокомпозитные пленки MoS_x/Mo , аморфная фаза MoS_x которых обладала повышенной концентрацией серы ($2 < x < 3$) (рис. 4).

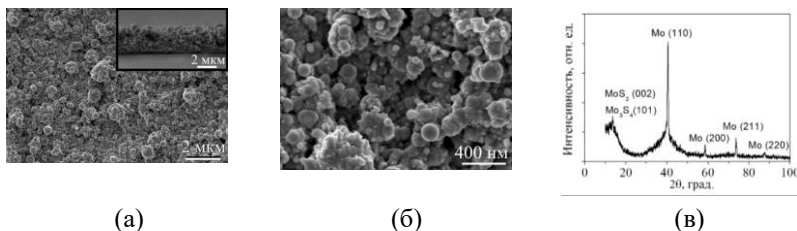


Рисунок 4. (а,б) – СЭМ и (в) РД пленки MoS_x/Mo , осажденной на кремний методом ИЛО-Н в Аг при 8 Па в течение 64 мин. На вставке (а) показано изображение излома образца с пленкой-катализатором.

Исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) показали (рис. 5), что в спектре Mo3d присутствовали два дублета, содержащие пики $3d_{5/2}$ и $3d_{3/2}$. Энергия связи для линий $\text{Mo3d}_{5/2}$ в этих дублетах составляла 229,6 эВ (дублет 1) и 231,6 эВ (дублет 2), что соответствовало Mo^{4+} и Mo^{6+} . Такие химические состояния Мо реализуются в соединениях с S и O, соответственно. Формирование связей $\text{Mo}-\text{O}$ могло протекать в результате взаимодействия пленки MoS_x с воздухом после выноса образца из камеры осаждения.

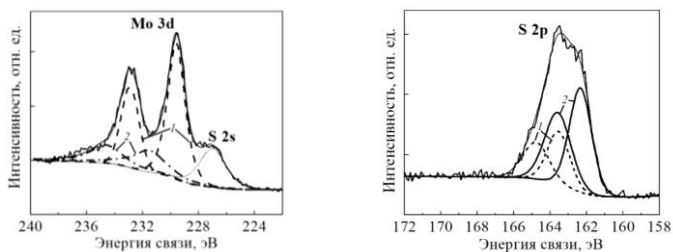


Рисунок 5. Спектры РФЭС Mo3d и S2p для пленки MoS_x/Mo, полученной методом ИЛО-Н в Ag при 8 Па (пояснения даны в тексте).

Кроме влияния на концентрацию серы, буферный газ изменял и ее химическое состояние (рис. 5). В спектре РФЭС S2p увеличивался вклад от дублета S2p_{3/2}–S2p_{1/2}, соответствующего атомам S с повышенной энергией связи к атомам Mo. Энергия связи для линии S2p_{3/2} в этом дублете (1) превышала 163,6 эВ. Этот дублет принято соотносить с апикальными (S²⁻) или мостиковыми лигандами серы (S₂²⁻), связывающими Mo в аморфном MoS_x. В другом дублете (2) энергия связи для линии S2p_{3/2} составляла 162,4 эВ. Этот дублет мог соответствовать ненасыщенным (S²⁻) или терминальным (S₂²⁻) состояниям S в MoS_x. Увеличение вклада дублета с повышенной энергией связи указывало на возрастание в аморфной компоненте MoS_x концентрации таких состояний S, которые могут проявлять повышенную каталитическую активность в реакции выделения H₂.

Осаждение потока атомов Mo и S, рассеянных из лазерного факела буферным газом, позволяло формировать методом ИЛО-С пленки MoS_x с высокой концентрацией S ($x \sim 5$). Атомы S эффективно образовывали химические связи с атомами Mo, формируя состояния с высокой энергией связи (по данным РФЭС). При этом частиц Mo, падающие под скользящим углом (менее 15°) к поверхности слабо прилипали к ней, что обуславливало формирование более плотной структуры пленок, не содержащей заметного числа частиц (рис. 6). Для аморфных пленок ИЛО-С, распределение по поверхности подложек толщины, элементного состава и локальной упаковки атомов Mo и S зависело от расстояния от мишени до области осаждения, а также давления Ag (рис. 7(а,б)). Размер области эффективного осаждения пленок хорошо коррелировал с размерами области свечения лазерного факела. Это указывало на то, что формирование пленок MoS_x протекало с участием активированных плазмой атомов, которые могли объединяться в кластеры уже в газовой фазе. Баллистическое осаждение

таких кластеров вызывало образование столбчатой структуры типа «цветной капусты». Компьютерное моделирование роста пленок кинетическим методом Монте-Карло показало, что размер структурных элементов зависел от времени осаждения и размеров осаждаемых кластеров. Наилучшее совпадение модельной и экспериментальной структуры пленок MoS_x достигалось в случае осаждения кластеров размером ~ 1 нм.

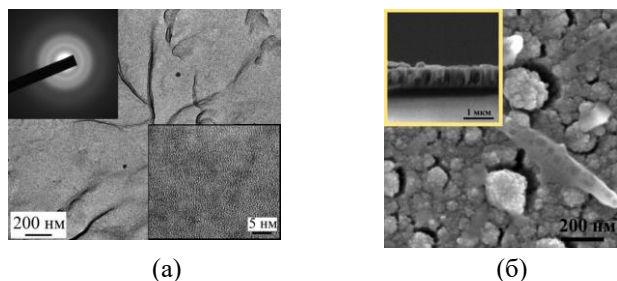


Рисунок 6. (а) ПЭМ и микродифракция и (б) СЭМ поверхности и поперечного сечения (на вставке) пленки MoS_x , полученной методом ИЛО-С в Ar при 8 Па. (а) На нижней вставке приведено изображение ПЭМ высокого разрешения.

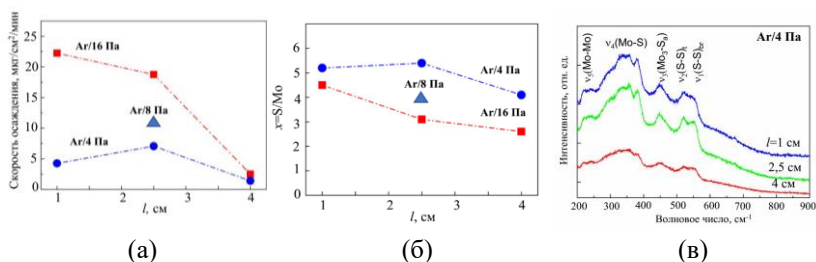


Рисунок 7. (а) скорость осаждения; (б) состав и (в) КРС спектры пленок MoS_x , полученных методом ИЛО-С на различном удалении l от мишени MoS_2 при давлениях Ar 4, 8 и 16 Па.

Для пленок MoS_x с высоким содержанием S ($x \sim 5$) спектры комбинационного рассеяния света (КРС) содержали достаточно острые линии и структурированные полосы. Их расположение соответствовало характерным частотам рассеяния в материалах, состоящих из совершенных по локальной упаковке кластеров Mo-S_3 и/или $\text{Mo}_3\text{-S}/[\text{Mo}_3\text{S}_{13}]^{2-}$. Линии на частоте ν_1 при 522 cm^{-1} и ν_2 при 552 cm^{-1} характерны для S-S колебаний конечных (terminal) S_2^{2-} и мостиковых

(bridging) S_2^{2-} лигандов, соответственно. Полоса ν_3 при 450 см^{-1} отнесена к колебаниям Mo_3-S апикальных (apical) S^{2-} атомов, связанных с тремя атомами Мо. Широкая полоса ν_4 с максимумом около 350 см^{-1} может быть связана с колебаниями $Mo-S$, включая мостиковые S_2^{2-} лиганды. Низкочастотная линия ν_5 обусловлена колебаниями $Mo-Mo$.

При удалении от мишени на 4 см в областях с меньшим содержанием S ($x \sim 3$) структурирование спектров КРС не наблюдалось. В этих участках спектры КРС состояли из уширенных полос, которые были обнаружены и в образцах MoS_x/Mo , полученных ИЛО-Н. Таким образом, особенный характер спектров КРС для пленок с $x > 3$ указывал на то, что использование метода ИЛО-С позволяло формировать аморфные пленки MoS_x с такой локальной упаковкой атомов, которую невозможно реализовать при традиционном ИЛО-Н.

Исследования пленок MoS_x , формируемых методами ИЛО-Н и ИЛО-С на подложках, нагретых до 300°C , показали, что при повышенных температурах усиливаются процессы десорбции серы. Однако, это не исключало образования кристаллической структуры с упаковкой атомов, характерной для гексагональной $2H-MoSe_2$ фазы.

Импульсная лазерная абляция мишени $MoSe_2$ также вызывала оплавление поверхности, однако жидкая фаза смачивала мишень в большей степени, чем в случае абляции MoS_2 . Абляция сопровождалась селективным испарением Se и формированием слоя, с высокой концентрацией Мо (рис. 8). «Взрыв» пленки Мо при лазерном воздействии и/или интенсивное испарение термически неустойчивого подслоя $MoSe_2$ – эти процессы могут инициировать формирование наночастиц Мо на поверхности. При многократном лазерном воздействии наночастицы Мо, могли уменьшаться в размерах, захватываться в лазерный факел и переноситься в осаждаемую пленку.

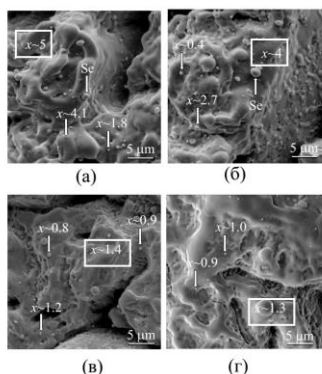


Рисунок 8. СЭМ-изображение мишени $MoSe_2$ после (а) 1, (б) 5, (в) 10 и (г) 20 импульсов лазерного облучения. Показаны результаты ЭДС измерения x в формирующемся поверхностном слое и его локальных участках.

Особенности лазерной абляции мишени MoSe_2 обуславливали формирование пленок MoSe_x/Mo , с преимущественным содержанием частиц Mo нанометрового размера. Применение буферного газа (He) при ИЛО-Н позволяло повысить концентрацию Se от $x \sim 1,3$ (осаждение в вакууме) до $x \sim 3,1$ (He , 30 Па) (на расстоянии 5 см от мишени). Еще большая концентрация Se ($x \sim 6$) обнаружена при реализации метода ИЛО-С (рис. 9), что было обусловлено преимущественным рассеянием легкого Se в буферном газе. При этом вместо ламинарной упаковки атомов формировалась аморфная матрица, содержащая наночастицы MoSe_x округлой формы (рис. 10).

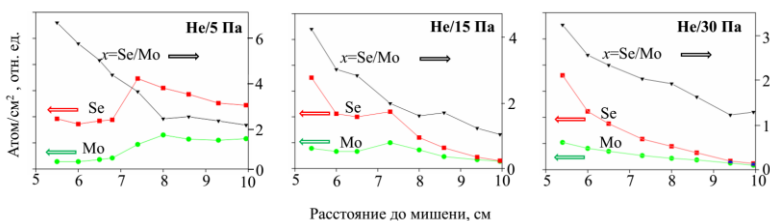


Рисунок 9. Распределения Mo , Se и x вдоль оси движения факела при импульсной лазерной абляции мишени MoSe_2 в He при 5, 15 и 30 Па.

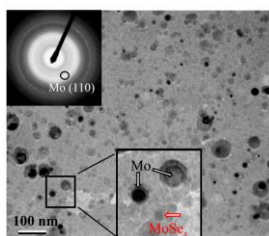


Рисунок 10. Изображения ПЭМ/МД пленки MoSe_x/Mo , полученной методом ИЛО-Н в He на расстоянии 5 см при 30 Па. Вставка показывает округлые наночастицы MoSe_x , распределенные в матрице пленки и вокруг наночастиц Mo .

Экспериментальные исследования и расчетный анализ прохождения лазерного факела из мишени MoSe_2 в газе He показали, что при 30 Па основной поток атомарной компоненты теряет свою энергию направленного движения на расстоянии около 5 см от мишени. Далее перенос атомов Mo и Se мог протекать примерно с одинаковой эффективностью за счет движения ударной волны. Увеличение расстояния до подложки при 30 Па вызвало проявление нового эффекта, заключающегося в формировании округлых частиц Se субмикронных размеров (рис. 11). Преимущественное осаждение наночастиц Mo вероятно было подавлено процессами их торможения в ударной волне

и снижением эффективности их прилипания из-за потери скорости при прохождении через фронт ударной волны.

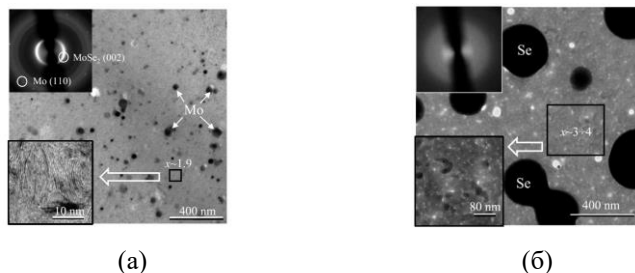


Рисунок 11. Изображения ПЭМ и МД для пленок MoSe_x/Mo , полученных (а) в вакууме и (б) в He при 30 Па (10 см от мишени). Вставка на (а) показывает наночастицы с ламинарной упаковкой в матрице $\text{MoSe}_{x-1,9}$. Вставка на (б) иллюстрирует аморфную структуру матрицы $\text{MoSe}_{x-3,5}$, содержащую частицы Se субмикронного размера.

В главе 4 приведены результаты экспериментального исследования реакционного ИЛО пленок MoS_x . При лазерной абляции мишени Mo в H_2S с давлением до 36 Па ионы Mo проникали через газ и бомбардировали поверхность пленки. При больших давлениях осаждение атомов Mo протекало за счет перемещения в ударной волне. Повышение давления H_2S от 2 до 54 Па при 22°C позволяло значительно увеличить концентрацию S, так что значение x возросло от 1,5 до 10 (рис. 12).

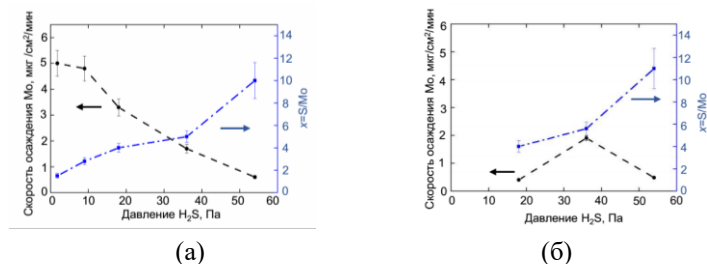


Рисунок 12. Зависимость скорости осаждения Mo и состава пленок MoS_x от давления H_2S при (а) РИЛО-Н на расстоянии 4 см и (б) РИЛО-С на расстоянии 3 см от мишени.

На рис. 13 показаны спектры РФЭС для пленок MoS_x , полученных методом РИЛО-Н при различных давлениях H_2S . Видно

увеличение вклада состояний S с высокой энергией связи. При самых высоких давлениях отмечено образование включений свободной серы.

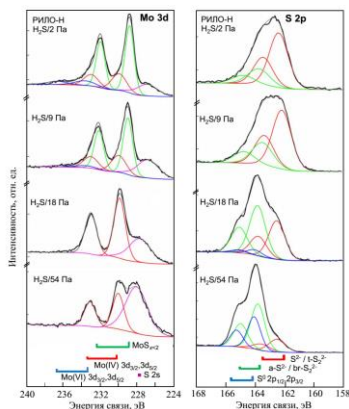
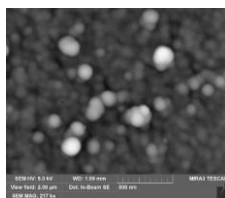
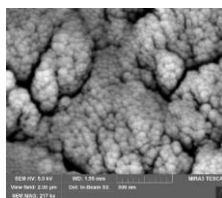


Рисунок 13. Спектры РФЭС Mo3d и S2p для пленок MoS_x, сформированных методом РИЛО-Н при различных давлениях H₂S. Показано разложение спектров на дублеты, соответствующие различным химическим состояниям элементов.

Эксперименты по применению РИЛО-С не выявили значимых изменений в характере формирования состава пленок MoS_x. Наиболее важным фактором, определяющим состав, было давление H₂S (рис. 12 (б)). Заметное отличие от режима осаждения РИЛО-Н заключалось в том, что при РИЛО-С формировались пленки с более пористой (типа «цветной капусты») структурой (рис. 14). Причина этого явления могла заключаться в том, что при РИЛО-С бомбардировка растущих пленок высокоскоростными атомами/ионами менее интенсивна.



(а)



(б)

Рисунок 14. Изображения СЭМ пленок MoS_x, полученных на стеклотлере методами (а) РИЛО-Н при давлении H₂S 18 Па; (б) РИЛО-С при давлении H₂S 36 Па.

Упорядочение атомов в кластерах Mo₃-S обнаружено в основном в пленках, полученных в условиях очень слабой ионной бомбардировки (режим РИЛО-С) или при ее полном отсутствии (режим РИЛО-Н, высокие давления) (рис. 15). Это указывало на то, что ионная бомбардировка из лазерной плазмы, вероятно, нарушала локальную

упорядоченность. Эффективность взаимодействия H_2S с пленкой возрастала в том случае, когда поверхностный слой содержал как атомы Mo, так и атомы O. Эта ситуация была реализована при лазерной абляции мишени MoO_3 в сероводороде.

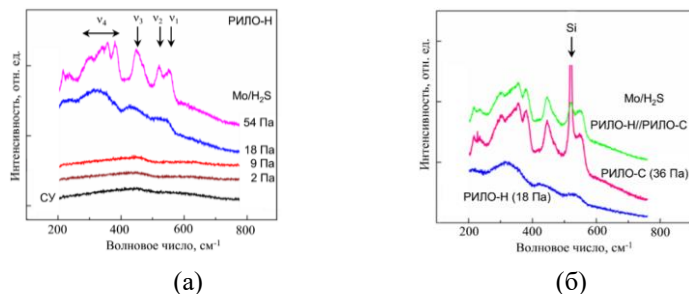


Рисунок 15. Спектры КРС для пленок MoS_x , полученных при указанных давлениях H_2S методами (а) РИЛО-Н на стеклоглеродных подложках и (б) РИЛО-С и РИЛО-Н на кремниевых подложках.

Пятая глава содержит результаты исследования электрохимических свойств сформированных наноматериалов. Для пленок MoS_x/Mo , полученных ИЛО-Н, повышение концентрации S обуславливало увеличение плотности тока выделения H_2 даже при снижении загрузки катализатора в Ag (рис. 16(а)). Оптимальная загрузка пленки $\text{MoS}_{2,7\pm0,2}/\text{Mo}$, равная 240 мкг/см^2 , была получена за 64 мин при давлении Ag 8 Па. Минимальное значение перенапряжения, необходимое для получения тока 10 мА/см^2 (U_{10}) составило -150 мВ (относительно стандартного водородного электрода), при этом тафелевский наклон не превышал 50 мВ (рис. 16 (б)).

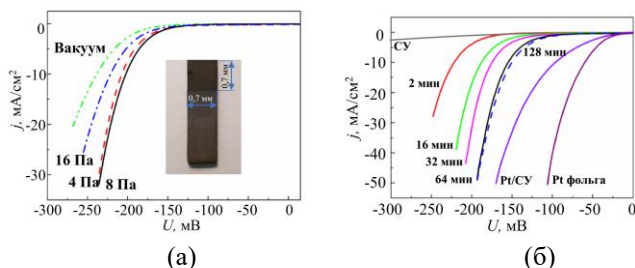


Рисунок 16. Линейные вольтамперграммы для пленок MoS_x/Mo ИЛО-Н в растворе $0,5 \text{ H}_2\text{SO}_4$: (а) влияние давления Ag (время ИЛО-Н 4 мин); (б) зависимость от времени в Ag при 8 Па. (б) приведены вольтамперграммы для пленок Pt, полученных ИЛО-Н на стеклоглероде, и для Pt фольги.

Влияние наночастиц Мо на эффективность выделения H_2 анализировалось с применением модели, в которой учитывалось влияние контактной области между кластерами MoS_x и Мо на изменение свободной энергии адсорбции атомов Н (ΔG_H), рассчитываемой по DFT. Для описания кластера MoS_x на Мо использовалось несколько моделей (рис. 17). Для сравнения проведен анализ комбинаций MoS_x /графен и MoS_x/MoS_x , которые позволяют оценить влияние углеродной подложки и взаимодействия кластеров в относительно толстой пленке MoS_x .

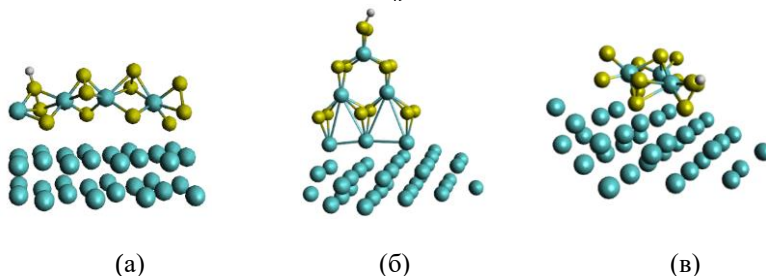


Рисунок 17. Примеры локальной упаковки атомов Мо (синие) и S (желтые) при адсорбции атома Н (серый) на различных кластерах MoS_x в контакте с Мо: (a) MoS_3/Mo , (б) MoS_2/Mo , (в) Mo_3S_{13}/Mo .

Результаты расчетов ΔG_H (рис. 18) указывали на высокую эффективность активирования эволюции водорода ультратонкими пленками MoS_x на углеродном носителе, что подтверждалось экспериментально. Внедрение наночастиц Мо в пленки MoS_x/Mo должно оказывать положительное влияние на каталитическую активность, так как для всех комбинаций MoS_3/Mo , MoS_2/Mo и Mo_3S_{13}/Mo величина ΔG_H оказалась меньше, чем для комбинации MoS_3/MoS_3 .

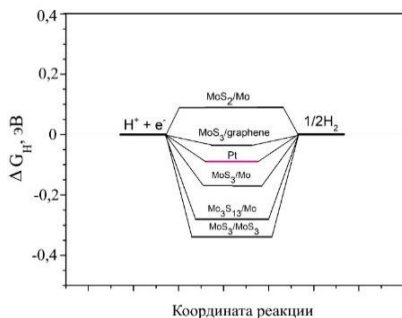


Рисунок 18. Изменение свободной энергии при адсорбции Н на атомах S в кластерах MoS_2 , MoS_3 и Mo_3S_{13} , осажденных на молибден, графен и MoS_3 . Для сравнения приведены результаты расчетов для адсорбции Н на Pt.

Каталитическая активность пленок MoS_x , сформированных методом ИЛО-С и оцениваемая по величине частоты оборотов реакции (TOF, turnover frequency), емкости двойного электрического слоя C_{dl} и сопротивлению токопрохождению R_{ct} , в целом превосходила характеристики пленок, осажденных методом ИЛО-Н. Однако более плотная структура пленок ИЛО-С не позволила добиться значимого повышения эффективности выделения H_2 . Наименьшее значение U_{10} в кислотном растворе составило -153 мВ, а тафелевский наклон не превышал 42 мВ (рис. 19). Оптимальная загрузка такого катализатора не превышал ~ 160 мкг/см². Пленки с составом $\text{MoS}_{x\sim 5}$ не обладали столь высокой каталитической активностью по сравнению с пленками $\text{MoS}_{x\sim 3,2}$, что могло быть обусловлено формированием каталитически неактивных включений S^0 при чрезмерно высокой концентрации серы.

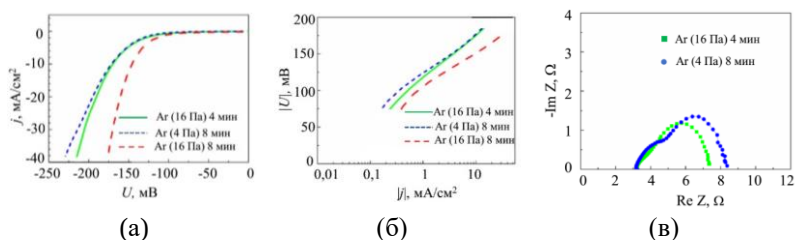


Рисунок 19. (а) – линейные вольтамперограммы; (б) – тафелевские зависимости и (в) – годографы импеданса для пленок MoS_x , полученных методом ИЛО-С при давлениях Ar 4 и 16 Па.

Использование метода ИЛО-Н в буферном газе позволило получить пленки $\text{MoSe}_{x\sim 3,1}/\text{Mo}$, которые превосходили по каталитической активности пленки $\text{MoSe}_{x\sim 1,3}/\text{Mo}$, полученные методом ИЛО-Н в вакуумных условиях. Однако, достигнутые значения $U_{10} \sim -250$ мВ и тафелевский наклон 66 мВ при получении H_2 в кислотном растворе оказались ниже, чем у пленок на основе MoS_x , что указывало на важную роль природы халькогена при активировании эволюции водорода.

Применение метода РИЛО позволило получить каталитически-активные пленки MoS_x , функциональные характеристики которых существенно зависели от режимов их получения. Наилучшими свойствами в реакции выделения H_2 в кислотном растворе обладали двухслойные пленки, для получения которых сначала использовался метод РИЛО-Н, а затем РИЛО-С (Табл. 1). Подслой $\text{MoS}_{x\sim 3,8}$, наносимый на стеклогуглеродный носитель методом РИЛО-Н, обеспечивал хорошее токопрохождение и, вероятно, улучшенный контакт с подложкой. Внешний слой $\text{MoS}_{x\sim 5}$, создаваемый методом РИЛО-С, обладал высокой

поверхностной плотностью каталитически активных участков. Повышенная концентрация S в пленках $\text{MoS}_{x \sim 5}$ обеспечивала упорядочение локальной упаковки атомов в кластеры $\text{Mo}_3\text{--S}$.

Таблица 1. Основные характеристики электрокаталитических пленок MoS_x , полученных методами РИЛО-Н и РИЛО-С на стеклоглереде

Условия получения// давление H_2S (Па)/время (мин)	U_1 (мВ)	U_{10} (мВ)	Табелевский наклон (мВ)	C_{dl} (мФ/см ²)	R_{ct} (Ом)
РИЛО-Н // 18/20	122	175	42	8,0	6
РИЛО-С // 36/20	105	159	44	4,4	8
РИЛО-Н// 18/10 + РИЛО-С// 36/10	110	157	40	7,8	5

Сопоставление электрокаталитических характеристик полученных в работе пленок с аморфной фазой MoS_x с опубликованными данными о свойствах аморфных пленок MoS_x , создаваемых традиционными методами (электро)химического синтеза, показало, что по основным параметрам (перенапряжение водорода, табелевский наклон) лазерно-осажденные пленки соответствуют лучшим образцам электрокатализаторов этого типа.

В исследованиях по модифицированию перспективного пористого носителя (никелевой пены) методом РИЛО установлена глубина проникновения лазерной плазмы и влияние температуры обработки на структурное-фазовое состояние фрагментов пены. Показано, что лазерная плазма проникала практически на всю глубину пористого носителя толщиной 1 мм (рис. 20).

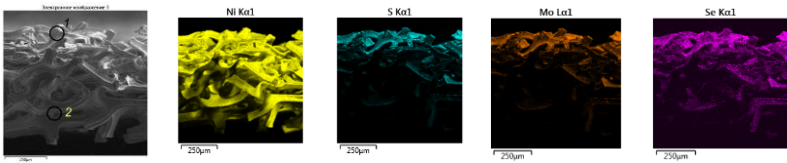


Рисунок 20. Распределение элементов по поперечному сечению Ni-пены после РИЛО лазерного факела из мишени MoSe_2 в H_2S при давлении 18 Па и 22°C. Обработанная сторона пены расположена сверху рисунка. Кругами отмечены области ЭДС-анализа

Рис. 21 иллюстрирует характерные особенности модифицирования фрагментов пены при варьировании температуры обработки. Исследования зависимости электрокаталитической

активности пены от условий комплексной обработки выявили существенное влияние структурно-фазовых состояний и каталитического слоя на основе MoS_x , и модифицированного поверхностного слоя пены. Наилучший эффект по обработке чистой пены был достигнут путем отжига аморфных пленок MoS_x в H_2S . Такая обработка вызывала как кристаллизацию аморфной структуры пленок MoS_x , так и стимулировала процессы сульфидирования (на необработанной поверхности пены) и, вероятно, транспортные процессы на интерфейсе MoS_x/Ni .

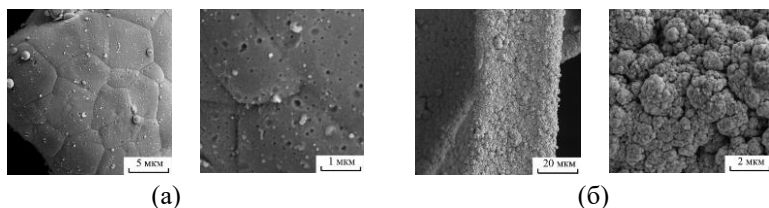


Рисунок 21. СЭМ-изображения тонкопленочных покрытий MoS_xSe_y , полученных на Ni-пене методом РИЛО-Н из мишени MoSe_2 в H_2S при 18 Па: (а) осаждение при комнатной температуре; (б) осаждение при 350°C .

Перенапряжение U_{10} уменьшилось до -180 мВ, что не удавалось достигнуть простым сульфидированием никеля. А наилучший результат по эффективности эволюции H_2 достигнут путем предварительного анодного оксидирования $\text{MoS}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2$ с последующей термобработкой в H_2S ($U_{10} \sim -155$ мВ). Измерения в анодной области потенциала показали, что оптимизация режимов обработки позволяла создавать бифункциональный электрокатализатор. Наиболее эффективной для активирования выделения O_2 , оказалась обработка, вызывающая формирование нанокристаллического слоя MoS_2 на подслое Ni_3S_2 ($U_{10} \sim 160$ мВ).

Расчеты DFT показали, что изменение свободной энергии Гиббса при адсорбции H на структуре $\text{MoS}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2$ составило 0,28 эВ, а на структуре MoS_2/Ni превышало (по абсолютной величине) 1,1 эВ (рис. 22). Малая величина ΔG_{H} для комбинации сульфидных кластеров указывала на повышение каталитической активности нанокластеров MoS_2 за счет квантово-химического взаимодействия с поверхностью Ni-пены, модифицированной в процессах сульфидирования. Сравнение полученных результатов применения ИЛО-процессов для модифицирования Ni-пены с опубликованными данными о модифицировании Ni-пены жидко- и газофазными химическими методами указывает на перспективность предложенной методики для

получения перспективных электродов для эффективного электролиза воды.

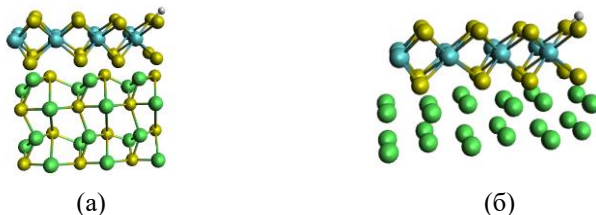


Рисунок 22. Модельные кластерные структуры (а) $\text{MoS}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2$ и (б) MoS_2/Ni с одним адсорбированным атомом водорода, использованные при оценке эффективности реакции выделения H_2 по теории DFT (Mo – синий, S – желтый, Ni – зеленый, H-серый).

ВЫВОДЫ

1. Импульсная лазерная абляция мишеней MoS_2 и MoSe_2 вызывает образование эрозионного факела, содержащего капли расплава и поток атомов, в том числе ионизованных. В атомарном потоке относительное содержание атомов халькогена превышает их содержание в мишени. При осаждении капель на поверхности пленок формируются округлые частицы, обогащенные металлом, распределение которых по размеру зависит от природы мишени.

2. Осаждение лазерного факела из мишени MoS_2 по нормали к поверхности подложек вызывает формирование пленки MoS_x/Mo , содержащей аморфную фазу MoS_x и частицы Mo нанометровых и субмикронных размеров. Повышение давления буферного газа (Ar) от 4 до 16 Па позволяло подавить процессы самораспыления пленки высокоэнергетичными атомами лазерного факела и получить пленки с пористой структурой, состав аморфной фазы которых соответствовал $\text{MoS}_{x \sim 3}$.

3. При осаждении лазерного факела в буферном газе из мишени MoS_2 на подложки, установленные вдоль оси разлета, формируются пленки MoS_x , с низким содержанием частиц. На относительно близких расстояниях от мишени могут быть реализованы высокие скорости роста пленок MoS_x , в которых из-за эффективного рассеяния легких атомов серы на молекулах газа из общего потока испаренных частиц, величина x превышает 5.

4. Размер области наиболее эффективного осаждения пленок методом ИЛО-С хорошо коррелировал с размерами области свечения лазерного факела. Это указывало на то, что формирование пленок MoS_x протекало с участием активированных плазмой атомов Mo и S, которые

могли объединяться в кластеры уже в газовой фазе. Баллистическое осаждение таких кластеров вызывало формирование столбчатой структуры типа цветной капусты.

5. Применение ИЛО-Н из мишени MoSe_2 в буферном газе Не позволяет формировать пленки MoSe_x/Mo с высокой концентрацией наночастиц Мо и повысить концентрацию Se в фазе MoSe_x от $x \sim 1,3$ (осаждение в вакууме) до $x \sim 3,1$ (Не, 30 Па). Структура этой фазы претерпевала изменения и вместо ламинарной (квазикристаллической) структуры формировалась аморфная, содержащая наночастицы MoSe_x округлой формы. При этом может проявляться нежелательный эффект формирования округлых частиц Se субмикронных размеров.

6. Осаждение импульсного лазерного факела из мишени Мо в реакционном газе H_2S с применением методик РИЛО-Н и РИЛО-С вызывает формирование пленок MoS_x , толщина, состав и химическое состояние которых зависели от давления H_2S . Повышение давления H_2S от 2 до 54 Па позволяло значительно увеличить концентрацию S, так что значение x возрастало от 1,5 до 10. Пленки имели аморфную структуру, а в химическом состоянии S с ростом давления доминировали состояния, характерные для апикальных/мостиковых лигандов серы. При повышении давления усиливался эффект наноструктурирования, и пленки состояли из округлых наночастиц размером 50–80 нм. Плотность упаковки наночастиц уменьшалась при использовании метода РИЛО-С.

7. Электрокатализаторы на основе аморфных пленок MoS_x (на стеклогуглеродном носителе) обладают повышенной эффективностью выделения H_2 в кислотном растворе по сравнению с нанопленками MoSe_x . Пористая структура пленок $\text{MoS}_{x \leq 3}/\text{Mo}$ обеспечивала наибольшую эффективность реакции выделения H_2 при оценке по перенапряжению выделения H_2 , равному -150 мВ (плотность тока 10 mA/cm^2). Пленки MoS_x , формируемые методом РИЛО, отличались от пленок ИЛО-Н ускоренной кинетикой реакции выделения H_2 , оцениваемой по тафелевскому наклону, однако значительного снижения перенапряжения водорода для этих пленок не было обнаружено.

8. Импульсное лазерное осаждение может быть использовано для модифицирования перспективных пористых электрокатализаторов расщепления воды на основе никелевой пены. При формировании нанокристаллической поверхностной структуры из нанопаз MoS_2 и Ni_3S_2 перенапряжение выделения H_2 в щелочном растворе уменьшалось (по абсолютной величине) с -285 мВ до -155 мВ, а выделения O_2 с 300 до 160 мВ.

9. Расчеты по теории DFT показали, что на каталитические свойства пленок MoS_x/Mo , содержащих аморфную фазу MoS_3 , и кристаллических пленок MoS_2 , сформированных на сульфидированном никеле могли оказывать эффекты квантово-механического взаимодействия каталитического слоя и носителя. В результате такого взаимодействия адсорбция H на атомах S протекала с меньшим изменением ΔG_{H} , что может обуславливать синергетическое влияние носителя на каталитические свойства пленок MoS_3 и MoS_2 при эволюции водорода.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ

1. A.A. Soloviev, S.N. Grigoriev, **D.V. Fominski**, M.A. Volosova, R.I. Romanov, Structural and electrochemical properties of W–Se–O layers prepared by pulsed laser pre-deposition and thermal post-treatment. J. Phys. Conf. Ser. 747 (2016) 012046; doi:10.1088/1742-6596/747/1/012046.
2. V. N. Nevolin, S. N. Grigoriev, R. I. Romanov, **D. V. Fominski**, M. A. Volosova, A. A. Soloviev, A. A. Burmistrov, Pulsed laser deposition and characterization of nanostructured thin films based on $\text{Mo}(\text{Ni})\text{Se}_x$ and amorphous carbon phase as electrocatalysts for hydrogen evolution reaction. Inorg. Mater. Appl. Res. 8(2) (2017) 195–202; doi: 10.1134/S2075113317020174.
3. V. Yu. Fominski, V. N. Nevolin, R. I. Romanov, **D. V. Fominski**, P. S. Dzhumaev, The influence of the local atomic packing of thin MoS_x films on their electrocatalytic properties in hydrogen reduction. Technic. Phys. Let. 43(9) (2017) 770–773; doi: 10.1134/S1063785017080181.
4. V.Yu. Fominski, R.I. Romanov, **D.V. Fominski**, A.V. Shelyakov, Regulated growth of quasi-amorphous MoS_x thin-film hydrogen evolution catalysts by pulsed laser deposition of Mo in reactive H_2S gas. Thin Solid Films 642 (2017) 58–68; doi:10.1016/j.tsf.2017.09.020.
5. V.N. Nevolin, S.N. Grigoriev, V.Yu. Fominski, R.I. Romanov, M.A. Volosova, **D.V. Fominski**, P.S. Dzhumaev, Application of pulsed laser deposition in reactive gaseous media to fabricate an effective hybrid MoS_x/WO_y catalyst for the reaction of hydrogen evolution. Inorg. Mater. Appl. Res. 9 (2018) 297–304; doi: 10.1134/S2075113318020211.
6. V.Yu. Fominski, R.I. Romanov, **D.V. Fominski**, A.V. Shelyakov, Preparation of $\text{MoSe}_{x>3}/\text{Mo-NPs}$ catalytic films for enhanced hydrogen

- evolution by pulsed laser ablation of MoSe₂ target. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 416 (2018) 30–40; doi:10.1016/j.nimb.2017.12.002.
7. V.Yu. Fominski, R.I. Romanov, **D.V. Fominski**, P.S. Dzhumaev, I.A. Troyan, Normal and grazing incidence pulsed laser deposition of nanostructured MoS_x hydrogen evolution catalysts from a MoS₂ target. Opt. Laser Technol. 102 (2018) 74–84; doi:10.1016/j.optlastec.2017.12.028.
 8. A.G. Gnedovets, V.Y. Fominski, V.N. Nevolin, R.I. Romanov, **D.V. Fominski**, A.A. Soloviev, Models of WO_x films growth during pulsed laser deposition at elevated pressures of reactive gas. J. Phys. Conf. Ser. 941(1) (2018) 012064; doi:10.1088/1742-6596/941/1/012064.
 9. V.Yu. Fominski, S.N. Grigoriev, R.I. Romanov, M.A. Volosova, **D.V. Fominski**, A.V. Irzhak, Structure, morphology and electrocatalytic properties of WO_x thin films prepared by reactive pulsed laser deposition, J. Phys. Conf. Ser. 941(1) (2018) 012062; doi:10.1088/1742-6596/941/1/012062.
 10. S.N. Grigoriev, V.Y. Fominski, R.I. Romanov, M.A. Volosova, **D.V. Fominski**, Activation of electrocatalytic properties of a-C films by doping with MoSe_x clusters. J. Phys. Conf. Ser. 941(1) (2018) 012065; doi:10.1088/1742-6596/941/1/012065.
 11. V.Yu. Fominski, R.I. Romanov, V.N. Nevolin, **D.V. Fominski**, O.V. Komleva, V.V. Popov, Formation of ultrathin MoS₂ films using laser-based methods. J. Phys. Conf. Ser. 1238 (1) (2019) 012007; doi:10.1088/1742-6596/1238/1/012007.
 12. V.N. Nevolin, **D.V. Fominski**, R.I. Romanov, M.I. Esin, V.Y. Fominski, P.F. Kartsev, Selection of pulsed laser deposition conditions for preparation of perfect thin-film MoS_x hydrogen evolution catalysts. J. Phys. Conf. Ser. 1238(1) (2019) 012011; doi:10.1088/1742-6596/1238/1/012011.
 13. **D.V. Fominski**, V.N. Nevolin, R.I. Romanov, V.Yu. Fominski, O.V. Komleva, P.F. Kartsev, S.M. Novikov, Surface physicochemical treatment of nickel foam for increasing its electrocatalytic activity in overall water splitting. Inorg. Mater. Appl. Res. 11(2) (2020) 458–466; doi: 10.1134/S2075113320020124.
 14. V. Fominski, A. Gnedovets, **D. Fominski**, R. Romanov, P. Kartsev, O. Rubinkovskaya, S. Novikov, Pulsed laser deposition of nanostructured MoS₃/np-Mo//WO_{3-γ} hybrid catalyst for enhanced (photo)electrochemical

hydrogen evolution. *Nanomaterials* 9(10) (2019) 1395; doi: 10.3390/nano9101395.

15. O. V. Komleva, **D. V. Fominski**, R. I. Romanov, V. Yu. Fominski, M. I. Esin, S. M. Novikov Effect of MoS_x nanocoatings on the efficiency of water electrolysis by a bifunctional catalyst from nickel foam. *Phys. Atom. Nuclei* 82(10) (2019) 1332–1336; doi: 10.1134/S1063778819100120.

16. V. Fominski, M. Demin, **D. Fominski**, R. Romanov, A. Goikhman, K. Maksimova, Comparative study of the structure, composition, and electrocatalytic performance of hydrogen evolution in $\text{MoS}_{x-2+\delta}/\text{Mo}$ and $\text{MoS}_{x-3+\delta}$ films obtained by pulsed laser deposition, *Nanomaterials* 10(2) (2020), 201; <https://doi.org/10.3390/nano10020201>.

17. V. Fominski, R. Romanov, **D. Fominski**, A. Soloviev, O. Rubinkovskaya, M. Demin, K. Maksimova, P. Shvets, A. Goikhman, Performance and mechanism of photoelectrocatalytic activity of MoS_x/WO_3 heterostructures obtained by reactive pulsed laser deposition for water splitting, *Nanomaterials* 10(5) (2020) 871; doi:10.3390/nano10050871.

18. V. Fominski, M. Demin, V. Nevolin, **D. Fominski**, R. Romanov, M. Gritskevich, N. Smirnov, Reactive pulsed laser deposition of clustered-type MoS_x ($x \sim 2, 3$, and 4) films and their solid lubricant properties at low temperature. *Nanomaterials* 10(4) (2020) 653; doi: 10.3390/nano10040653.

19. **D.V. Fominski**, V.N. Nevolin, V.Yu. Fominski, R.I. Romanov, O.V. Komleva, P.F. Kartsev, G.V. Golubkov, Formation of effective electrocatalysts of hydrogen evolution $\text{MoS}_{x>2}$ by pulsed laser ablation, assisted by the deposition of Mo nanoparticles. *Rus. J. Phys. Chem. B* 14(4) (2020) 714–721; doi: 10.1134/S1990793120040041.

20. А.А. Страхов, В.Ю. Фоминский, Р.И. Романов, **Д.В. Фоминский**. Двухкомпонентный апохроматический объектив. Патент на полезную модель RU 186325 U1, 16.01.2019.

21. А.А. Страхов, В.Ю. Фоминский, Р.И. Романов, **Д.В. Фоминский**, А. Соловьев. Четырехлинзовый апохроматический объектив, Патент на полезную модель RU 196376 U1, 26.02.2020