

УДК 539.23

ФОРМИРОВАНИЕ ЛАЗЕРНЫМИ МЕТОДАМИ И ИССЛЕДОВАНИЕ (ФОТО)ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТОНКИХ ПЛЕНОК Mo–Se–S–Ni/Co В РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА

© 2024 г. Д. В. Фоминский^а, О. В. Рубинковская^а, *,
В. Н. Неволин^а, Р. И. Романов^а, В. Ю. Фоминский^а

^аНациональный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, 115409 Россия

*E-mail: ovrubinkovskaya@mephi.ru

Поступила в редакцию 07.06.2023 г.

После доработки 09.06.2023 г.

Принята к публикации 12.06.2023 г.

Гибридные электрокатализаторы реакции выделения водорода, содержащие различные наночастицы на основе дихалькогенидов переходных металлов, могут проявлять улучшенные функциональные характеристики вследствие синергетического взаимодействия кристаллических наночастиц. Возможность такого эффекта в аморфных электрокатализаторах, содержащих различные переходные металлы и халькогениды, требует более глубокого экспериментального и теоретического исследования. В работе методами реакционного лазерного осаждения и соосаждения создан ряд тонкопленочных материалов в системе элементов Mo–Se–S–Ni/Co. Установлена возможность улучшения каталитических свойств этих материалов в процессах (фото)электрохимического расщепления воды для соединений с определенным химическим составом. На основе расчетов по теории DFT определены локальные участки, содержащие оригинальные комбинации различных атомов, каталитическая активность которых превышает активность кластеров из атомов Mo–S и Mo–Se.

Ключевые слова: лазерное осаждение, халькогениды переходных металлов, выделение водорода, кластеры, каталитически активные участки

DOI: 10.56304/S2079562923010098

ВВЕДЕНИЕ

Тонкопленочные халькогениды переходных металлов являются перспективными материалами в решении проблемы поиска альтернативных высокоэффективных (фото)электрокатализаторов расщепления воды для получения водорода. Наноструктурированные материалы на основе кристаллических 2H-MoS₂, 1T-MoS₂ фаза и аморфного соединения а-MoS_x, пока уступают по функциональным характеристикам платине или палладию, но распространены в природе и достаточно дешевы [1]. Для улучшения каталитических свойств этих материалов проводятся всесторонние исследования по инженерии морфологии и фазового состава, дефектной структуры, легированию (катионному допингу) и регулированию электронной структуры [2–4]. Наиболее достоверно установлено положительное влияние легирования атомами Ni и Co, а также формирование многофазных наноматериалов из нескольких халькогено-содержащих фаз [5, 6]. Другой подход заключается в формировании “сплавных” соединений типа Mo–S–Se, в которых можно за счет подбора состава сплава нивелировать некоторые недостатки каждого двойно-

го соединения (MoS₂, MoSe₂) и в целом добиться улучшения каталитических свойств [7, 8]. В сплавных соединениях отмечается повышенная стойкость к коррозии, улучшенная проводимость, регулируемость структуры энергетических зон, изменение расстояния между базисными плоскостями и др. Такие характеристики сплавных халькогенидов переходных металлов могут оказаться полезными как при создании более эффективных электрокатализаторов водорода, так и при формировании достаточно эффективных фотокатодов на основе фото-активных полупроводниковых носителей для свето-активированного расщепления воды [9].

В представленной работе проведены исследования закономерностей формирования сплавных пленок Mo–Se–S при использовании комбинированного метода импульсного лазерного осаждения. Для получения таких пленок проводилась импульсная лазерная абляция мишени MoSe₂ в реакционном газе H₂S. Особенности абляции синтезированной мишени MoSe₂ и особенности взаимодействия лазерного факела из молибдена с реакционным газом были исследованы ранее [10, 11]. Однако на-

правленность химических процессов при одновременном осаждении серы и селена, различающихся химической активностью по отношению к молибдену, требует специального исследования. Одновременно с формированием сплавной пленки Mo—Se—S проведено ее легирование атомами Ni и Co. Для этого процесс абляции мишени MoSe₂ сочетался с абляцией мишеней Ni и Co. Исследования структурного и химического состояния созданных пленок дополнены измерениями их электро- и фотоэлектрохимических характеристик при получении водорода в кислотном растворе. Проведены расчеты по теории DFT (Density Functional Theory), позволяющие выявить возможные каталитически активные участки на поверхности таких пленок.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

Мишень MoSe₂ создавалась холодным прессованием микропорошка из диселенида молибдена. Эта мишень устанавливалась в вакуумную камеру и облачалась наносекундными лазерными импульсами с использованием лазера Solar LQ529. Во время облучения в вакуумную камеру напускался газ — сероводород. Давление сероводорода варьировалось в интервале от 2 до 18 Па. Рядом с мишенью MoSe₂ устанавливались металлические мишени Ni и Co. Лазерный луч по заданной программе перемещался между требуемыми мишенями, что позволяло варьировать концентрацию никеля и кобальта в формируемых сплавных пленках Mo—Se—S—Ni/Co. Для сравнения свойств сплавных пленок Mo—Se—S с двухэлементными создавались и исследовались пленки MoSe_x и MoS_x. Пленки MoSe_x наносились методом импульсной лазерной абляции мишени MoSe₂ в вакууме и в буферном газе (аргоне). Пленки MoS_x создавались методом реакционного импульсного лазерного осаждения из мишеней Mo и MoO₃ в сероводороде при давлении 18 Па. Время осаждения каталитических слоев составляло 10 мин.

Для исследования электрокаталитических свойств пленки осаждались на подложки из стеклоуглерода. Исследование фотоэлектрокаталитических свойств проводилось на катодах из p-Si. Осаждение проводилось при комнатной температуре подложек. Предварительно образцы p-Si обрабатывались в растворе плавиковой кислоты и промывались в дистиллированной воде. На тыловую поверхность пластины p-Si методом лазерной абляции наносилась золотая пленка, что обеспечивало формирование омического контакта. Тыловая область фотокатода защищалась от электролита эпоксидным клеем.

Морфология и структурное состояние созданных пленок-катализаторов исследовались методами сканирующей (СЭМ, Tescan LYRA 3) и просве-

чивающей сканирующей электронной микроскопии (ПСЭМ, Thermo Fisher Scientific). Структурно-фазовое состояние пленок исследовалось также методом микрорамановской спектроскопии (МРС) с применением излучения с длиной волны 532 нм. Химическое состояние элементов в осажденных пленках исследовалось методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с помощью спектрометра Thermo Fisher Scientific. Использовалось монохроматическое излучение AlK α (энергия фотона $h\nu = 1486.7$ эВ). Калибровка проводилась по положению пика, соответствующего основному уровню Au4f_{7/2} на 84.0 эВ. (Фото)электрокаталитические свойства созданных пленок в реакции выделения водорода измерялись по трех электродной схеме в растворе 0.5 М H₂SO₄ с электродом сравнения Ag/AgCl. Скорость изменения потенциала при измерении линейных вольтамперграмм составляла 2 мВ/с. При измерении фототока образцы облучались светом от Хе лампы. Плотность мощности светового потока составляла ≈ 100 мВт/см². В работе потенциал указывается относительно стандартного водородного электрода.

Теоретические расчеты включали определение изменений свободной энергии Гиббса при адсорбции водорода на определенных участках поверхности катализатора [12]. Выявлялось влияние локальной конфигурации кластеров типа Mo₃S₁₃ на адсорбцию водорода при замене некоторых атомов Mo/S на атомы Ni/Co/Se. Расчеты выполнялись с помощью программного пакета для квантово-механических расчетов Quantum ESPRESSO в базе плоских волн на высокопроизводительном вычислительном кластере НИЯУ МИФИ на базе модуля Basis с графическими ускорителями GPGPU. Ко всем расчетам применялась обменно-корреляционная функция (Local Density Approximations — LDA) для корреляционного функционала Perdew-Zunger. Для измерения псевдопотенциалов был принят метод присоединенных плоских волн (Projector Augmented Wave — PAW). Обрезка по энергии для плоских волн составила для разложения по электронным волновым функциям 60 Ry и для представления зарядовой плотности и потенциала 500 Ry. Энергетический и силовой критерий сходимости был установлен равным 10⁻³ эВ и 0.05 эВ/Å. Высота атомного слоя составила ~ 8 Å и расстояние между вакуумным слоем ~ 18 Å в направлении z было задано таким образом, чтобы избежать взаимодействия между слоями. Интегрирование в зоне Бриллюэна проводили на сетке 4 × 1 × 1, составленной по схеме Монхроста—Пака.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а, 1б показаны характерные изображения СЭМ и СПЭМ пленки Mo—Se—S, получен-

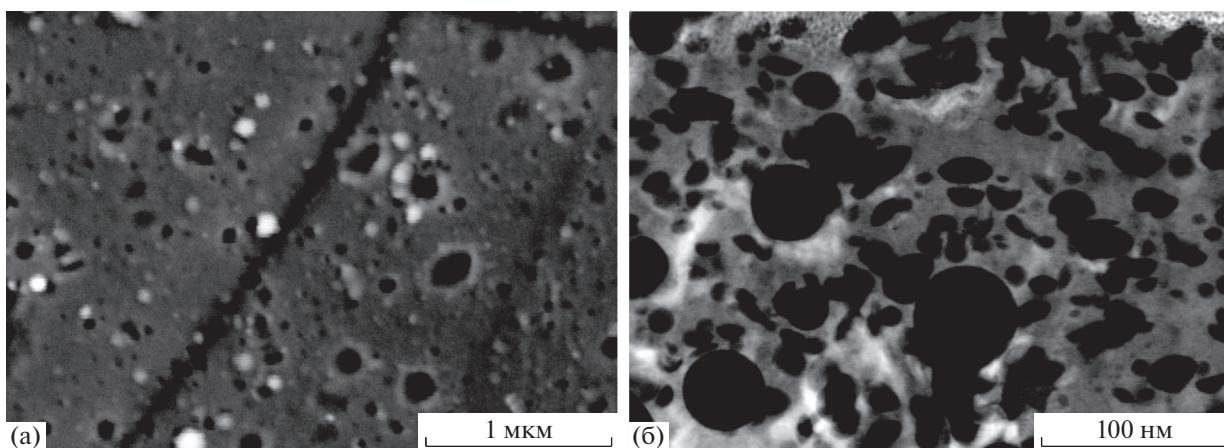


Рис. 1. (а) Изображение СЭМ пленки Mo—Se—S, осажденной на стеклоглерод; (б) светлопольное изображение СПЭМ поперечного сечения пленки Mo—Se—S, осажденной на кремний.

ной методом реакционного импульсного лазерного осаждения из мишени MoSe_2 . Давление сероводорода составляло 18 Па. На морфологию и структуру пленок заметное влияние оказывали наночастицы Mo, образующиеся при лазерной абляции мишени MoSe_2 . Матрица пленки имела аморфную структуру, в которой были равномерно распределены частицы о.ц.к. Mo с характерным размером в несколько десятков нм.

МРС-исследования показали (рис. 2), что при рассеянии на аморфной матрице MoSe_x возникают два пика при 226 и 276 см^{-1} . Положение этих пиков отличается от положения пиков для совершенной фазы 2H- MoSe_2 . Так для синтезированной мишени MoSe_2 обнаружены пики на 238 и 282 см^{-1} . Смещение пиков в пленках могло быть обусловлено несовершенством локальной упаковки аморфной матрицы MoSe_x . Нельзя исключить влияния металлического селена, который не вступает в реакцию с молибденом при выбранных условиях осаждения и образует кластеры. Для α -Se характерны пики на 235, 254, и 300 см^{-1} . Лазерная абляция при пониженном давлении H_2S вызывала появление пика на 233 см^{-1} . Другие пики были слабо выраженными. Это могло быть обусловлено встраиванием атомов S в аморфную матрицу Mo—Se—S. Повышение давления сероводорода до 18 Па вызвало появление пиков, характерных для аморфного сульфида молибдена с повышенным содержанием серы (типа Mo_3S_{13}). Еще два пика при 230 и 253 см^{-1} могли относиться к Se-содержащей нанопазе, в том числе к металлическому селену, который вытеснялся серой из химического соединения с молибденом. На всех спектрах обнаружена полоса в области частот 700–1000 см^{-1} . Это указывало на возможность внедрения кислорода в осаждаемые пленки и образование связей Mo—O.

На рис. 3 показаны спектры РФЭС для основных уровней основных элементов, входящих в состав покрытий Mo—Se—S. Количественный элементный анализ этих спектров усложнен тем, что ряд пиков серы и селена перекрываются, а также возможно смещение пиков селена и молибдена из-за влияния серы, обладающей повышенной электроотрицательностью. Пик $\text{S}2p$ перекрывается с пиками $\text{Se}3p_{3/2}$ и $\text{Se}3p_{1/2}$, пик $\text{S}2s$ перекрывается с пиком $\text{Se}3s$. Также эти пики перекрываются с пиками молибдена $\text{Mo}3d$, хотя вклад пика $\text{Se}3s$ крайне мал. Анализ химического состояния атомов Mo показал, что повышение давления сероводорода при лазерной абляции мишени MoSe_2 вы-

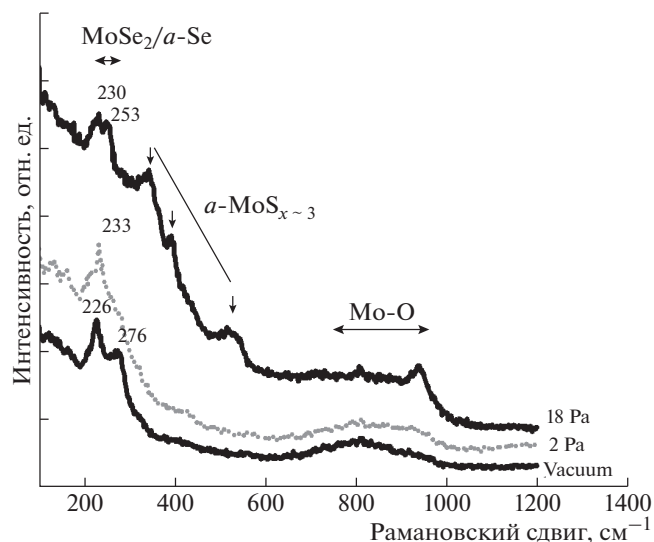


Рис. 2. Спектры КРС для пленок Mo—Se—S, осажденных на кремний из мишени MoSe_2 в вакуумных условиях и в сероводороде при давлениях 2 и 18 Па.

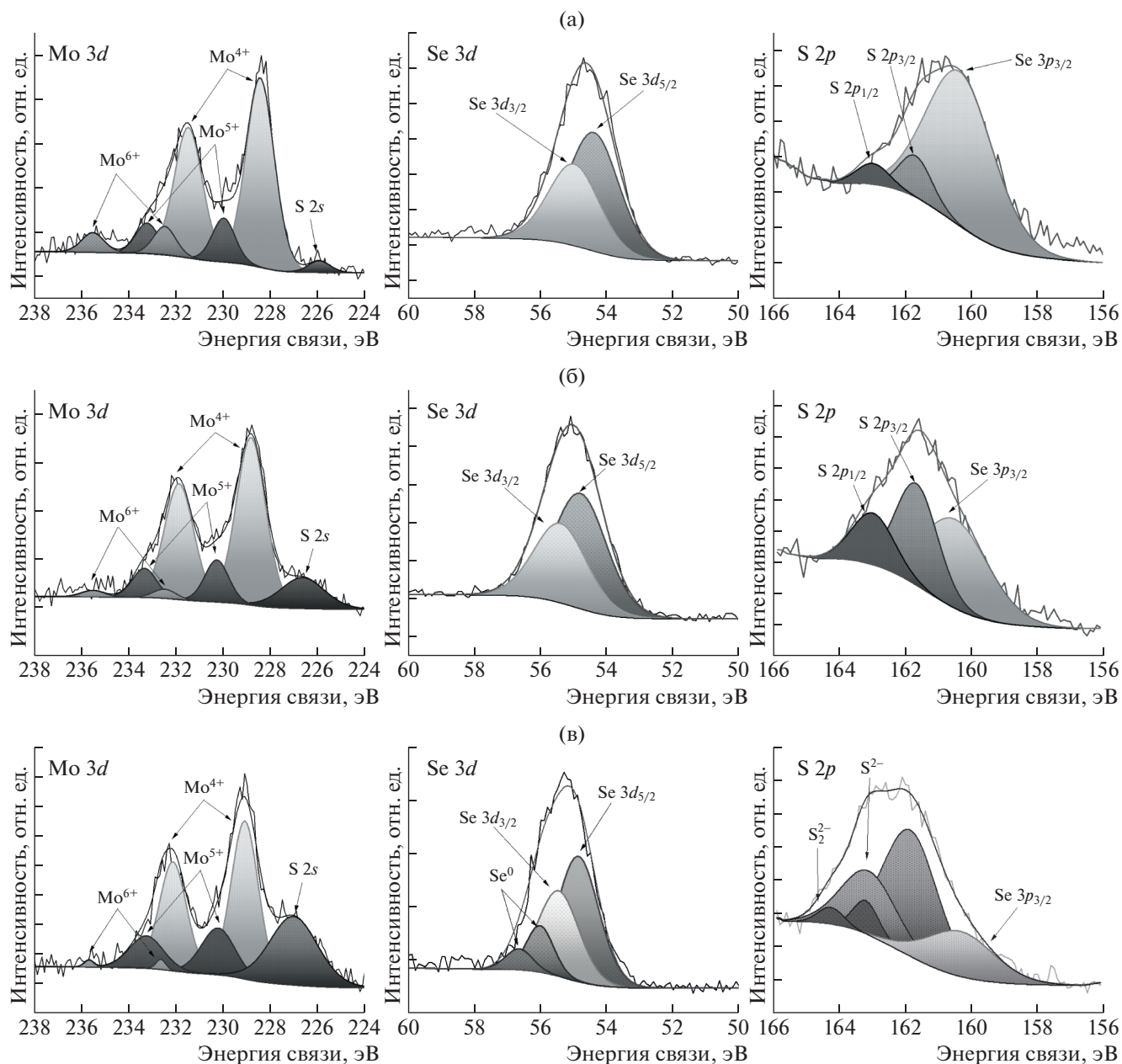


Рис. 3. Участки спектров РФЭС для основных уровней основных элементов в пленках Mo–Se–S, сформированных импульсной лазерной абляцией мишени MoSe₂ в сероводороде при давлениях (а) 2, (б) 9 и (в) 18 Па.

звало смещение пика Mo3d_{5/2} с 228.3 до 229.1 эВ. Этот пик соответствовал химической связи Mo⁴⁺ с халькогенами в гексагональной 2H-фазе. Смещение пика указывало на то, что в этом соединении увеличивался вклад атомов серы. На увеличение концентрации серы при росте давления сероводорода указывало и увеличение интенсивности пика S2s при энергиях связи близкой к 226 эВ. На рис. 3 пики S2s описаны одиночным пиком, огибающим два возможных состояния атомов серы (высоко- и низкоэнергетические), отмеченных на спектрах S2p. Отметим, что вклад состоя-

ний, соответствующих Mo⁶⁺ оказался достаточно малым. Это состояния могут возникать при формировании оксидов и триселенидов молибдена. Более заметен вклад от состояний Mo⁵⁺, которые могут возникать из-за образования связей Mo–S–O.

Анализ РФЭС-спектров в области энергий связи, характерных для S2p орбитали, показал, что при малой концентрации серы в спектре доминировал пик, который вероятно соответствовал состояниям Se2p_{3/2} (энергия связи ~160.4 эВ). Второй пик этого дублета лежит в области 166–168 эВ. При по-

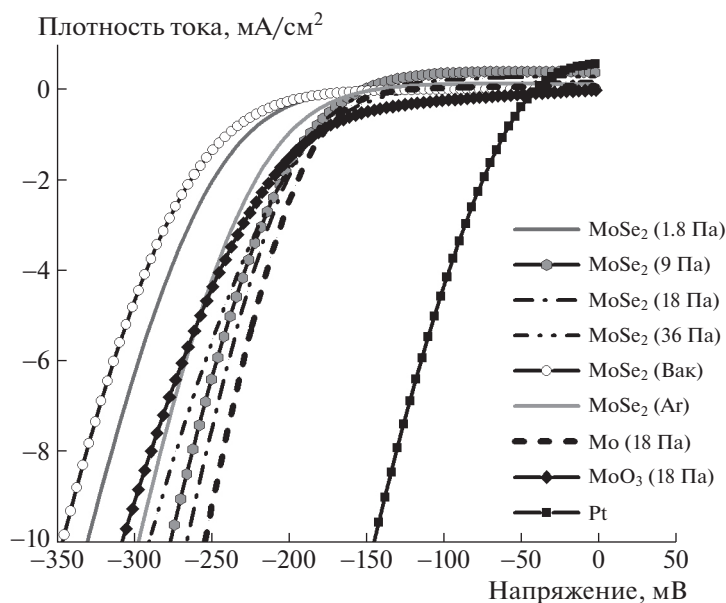


Рис. 4. Линейные вольтамogramмы для пленок Mo–Se–S, MoSe_x и MoS_x на стеклоуглероде в растворе 0.5M H₂SO₄. Кривые представлены без I_{g0}-корректировки. Образцы различались использованными для их получения мишенями (MoSe₂, Mo и MoO₃), а также составом газовой среды и давлением H₂S при лазерной абляции этих мишеней.

вышении концентрации серы увеличивалась интенсивность пика, который соответствовал дублету $S2p_{1/2} - S2p_{3/2}$, обусловленному связями Mo–S в соединении MoS₂. При росте концентрации серы увеличивался вклад высокоэнергетического дублета $S2p_{1/2} - S2p_{3/2}$, обусловленного димерами серы S₂²⁻. Эти состояния указывали на формирование кластеров серы типа Mo₃S₁₂/S₁₃. Состояний S⁰, т. е. кластеров свободной серы, не обнаружено. В случае слабого легирования серой РФЭС-спектр Se3d состоял из уширенной линии, состоящей из двух неразрешенных пиков Se3d_{5/2} и Se3d_{3/2}. Эти пики соответствовали селену (Se²⁻), распределенному в аморфной матрице MoSe_x. При повышении концентрации серы в пленках Mo–Se–S, полученных при давлении 9 Па, пики этого дублета смещались в область большей энергии связи из-за внедрения атомов серы в аморфную матрицу. При использовании наибольшего давления сероводорода (18 Па) в спектре Se3d появилось “плечо” в области энергий связи ~56 эВ, обусловленное появлением дополнительного дублета. Это указывало на возможность зарождения кластеров металлического селена.

Результаты электрохимического исследования созданных пленок в системе Mo–Se–S на стеклоуглероде показаны на рис. 4. Видно, что повышение давления сероводорода до 18 Па вызывало улучшение каталитических свойств, оцениваемых по величине напряжения, обеспечивающего плотность тока равную 10 мА/см². Однако электрокаталитические свойства пленок Mo–Se–S даже при

оптимизации условий осаждения оказались несколько хуже свойств пленок MoS_x, созданных реакционным импульсным лазерным осаждением из мишени Mo в сероводороде при давлении 18 Па.

Измерения линейных вольтамogramм для образцов, легированных никелем, показали (рис. 5а), что оптимизация химического состава (уровня легирования никелем) сплавных пленок Mo–Se–S–Ni позволяет немного улучшить каталитические свойства таких электрокатализаторов. Удастся снизить величину напряжения, необходимую для достижения плотности тока 10 мА/см², даже по сравнению с наилучшим двухэлементным электрокатализатором MoS_x. Более выраженное положительное влияние на каталитические свойства обнаружены при исследовании пленок, легированных кобальтом (рис. 5б). При этом электрокаталитические свойства пленок NiS_x и CoS_x сформированных реакционным импульсным лазерным осаждением из Ni и Co заметно уступают всем другим созданным в работе пленкам.

На рис. 6а показаны линейные вольтамogramмы, которые измерялись при воздействии света для фотокатодов p-Si с различными созданными каталитическими тонкими пленками. Сравнение этих данных с результатами исследования электрокаталитических свойств пленок показало, что строгая корреляция отсутствовала. Пленки MoS_x с наилучшими электрокаталитическими свойствами обеспечивали небольшой фототок (около 2.5 мА/см²) при нулевом потенциале. Но показывали наибольший потенциал начала выделения

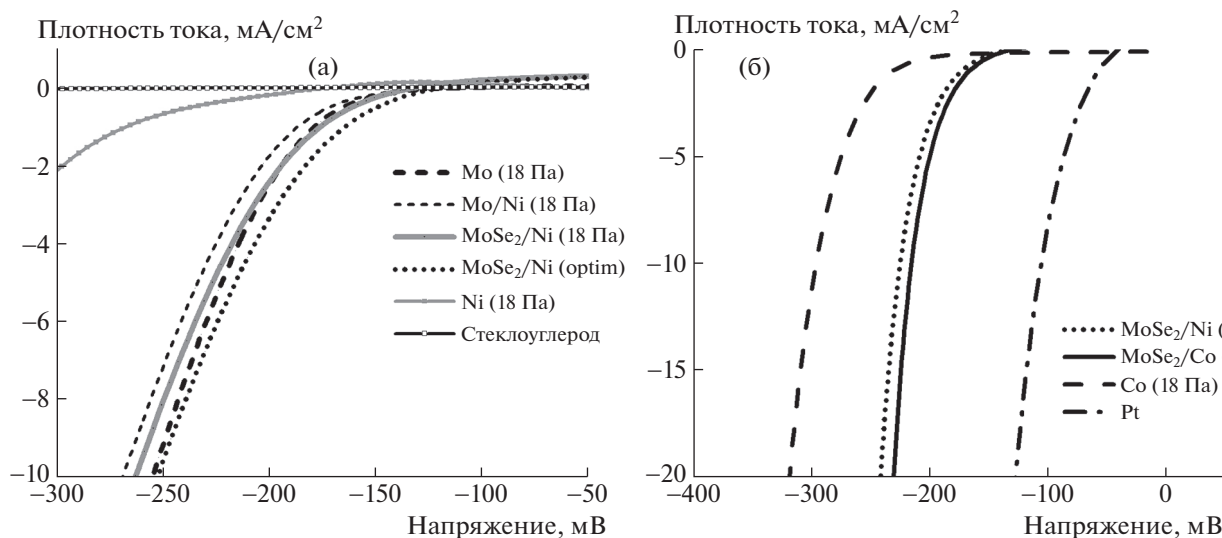


Рис. 5. Влияние (а) никеля и (б) кобальта на линейные вольтамперные характеристики для пленок Mo—Se—S на стеклоуглероде в растворе 0,5M H₂SO₄. На (а) кривые представлены без I₀-корректировки, на (б) введена корректировка на сопротивление. Образцы различались использованными для их получения мишенями (MoSe₂, Mo, Ni и Co), а также давлением H₂S при лазерной абляции этих мишеней.

водорода (более 300 мВ). Наибольший фототок (более 14 мА/см² при нулевом напряжении) показали пленки Mo—Se—S, полученные при давлении сероводорода равном 18 Па. Легирование этих пленок никелем или кобальтом оказывало слабое негативное влияние на свойства фотокатода Mo—Se—S по выделению водорода. Следует отметить, что кремний специально не защищался от окисления, поэтому тонкий слой SiO_x, образующийся на интерфейсе с каталитической пленкой мог препятствовать токопрохождению и ухудшать характеристики созданных фотокатодов [9, 12]. Повышенные характеристики кремниевого катода с каталитической пленкой Mo—Se—S могли быть обусловлены как улучшенной защитой кремниевой поверхности от (фото)коррозии, так и специфическими свойствами интерфейса (включая расположение энергетических уровней), образующегося при осаждении на кремний плазменно-парового потока из MoSe₂ мишени в сероводороде. Исследования стабильности фототока для полученных фотокатодов показали, что характеристики фотокатода с пленкой Mo—Se—S деградировали быстрее, чем фотокатода с пленкой Mo—Se—S—Co (рис. 6б). За два часа фотоэлектрохимических испытаний фототок этого катода практически не изменился.

На рис. 7 показаны варианты кластеров, формирование которых могло обуславливать улучшение каталитической активности пленок Mo—Se—S—Ni/Co по сравнению с двухэлементными катализаторами, состоящими из типичных для таких катализаторов кластеров 3Mo—S и

3Mo—Se. Расчеты указывали на то, что каталитическая активность кластеров типа 3Mo—S может заметно увеличиваться при замещении атомов S атомами Se, а атомов Mo атомами Ni или Co. При этом эффект от легирования кобальтом должен быть значительнее, чем при легировании никелем. Однако число вариантов для “новых” кластеров с повышенной каталитической активностью оказывается меньше, чем число “новых” кластеров, в которых изменение локальной упаковки ухудшает каталитические свойства. Для сравнения использовалась расчетная величина изменения свободной энергии Гиббса при адсорбции атома водорода к терминальному атому серы, которая составляла $\Delta G = -0.27$ эВ.

ВЫВОДЫ

Импульсная лазерная абляция мишени MoSe₂ в сероводороде позволяет формировать “сплавные” пленки Mo—Se—S, концентрация атомов серы и селена в которых регулируется давлением сероводорода. Дополнительная модификация химического состава таких пленок достигается соосаждением с атомами Ni и Co. “Сплавные” и легированные пленки Mo—Se—S—Ni/Co не имеют явного преимущества по сравнению с пленками MoS_x при использовании в качестве электрокатализаторов водорода на стеклоуглеродном носителе в кислотном растворе. Каталитическая активность будет во многом зависеть от доминирующих конфигураций/атомных кластеров,

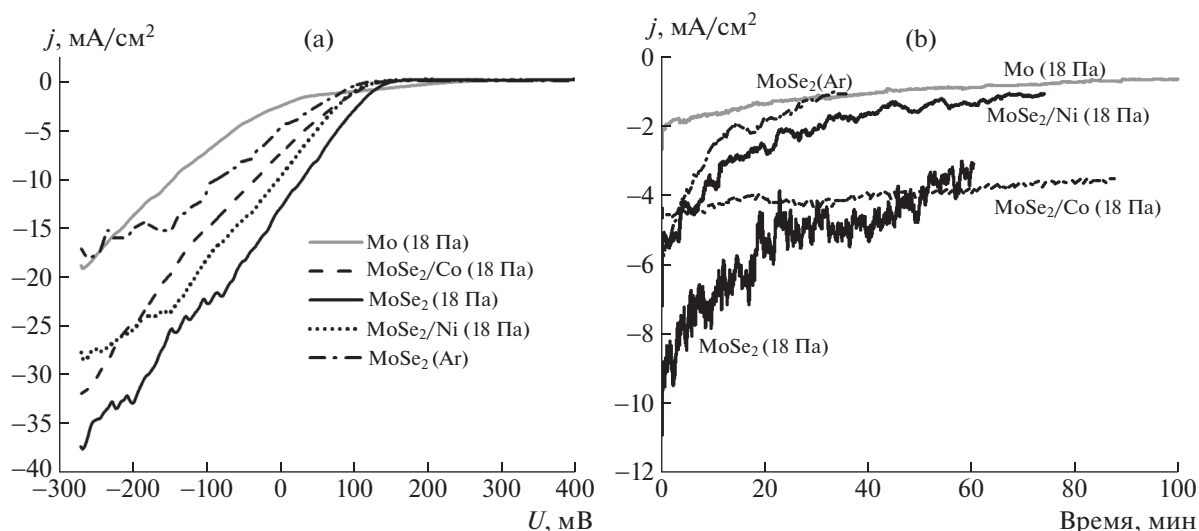


Рис. 6. (а) линейные вольтамперограммы и (б) хроноамперометрические зависимости для фототока, измеренного при +40 мВ для фотокатода р-Si с различными каталитическими пленками. Пленки различались использованными для их получения мишенями (MoSe₂, Mo, Ni и Co), а также давлением H₂S при лазерной абляции этих мишеней.

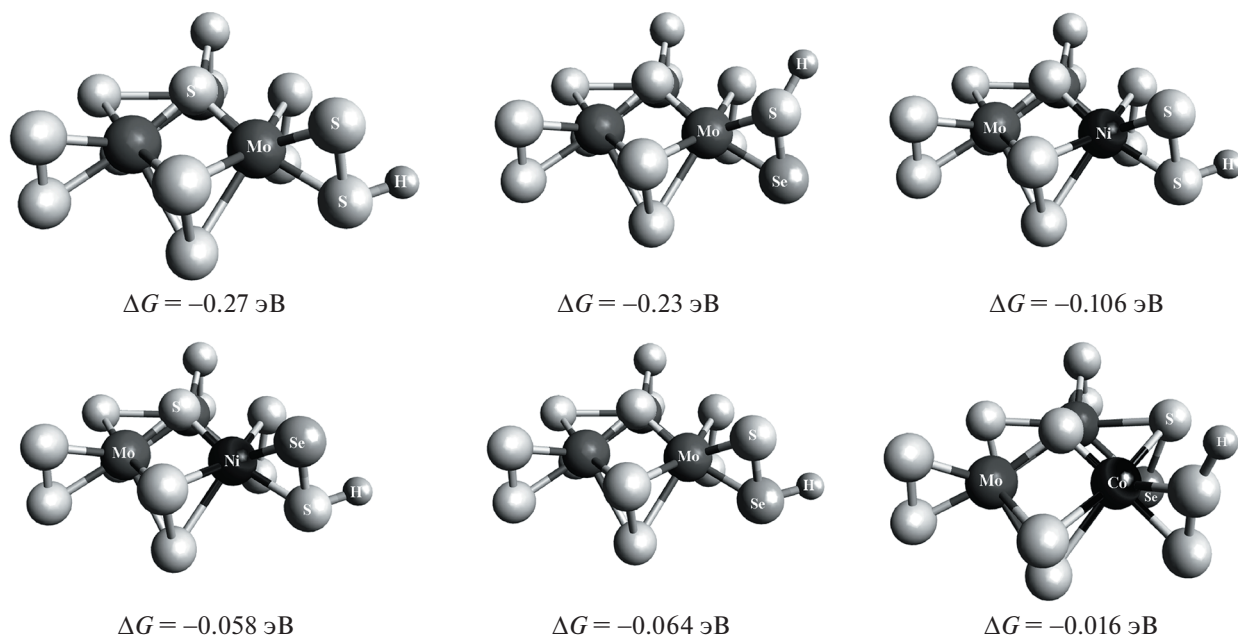


Рис. 7. Конфигурации локальной упаковки атомов в кластерах типа 3Mo(Ni/Co)-S/Se, которые могут улучшить каталитической активности пленок в системе элементов Mo-Se-S-Ni/Co. Базовый кластер состоял из 3 атомов Mo, окруженных 13 атомами S. Показан также адсорбированный атом H.

формирующихся при синтезе таких пленок. При оптимальном химическом составе пленки Mo-Se-S-Ni/Co значительно повышают эффективность свето-активированного выделения водорода на кремниевом фотокатоде, а также улучшают его временную стабильность.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образо-

вания РФ в рамках госзадания на НИР (проект FSWU-2023-0070).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ/REFERENCES

1. Tiwari A.P., Kim D., Kim Y., O Prakash O., Lee H. // Nano Energy. 2016. V.28. P. 366–372. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.08.065>

2. Liu Y., Guo Y., Liu Y., Wei Zh., Wang K., Shi Zh. A. // *Energy Fuels*. 2023. V. 37. P. 2608–2630. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c03833>
3. Enesca A., Andronic L. // *Nanomaterials*. 2021. V. 11. P. 871. <https://doi.org/10.3390/nano11040871>
4. Liu D. et al. // *Adv. Funct. Mater.* 2023. V. 33 (7). P. 2208358. <https://doi.org/10.1002/adfm.202208358>
5. Fominski V.Yu., Grigoriev S.N., Romanov R.I., Volosova M.A., Grunin A.I., Teterina G.D. // *Tech. Phys. Lett.* 2016. V. 42 (6). P. 553–556. <https://doi.org/10.1134/S1063785016060055>
6. Kamaruzaman N.A., Zin W.M.K.W.M., Kamarudin K.H., Saleh N.M., Yusoff F. // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2023. V. 18 (7). P. 100187. <https://doi.org/10.1016/j.ijoes.2023.100187>
7. Gong Q., Cheng L., Liu Ch., Zhang M., Feng Q., Ye H., Zeng M., Xie L., Liu Zh., Li Y. // *ACS Catal.* 2015. V. 5. P. 2213–2219. <https://doi.org/10.1021/cs501970w>
8. Namsheer K., Polaki S.R., Rout Ch.S. // *J. Energy Storage*. 2022. V. 52. P. 105007. <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.105007>
9. Fominski V., Romanov R., Fominski D., Rubinkovskaya O., Demin M., P. Shvets, Goikhman A. // *Nanomaterials*. 2022. V. 12. P. 2080. <https://doi.org/10.3390/nano12122080>
10. Fominski V.Yu., Romanov R.I., Fominski D.V., Shelyakov A.V. // *Thin Solid Films*. 2017. V. 642. P. 58–68. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2017.09.020>
11. Fominskii V.Yu., Grigoriev S.N., Gnedovets A.G., Romanov R.I. // *Tech. Phys. Lett.* 2012. V. 38 (7). P. 683–686. <https://doi.org/10.1134/S1063785012070176>
12. Jemee J.J., Hyunwoo Y.H., Changdeuck B.C., Hyun-jung S.H. // *Catalysts*. 2019. V. 9. P. 149. <https://doi.org/10.3390/catal9020149>

(Photo)Electrocatalytic Properties of Mo–Se–S–Ni/Co thin Films Formed by Laser-Based Methods for Hydrogen Production

D. V. Fominski¹, O. V. Rubinkovskaya¹ *, V. N. Nevolin¹, R. I. Romanov¹, and V. Yu. Fominski¹

¹National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, 115409 Russia

*e-mail: ovrubinkovskaya@mephi.ru

Received June 7, 2023; revised June 9, 2023; accepted June 12, 2023

Abstract—Hybrid hydrogen evolution reaction electrocatalysts containing various nanophases based on transition metal dichalcogenides may exhibit improved functional characteristics due to the synergistic interaction of crystalline nanophases. The possibility of such an effect in amorphous electrocatalysts containing various transition metals and chalcogenides requires deeper experimental and theoretical research. In this work, several thin-film materials in the Mo–Se–S–Ni/Co element system have been created by pulsed laser deposition and co-deposition methods. The possibility of improving the catalytic properties of these materials in the processes of (photo) electrochemical water splitting for compounds with a certain chemical composition has been established. Based on calculations based on the DFT theory, local sites containing original combinations of various atoms whose catalytic activity exceeds the activity of clusters of Mo–S and Mo–Se atoms have been determined.

Keywords: pulsed laser deposition, transition metal chalcogenides, hydrogen evolution reaction, catalytically active sites