

4d 金属掺杂 MoS₂ 改善对 NO₂ 传感性能的机理研究

潘一翠^{1,2}, 罗磊^{1,2}, 高鑫^{1,2}, 付岳¹, 牟芷瑶¹, 朱洪强^{1,2}, 冯庆^{1,2}

(1. 重庆师范大学 物理与电子工程学院, 重庆 401331; 2. 重庆市光电功能材料重点实验室, 重庆 401331)

摘要: 二硫化钼 (MoS₂) 是一种热门的气体传感器材料. 针对 MoS₂ 与气体分子之间的弱相互作用问题, 掺杂是一种有效的解决方式. 本文利用基于密度泛函理论 (DFT) 的第一性原理平面波超软赝势计算方法, 对二氧化氮 (NO₂) 分子在 4d 金属掺杂后的 MoS₂ 表面上吸附的微观机制进行了理论研究. 研究结果表明: 4d 过渡金属元素掺杂有利于提高 MoS₂ 吸附 NO₂ 后的稳定性, 且掺杂改变了材料表面的还原性, 改善了其传感性能. 掺入 4d 金属原子的材料禁带宽度显著减小, 并且在费米能级附近形成了新的杂质峰, 这大大提升了它的导电性. 且掺杂原子的 4d 与 5s 轨道电子之间的协同作用会提升气体分子与材料之间的传感特性, 这表明 4d 金属原子掺入 MoS₂ 可以成为一种有效的 NO₂ 传感器材料. 本文的工作有助于寻求合适的化学掺杂的方法来提高 MoS₂ 基气体传感器的性能.

关键词: MoS₂; NO₂; 吸附; 掺杂; 第一性原理计算

中图分类号: O472

文献标志码: A

DOI: 10.19855/j.1000-0364.2025.026007

Research on mechanism of 4d metal – doped MoS₂ to improve NO₂ sensing performance

PAN Yi-Cui^{1,2}, LUO Lei^{1,2}, GAO Xin^{1,2}, FU Yue¹, MOU Zhi-Yao¹, ZHU Hong-Qiang^{1,2}, FENG Qing^{1,2}

(1. College of Physics and Electronic Engineering, Chongqing Normal University, Chongqing 401331, China;

2. Chongqing Key Laboratory on Optoelectronic Functional Materials, Chongqing 401331, China)

Abstract: Molybdenum disulfide (MoS₂) is a popular gas sensor material. Doping is an effective solution to the problem of weak interaction between MoS₂ and gas molecules. In this paper, the microscopic mechanism of adsorption of nitrogen dioxide (NO₂) molecules on the MoS₂ surface after 4d metal doping is theoretically studied by using the first – principles plane wave ultrasoft pseudopotential calculation method based on density functional theory (DFT). The results show that the doping of 4d transition metal elements is beneficial to improve the stability of MoS₂ after adsorption of NO₂, and the doping changes the reduction of the surface of the material and improves its sensing performance. The band gap of the material incorporated with 4d metal atoms is significantly reduced, and new impurity peaks are formed near the Fermi level, which greatly improves its conductivity. Moreover, the synergy between the 4d and 5s orbital electrons of doped atoms will improve the sensing characteristics between gas molecules and materials, which indicates that the incorporation of 4d metal atoms into MoS₂ can become an effective NO₂ sensor material. The work in this paper helps to find suitable doping modification methods to improve the performance of MoS₂ – based gas sensors.

Key words: MoS₂; NO₂; Adsorption; Adulterate; First-principles calculations

收稿日期: 2023-05-11

基金项目: 重庆市自然科学基金 (csts2019jcyj – msxm0953); 重庆市教委项目 (KJQN201800510)

作者简介: 潘一翠 (1998—), 女, 重庆涪陵人, 硕士研究生, 主要从事凝聚态物理方面的研究.

通信作者: 冯庆. E-mail: 23650574@qq.com

1 引言

随着国民经济发展和社会活动的增加,环境污染问题也日益严峻.其中,由于燃料燃烧、工业生产、交通运输等引起的空气污染问题得到了越来越多人的重视^[1].二氧化氮(NO_2)作为汽车尾气中的一种重要污染源,是一种有毒有害气体,过度接触 NO_2 会对人体的肺部、上呼吸道和心血管系统造成伤害,更严重者,会因肺水肿而死亡^[2].此外, NO_2 可以与环境大气中的其他化学物质反应,它不仅会促进臭氧的形成,还是酸雨的成因之一,对环境和人类都有直接或间接的危害^[3,4].因此,准确检测 NO_2 气体对于人类健康和环境保护至关重要.

金属氧化物半导体因其高灵敏度和低成本而被广泛应用于气体检测工作^[5-8],大多数基于金属氧化物半导体的气体传感器仅在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 以上具有良好的传感特性^[9-11],在使用时对工作环境要求较高,这不仅会降低传感器的寿命,而且在操作中使用该仪器也有火灾风险,且存在传感器寿命短、选择性有限等缺点.因此,我们需要寻找一种具有室温气体传感器潜力的新材料^[12,13].

硫化钼(MoS_2)是一种众所周知的 2D 类石墨烯过渡金属二硫化物.它具有典型的层状结构特点,层内原子由较强的化学键连接,而层间则是以微弱的范德华力连接,因此单层 MoS_2 比较容易制备.而 MoS_2 单层是带隙约为 1.8 eV 的直接带隙半导体^[14].它不仅克服了石墨烯零带隙和 BN 宽带隙的缺点,还具有大的比表面积和边缘不饱和和键^[15],这提供了丰富的活性位点和吸附位点. MoS_2 优异的性能使其成为热门的气体传感器材料^[16-19].然而随着研究的深入,普通的本征 MoS_2 气体传感器已经不能满足人们逐渐增加的性能需求.单层 MoS_2 由于其柔性和大的比表面积而表现出可调谐的电子性质,因此可以通过缺陷^[20,21]、掺杂剂和合金^[22]来提高传感性能.其中化学掺杂是调整材料的电子和传感性能的有效方法.例如, Sahoo 等人报道, MoS_2 的气体吸附性能可以通过 Mo_s 反位缺陷显著改善^[23].掺杂有非金属元素(B、P或N)的 MoS_2 纳米片可以增强它们与 SO_2 分子的相互作用^[24].Al、Si、P 掺杂剂能有效增强 NO_2 与 NH_3 在 MoS_2 表面上的吸附^[25].Fe、Cu、和 Ni 掺杂剂可以改善吸附 NO_2

后的 MoS_2 单层化合物的结构稳定性^[26].尽管对于引入合适的掺杂剂来提高纳米材料气敏传感器的化学活性和灵敏度的研究已有很多,但是对其提高传感性能的机理的理论分析却较少.

在本工作中,研究了单层 MoS_2 的纯净表面以及 4d 过渡金属掺杂后的表面对 NO_2 气体分子的吸附.使用密度泛函理论(DFT)分析了它们的吸附距离、吸附能以及电荷转移,为了研究吸附前后的电子性质,还分析了吸附后的电子态密度.从而讨论 4d 金属掺杂对 MoS_2 传感性能的影响,探究 4d 与 5s 轨道电子的协同作用.本研究结果可为设计 4d 金属掺杂 MoS_2 纳米片的新型 NO_2 传感器提供理论指导.

2 模型构建

本文使用的 MoS_2 ,是空间群为 $\text{P63}/\text{mmc}$ 的六方晶系结构,其具有典型的层状结构特点,单层 MoS_2 由两层 S 和一层 Mo 组成,其中 $\text{S}-\text{Mo}-\text{S}$ 通过类似三明治的强共价键连接,厚度约为 6.5 \AA .如图 1 所示,在本实验中构建了 $4\times 4\times 1$ 的具有 48 个原子的超晶胞模型.为了忽略其它原子之间的相互作用,沿 Z 轴方向建立 20 \AA 的真空层.将 NO_2 气体分子以 N 朝下的方位竖直放入模型中掺杂原子的正上方, NO_2 分子与模型表面的初始距离设置为 3.5 \AA .

掺杂位置选择模型表面的 S 原子进行替换,掺杂元素为 4d 过渡金属元素,分别为 Y [$4\text{d}5\text{s}^2$], Zr [$4\text{d}^25\text{s}^2$], Nb [$4\text{d}^45\text{s}$], Rh [$4\text{d}^85\text{s}$], Pd [4d^{10}].将结构进行优化,依次分析掺杂后的 MoS_2 表面吸附 NO_2 气体分子后的吸附能、电子态密度、电荷布居等情况.

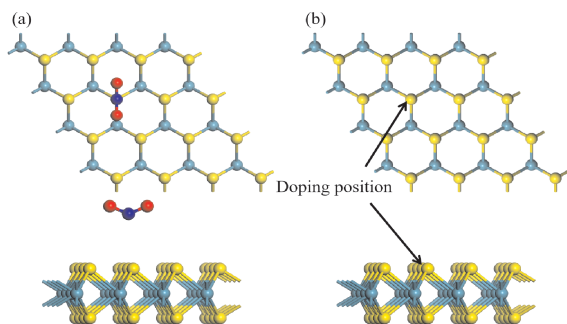


图1 结构模型: (a) 单层 MoS_2 吸附 NO_2 分子; (b) 单层 MoS_2 的掺杂位置

Fig. 1 Structural model: (a) Single-layer MoS_2 adsorbed NO_2 molecules; (b) doping position of MoS_2

3 计算方法

本文利用基于密度泛函理论 (DFT) 的第一性原理平面波超软赝势法对 NO₂ 气体分子在掺杂 4d 金属的 MoS₂ 单层上的吸附进行了理论研究. 使用 Cambridge serial total energy package (CASTEP) 模块中广义梯度近似 (GGA) 方法下的 RPBE 泛函计算不同 MoS₂ 表面吸附 NO₂ 分子的电子关联能. 设置能量收敛值为 2×10^{-5} eV/atom, 平面波截断能设置为 340 eV, 第一布里渊区按 $3 \times 3 \times 1$ 进行分格, 每个原子的最大受力不超过 0.05 eV/Å, 晶体内部应力不大于 0.1 GPa. 参与计算的价电子构型分别为 Y [4d⁵5s²]、Zr [4d²5s²]、Nb [4d⁴5s]、Rh [4d⁸5s]、Pd [4d¹⁰]、N [2s²2p³]、S [3s²3p⁴]、O [2s²2p⁴]、Mo [4d⁵5s].

优化后单层 MoS₂ 的 S-S 键长为 3.19 Å; S-Mo 为 2.41 Å、键角 Mo-S-Mo 为 82.73 °以及带隙 1.76 eV 与文献^[27-29]吻合较好, 表明本文计算方法的合理性.

4 结果与讨论

4.1 吸附距离与吸附能

MoS₂ 表面吸附 NO₂ 分子优化后的结构如图 2 所示, 对于 NO₂ 分子在模型纯净表面和掺杂表面的吸附, 其吸附能^[30] 定义为:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{surf}+\text{NO}_2} - E_{\text{surf}} - E_{\text{NO}_2}$$

式中 E_{ads} 表示吸附能; $E_{\text{surf}+\text{NO}_2}$ 表示材料表面吸附 NO₂ 后的总能量; E_{surf} 表示 MoS₂ 表面吸附气体前的能量; E_{NO_2} 表示 NO₂ 分子的能量. 当 E_{ads} 小于零时, 吸附过程是放热过程, 吸附易发生, 且 E_{ads} 的绝对值越大, 分子与 MoS₂ 间的相互作用越强, 体系也越稳定^[31]. 表 1 所示是不同表面吸附 NO₂ 分子后的吸附能以及气体分子到 MoS₂ 表面的距离, 在所有吸附体系中, 吸附能都为小于零, 说明 NO₂ 分子在单层 MoS₂ 上的吸附是易发生的. 不同表面的吸附能与吸附距离大小为: pure > Pd-doped > Rh-doped > Nb-doped > Zr-doped > Y-doped. 相比于纯净 MoS₂, 掺杂后, 吸附能的绝对值都增大, 能量更低, 体系都更加稳定, 说明 4d 过渡金属掺杂有利于提高 MoS₂ 吸附 NO₂ 后的结构稳定性, 其中 Y 掺杂的 MoS₂ 吸附 NO₂ 后的结构最稳定.

表 1 不同 MoS₂ 表面吸附 NO₂ 分子的吸附能与吸附距离
Table 1 Adsorption energies and adsorption distances of NO₂ molecules adsorbed on different MoS₂ surfaces

	pure	Y - doped	Nb - doped	Zr - doped	Rh - doped	Pd - doped
E_{ads}/eV	-1.71	-4.04	-3.87	-3.90	-3.37	-1.95
$d_{\text{S-NO}_2}/\text{\AA}$	3.44	2.42	2.86	2.81	2.70	2.87

4.2 Mulliken 电荷布居

电荷分布决定着材料表面的氧化还原性, 而影响材料对气体分子的传感特性. 而电荷布居可以直接反映出吸附气体与吸附表面之间的电子转移情况, 得到材料表面氧化还原性质的变化, 反映出气体分子与吸附表面的相互作用强弱. 表 2 是纯净 MoS₂ 以及掺杂后的不同 MoS₂ 表面吸附 NO₂ 分子的电荷布居. 由表 2 可以得知:

(1) NO₂ 气体分子与吸附表面之间均发生了电子转移现象, 其中 NO₂ 分子得到电子, 被材料表面还原;

(2) 各吸附表面的电荷布居变化为: 纯净 MoS₂ 表面失去 0.08 个电子; Y 掺杂表面失去了 0.53 个电子; Nb 掺杂表面失去 0.51 个电子; Zr 掺杂表面失去 0.47 个电子; Rh 掺杂表面失去 0.34 个电子; Pd 掺杂表面失去了 0.22 个电子. 根据电子得失关系可以判断出, 吸附前各掺杂表面的还原性大小为: Y-doped > Nb-doped > Zr-doped > Rh-doped > Pd-doped > pure. 和掺杂前相比, NO₂ 与掺杂 4d 金属后的表面之间电子转移现象更加明显, NO₂ 得到的电子增多, 被还原的程度变高, 说明 4d 金属掺杂后, 增强了 MoS₂ 表面的还原性, 加强了 MoS₂ 和 NO₂ 之间的相互作用, 改善了其传感性能, 在所有掺杂后的表面里, Y 掺杂后对材料影响最大, 对 MoS₂ 表面与 NO₂ 之间的传感特性改善程度最大.

通过对比各掺杂原子的外围电子层排布可以发现, Y [4d⁵5s²] 和 Nb [4d⁴5s] 的 4d 轨道即将半满或空带, 电子活跃度最高, 电子转移现象更加明显; Zr [4d²5s²] 和 Rh [4d⁸5s] 的 4d 轨道电子活性相差不大, 则对比其 5s 轨道电子的活性, 5s 轨道电子对 4d 轨道电子的活性起增强作用, 5s 轨道电子越多, 掺杂后材料表面的电子活跃度越高; 而 Pd [4d¹⁰] 的 4d 轨道是满带, 电子的活性最低.

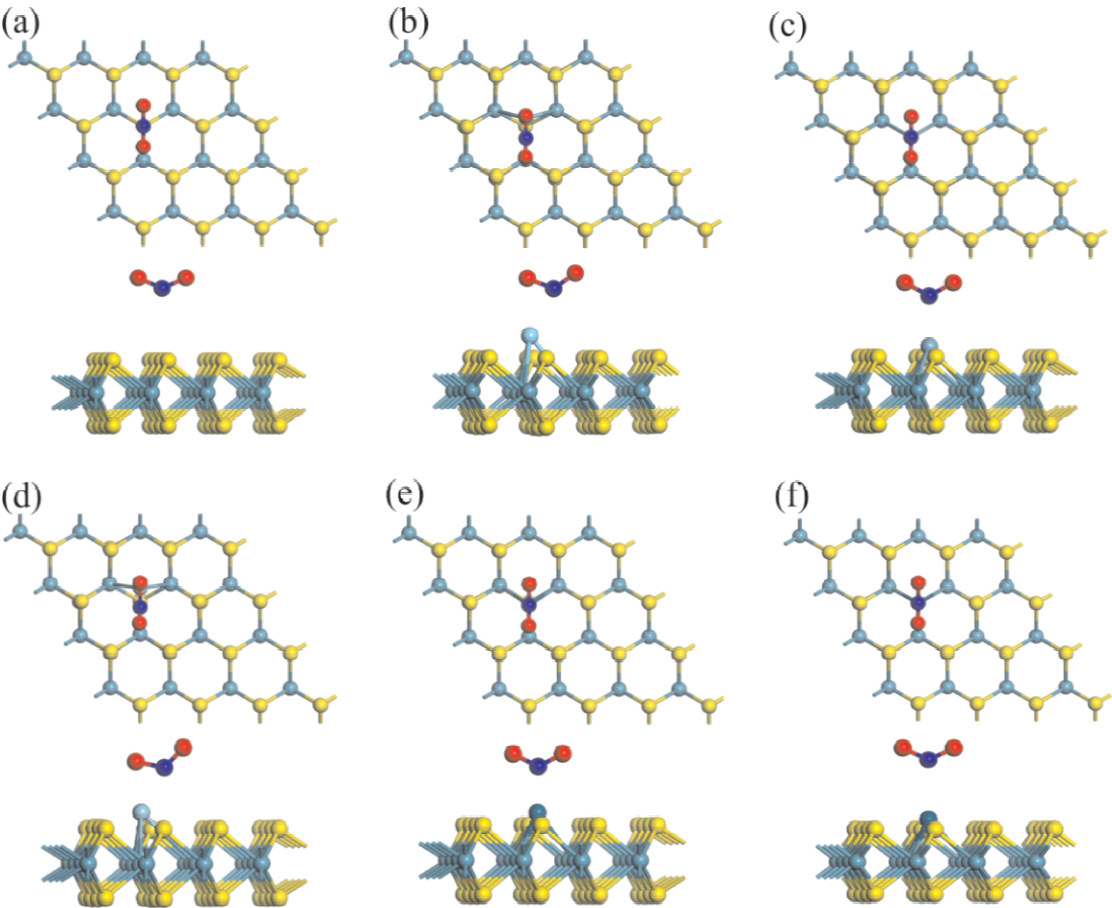


图2 MoS₂吸附NO₂后的结构模型：(a)纯净 MoS₂；(b)Y 掺杂；(c)Nb 掺杂；(d)Zr 掺杂；(e)Rh 掺杂；(f)Pd 掺杂

Fig. 2 The structure model of NO₂ adsorbed by MoS₂ : (a) pure; (b) Y - doped; (c) Nb - doped; (d) Zr - doped; (e) Rh - doped; (f) Pd - doped

差分电荷密度分布如图 3 所示，蓝色表示出现了电荷损失，红色则代表电荷聚集现象. 从图 3 可以看出，NO₂ 分子周围呈现明显的红色区域，说明这里存在电荷堆积，气体分子与材料之间存在电子转移现象，其中材料表面失去电子，NO₂ 得到电子. 掺杂后，NO₂ 分子特别是 N 原子周围的红色区域明显更大，颜色更深，电子聚集更多. 说明 4d 过渡金属掺杂后 NO₂ 分子得到的电子增多，MoS₂ 与 NO₂ 分子之间的相互作用得到增强. 这与前面电荷布居的结论一致.

4.3 态密度

为了进一步分析 NO₂ 分子吸附在掺杂前后的 MoS₂ 表面上的吸附机理，我们通过材料的电子态密度 (DOS) 来考察其电子结构，图 4 给出了纯净及掺杂后的 MoS₂ 吸附 NO₂ 分子后的态密度图，其中能量零点代表费米能级. 从图 4 可以看出：

NO₂ 吸附在 6 种表面上的态密度的价带均主要由 S - 3p 态和 Mo - 4d 态共同构成，导带主要

由 Mo - 4d 态贡献，S - 3p 态辅助贡献. 从图 4 (b) 可以看出，NO₂ 吸附在 Y 掺杂后的表面上时，在费米能级处产生了一个主要由 Mo - 4d 和 Y - 4d 共同构成的杂质峰，且杂质峰的宽度是所有掺杂表面在费米能级处的杂质峰中最宽的，材料的禁带宽度变窄；NO₂ 吸附在 Nb 掺杂后的表面上时 (图 4(c))，价带上移，在费米能级处和导带底各出现一个杂质峰，其主要贡献为 Mo - 4d 和 Nb - 4d 轨道电子；吸附在 Zr 掺杂后的表面上时，如图 4(d) 所示，价带、导带均下移，且在价带顶出现了一个由 Mo - 4d 和 Zr - 4d 轨道电子主要贡献的杂质峰，延伸了价带的宽度，材料的禁带宽度变窄. 从图 4(e) 可以看出，NO₂ 吸附在 Rh 掺杂后的表面上时，价带上移，且在导带底产生了两个 Mo - 4d 和 Rh - 4d 轨道主要贡献的杂质峰，拓宽了导带的宽度，材料的禁带宽度变窄；NO₂ 吸附在 Pd 掺杂后的表面上时 (图 4(f))，导带下移，且在导带底有一个 Mo - 4d 和 Pd - 4d 共同构

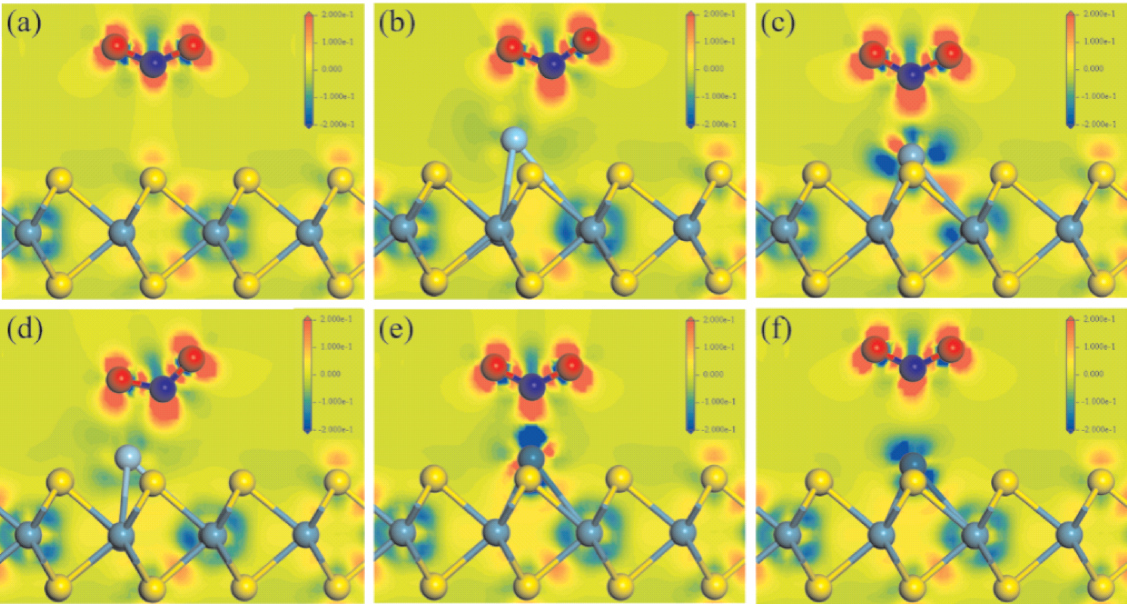


图 3 MoS₂吸附 NO₂的差分电荷密度图: (a)纯净 MoS₂; (b)Y 掺杂; (c)Nb 掺杂; (d)Zr 掺杂; (e)Rh 掺杂; (f)Pd 掺杂

Fig. 3 Differential charge – density diagrams of NO₂ adsorbed on MoS₂ surface: (a) pure; (b) Y – doped; (c) Nb – doped; (d) Zr – doped; (e) Rh – doped; (f) Pd – doped

表 2 NO₂分子在 MoS₂表面上吸附后的电荷布居分布

Table 2 Mulliken population analysis after adsorption NO₂ on the surface of MoS₂

	Atom	s/e	p/e	Total/e	Δq/e
pure	N	1.41	3.19	4.60	-0.08
	O1	1.86	4.38	6.24	
	O2	1.86	4.38	6.24	
Y – doped	N	1.53	3.30	4.83	-0.53
	O1	1.88	4.52	6.40	
	O2	1.86	4.44	6.30	
Nb – doped	N	1.50	3.35	4.85	-0.51
	O1	1.87	4.46	6.33	
	O2	1.87	4.46	6.33	
Zr – doped	N	1.53	3.31	4.84	-0.47
	O1	1.88	4.50	6.38	
	O2	1.85	4.40	6.25	
Rh – doped	N	1.46	3.34	4.80	-0.34
	O1	1.87	4.40	6.27	
	O2	1.87	4.40	6.27	
Pd – doped	N	1.48	3.24	4.72	-0.22
	O1	1.86	4.39	6.25	
	O2	1.86	4.39	6.25	

成的杂质峰，导致材料的禁带宽度变窄。

综上所述，与纯净 MoS₂相比，掺杂后均产生

了由 Mo – 4d 轨道和掺杂原子的 4d 轨道电子主要贡献得到的杂质峰，材料的禁带宽度变窄，使价带顶的电子发生跃迁所需能量减少，材料表面更易与 NO₂气体分子发生相互作用。其中 Rh 和 Pd 掺杂后仅在导带底有杂质峰产生，拓宽了导带的宽度；Y、Zr 和 Nb 均在费米能级处产生了杂质峰，Y 掺杂后形成的杂质峰宽度最大，显示出一定的金属性，电子更活跃，使材料表面更容易与气体分子之间发生电子转移，进一步说明了 Y 掺杂后的 MoS₂表面与 NO₂气体分子之间的相互作用更强烈。这与电荷布居的分析一致，说明掺杂原子的 4d 与 5s 轨道电子之间的协同作用影响了掺杂后材料表面的电荷分布，增强了材料表面与气体分子之间的相互作用。

5 结 论

本文采用基于 DFT 的第一性原理平面波超软赝势方法，计算了 NO₂分子在 4d 过渡金属(Y、Nb、Zr、Rh 和 Pd)掺杂 MoS₂ 表面上的吸附。计算了掺杂前后的 MoS₂表面吸附 NO₂后的结构特性、电子态密度、电荷布居。结果表明：

(1)相比于纯净 MoS₂，4d 过渡金属元素掺杂后，NO₂更易吸附在材料表面上，且吸附后体系更加稳定，其中 Y 掺杂后的吸附能绝对值最大，对吸附后的稳定性改善最大。

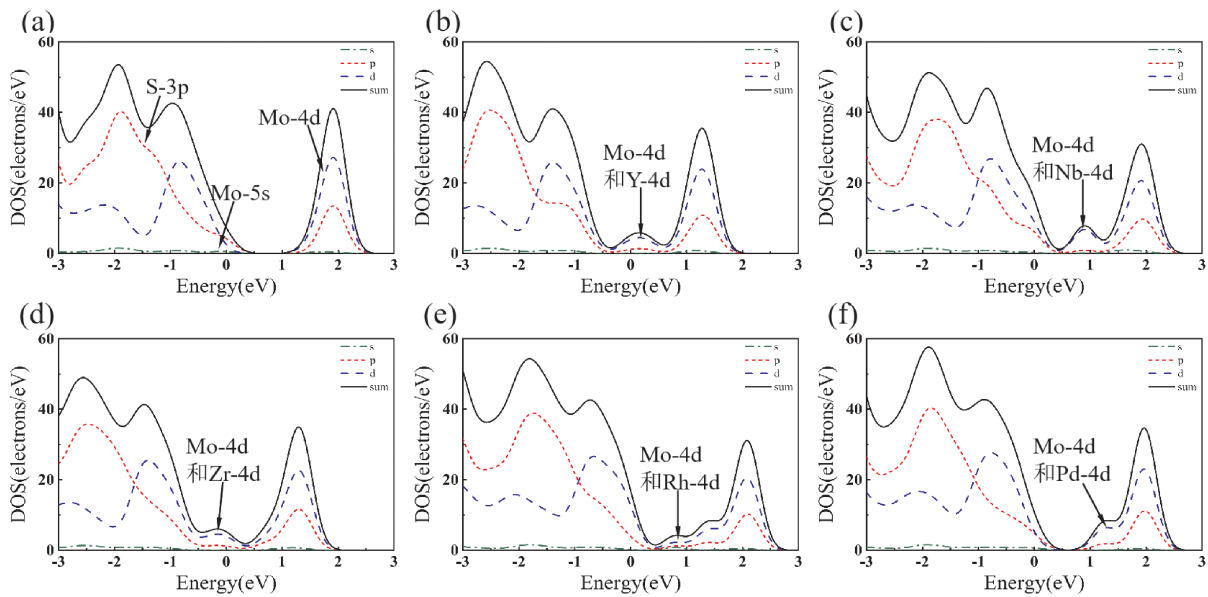


图4 不同表面吸附 NO₂ 的态密度: (a)纯净 MoS₂; (b)Y 掺杂; (c)Nb 掺杂; (d)Zr 掺杂; (e)Rh 掺杂; (f)Pd 掺杂

Fig. 4 State densities of NO₂ adsorbed on different surfaces. (a) pure; (b) Y - doped; (c) Nb - doped; (d) Zr - doped; (e) Rh - doped; (f) Pd - doped

(2)NO₂气体分子与吸附表面之间均发生了电子转移现象, NO₂分子得到电子, 被材料表面还原, 为化学吸附. 掺杂后, 材料表面的还原性发生了变化, 增强了与 NO₂ 气体之间的相互作用, 各掺杂表面的还原性大小为: Y - doped > Nb - doped > Zr - doped > Rh - doped > Pd - doped > pure. 其中 Y 掺杂后的表面与 NO₂ 气体分子之间的电子转移最多, 更易吸附具有强氧化性的 NO₂ 气体.

(3)掺杂后, 材料的禁带宽度均变窄, 并且都在费米能级附近出现了新的杂质峰, 使价带电子吸收能量发生跃迁的几率更大, 显示出一定的金属性. 其中 Y 掺杂后的 MoS₂ 表面与 NO₂ 气体分子之间的相互作用更强烈. 气体分子与掺杂后的材料之间的传感特性与掺杂原子的 4d 与 5s 轨道电子之间的协同作用有关.

本文研究发现, 由于 4d 与 5s 电子的能量相差不大, 且两个能级的电子易于相互转移, 发生协同作用来改善分子间相互作用, 从而提升材料的传感性能. 而当 4d 壳层达到全满的状态时, 掺杂效果较差, 但当 4d 轨道仅有 1 个价电子时, 电子活性较强, 掺杂效果较好. 这表明 4d 金属掺杂 MoS₂ 是一种潜在的 NO₂ 传感器材料. 本文可为设计 4d 金属掺杂 MoS₂ 纳米片的新型 NO₂ 传感器提供理论指导.

参考文献:

[1] Yannish N, Sally J, Helen C, *et al.* Collaborative health impact assessment and policy development to improve air quality in West Yorkshire—a case study and critical reflection[J]. *Climate*, 2017, 5: 62.

[2] Grajales J F, Baquero - Bernal A. Inference of surface concentrations of nitrogen dioxide (NO₂) in Colombia from tropospheric columns of the ozone measurement instrument (OMI)[J]. *Atmósfera*, 2014, 27: 193.

[3] Zhao W C. *Research on health risks and economic losses of air pollution to urban residents* [D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University 2012 (in Chinese) [赵文昌. 空气污染对城市居民的健康风险与经济损失的研究[D]. 上海: 上海交通大学 2012]

[4] Jiang J F, Hou L L, Wang X L, *et al.* Distribution characteristics of near - ground NO₂ pollution and its socio - economic influencing factors in China[J]. *Environ. Earth Sci.*, 2019, 28: 1632 (in Chinese) [姜建芳, 侯丽丽, 王鑫龙, 等. 中国近地面 NO₂ 污染分布特征及其社会经济影响因素分析[J]. 生态环境学报, 2019, 28: 1632]

[5] Mane A A, Moholkar A V. Orthorhombic MoO₃ nanobelts based NO₂ gas sensor[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2017, 405: 427.

[6] Gasso S, Sohal M K, Mahajan A. MXene modulated SnO₂ gas sensor for ultra - responsive room - temperature detection of NO₂[J]. *Sens. Actuators B: Chem.*,

- 2022: 357.
- [7] Choi M S, Kim M Y, Mirzaei A, *et al.* Selective, sensitive, and stable NO₂ gas sensor based on porous ZnO nanosheets[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2021, 568: 150940.
- [8] Maziarz W. TiO₂/SnO₂ and TiO₂/CuO thin film nano-heterostructures as gas sensors[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2019, 480: 361.
- [9] Krishna K G, Parne S, Pothukanuri N, *et al.* Nanostructured metal oxide semiconductor - based gas sensors: a comprehensive review[J]. *Sens. Actuator A: Phys.*, 2022, 341: 113578.
- [10] Zhang J, Liu X, Neri G, *et al.* Nanostructured materials for room - temperature gas sensors[J]. *Adv. Mater.*, 2016, 28: 795.
- [11] Malik R, Tomer V K, Mishra Y K, *et al.* Functional gas sensing nanomaterials: a panoramic view[J]. *Appl. Phys. Rev.*, 2020, 7: 021301.
- [12] Zhang S, Wang C, Qu F, *et al.* ZnO nanoflowers modified with RuO₂ for enhancing acetone sensing performance[J]. *Nanotechnology*, 2019, 31: 115502.
- [13] Yuan Z, Zhao J, Meng F, *et al.* Sandwich - like composites of double - layer Co₃O₄ and reduced graphene oxide and their sensing properties to volatile organic compounds[J]. *J. Alloy. Compd.*, 2019, 793: 24.
- [14] Mak K F, Lee C, Hone J, *et al.* Atomically thin MoS₂: a new direct - gap semiconductor[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2010, 105: 136805.
- [15] Late D J, Huang Y K, Liu B, *et al.* Sensing behavior of atomically thin - layered MoS₂ transistors[J]. *ACS Nano*, 2013, 7: 4879.
- [16] Buscema M, Barkelid M, Zwiller V, *et al.* Large and tunable photo - thermoelectric effect in single - layer MoS₂[J]. *Nano Lett.*, 2013, 13: 358.
- [17] Liu B, Chen L, Liu G, *et al.* High - performance chemical sensing using Schottky - contacted chemical vapor deposition grown monolayer MoS₂ transistors[J]. *ACS Nano*, 2014, 8: 5304.
- [18] Kim Y, Kang S, Oh N, *et al.* Improved sensitivity in schottky contacted two-dimensional MoS₂ gas sensor [J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, 11: 38902.
- [19] Li H, Yin Z, He Q, *et al.* Fabrication of single - and multilayer MoS₂ film - based field - effect transistors for sensing NO at room temperature. [J]. *Small*, 2012, 8: 63.
- [20] Zhou Y, Yang P, Zu H, *et al.* Electronic structures and magnetic properties of MoS₂ nanostructures: atomic defects, nanoholes, nanodots and antidots[J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, 15: 10385.
- [21] Enyashin A N, Bar - Sadan M, Houben L, *et al.* Line defects in molybdenum disulfide layers[J]. *J. Phys. Chem. C*, 2013, 117: 10842.
- [22] Chen Y F, Xi J Y, Dumitru O D, *et al.* Tunable band gap photoluminescence from atomically thin transition - metal dichalcogenide alloys[J]. *ACS Nano*, 2013, 7: 4610.
- [23] Sahoo M P K, Wang J, Zhang Y, *et al.* Modulation of gas adsorption and magnetic properties of monolayer - MoS₂ by antisite defect and strain [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2016, 120: 14113.
- [24] Zhang R, Fu D, Ni J, *et al.* Adsorption for SO₂ gas molecules on B, N, P and Al doped MoS₂: The DFT study[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2019, 715: 273.
- [25] Luo H, Cao Y, Zhou J, *et al.* Adsorption of NO₂, NH₃ on monolayer MoS₂ doped with Al, Si, and P: a first - principles study[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2016, 643: 27.
- [26] Xiao Z, Wu W, Wu X, *et al.* Adsorption of NO₂ on monolayer MoS₂ doped with Fe, Co, and Ni, Cu: a computational investigation [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2020, 755: 137768.
- [27] Joensen P, Crozier E D, Alberding N, *et al.* A study of single - layer and restacked MoS₂ by X - ray diffraction and X - ray absorption spectroscopy[J]. *J. Phys. C: Solid State Physics*, 1987, 20: 4043.
- [28] Le D, Rawal T B, Rahman T S. Single - Layer MoS₂ with sulfur vacancies: structure and catalytic application[J]. *J. Phys. Chem. C*, 2014, 118: 5346.
- [29] Ataca C, Ciraci S. Functionalization of single - layer MoS₂ honeycomb structures [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2011, 115: 13303.
- [30] Huang R, Fung V, Wu Z, *et al.* Understanding the conversion of ethanol to propene on In₂O₃ from first principles[J]. *Catal. Today*, 2020, 350: 19.
- [31] Liu J, Liang P, Shu H B, *et al.* First - principles study on doping of monolayer MoS₂ molecules[J]. *Acta Phys Sin.*, 2014, 63: 117101 (in Chinese) [刘俊, 梁培, 舒海波等. 单层 MoS₂ 分子掺杂的第一性原理研究[J]. 物理学报, 2014, 63: 117101]