

# 光激发ZnO/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>异质结快速响应 - 恢复特性

叶祉旭, 曹 静

天津工业大学物理科学与技术学院, 天津

收稿日期: 2026年4月3日; 录用日期: 2026年5月12日; 发布日期: 2026年5月25日

## 摘 要

气体传感器作为探测特定环境气体信息的关键器件, 在环境监测、医疗诊断、工业安全及物联网等领域具有广阔的应用前景。半导体气体传感器主要依赖敏感材料与气体之间的相互作用实现气体识别, 深入理解这一相互作用机制对于设计高性能传感器具有重要意义。室温气体传感器普遍存在选择性差、响应恢复速度慢的不足, 严重制约了其实用化进程。针对上述挑战, 研究通过水热法合成了不同Zn/In摩尔比的ZnO/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>异质结材料, 结果表明异质结的构建对缩短响应恢复时间具有显著作用。实验结果表明, Zn/In摩尔比为2:1的ZnO/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>异质结材料响应时间为10 s, 恢复时间为16 s。光照条件下响应恢复时间的缩短主要归因于异质结结构促进了光生载流子的分离与传输, 从而加速了表面气体分子的吸附与脱附过程。该实验为构建室温光照下具有快速响应 - 恢复特性的高性能气体传感器提供了一种可行的设计思路。

## 关键词

气体传感器, 室温, 异质结, 光照

# Light-Induced Rapid Response and Recovery Characteristics of ZnO/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Heterostructures

Zhixu Ye, Jing Cao

School of Physical Science and Technology, Tiangong University, Tianjin

Received: April 3, 2026; accepted: May 12, 2026; published: May 25, 2026

## Abstract

As key devices for detecting specific environmental gas information, gas sensors hold broad application prospects in fields such as environmental monitoring, medical diagnosis, industrial safety,

and the Internet of Things. Semiconductor gas sensors primarily rely on the interaction between sensitive materials and gases to achieve gas identification; therefore, a thorough understanding of this interaction mechanism is crucial for designing high-performance sensors. Room-temperature gas sensors generally suffer from poor selectivity and slow response recovery times, which severely hinder their practical application. To address these challenges, this study synthesized ZnO/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> heterojunction materials with different Zn/In molar ratios via the hydrothermal method. The results indicate that the construction of the heterojunction plays a significant role in shortening the response recovery time. Experimental results show that the ZnO/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> heterojunction material with a Zn/In molar ratio of 2:1 has a response time of 10 s and a recovery time of 16 s. The reduction in response-recovery time under illumination is primarily attributed to the heterojunction structure, which facilitates the separation and transport of photo-generated carriers, thereby accelerating the adsorption and desorption processes of surface gas molecules. These experimental findings provide a feasible design approach for developing high-performance gas sensors with rapid response-recovery characteristics under room-temperature illumination.

## Keywords

Gas Sensor, Room Temperature, Heterojunction, Illumination

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

金属氧化物半导体气体传感器因灵敏度高、响应速度快、成本低廉等优点, 在环境监测、工业生产安全及医疗诊断等领域具有重要应用[1]。传统的金属氧化物传感器通常依赖加热方式工作, 这是因为气体分子与敏感材料表面的反应需要克服一定的活化能, 因此其工作温度通常维持在 150°C 至 400°C 之间。然而, 高温工作环境会带来诸多问题[2]。一方面, 器件功耗显著上升, 使用寿命缩短; 另一方面, 高温可能引燃待测可燃性气体, 存在安全隐患[3]。此外, 加热元件的集成也限制了传感器的小型化和集成化发展[4]。

近年来, 光激发技术逐渐成为替代热激发的重要途径[5]-[7]。该技术能够实现传感器的室温工作。研究表明, 利用紫外光或可见光照射敏感材料, 可以激发产生光生电子 - 空穴对[8]。这些光生载流子能够调控材料表面吸附氧的浓度和状态[9]。这一过程降低了气体分子与材料表面反应所需的能量势垒。因此, 传感器在室温条件下也可以获得良好的气敏性能。光激发传感器具有功耗低、本质安全等优势[10]。

在众多金属氧化物敏感材料中, ZnO 和 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是两种典型的 n 型金属氧化物半导体材料, 兼具优异的光催化性能和气敏特性, 成为光激发气体传感器研究中的热点材料[11]。ZnO 的禁带宽度为 3.37 eV, 主要响应波长小于 368 nm 的紫外光[12]; In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的禁带宽度为 3.6 eV, 主要响应波长小于 344 nm 紫外光[13]-[15]。Rigoni 等人于 2024 年研究了单根 ZnO 纳米线在紫外光激发下对 NO<sub>2</sub> 的气敏性能, 发现气体吸附过程中施主 - 受主对区域的不可逆行为, 并将其归因于光生载流子在界面处的复合效应[16]。Wang 等人采用激光烧结技术制备了 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米颗粒传感器, 结果表明, 在光辅助条件下传感器的恢复速度有所提升, 但单一 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 材料仍存在恢复时间较长的问题(27 s/570 s) [17]。因此, 虽然单一 ZnO 或 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 材料在光激发条件下具有一定的气敏响应, 但光生载流子复合速率快、可见光吸收效率低等问题仍制约其传感性能的进一步提高[18]。

响应-恢复时间是衡量气体传感器实用性的关键参数之一[19]。在室温条件下, 气体分子在材料表面的吸附与脱附速率较慢, 导致传感器恢复时间过长, 严重限制了其实际应用[20]。构建异质结可作为缩短响应-恢复时间的有效手段[21]。Ding 等人采用双金属有机框架衍生的两步水热法合成了 ZnO/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 纳米复合材料, 该复合材料在 240℃的工作温度下对 50 ppm 乙醇胺的响应时间和恢复时间分别达到 31 s 和 21 s, 表现出优异的快速响应-恢复特性[22]。在此基础上, 若将异质结构引入光激发体系中有望进一步降低工作温度, 在室温条件下实现快速响应-恢复[23] [24]。

## 2. 实验部分

### 2.1. 化学药品材料

乙酸锌水合物(Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O)、硝酸铟水合物(In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O)、氢氧化钠(NaOH)、无水乙醇。

### 2.2. 制备流程

在持续搅拌下, 将乙酸锌二水合物(Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O)与硝酸铟水合物(In(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O)按 1:1 的物质量之比加入至 70 mL 的去离子水中, 磁力搅拌 30 min 使其充分溶解, 形成均一溶液。随后向该溶液中加入 0.2 g 氢氧化钠, 继续磁力搅拌 30 min, 得到悬浮液。将所得悬浮液转移至带有聚四氟乙烯内衬的 100 mL 不锈钢高压釜中, 于 180℃下反应 6 h [25]。反应结束后, 去除上层清液, 收集沉淀产物, 依次用去离子水和乙醇洗涤五次, 再置于 70℃真空烘箱中干燥 12 h。干燥后的粉末在气氛管式炉中经 700℃退火处理 3 h, 即得 Zn/In-1 样品。采用相同的方法制备了 Zn:In 摩尔比为 1:2、2:1 和 3:1 的 ZnO/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料, 分别命名为 Zn/In-2、Zn/In-3 和 Zn/In-4。

### 2.3. 气体传感器的制作和测量

气敏性能测试采用 CGS-8 智能气敏分析系统, 用于实时监测传感器的电阻变化。在容积为 1 L 的测试气瓶底部集成紫外 LED 光源(波长分别为 365、405、480、650 nm), 测试时确保光照均匀覆盖传感器的敏感区域。所有测试均在室温下进行。

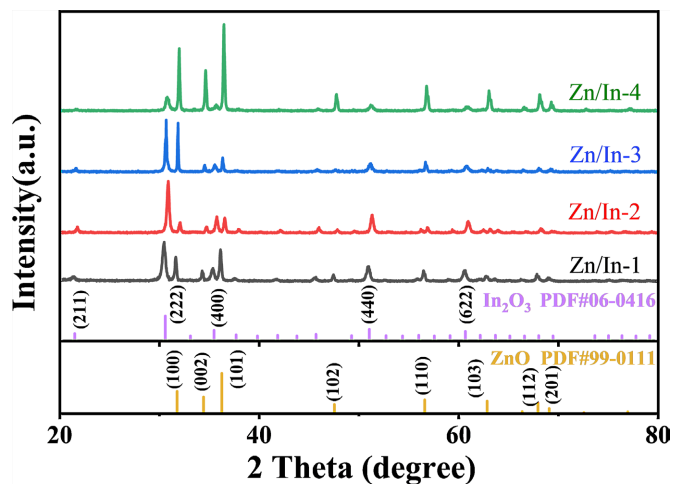
## 3. 结果与讨论

### 3.1. 表征结果

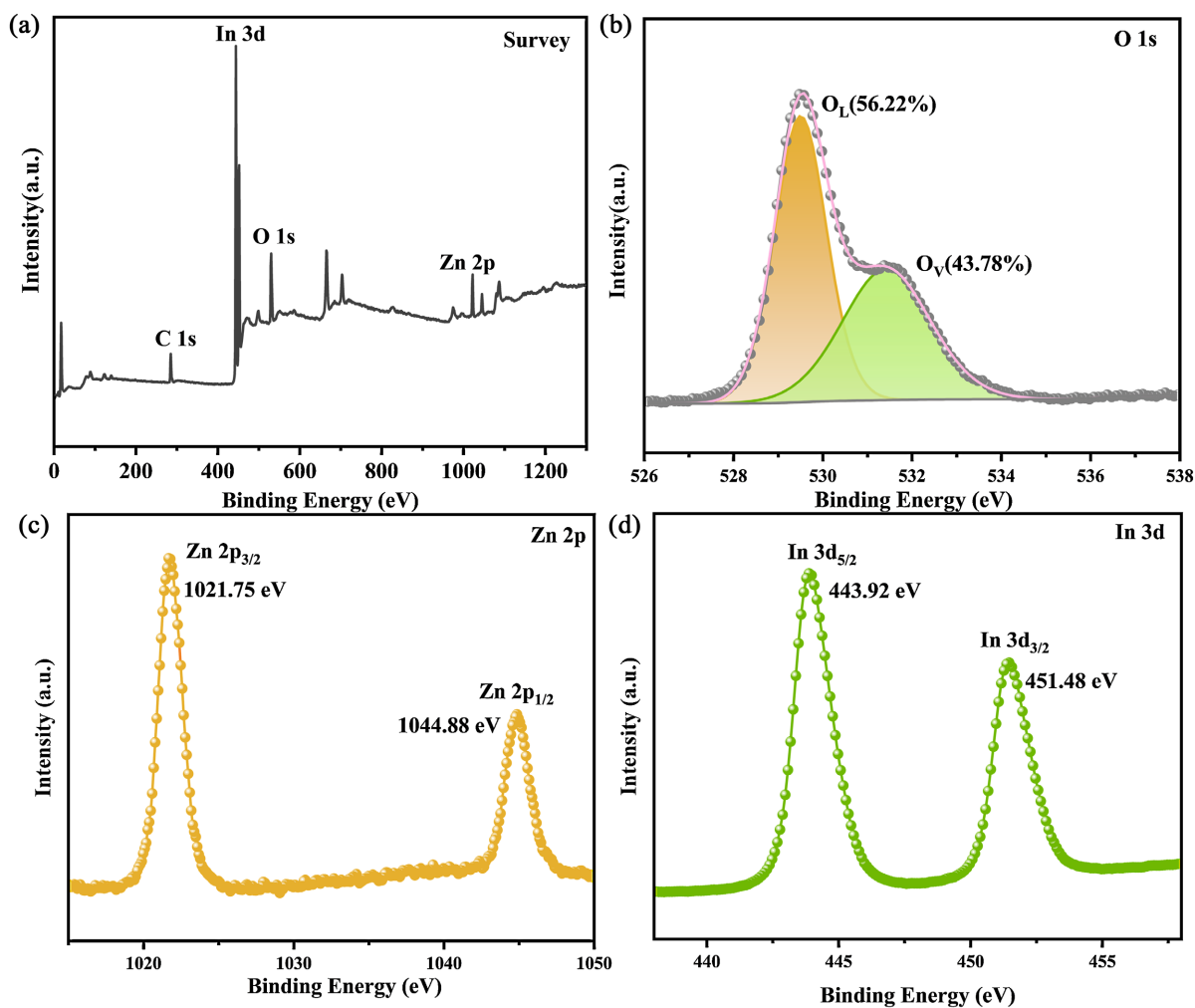
通过 X 射线衍射(XRD, BRUKER D8 ADVANCE, 德国), 分析了 Zn/In-1、Zn/In-2、Zn/In-3 和 Zn/In-4 四种材料的相组成。

如图 1 所示, 所有不同摩尔比复合材料的 XRD 图谱均同时呈现出 ZnO 与 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 两相的特征衍射峰。其中, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的特征峰对应于(211)、(222)、(400)、(440)及(622)晶面(PDF#06-0416), ZnO 的特征峰对应于(002)、(101)、(102)、(110)、(103)、(112)及(201)晶面(PDF#99-0111)。对比发现, Zn/In-2 样品中 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的衍射峰强度明显高于 Zn/In-1, 与其 Zn 与 In 摩尔比为 1:2 的成分特征相符。类似地, 在 Zn/In-3 和 Zn/In-4 样品中, 随着 Zn/In 摩尔比的增大, ZnO 的衍射峰强度呈现逐渐增强的趋势。四种样品的衍射峰均清晰尖锐, 未检测到任何杂质峰, 表明成功合成了具有高纯度的目标材料。Zn/In-1、Zn/In-2、Zn/In-3 和 Zn/In-4 特征峰形态分别很好对应 Zn 与 In 的摩尔比 1:1、1:2、2:1 和 3:1。

采用 X 射线光电子能谱(XPS)对 Zn/In-3 样品的化学组成与电子态进行了表征。并以 C 1s 峰(284.8 eV)为基准对测试数据进行校正。图 2(a)显示, Zn/In-3 样品中主要含有 Zn、O 和 In 三种元素。其中的 O 1s 谱可以拟合为两个峰代表两种氧类型: 晶格氧(O<sub>L</sub>)和氧空位(O<sub>V</sub>), 如图 2(b)所示。O<sub>L</sub>、O<sub>V</sub> 分别的百分比为 56.22%、43.78%。Zn/In-3 的 Zn 2p 的高分辨率光谱如图 2(c)所示, 在 1021.75 eV 和 1044.88 eV 处出



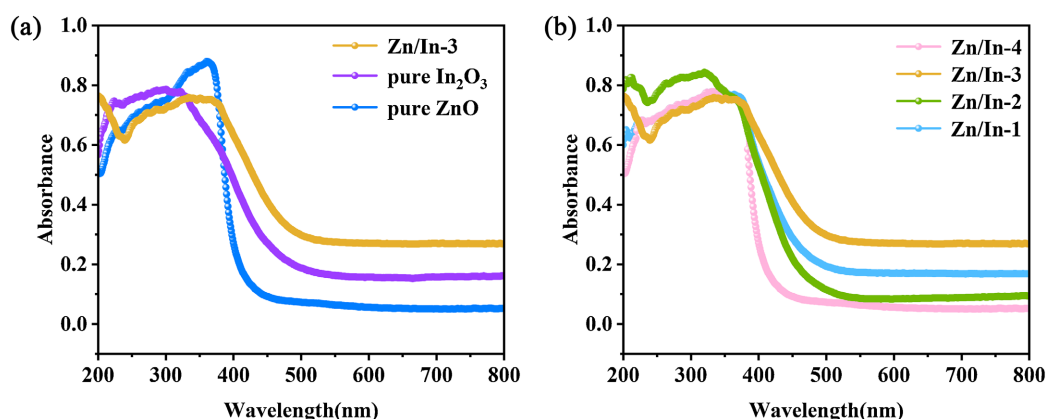
**Figure 1.** XRD patterns of ZnO/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite materials with different Zn/In molar ratios  
**图 1.** 不同 Zn/In 摩尔比 ZnO/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料的 XRD 图谱



**Figure 2.** (a) XPS spectrum of Zn/In-3; (b) O 1s spectrum of Zn/In-3; (c) In 3d spectrum of Zn/In-3; (d) Zn 2p spectrum of Zn/In-3  
**图 2.** (a) Zn/In-3 的 XPS 图谱; (b) Zn/In-3 的 O 1s 光谱; (c) Zn/In-3 的 In 3d 光谱; (d) Zn/In-3 的 Zn 2p 光谱

现两个清晰的特征峰, 分别归属于 Zn  $2p_{3/2}$  和 Zn  $2p_{1/2}$  能级, 表明 Zn 元素在复合材料中以  $Zn^{2+}$  氧化态形式存在。In 3d 的高分辨谱图如图 2(d) 所示, 在 443.92 eV 和 451.48 eV 处出现两个特征峰, 分别对应 In  $3d_{5/2}$  和 In  $3d_{3/2}$  能级, 表明 In 元素以  $In^{3+}$  氧化态形式存在。

在明确材料化学组成的基础上, 为进一步探究光激发对材料性能的影响, 采用紫外-可见吸收光谱对不同样品的光吸收特性进行了表征, 结果如图 3 所示。从图中可以看出, Zn/In-3 样品在波长 300 nm 附近的吸收光谱与纯 ZnO 基本一致, 在 350~400 nm 波长范围内, 其吸收强度介于纯 ZnO 与纯  $In_2O_3$  之间, 且相较于纯  $In_2O_3$  有所增强。在 400~800 nm 的可见光区, Zn/In-3 的吸收强度均高于纯 ZnO 和纯  $In_2O_3$ 。图 3(b) 对比了不同摩尔比复合材料的紫外-可见吸收光谱。在 200 至 350 nm 的紫外光区, Zn/In-2 样品表现出最强的光吸收能力, 结合图 3(a) 可知, 这是由于该样品 Zn 与 In 的摩尔比为 1:2, 更靠近  $In_2O_3$  的吸收峰。在 350 至 800 nm 波长范围内, Zn/In-3 样品的光吸收强度明显高于其他三种比例的材料, 表明该摩尔比下的复合材料具有更优的可见光吸收性能。



**Figure 3.** (a) UV-visible absorption spectra of Zn/In-3,  $In_2O_3$ , and pure ZnO; (b) UV-visible absorption spectra of Zn/In-1, Zn/In-2, Zn/In-3, and Zn/In-4

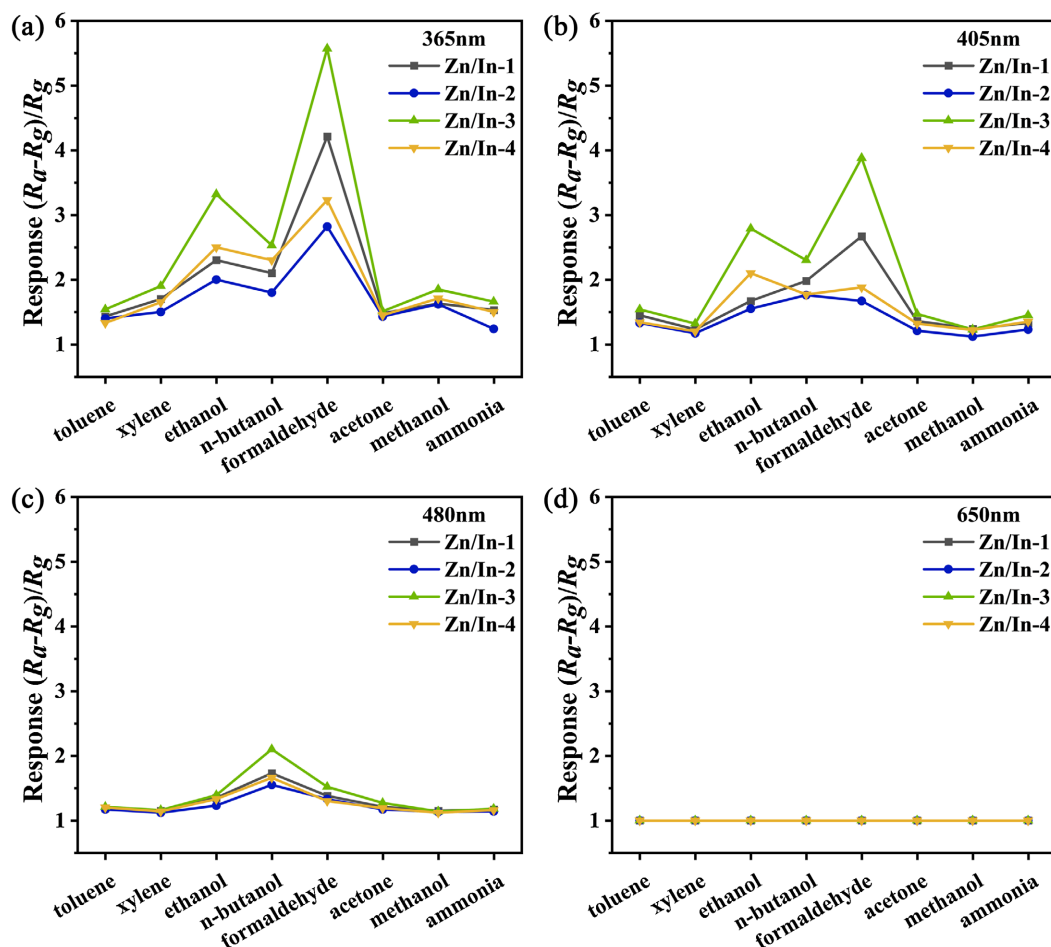
**图 3.** (a) Zn/In-3、纯  $In_2O_3$  与纯 ZnO 的紫外-可见吸收光谱; (b) Zn/In-1、Zn/In-2、Zn/In-3、Zn/In-4 的紫外-可见吸收光谱

### 3.2. 传感性能测试

为了研究不同光照条件对不同摩尔比异质结材料气敏性能的影响, 分别在 365 nm、405 nm、480 nm、650 nm 波长光照下测试了各样品对浓度为 100 ppm 的各种气体的响应, 结果如图 4 所示。

从图 4 中可以明显看出, 随着波长的增大, Zn/In-1、Zn/In-2、Zn/In-3 和 Zn/In-4 四种物质的响应值都随之逐渐降低。在 365 nm 紫外光照射下, Zn/In-3 样品的灵敏度最高。通过对比四种不同摩尔比材料在不同光照下的响应值可以发现, 随着 Zn/In 摩尔比的增大, 响应值逐渐升高, 但当摩尔比达到 3:1 (Zn/In-4) 时响应值出现下降, 在四种波长光照条件下 Zn/In-3 的响应值均为最高。图 4(a) 显示, Zn/In-3 传感器对 100 ppm 甲醛的响应值较大 ( $S_{\text{formaldehyde}} = 5.57$ )。研究表明, 紫外光照射下金属氧化物表面可产生光生电子-空穴对。其中光生空穴与表面晶格氧反应可生成额外的氧空位, 这些氧空位作为活性中心能够增强气体分子的化学吸附并降低反应能垒, 从而显著提升气敏响应性能[9]。图 4(b) 可以看出, 在 405 nm 光照下传感器的选择性与 365 nm 基本一致, 但是响应值均较 365 nm 有所下降。结合紫外-可见吸收光谱分析, 405 nm 波长处的光吸收强度低于 365 nm, 因此材料吸收的光子能量减少, 导致响应值降低。图 4(c) 显示, 在 480 nm 光照下响应值进一步降低, 且选择性发生改变, 不再对甲醛具有较高的响应值, 而是对正丁醇响应值较高 ( $S_{n\text{-butanol}} = 2.11$ )。此时, 对应紫外-可见吸收光谱中光吸收强度下降, 随着波长增大,

光子能量进一步减小。当波长为 650 nm 时, 如图 4(d)所示, 四种物质均没有响应, 此时材料的可吸收光谱强度降至最低, 且 650 nm 光的光子能量低于 ZnO/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的禁带宽度, 不足以激发电子从价带跃迁至导带, 因此无法产生有效的光生载流子参与气敏反应。



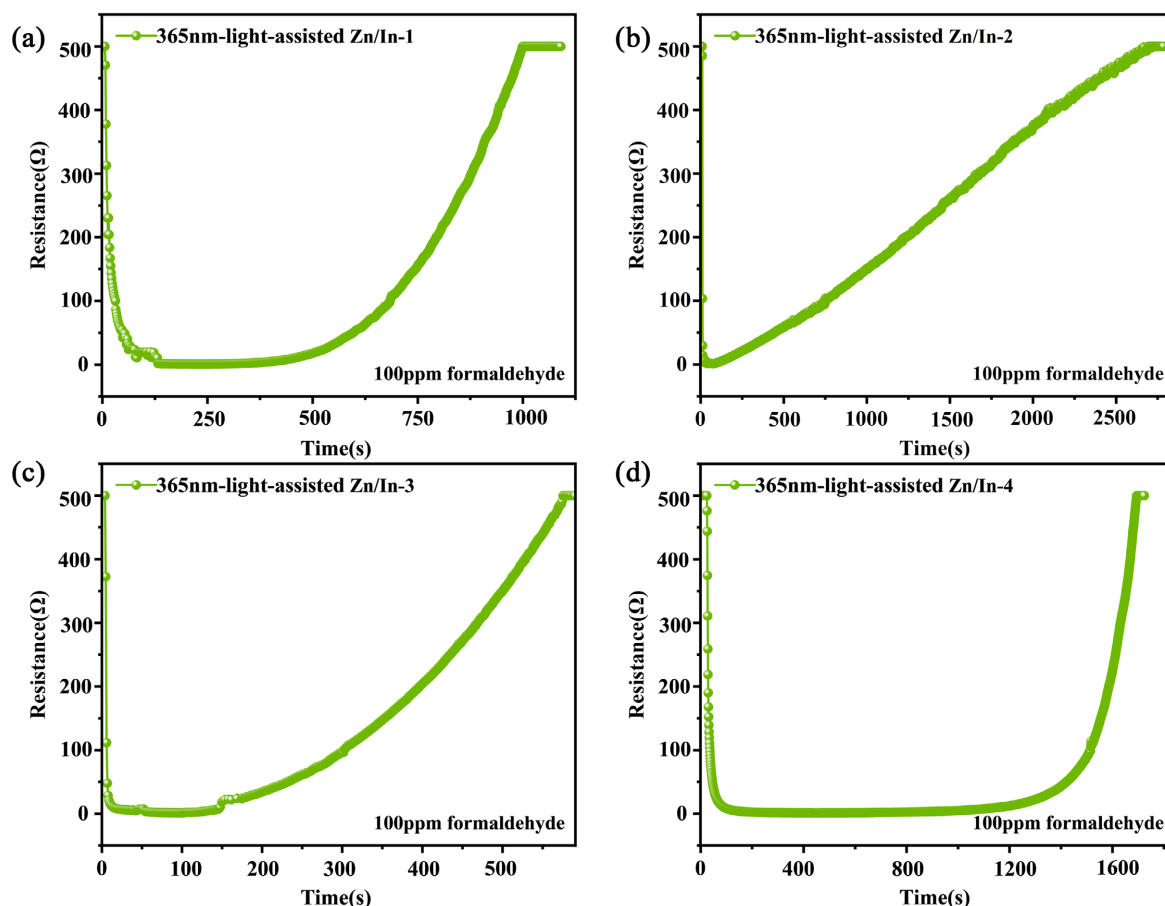
**Figure 4.** The responses of Zn/In-1, Zn/In-2, Zn/In-3, and Zn/In-4 to 100 ppm concentrations of benzene, xylene, ethanol, n-butanol, formaldehyde, acetone, methanol, and ammonia at wavelengths of 365 nm, 405 nm, 480 nm, and 650 nm, respectively. **图 4.** Zn/In-1、Zn/In-2、Zn/In-3 和 Zn/In-4 对 100 ppm 浓度苯、二甲苯、乙醇、正丁醇、甲醛、丙酮、甲醇和氨气的响应, 波长分别为 365 nm、405 nm、480 nm 和 650 nm

光激发产生的光生载流子可为材料表面反应提供能量, 从而降低气体分子与敏感材料之间的反应能垒, 使其在室温条件下即可发生有效的气敏反应。为提升光激发气体传感器的实用性, 采用异质结结构以缩短响应-恢复时间, 因此进一步考察了在 365 nm 波长光照条件下, 对甲醛响应性能最优的 Zn/In-3 样品的响应-恢复特性。

根据图 5 所示的响应-恢复变化规律, 四种不同摩尔比复合材料的响应-恢复时间由短到长依次为 Zn/In-3 (2:1)、Zn/In-1 (1:1)、Zn/In-4 (3:1) 和 Zn/In-2 (1:2)。随着 Zn/In 摩尔比的增大, 响应-恢复时间呈现先缩短后延长的趋势, 在摩尔比为 2:1 时达到最优, 而当摩尔比进一步增大至 3:1 时, 响应-恢复时间反而变长。当 Zn 与 In 的摩尔比为 2:1 时, ZnO 与 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在复合材料中形成较为理想的异质结结构。异质结界面的能带弯曲效应促进了光生电子-空穴对的有效分离, 减少了载流子的复合几率, 从而加快了材料表面气体分子的吸附与脱附速率, 使响应-恢复时间显著缩短。此外, 适量的 ZnO 与 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相互协同,

可提供充足的界面活性位点, 有利于气敏反应的快速进行。

响应-恢复时间是决定气体传感器实际应用价值的关键参数, 稳定性亦是衡量其长期使用性能的重要指标。为此, 本文测试了 Zn/In-3 复合材料在室温条件下对甲醛的响应-恢复时间及其稳定性, 结果如图 6 所示。



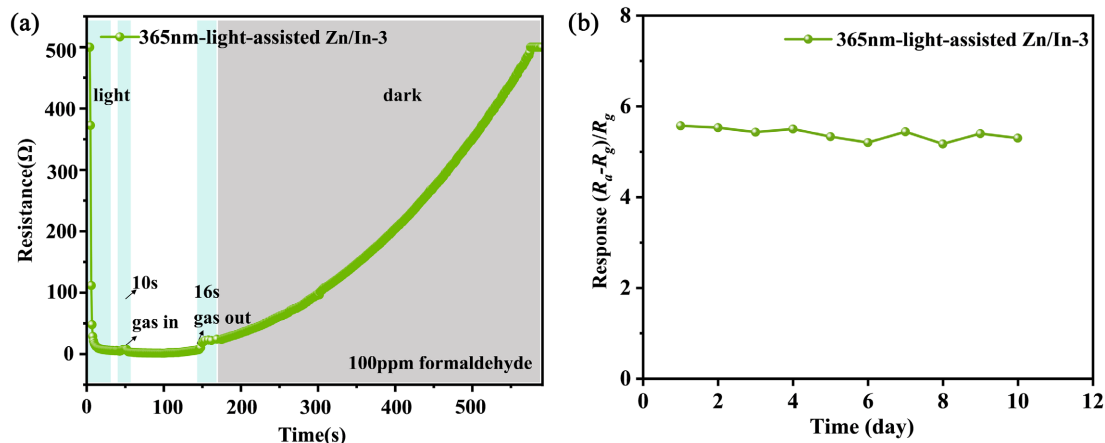
**Figure 5.** Response-recovery curves of Zn/In-1, Zn/In-2, Zn/In-3, and Zn/In-4 to 100 ppm formaldehyde under 365 nm illumination

**图 5.** Zn/In-1、Zn/In-2、Zn/In-3 和 Zn/In-4 在 365 nm 光照下对 100ppm 甲醛的响应-恢复曲线

如图 6(a)所示, 在室温条件下, Zn/In-3 传感器在黑暗环境的初始电阻为 500 MΩ。在 365 nm 紫外光照射下, 传感器电阻迅速下降。待电阻稳定后, 将传感器置于 100 ppm 甲醛气氛中, 响应时间为 10 s, 同时保持光照。随后将传感器重新置于空气中, 在光照条件下其电阻迅速恢复至加光时的稳定值, 恢复时间为 16 s。之后撤去光源, 电阻逐渐恢复至黑暗环境初始值。如图 6(b)所示, 实验过程中收集了在波长为 365 nm 的光照条件下, Zn/In-3 传感器在 100 ppm 甲醛气体环境中连续 10 天的数据。测试结果显示, 在 10 天测试周期内传感器的灵敏度未出现明显波动。这一现象表明 Zn/In-3 传感器具有良好的长期稳定性。

### 3.3. 不同室温光照气体传感器的比较

表 1 将本工作与近年来发表的室温光照气体传感器在工作条件、响应值、响应-恢复时间等方面进行比较。



**Figure 6.** (a) Response and recovery time of Zn/In-3 to 100 ppm formaldehyde under 365 nm illumination; (b) Long-term stability testing of the Zn/In-3 sensor under 365 nm illumination at 100 ppm formaldehyde over a 10-day period

**图 6.** (a) Zn/In-3 在 365 nm 光照下对 100 ppm 甲醛的响应和恢复时间; (b) 在波长为 365 nm 的光下, Zn/In-3 传感器在 100 ppm 甲醛下 10 天的长期稳定性进行测试

**Table 1.** Comparison of gas sensors under different room temperature and illumination conditions

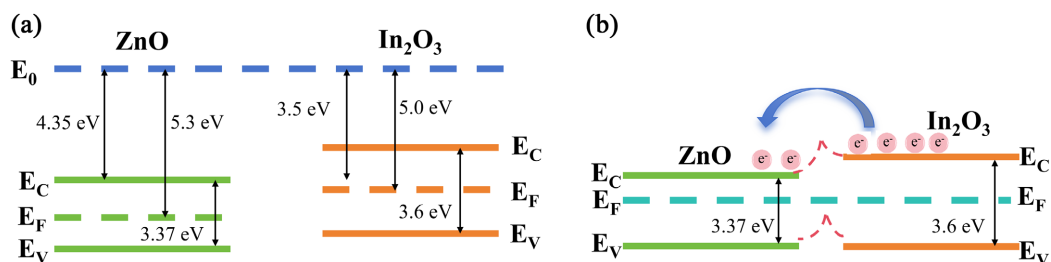
**表 1.** 不同室温光照气体传感器对比

材料	气体	浓度(ppm)	工作条件	响应值	响应时间(s)	恢复时间(s)	参考文献
HoFeO <sub>3</sub>	甲醛	100	RT、UV	75	719	248	[26]
F-ZnO	甲醛	2	RT、UV	1.89	210	25	[27]
ZnO-SnO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	100	RT、UV	13.617	64	72	[28]
GaN/TiO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	1	RT、UV	1.33	140	160	[29]
ZnO/In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	甲醛	100	RT、UV	5.57	10	16	本文

#### 4. 气体传感机理

ZnO/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合材料暴露于空气中时, 表面会吸附大量氧分子, 氧从材料导带捕获电子形成吸附氧 O<sub>2</sub><sup>-</sup>、O<sup>-</sup> 和 O<sup>2-</sup>。在低于 147°C 的工作温度下, 传感层表面主要吸附的氧离子为 O<sub>2</sub><sup>-</sup>, 导致材料表面形成电子耗尽层, 使其在空气中呈现较高电阻。当传感器暴露于甲醛气体时, 吸附氧与甲醛分子发生反应, 将电子释放回传感材料, 使电阻降低。ZnO/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 异质结的形成可显著增强上述气敏过程。In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 ZnO 的功函数分别为 5.0 eV 和 5.3 eV, 当两者形成异质结时, 由于 ZnO 的费米能级较低, 电子从 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 流向 ZnO 直至费米能级达到平衡, 如图 7 所示。该异质结结构为传感过程提供了更多自由电子, 使氧分子能够捕获更多电子, 同时提高了载流子迁移率, 从而有效增强材料的气敏性能。

在光激发条件下, 光子能量与波长呈反比关系, 波长越短, 光子能量越高。当光子能量大于或等于半导体材料的禁带宽度时, 能够激发电子从价带跃迁至导带, 产生光生电子-空穴对, 从而参与气敏反应。在本研究中, 365 nm 紫外光的光子能量约为 3.40 eV 高于 ZnO (3.37 eV) 和 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3.60 eV) 的禁带宽度, 能够有效激发光生载流子, 因此四种材料在 365 nm 光照下均表现出最高的响应值。随着波长增加, 光子能量逐渐减小, 光激发效率显著下降。当波长增至 650 nm 时, 光子能量降至约 1.91 eV, 无法激发带间跃迁, 因此传感器无法产生有效的气敏响应。在紫外光激发下, ZnO/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 异质结界面处产生大量光生电子-空穴对, 导致肖特基结处能带发生弯曲, 在 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 一侧形成电子耗尽层。光生电子作为活性位点可促进氧化还原反应。当传感器置于空气中时, O<sub>2</sub> 分子化学吸附于材料表面形成氧物种, 进一步增厚电



**Figure 7.** Schematic diagram of the sensing mechanism of ZnO/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> heterojunction: (a) before the formation of the heterojunction; (b) after the formation of the heterojunction

**图 7.** ZnO/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 异质结传感机理示意图: (a) 异质结形成前; (b) 异质结形成后

子耗尽层。暴露于甲醛后, HCHO 分子与化学吸附的 O<sub>2</sub> 相互作用, 将捕获的电子释放回导带, 使电子耗尽层减薄、肖特基势垒高度降低, 显著提高材料电导率。此外, 在光照下, 材料受激发产生电子-空穴对, 氧空位作为本征缺陷, 成为光生载流子的有效分离与传输位点, 二者形成高协同作用。从气体吸附动力学的角度分析, 氧空位本身具有极强的吸附活性, 可作为气体分子的优先吸附位点, 从而显著降低其吸附活化能。氧空位促进光生载流子分离的作用, 进一步增强了材料表面的电荷转移能力。被氧空位捕获的光生电子可与空气中的氧气反应, 生成活性氧物种并附着于材料表面。这些活性物种能迅速与目标气体发生界面反应, 从而加快气体反应速率。同时, 光生空穴可促进 O<sub>2</sub> 的中和, 并加速吸附态甲醛分子的解吸, 从而缩短传感器恢复时间。

实验结果表明, 随着 Zn/In 摩尔比值的增大, 材料响应值也随之先增大后减小, 响应-恢复时间也随之先缩短后延长, 说明气敏性能与异质结的构成及摩尔比密切相关。随着 ZnO 含量的增加, 异质结数量相应增多, 界面效应增强, 载流子分离效率进一步提升, 因此响应-恢复时间逐渐缩短。然而, 当摩尔比进一步增至 3:1 时, ZnO 含量过高, 异质结界面相对比例下降, ZnO 颗粒之间可能发生团聚或形成非均相分布, 导致异质结界面的有效性降低。同时, 过量的 ZnO 会减弱 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的电子调控作用, 界面处能带弯曲程度减小, 光生载流子分离效率下降, 复合速率增加, 从而使响应-恢复时间延长。

综上所述, 适当的 Zn/In 摩尔比 2:1 有助于形成高效异质结结构, 优化界面载流子分离效率, 从而获得较短的响应-恢复时间。而过高的 ZnO 含量则会破坏异质结的协同效应, 导致响应-恢复性能下降。

## 5. 结论

本研究通过水热法成功合成了不同 Zn/In 摩尔比的 ZnO/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 异质结复合材料。光激发可有效提升材料的气敏性能, 构建异质结可有效缩短响应-恢复时间。内在机制为两者增强电荷分离效率, 使得光生电子更为快速地参与反应, 缩短响应时间, 并且异质结造成的氧空位与界面缺陷促进吸附与脱附。其中, Zn/In-3 样品在 365 nm 紫外光照射下表现出最佳的气敏特性, 对 100 ppm 甲醛的响应值达到 5.57, 响应时间为 10 s, 恢复时间为 16 s。该传感器在室温条件下具有优异的选择性、较快的响应-恢复速度以及良好的长期稳定性。

## 基金项目

本研究得到天津市自然科学基金(项目编号: 22JCYBJC01140)和中国国家自然科学基金(项目编号: 61704120 和 61804109)的资助。

## 参考文献

- [1] Liu, J., Sun, J., Zhu, L., Zhang, J., Yang, X., Zhang, Y., *et al.* (2025) Advancements and Strategies for Selectivity

- Enhancement in Chemiresistive Gas Sensors. *Nanomaterials*, **15**, Article No. 1381. <https://doi.org/10.3390/nano15171381>
- [2] Yao, R., Xia, Y., Yang, L., Xiang, J., Zhao, Q. and Guo, S. (2025) Noble Metal Functionalized Metal Oxide Semiconductors for Enhanced Gas Sensing. *Molecules*, **30**, Article No. 4683. <https://doi.org/10.3390/molecules30244683>
- [3] Zhang, Y., Li, R., Guo, R., Jiao, M., Wang, G. and Zhao, Z. (2025) Recent Progress in Low-Power-Consumption Metal Oxide Semiconductor Gas Sensors. *Materials*, **18**, Article No. 4864. <https://doi.org/10.3390/ma18214864>
- [4] Shin, H., Park, J., Kim, D., Choi, K., Hwang, J., Song, J., *et al.* (2026) Design Optimization of Embedded Micro-Heater for Reliable Gas Sensing and On-Chip Annealing. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **448**, Article ID: 139005. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2025.139005>
- [5] Nasriddinov, A., Zairov, R. and Rumyantseva, M. (2025) Light-Activated Semiconductor Gas Sensors: Pathways to Improve Sensitivity and Reduce Energy Consumption. *Frontiers in Chemistry*, **13**, Article ID: 1538217. <https://doi.org/10.3389/fchem.2025.1538217>
- [6] Xu, F. and HO, H. (2017) Light-Activated Metal Oxide Gas Sensors: A Review. *Micromachines*, **8**, Article No. 333. <https://doi.org/10.3390/mi8110333>
- [7] Kumar, R., Liu, X., Zhang, J. and Kumar, M. (2020) Room-Temperature Gas Sensors under Photoactivation: From Metal Oxides to 2D Materials. *Nano-Micro Letters*, **12**, Article No. 164. <https://doi.org/10.1007/s40820-020-00503-4>
- [8] Deb, S., Mondal, A. and Reddy, Y.A.K. (2024) Review on Development of Metal-Oxide and 2D Material Based Gas Sensors under Light-Activation. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **30**, Article ID: 101160. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2024.101160>
- [9] Chizhov, A., Kutukov, P., Astafiev, A. and Rumyantseva, M. (2023) Photoactivated Processes on the Surface of Metal Oxides and Gas Sensitivity to Oxygen. *Sensors*, **23**, Article No. 1055. <https://doi.org/10.3390/s23031055>
- [10] Lee, J., Kim, M., Park, S., Ahn, J. and Kim, I. (2025) Materials Engineering for Light-Activated Gas Sensors: Insights, Advances, and Future Perspectives. *Advanced Materials*, **37**, Article No. 8204. <https://doi.org/10.1002/adma.202508204>
- [11] Liu, Z.J., Jia, J.F. and Zhao, G.Z. (2026) Recent Advances in Modified In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Based Gas Sensors for Ultra-Sensitive Formaldehyde Detection. *Talanta*, **299**, Article ID: 129102. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2025.129102>
- [12] Kumar, P., Chiu, Y., Deng, Z., Kumar, U., Chen, K., Huang, W., *et al.* (2021) Surface Modification of ZnO Nanopillars to Enhance the Sensitivity Towards Methane: The Studies of Experimental and First-Principle Simulation. *Applied Surface Science*, **568**, Article ID: 150817. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150817>
- [13] Cheng, J.P., Zhang, Y.J. and Guo, R.Y. (2008) ZnO Microtube Ultraviolet Detectors. *Journal of Crystal Growth*, **310**, 57-61. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.08.034>
- [14] Yang, S., Yin, H., Wang, Z., Lei, G., Xu, H., Lan, Z., *et al.* (2023) Gas Sensing Performance of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanostructures: A Mini Review. *Frontiers in Chemistry*, **11**, Article ID: 1174207. <https://doi.org/10.3389/fchem.2023.1174207>
- [15] Tuzluca, F.N., Yesilbag, Y.O. and Ertugrul, M. (2017) Investigation of Temperature, Catalyst Thickness and Substrate Effects in In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanostructures. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **111**, 439-446. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2017.08.035>
- [16] Rigoni, F., Zappa, D., Baratto, C., Faglia, G. and Comini, E. (2024) Single ZnO Nanowire for Electrical and Optical NO<sub>2</sub> Gas Sensing: Origin of Reversible and Irreversible Gas Effects Investigated by Photoluminescence Spectroscopy. *ACS Sensors*, **9**, 4646-4654. <https://doi.org/10.1021/acssensors.4c00901>
- [17] Wang, S.G., Tan, C.J., Zong, Q.H., *et al.* (2025) Selective Reduction Laser Sintering: A New Strategy for NO<sub>2</sub> Gas Detection Based on In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles. *Advanced Functional Materials*, **35**, Article No. 19057. <https://doi.org/10.1002/adfm.202419057>
- [18] Chizhov, A., Rumyantseva, M. and Gaskov, A. (2021) Light Activation of Nanocrystalline Metal Oxides for Gas Sensing: Principles, Achievements, Challenges. *Nanomaterials*, **11**, Article No. 892. <https://doi.org/10.3390/nano11040892>
- [19] Ponzoni, A. (2022) A Statistical Analysis of Response and Recovery Times: The Case of Ethanol Chemiresistors Based on Pure SnO<sub>2</sub>. *Sensors*, **22**, Article No. 6346. <https://doi.org/10.3390/s22176346>
- [20] Hu, J., Wang, X., Lei, H., Luo, M. and Zhang, Y. (2024) Plasmonic Photothermal Driven Mxene-Based Gas Sensor for Highly Sensitive NO<sub>2</sub> Detection at Room Temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **407**, Article ID: 135422. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2024.135422>
- [21] Yang, S., Lei, G., Xu, H., Lan, Z., Wang, Z. and Gu, H. (2021) Metal Oxide Based Heterojunctions for Gas Sensors: A Review. *Nanomaterials*, **11**, Article No. 1026. <https://doi.org/10.3390/nano11041026>
- [22] Ding, J., Wang, Y., Qu, Y., Chen, H. and Fu, H. (2026) Hydrothermal Synthesis of ZnO/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocomposites Derived from Dual Mofs to Enhance the Gas Sensing Performance for Ethanolamine. *Sensors and Actuators A: Physical*, **397**, Article ID: 117198. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2025.117198>
- [23] Li, Y., Wei, X., Liu, Q., Zang, D. and You, R. (2024) Visible Light-Activated Room Temperature NO<sub>2</sub> Gas Sensing

- 
- Based on the In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@ZnO Heterostructure with a Hollow Microtube Structure. *ACS Sensors*, **9**, 3741-3753. <https://doi.org/10.1021/acssensors.4c00919>
- [24] Espid, E. and Taghipour, F. (2017) Development of Highly Sensitive ZnO/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composite Gas Sensor Activated by UV-Led. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **241**, 828-839. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2016.10.129>
- [25] An, D., Wang, Q., Tong, X., Lian, X., Zou, Y. and Li, Y. (2019) ZnO-Enhanced In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Based Sensors for N-Butanol Gas. *Ceramics International*, **45**, 6869-6874. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.12.182>
- [26] 宋逸俏. 光辅助型铁酸钨甲醛气体传感器的制作及性能研究[D]: [硕士学位论文]. 湘潭: 湘潭大学, 2020.
- [27] Guo, S., Chen, X., Chen, H., Li, P., Wang, X., Liu, Y., *et al.* (2024) Ultrasensitive Room Temperature Formaldehyde Sensors Based on F Doped ZnO Nanostructures Activated by UV Light. *Langmuir*, **40**, 24592-24604. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.4c03304>
- [28] 郭梦瑶. 基于 ZnO 改性的室温紫外光激发 NO<sub>2</sub> 气体传感器的研究[D]: [硕士学位论文]. 兰州: 甘肃农业大学, 2025.
- [29] Khan, M.A.H., Thomson, B., Debnath, R., Rani, A., Motayed, A. and Rao, M.V. (2020) Reliable Anatase-Titania Nanoclusters Functionalized GaN Sensor Devices for UV Assisted NO<sub>2</sub> Gas-Sensing in Ppb Level. *Nanotechnology*, **31**, Article ID: 155504. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab6685>