

# ZnO 半导体气体传感器气敏性能的仿真模拟\*

刘智源<sup>1)</sup> 林远桂<sup>1)</sup> 黄释怡<sup>1)</sup> 吕承蹊<sup>1)</sup> 袁欢<sup>1)2)†</sup> 张秋平<sup>1)</sup>余飞<sup>1)</sup> 郭建<sup>1)</sup> 游彪<sup>2)</sup> 徐明<sup>1)2)‡</sup>

1) (西南民族大学电子信息学院, 信息材料四川省高等学校重点实验室, 成都 610225)

2) (南京大学固体微结构物理全国重点实验室, 南京 210093)

(2025 年 12 月 4 日收到; 2026 年 3 月 10 日收到修改稿)

近年来, 研发能有效监测环境中有毒有害气体的器件刻不容缓. 氧化锌 (ZnO) 纳米材料因其优异的物理化学性质在气体传感领域引起了广泛关注. 本文基于气体表面反应动力学、光激发效应、湿度干扰和电学响应多个物理化学过程, 并通过耦合微分方程组进行描述, 使用 MATLAB 仿真的方法, 讨论了 ZnO 气体传感器的气体选择性, 不同浓度待测气体、不同温度、不同波长、不同光照强度和不同湿度条件对应的 ZnO 半导体气体传感器的电导变化率和响应时间的变化规律. 结果表明, ZnO 气体传感器在高浓度, 高光强, 工作温度为 200—300 °C, 光波长为 375 nm 的干燥环境下具有更好的性能. 本研究对研发适用于各种环境条件的 ZnO 气体传感器具有参考意义.

**关键词:** ZnO 半导体气体传感器, MATLAB 仿真, 电导变化率, 响应时间**DOI:** 10.7498/aps.75.20251664**CSTR:** 32037.14.aps.75.20251664

## 1 引言

随着 20 世纪环境污染日益加剧, 对环境和人类健康有害的气体进行快速、选择性、灵敏且高效检测的需求变得尤为迫切<sup>[1]</sup>. 因此, 人们正致力于开发新型检测技术以取代现有方法, 如液相色谱 (LC) 和气相色谱 (GC)<sup>[2,3]</sup>. 值得特别关注的是, 基于半导体金属氧化物的化学电阻式气体传感器因其成本低廉、柔性高、稳定性强、操作简便、可检测多种气体且检测限低 (<ppm 级)<sup>[3-5]</sup>, 自 1962 年 Siyama 和 Kato<sup>[6]</sup> 首次在 ZnO 薄膜上实现气体检测以来, 基于半导体金属氧化物的气体检测一直受到研究者的高度关注. 然而, 由于高温条件下 (约 300—400 °C) 会导致能耗增高、氧化物晶粒团聚而

导致可靠性下降, 并且还可能存在高温环境下气体易燃的安全隐患<sup>[4,7,8]</sup>, 亟须研发在低温环境下也能工作的气体传感器.

ZnO 是一种纤锌矿结构的直接带隙半导体, 室温下禁带宽度为 3.2 eV, 其在紫外波段存在受激发射而成为重要的光电材料<sup>[9-11]</sup>, 目前已在太阳能电池、紫外半导体激光器和透明导电薄膜等方面得到广泛应用<sup>[12-14]</sup>. 在环境监测方面, ZnO 传感器可用于检测工业废气排放和汽车尾气. 据报道, 长期暴露在有害气体 NO<sub>2</sub> 中会导致呼吸和心血管疾病等健康问题, 而且 NO<sub>2</sub> 还会导致环境问题<sup>[15-17]</sup>. 因此, 准确检测和监测 NO<sub>2</sub> 至关重要<sup>[18-21]</sup>. ZnO 气敏传感器因其响应速度快、成本低、长期稳定性好等优点而受到广泛研究. 在前期工作中, 我们基于第一性原理计算研究了掺杂 ZnO 的光学性质<sup>[22,23]</sup>,

\* 微结构物理全国重点实验室开放课题 (批准号: M38008) 和西南民族大学中央高校基本科研业务费专项 (批准号: ZYN2025265) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: [wwwswun@qq.com](mailto:wwwswun@qq.com)

‡ 通信作者. E-mail: [hsuning\\_2001@aliyun.com](mailto:hsuning_2001@aliyun.com)

实验上还利用溶胶-凝胶法制备了过渡金属掺杂 ZnO 薄膜并研究了其光学性质<sup>[24,25]</sup>和磁学性质<sup>[26]</sup>, 对 ZnO 材料的微结构和光磁性能有了较深入的理解. 在此基础上, 我们将进一步探索 ZnO 作为气体传感材料的可能应用.

由于环境因素如待测气体浓度、温度、光波长、光照强度和湿度等会显著影响 ZnO 表面氧化还原反应、太阳光的利用效率和光腐蚀的敏感性, 因此, 针对不同环境探寻 ZnO 的最佳气敏性能显得尤为重要. 本研究基于气体表面反应动力学、光激发效应、湿度干扰和电学响应等多个物理化学过程, 并通过耦合微分方程组进行描述, 使用 MATLAB 仿真的方法, 讨论了 ZnO 半导体气体传感器的气体选择性, 不同浓度待测气体、不同温度、不同波长、不同光照强度和不同湿度条件对应下的 ZnO 半导体气体传感器的电阻变化率和响应时间的变化规律. 本研究为 ZnO 气体传感器在不同条件下的性能评估提供了理论基础, 对开发适用于各种环境条件的传感器具有重要参考意义.

## 2 模型与方法

本工作致力于解决 ZnO 传感器在复杂环境下的性能预测问题. 通过耦合微分方程组描述了一系列物理化学过程——从气体的表面反应动力学到温度和湿度影响, 再到光激发与电学响应, 从而建立起一个能够反映真实环境干扰的综合计算模型.

气体吸附动力学模型基于 Langmuir 吸附理论<sup>[4]</sup>, 考虑气体分子在传感器表面的吸附和解吸附过程, 采用 Langmuir 吸附模型, 假设表面均匀, 吸附位点相同, 且吸附分子之间没有相互作用. 对于单一气体, 表面覆盖度  $\theta$  随时间的变化由以下微分方程描述:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a C (1 - \theta) - k_d \theta, \quad (1)$$

式中,  $C$  是气体浓度,  $k_a$  和  $k_d$  分别是吸附和解吸附速率常数. 当存在多种气体 (待测气体和水分子的竞争吸附) 时, 使用竞争性 Langmuir 模型:

$$\frac{d\theta_g}{dt} = k_{a,g} C_g (1 - \theta_g - \theta_h) - k_{d,g} \theta_g, \quad (2)$$

$$\frac{d\theta_h}{dt} = k_{a,h} RH (1 - \theta_g - \theta_h) - k_{d,h} \theta_h, \quad (3)$$

式中, 下标  $g$  和  $h$  分别对应目标气体和水分子,  $RH$  是相对湿度.

光激发效应模型考虑到光照能产生光生载流

子从而强化吸附, 通过引入特定的增益系数 (与光强及波长相关), 实现了对吸附速率常数的动态校正<sup>[8]</sup>:

$$k_a = k_{a0} + \gamma I, \quad (4)$$

式中,  $k_{a0}$  是暗态吸附速率常数,  $\gamma$  是光增强系数,  $I$  是光强. 鉴于 ZnO 材料的光吸收主要集中于紫外区域 (可见光区域的增强系数较低), 光增强系数的设定必须是波长依赖性的. 为此, 我们引入了高斯函数来模拟和表征光吸收效率与波长之间的复杂关系<sup>[4,8]</sup>:

$$\eta(\lambda) = \eta_0 \exp \left[ -\frac{(\lambda - \lambda_c)^2}{2\sigma^2} \right], \quad (5)$$

式中,  $\lambda_c$  是中心波长 (ZnO 约为 370 nm),  $\sigma$  是带宽,  $\eta_0$  是最大效率. 然后, 光增强系数可表示为

$$\gamma = \gamma_0 \eta(\lambda), \quad (6)$$

式中,  $\gamma_0$  是最大光增强系数.

湿度干扰模型的核心在于水分子  $\theta_h$  与目标气体  $\theta_g$  在传感器表面对有限吸附位点的竞争吸附, 通过引入水分子的吸附和解吸附动力学, 可模拟湿气对性能的影响, 其动力学方程如 (2) 式和 (3) 式所述<sup>[4]</sup>.

电阻响应模型基于金属氧化物半导体气体传感器的电荷转移理论<sup>[27]</sup>, 将吸附覆盖度量化为电阻信号: 根据 n 型 ZnO 的特性, 氧化性气体 (如  $\text{NO}_2$ ) 捕获电子使电阻升高, 还原性气体 (如  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ) 释放电子使电阻降低. 因此, 采用线性正比关系的模型实现从表面覆盖度到电阻变化的转化, 具体模型如下所示:

$$R = R_0 (1 + \beta_g \theta_g + \beta_h \theta_h), \quad (7)$$

式中,  $R_0$  是基线电阻,  $\beta_g$  和  $\beta_h$  分别是目标气体和水分子的电阻响应系数. 对于氧化性气体,  $\beta_g > 0$ ; 对于还原性气体,  $\beta_g < 0$ .

温度效应模型基于化学动力学基本理论<sup>[28]</sup>, 用于描述速率常数与温度的关系, 通过 Arrhenius 方程描述温度对吸附、解吸附速率常数和基线电阻等参数的影响. 可以描述为

$$k = A \exp \left( -\frac{E_a}{RT} \right), \quad (8)$$

式中,  $k$  是速率常数,  $A$  是指前因子,  $E_a$  是活化能,  $R$  是气体常数,  $T$  是绝对温度. 具体对于吸附速率常数  $k_a$  和解吸附速率常数  $k_d$ , 可得到:

$$k_a = k_{a0} \exp \left[ -\frac{E_{a,ads}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right], \quad (9)$$

$$k_d = k_{d0} \exp \left[ -\frac{E_{a,ads}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right], \quad (10)$$

式中,  $T_0$  是参考温度 (如 298 K),  $k_{a0}$  和  $k_{d0}$  是参考温度下的速率常数,  $E_{a,ads}$  表示待测气体吸附过程的活化能.

定义 ZnO 半导体气体传感器的电阻变化率为  $\Delta R/R_0 \times 100\%$  ( $\Delta R = R - R_0$ ). 响应时间为达到稳态变化 90% 所需的时间. 依托 MATLAB 平台, 首先设定待测气体浓度、温度、湿度及光照等环境初值, 并据此确立特定工况下的有效吸附与解吸附速率常数. 随后, 应用 ODE45 数值算法求解描述气体与水分子竞争吸附的耦合微分方程组, 从而获取表面覆盖度随时间的动态演化数据. 最后, 将这些覆盖度数值代入电学模型转化为电阻瞬态响应曲线, 通过分析曲线的稳态幅值与过渡过程, 提取出具体的电阻变化率及响应时间指标, 以此完成对传感器气敏性能的定量评估. 将仿真结果与 Belal 等 [29]、Zhang 等 [30]、Gaiardo 等 [31] 在实验中得到的变化规律进行对比验证, 以期该多物理场模型为我们系统研究不同气体浓度、工作温度、湿度、光照波长与强度对 ZnO 传感器性能的耦合影响提供理论参考, 进而为设计高性能、抗干扰的气体传感器指明方向.

### 3 ZnO 半导体气体传感器的气体传感性能和实验计算仿真

图 1 是 ZnO 半导体气体传感器对待测气体的选择, 通过构建基于表面吸附动力学和电荷转移机制的物理模型, 深入揭示了不同气体分子与 ZnO

表面相互作用的物理本质差异. 在 10 ppm  $\text{NO}_2$  ( $1 \text{ ppm} = 1 \text{ mg/m}^3$ ) 作用下, 图 1(a) 中传感器的电阻变化率高达 594%, 且图 1(b) 中响应时间适中 (21 s), 显著优于同浓度量级的弱氧化性气体  $\text{CO}_2$  及还原性气体  $\text{H}_2$  和  $\text{CO}$ . 这一选择性源于表面电荷转移机制的主导作用:  $\text{NO}_2$  具有极高的电子亲和能, 能有效捕获 ZnO 导带中的本征电子形成吸附态 ( $\text{NO}_2 + e^- \rightarrow \text{NO}_2^-$ ), 导致表面耗尽层急剧增宽, 宏观表现为电阻显著上升. 相反, 还原性气体则通过与表面化学吸附氧 (如  $\text{O}^-$ ) 发生氧化还原反应并向导带回馈电子, 使得能带向下弯曲, 电阻下降. 这验证了特定气体分子的电子亲和势与 ZnO 表面态能级的匹配是决定气敏选择性的核心物理因素. 由于 ZnO 半导体气体传感器对  $\text{NO}_2$  气体的气敏响应最优, 所以在后面部分中只对  $\text{NO}_2$  气体进行讨论.

图 2 系统展示了传感器从 ppb 到 ppm 量级的动态电学响应. 如图 2(a)–(c) 所示, 电阻变化率呈现出明显的跨尺度非线性特征, 在超低浓度区 10–200 ppb 和低浓度区 200–1000 ppb ( $1 \text{ ppb} = 1 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ ), 表面吸附位点充足, 覆盖度  $\theta$  与浓度呈线性正比, 浓度  $C$  直接影响吸附速率项  $k_a C$ .  $k_a C$  随着  $C$  增大而增大, 进而导致稳态覆盖度  $\theta = k_a C / (k_a C + k_d)$  增大, 最终趋近 1, 这符合 Langmuir 单层吸附的物理预期; 进入中高浓度区 2–200 ppm 后, 响应增长逐渐趋于饱和. 从载流子统计物理角度分析, 当表面态密度远大于体相载流子浓度时, 表面费米能级钉扎效应显现, 进一步的气体吸附难以引起耗尽层宽度的显著变化. 此外, 如图 2(e)–(h) 所示, 响应时间表现出极强的浓度依赖性. 在

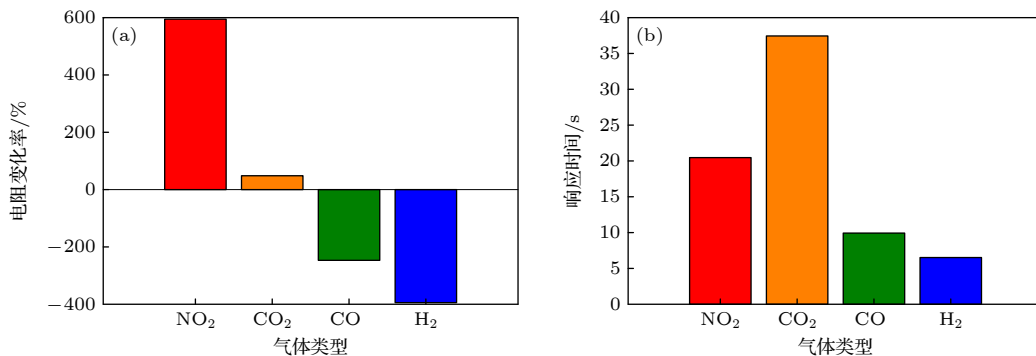


图 1 室温 (25  $^{\circ}\text{C}$ )、波长 400 nm、光照强度  $10 \text{ W/m}^2$  及干燥环境下, ZnO 半导体气体传感器的气体选择性 (a) 10 ppm  $\text{NO}_2$ , 50 ppm  $\text{CO}_2$ , 50 ppm  $\text{CO}$ , 50 ppm  $\text{H}_2$  时的电阻变化率对比; (b) 10 ppm  $\text{NO}_2$ , 50 ppm  $\text{CO}_2$ , 50 ppm  $\text{CO}$ , 50 ppm  $\text{H}_2$  时的响应时间对比

Fig. 1. At room temperature (25  $^{\circ}\text{C}$ ), under illumination at a wavelength of 400 nm and an intensity of  $10 \text{ W/m}^2$  in a dry environment, the gas selectivity of the ZnO semiconductor gas sensor: (a) Comparison of resistance change rates for 10 ppm  $\text{NO}_2$ , 50 ppm  $\text{CO}_2$ , 50 ppm  $\text{CO}$ , and 50 ppm  $\text{H}_2$ ; (b) comparison of response time for 10 ppm  $\text{NO}_2$ , 50 ppm  $\text{CO}_2$ , 50 ppm  $\text{CO}$ , and 50 ppm  $\text{H}_2$ .

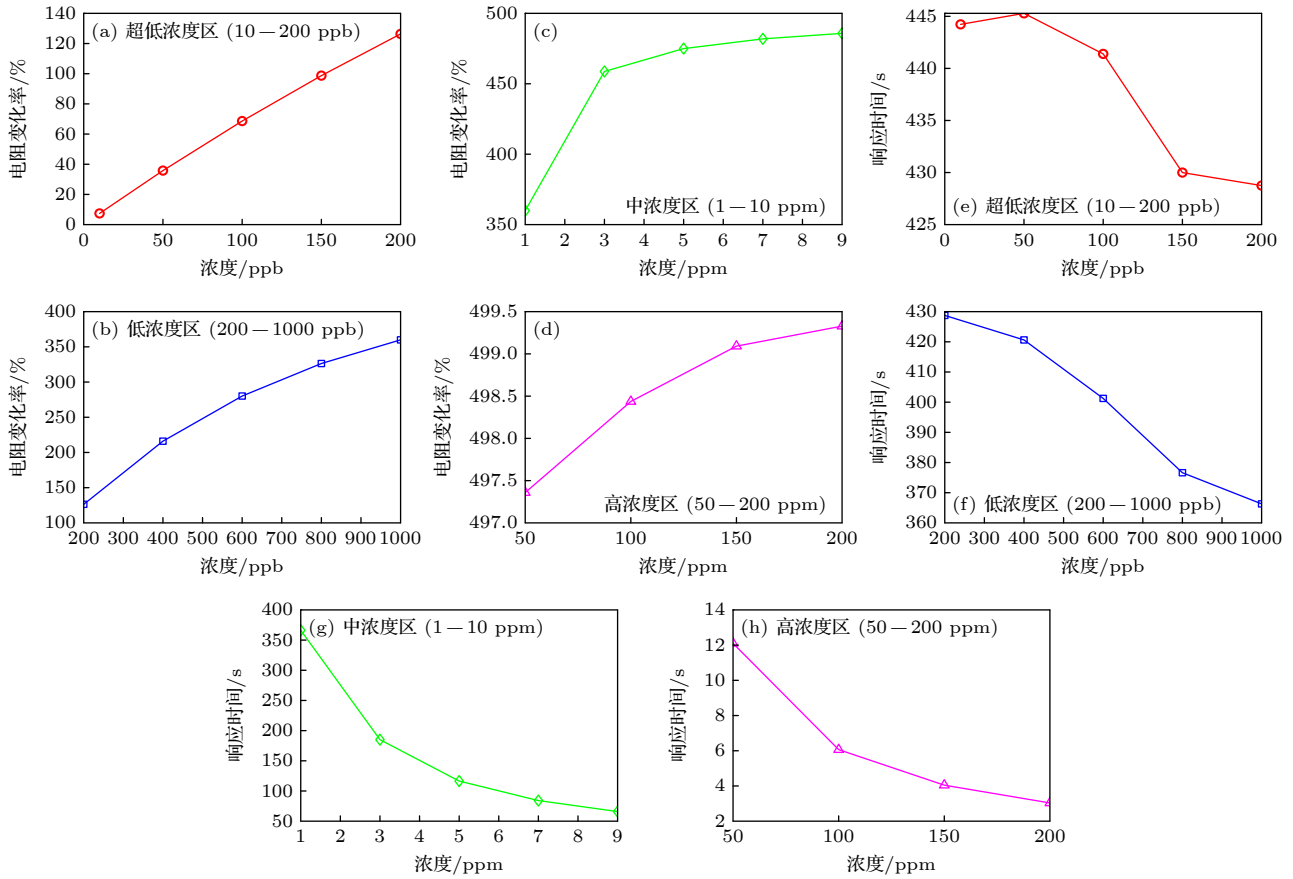


图 2 室温 (25 °C)、波长 400 nm、光照强度 10 W/m<sup>2</sup> 及干燥环境下, ZnO 半导体气体传感器对不同浓度 NO<sub>2</sub> 气体的 (a)–(d) 电阻变化率和 (e)–(h) 响应时间曲线 (a), (e) 10–200 ppb NO<sub>2</sub>; (b), (f) 200–1000 ppb NO<sub>2</sub>; (c), (g) 2–10 ppm NO<sub>2</sub>; (d), (h) 50–200 ppm NO<sub>2</sub>

Fig. 2. At room temperature (25 °C), under illumination at a wavelength of 400 nm and an intensity of 10 W/m<sup>2</sup> in a dry environment, (a)–(d) resistance change rate and (e)–(h) response time for the ZnO semiconductor gas sensor to NO<sub>2</sub> with different concentrations: (a), (e) 10–200 ppb NO<sub>2</sub>; (b), (f) 200–1000 ppb NO<sub>2</sub>; (c), (g) 2–10 ppm NO<sub>2</sub>; (d), (h) 50–200 ppm NO<sub>2</sub>.

200 ppb 或低于 200 ppb 时, 由于目标气体分子与 ZnO 表面活性位点的有效碰撞概率极低, 吸附速率常数项  $k_a C$  变得非常小, 系统需要极为漫长的时间才能建立起微弱的吸附-解吸附平衡, 因此响应时间会显著拉长, 200 ppb 时建立动力学平衡需耗时约 430 s.  $k_a C$  增大还会导致时间常数  $\tau = 1/(k_a C + k_d)$  减小, 因此响应时间缩短. 当浓度提升至 200 ppm 时, 高分压驱动下的表面位点被迅速占据, 响应时间大幅缩短至约 3 s, 揭示了体系由“扩散-碰撞受限”向“表面位点饱和受限”的动力学转变.

通常情况下, 气体传感器的性能受工作温度的影响很大. 如图 3(a) 所示, 200–300 °C 是传感器的最佳工作温度区间; 在图 3(b) 中, 工作温度为 200–300 °C 时, 响应时间已经处于 1–2.5 s 区间. 吸附速率常数  $k_a$  和解吸速率常数  $k_d$  均随温度升高而增大, 符合 Arrhenius 定律. 由于解吸活化能  $E_d = 40$  kJ/mol 大于吸附活化能  $E_a = 30$  kJ/mol,

$k_d$  的增长速率更快. 温度的进一步升高会导致传感器的电阻变化率降低. 这种现象源于温度对表面吸附动力学和电子输运过程的双重调控作用. 在低温区域 (50–150 °C), 热激活不足导致 NO<sub>2</sub> 分子在 ZnO 表面的吸附速率受到限制, 遵循 Arrhenius 关系:  $k_a \propto \exp(-E_a/kT)$ . 随着温度的升高, 稳态覆盖度  $\theta = k_a C / (k_a C + k_d)$  增大. 由于  $k_a$  和  $k_d$  均随温度上升, 但  $k_d$  增长更快, 所以  $\theta$  先增后减, 在 200 °C 附近达到最大值. 随着温度升高至 200–300 °C 的最佳工作区间, 热激活能充分克服气体分子的吸附能垒, 形成了吸附-解吸附动态平衡. 这一温度区间对应着最大的表面覆盖度  $\theta_{max}$ , 从而产生最高的电阻变化率. 此外, 适当的热激发能够有效促进 NO<sub>2</sub> 分子与表面吸附氧物种 (O<sub>2</sub>, O) 的电荷转移过程, 增强了对电子的捕获能力. Sanchez-Martin 等<sup>[32]</sup> 的工作也证明了 ZnO 传感器在 200 °C 温度下的

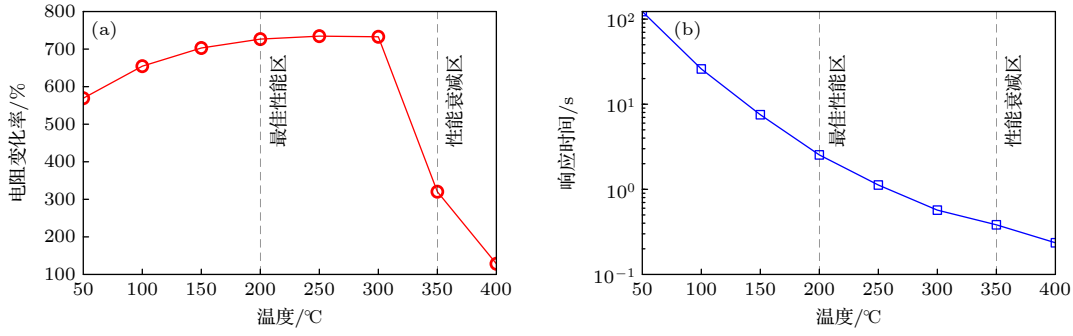


图 3 工作温度为 50—400 °C 时, 波长为 400 nm、光照强度为 10 W/m<sup>2</sup>、干燥环境下, ZnO 半导体气体传感器对气体浓度为 5 ppm 的 NO<sub>2</sub> 气体的 (a) 电阻变化率和 (b) 响应时间曲线

Fig. 3. Under illumination at a wavelength of 400 nm and an intensity of 10 W/m<sup>2</sup> in a dry environment, (a) resistance change rate and (b) response time of ZnO semiconductor gas sensor toward 5 ppm NO<sub>2</sub> at an operating temperature range of 50–400 °C.

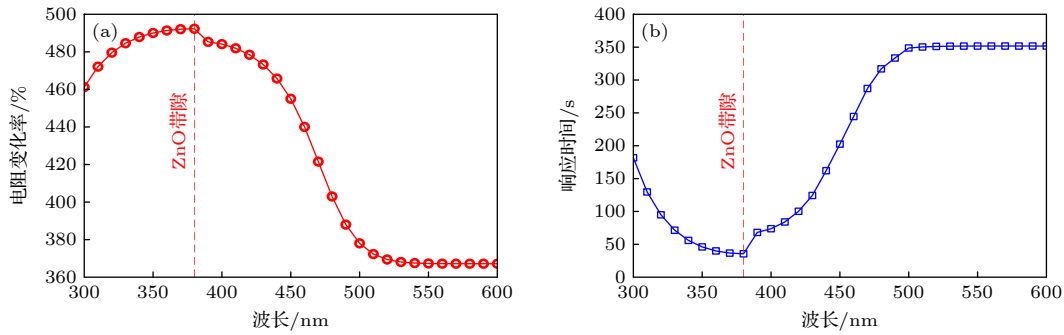


图 4 光波长为 300—600 nm 时, 室温 (25 °C)、光照强度 10 W/m<sup>2</sup> 及干燥环境下, ZnO 气体传感器对气体浓度为 5 ppm 的 NO<sub>2</sub> 气体的 (a) 电阻变化率和 (b) 响应时间曲线

Fig. 4. At room temperature (25 °C), under illumination intensity of 10 W/m<sup>2</sup> in a dry environment, (a) resistance change rate and (b) response time of ZnO semiconductor gas sensor toward 5 ppm NO<sub>2</sub> at a wavelength range of 300–600 nm.

电阻变化率较高. 当温度进一步升高至 300—400 °C 时, 解吸附过程开始占主导地位,  $k_d$  的指数增长 ( $k_d \propto \exp(-E_d/kT)$ ) 导致稳态表面覆盖度下降. 同时高温可能引发 ZnO 表面重构和氧空位浓度的变化, 改变了材料的气敏性能. 当温度超过 300 °C 时, 本征载流子浓度的急剧增大导致基线电阻显著降低, 削弱了气体吸附引起的相对电阻变化, 这是因为高温可能促使表面羟基基团的脱附, 改变了表面活性位点的化学特性. 这些微观物理过程的协同作用在宏观上表现为传感器性能的温度依赖性, 为优化 ZnO 气体传感器的工作温度提供了重要的理论依据.

ZnO 传感器对 NO<sub>2</sub> 的响应表现出明显的波长依赖性<sup>[27]</sup>. 从图 4(a), (b) 可以观察到 NO<sub>2</sub> 在不同光波长下的响应强度及响应时间. 可知最佳响应波长是 350—400 nm, 与 ZnO 室温下的带隙能量 (3.2 eV, 对应 375 nm) 相符. 当入射辐射的能量接近 ZnO 带隙时, 此时光激发效率最高, 光增强系数

$\gamma$  最大, 能够有效激发电子-空穴对, 光生载流子参与表面反应, 增强气体吸附过程, 因而导致  $k_a$  增大. 但是在短波长紫外光照射下, 光子能量过高, 可能引起表面损伤或无效吸收. 长波长可见光照射时, 光子能量不足, 无法有效激发电子-空穴对, 导致光激活效率低<sup>[31]</sup>,  $\gamma$  较小. 仿真结果为优化 ZnO 气体传感器的工作波长提供了重要的理论依据, 通过优化光源波长, 可以显著提高传感器性能.

在低光照强度下, 光生载流子的产生速率受到限制, 主要通过 ZnO 表面的氧空位、锌间隙等缺陷态实现间接光激发. 这些缺陷态在禁带中形成局域能级, 降低了光激发所需的能量阈值. 光增强吸附速率  $k_a = k_{a0} + \gamma I$ , 随着光强  $I$  增大,  $k_a$  增大, 表面覆盖度提高. 如图 5(a), (b) 所示, 当光照强度从 10 W/m<sup>2</sup> 增至 100 W/m<sup>2</sup> 时, 传感器的响应显著提升, 响应时间显著下降. 这一增强主要归因于光生载流子浓度的增大促进了 NO<sub>2</sub> 分子的化学吸附过程. 在 300 W/m<sup>2</sup> 下, ZnO 材料开始表现出显著

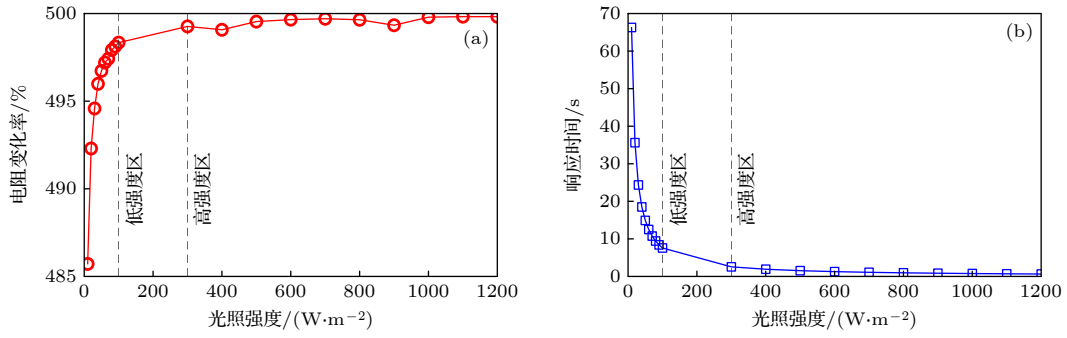


图 5 光照强度为 10—100 W/m<sup>2</sup>, 300—1200 W/m<sup>2</sup> 时, 室温 (25 °C)、波长 400 nm 及干燥环境下室温条件下, ZnO 气体传感器对气体浓度为 5 ppm 的 NO<sub>2</sub> 气体的 (a) 电阻变化率和 (b) 响应时间曲线

Fig. 5. At room temperature (25 °C), under illumination at a wavelength of 400 nm in a dry environment, (a) resistance change rate and (b) response time of ZnO semiconductor gas sensor toward 5 ppm NO<sub>2</sub> under illumination intensity of 10–100 W/m<sup>2</sup> and 300–1200 W/m<sup>2</sup>.

的热效应. 高光子通量通过缺陷态辅助的多声子过程导致晶格振动加剧, 局部温度升高. 这种光热效应一方面促进了气体分子的吸附-脱附动力学, 另一方面也可能引起表面氧空位的动态重构. 当光照强度从 300 W/m<sup>2</sup> 增至 1200 W/m<sup>2</sup> 时, 传感器响应幅度的增大趋势逐渐减缓, 出现明显的饱和特征, 这反映了表面活性位点的有限性以及热效应导致的载流子复合增强. 整体来说, ZnO 传感器在对 NO<sub>2</sub> 的响应具有明显的光强依赖性, 随着光照强度的增大, 电阻变化率增大, 响应时间减小, 为优化 ZnO 气体传感器的工作光强提供了重要的理论依据.

湿度对 ZnO 气体传感器性能有明显负面影响. 水分子覆盖度  $\theta_h$  随 RH 增大而急剧增大, NO<sub>2</sub> 覆盖度  $\theta_g$  则随 RH 增大显著减小. 在图 6(a), (c) 中, 当相对湿度为 10% RH 时, 传感响应急剧下降, 特别是在相对湿度为 40% RH 时传感响应接近于 4% [31]. 这归因于水分子与目标气体分子 (NO<sub>2</sub>) 的竞争性吸附. 根据 Langmuir 吸附理论, 传感器表面的活性位点总数是固定的. 当环境湿度增大时, 水分子会优先占据部分表面活性位点, 形成物理吸附水层. 水分子在 ZnO 表面会发生解离吸附, 形成表面羟基. 表面羟基作为电子供体, 会向 ZnO 导带提供电子, 降低基线电阻, 羟基基团改变了表面能级结构, 影响气体分子的吸附能垒. 而且湿度变化会引起 ZnO 表面费米能级位置的移动, 进而改变表面耗尽层宽度. 此外, 水分子吸附引起表面能带弯曲变化从而影响电子转移效率 [27]. 如图 6(b), (d) 所示, 响应时间随湿度增大而显著缩短的现象, 其物理本质在于大量水分子占据了传感器的活性位

点, 导致有效吸附位点数急剧减少. NO<sub>2</sub> 分子仅需填充极少量的剩余空位即可达到该环境下的动力学平衡状态. 因此, 尽管高湿度导致传感器的响应显著下降, 但是响应时间反而会因为吸附容量的饱和而表现出“伪加快”现象. 我们的仿真结果揭示了湿度对传感器动力学过程的复杂影响.

图 7(a) 展示了 Belal 等 [29] 在实验上测试的 ZnO 气体传感器分别在 25, 100, 150 °C 温度下对不同浓度 NO<sub>2</sub> 气体 (20, 40, 60, 80 和 100 ppm) 的灵敏度. 可以看出, ZnO 气体传感器灵敏度在 20—100 ppm 的 NO<sub>2</sub> 气体浓度下随着浓度的升高而增大, 在 25—150 °C 温度区间内随着温度升高而增大. Fan 等 [33] 研究表明, 由于 ZnO 表面的氧化还原反应, 工作温度的升高提升了 ZnO 对 NO<sub>2</sub> 气体的反应性能. 这与前面提到的图 2 浓度梯度与图 3 温度梯度中的仿真结果一致. 图 7(b) 给出了 Zhang 等 [30] 利于不同 ZnO 纳米晶体制作的传感器在室温 365 nm 光照射下对 5—25 ppm NO<sub>2</sub> 气体的响应, 其灵敏度随着气体浓度的升高而增大, 与我们仿真的图 2 浓度梯度的影响也是一致的. 图 7(c) 是 Gaiardo 等 [31] 实验测得的 ZnO 气体传感器在光波长为 385, 400, 468, 525 nm 条件下对 5 ppm NO<sub>2</sub> 气体的响应. 可以看出, 在光波长为 385 nm 时, 即光子能量接近氧化锌带隙时, 待测气体和半导体纳米颗粒之间的有效化学阻力相互作用, 导致传感器拥有更大更快的响应, 这与上面针对图 4 不同光波长的仿真结果一致.

如表 1 所列, 本文模型在物理特征值 (如特征温区、量子效率峰值波长) 上与经典实验研究展现了高度的一致性. 计算结果显示, 在不同浓度量级内,

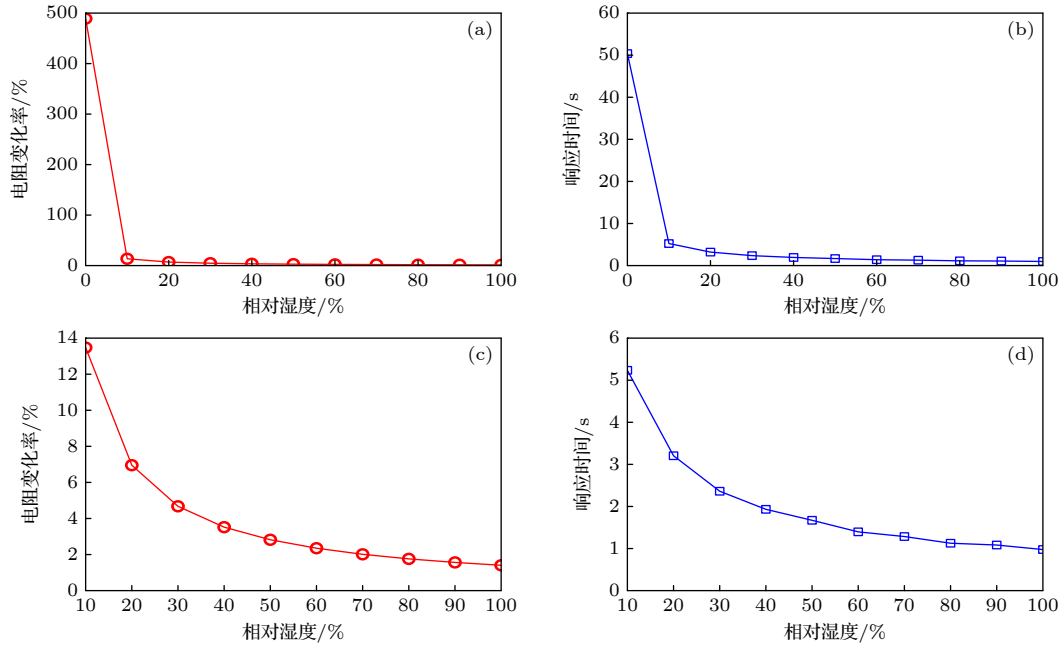


图 6 不同湿度条件下, 室温 (25 °C)、波长 400 nm、光照强度 10 W/m<sup>2</sup> 时, ZnO 气体传感器对气体浓度为 5 ppm 的 NO<sub>2</sub> 气体的 (a), (c) 电阻变化率和 (b), (d) 响应时间曲线 (a), (b) 湿度为 0—100% RH; (c), (d) 湿度为 10—100% RH

Fig. 6. At room temperature (25 °C), under illumination at a wavelength of 400 nm and an intensity of 10 W/m<sup>2</sup>, (a), (c) resistance change rate and (b), (d) response time of ZnO semiconductor gas sensor toward 5 ppm NO<sub>2</sub> at humidity levels of (a), (b) 0–100% RH and (c), (d) 10–100% RH.

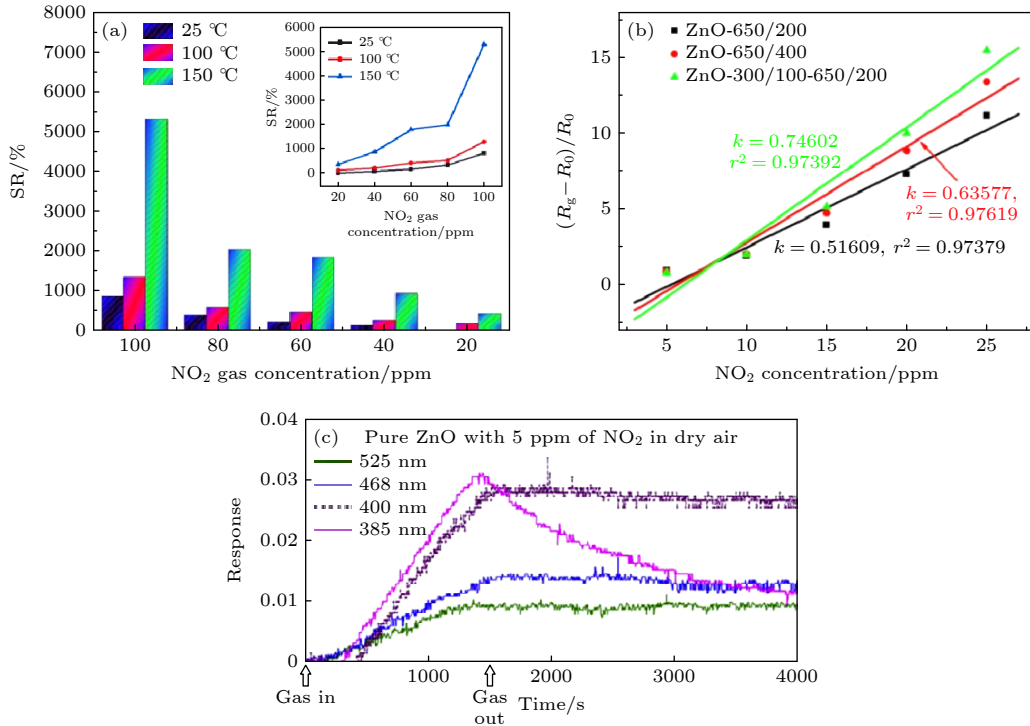


图 7 (a) 在 25, 100 和 150 °C 温度下, ZnO 气体传感器对不同浓度的 NO<sub>2</sub> 气体 (20, 40, 60, 80 和 100 ppm) 的灵敏度<sup>[29]</sup>; (b) 在室温 365 nm 光照射下, 不同 ZnO 纳米晶体传感器对 5—25 ppm 的 NO<sub>2</sub> 的电阻变化率<sup>[30]</sup>; (c) ZnO 气体传感器在光波长为 385, 400, 468, 525 nm 条件下对 5 ppm 的 NO<sub>2</sub> 气体的电阻变化率<sup>[31]</sup>

Fig. 7. (a) Sensitivity of ZnO gas sensors to NO<sub>2</sub> gas under different concentrations (20, 40, 60, 80 and 100 ppm) at temperatures of 25, 100 and 150 °C<sup>[29]</sup>; (b) sensitivity of ZnO nanocrystal-based sensors to 5–25 ppm NO<sub>2</sub> under 365 nm illumination at room temperature<sup>[30]</sup>; (c) resistance change response of ZnO gas sensors to 5 ppm NO<sub>2</sub> at light wavelengths of 385, 400, 468, 525 nm<sup>[31]</sup>.

表 1 本文多物理场仿真模型与代表性实验研究的关键特征参数量化对比

Table 1. Quantitative comparison of key characteristic parameters between multiphysics simulation models and representative experimental studies.

核心物理参量	仿真预测值 (本文)	实验参考值	量化一致性指标 (偏差/相对误差)	物理一致性分析
高浓度响应趋势	线性上升后饱和	趋势高度一致 <sup>[29]</sup>	拟合度 $R^2 > 0.95$	验证了 Belal等 <sup>[29]</sup> 提出的表面覆盖度随浓度增加而趋于饱和的物理预测.
中浓度响应趋势	线性上升	趋势高度一致 <sup>[30]</sup>	拟合度 $R^2 > 0.95$	与Zhang等 <sup>[30]</sup> 实验数据高度契合, 定量验证了光激发动力学模型的准确性.
最佳激励波长/nm	375	385 <sup>[31]</sup>	绝对偏差: -10	与 Gaiardo <sup>[31]</sup> 结果吻合, 10 nm偏移对应由缺陷态引起的带隙窄化效应.
最佳工作温度/°C	200—300	200 <sup>[32]</sup>	区间内偏差: 0—100	与 Sanchez-Martin <sup>[32]</sup> 实验规律一致, 微小偏差源于模型未计入基底热损耗.

仿真值与实验值的拟合度  $R^2$  均大于 0.95, 最佳工作波长与工作温度也高度相似. 这种一致性不仅体现在宏观响应数据上, 更深层次地体现在吸附动力学随环境参数演化的物理趋势上. 通过对比可见, 本文建议的模型在处理多物理场耦合方面能够捕捉到实验测试中难以剥离的单一变量干扰, 如湿度对响应时间产生的“伪加速”物理效应, 这为高性能、抗干扰 ZnO 传感器的设计提供了量化的理论参考.

## 4 讨论部分

通过对 ZnO 气体传感器在不同浓度梯度、温度梯度、光照波长、光照强度及湿度条件下的系统仿真研究, 我们深入揭示了该传感器的多物理场响应特性. 在浓度维度上, 传感器展现出典型的三区响应特征, 这一浓度依赖性规律不仅验证了 Langmuir 吸附模型的适用性, 也为传感器的量程设计和应用场景划分提供了理论依据. 温度影响研究表明, 200—300 °C 为最佳工作温度<sup>[32]</sup>, 此区间内吸附与解吸附过程达到动态平衡, 实现了响应强度与响应速度的最佳权衡. 对于光照条件的分析发现, 虽然可见光激发的传感器性能较紫外光有所降低, 但在特定应用场景下仍具实用价值<sup>[31]</sup>, 这为开发可见光驱动传感器提供了理论依据. 湿度干扰模型的建立则揭示了水分子竞争吸附的抑制机制, 为抗湿度干扰设计指明了方向. 进一步的研究将开发多物理场耦合的精确模型, 特别是探索新型 ZnO 基复合材料气体传感器对锂电池需要的高稳定性和抗腐蚀性方面的安全监测, 以及在精准环境与大气需要的高选择性与低浓度检测方面的监测, 还有在人体呼气需要的高特异性与抗湿性方面的分析

与健康诊断, 推动金属氧化物气体传感器向高选择性、强抗干扰等方面发展.

## 5 结论

本文对 ZnO 半导体气体传感器的气敏性能通过 MATLAB 仿真的方法进行了研究. ZnO 气体传感器对 NO<sub>2</sub> 具有极宽的动态范围, 覆盖了从 ppb 级到 ppm 级的浓度检测需求. 研究表明, 气体浓度、工作温度、光波长、光强和环境湿度是影响金属氧化物气体传感器性能的关键环境因素. 随着气体浓度的增大, 电阻率上升, 响应时间降低. 随着温度的升高, 电阻率在 200 °C 时达到最大值, 响应时间随着温度的升高而降低. 最佳工作温度区间为 200—300 °C. 最佳响应波长是 350—400 nm 的范围, 紫外光下的性能明显优于可见光性能, 随着波长增加, 所有性能指标均逐渐衰减. 随着光照强度的增大, 电阻率增大, 响应时间减小. 系统地改变浓度、光强等外部变量, 可深入研究各因素对 ZnO 气体传感性能的影响规律, 为优化传感器设计 (如光源选择、工作条件) 提供了重要参考.

## 参考文献

- [1] Kaushik A, Kumar R, Arya S K, Nair M, Malhotra B D, Bhansali S 2015 *Chem. Rev.* **115** 4571
- [2] Tricoli A, Righettoni M, Teleki A 2010 *Angew. Chem. Int. Ed.* **49** 7632
- [3] Zhou X, Lee S, Xu Z C, Yoon J 2015 *Chem. Rev.* **115** 7944
- [4] Barsan N, Koziej D, Weimar U 2007 *Sens. Actuators B: Chem.* **121** 18
- [5] Poloju M, Jayababu N, Manikandan E, Reddy M R 2017 *Mater. Chem. C* **5** 2662
- [6] Siyama T, Kato A 1962 *Anal. Chem.* **34** 1502
- [7] Park S, An S, Mun Y, Lee C 2013 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5** 4285
- [8] Fabbri B, Gaiardo A, Giberti A, Guidi V, Malagù C,

- Martucci A, Sturaro M, Zonta G, Gherardi S, Bernardoni P 2016 *Sens. Actuators B: Chem.* **222** 1251
- [9] Hu J, Deng X, Sang S B, Li P W, Li G, Zhang W D 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 207102 (in Chinese) [胡杰, 邓霄, 桑胜波, 李朋伟, 李刚, 张文栋 2014 *物理学报* **63** 207102]
- [10] Xing L J, Chang Y Q, Shao C J, Wang L, Long Y 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 097302 (in Chinese) [邢兰俊, 常永勤, 邵长景, 王琳, 龙毅 2016 *物理学报* **65** 097302]
- [11] Feng Q J, Shi B, Li Y Z, Wang D Y, Gao C, Dong Z J, Xie J Z, Liang H W 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 038102 (in Chinese) [冯秋菊, 石博, 李昀铮, 王德煜, 高冲, 董增杰, 解金珠, 梁红伟 2020 *物理学报* **69** 038102]
- [12] Bar M, Reichardt J, Grimm A, Ktschau I, Lauermann I, Rahne K, Sokoll S, Lux S M C, Fischer C H 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 053702
- [13] Zhou X, Wang S Q, Lian G J, Xiong G C 2006 *Chin. Phys.* **15** 199
- [14] Li S C, Liu J Y, Lu Y M, Song L J, Tian Y X, Wang L Y, Wang Z J 2006 *Chin. Phys.* **15** 2710
- [15] Barthwal S, Singh B, Singh B N 2018 *Mater. Today-Proc.* **5** 15439
- [16] Lee K, Sahu M, Hajra S, Mohanta K, Kim H J 2021 *Ceram. Int.* **47** 22794
- [17] Bu X R, Ding K F, Wu Q, Yuan Y B, Liu W H, Han C Y, Wang X L, Li X 2023 *Sens. Actuators B: Chem.* **393** 134321
- [18] Lee K, Hajra S, Sahu M, Kim H J 2021 *J. Alloys Compd.* **882** 160634
- [19] Chen G L, Lv M S, Sui L L, Deng Z P, Xu Y M, Huo L H, Gao S 2023 *Chem. Eng. J.* **464** 142528
- [20] Zhang C, Luo Y, Xu J, Debliquy M 2019 *Sens. Actuators A: Phys.* **289** 118
- [21] Lee K, Hajra S, Sahu M, Mishra Y K, Kim H J 2022 *J. Ind. Eng. Chem.* **106** 512
- [22] Duan M Y, Xu M, Zhou H P, Shen Y B, Chen Q Y, Ding Y C, Zhu W J 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 5359 (in Chinese) [段满益, 徐明, 周海平, 沈益斌, 陈青云, 丁迎春, 祝文军 2007 *物理学报* **56** 5359]
- [23] Hu Z G, Duan M Y, Xu M, Zhou X, Chen Q Y, Dong C J, Linghu R F 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1166 (in Chinese) [胡志刚, 段满益, 徐明, 周勋, 陈青云, 董成军, 令狐荣锋 2009 *物理学报* **58** 1166]
- [24] Wu D C, Hu Z G, Duan M Y, Xu L X, Liu F S, Dong C J, Wu Y N, Ji H X, Xu M 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 7261 (in Chinese) [吴定才, 胡志刚, 段满益, 徐禄祥, 刘方舒, 董成军, 吴艳南, 纪红萱, 徐明 2009 *物理学报* **58** 7261]
- [25] Wu Y N, Xu M, Wu D C, Dong C J, Zhang P P, Ji H X, He L 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 077505 (in Chinese) [吴艳南, 徐明, 吴定才, 董成军, 张佩佩, 纪红萱, 何林 2011 *物理学报* **60** 077505]
- [26] Zhou P F, Yuan H, Xu X N, Lu Y H, Xu M 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 247503 (in Chinese) [周攀钊, 袁欢, 徐小楠, 鹿轶红, 徐明 2015 *物理学报* **64** 247503]
- [27] Tavaglione E, Spagnoli E, Valt M, Bernardoni P, Ciana M D, Bottegoni F, Negri M, Scali F, Zucchetti C, Ferroni M, Ardit M, Vanzetti L, Cristino V, Benedetto F D, Fabbri B 2025 *Sens. Actuators B: Chem.* **444** 138504
- [28] Yamazoe N, Sakai G, Shimano K 2003 *Catal. Surv. Asia* **7** 63
- [29] Belal A M, Hajra S, Panda S, Kaja K R, Park K J, Kimet H J 2025 *Micro Nano Syst. Lett.* **13** 10
- [30] Zhang Q P, Xie G Z, Xu M, Su Y J, Tai H L, Du H F 2018 *Sens. Actuators B: Chem.* **259** 269
- [31] Gaiardo A, Fabbri B, Giberti A, Guidi V, Bellutti P, Malagù C, Valt M, Pepponi G, Gherardi S, Zonta G, Martucci A, Sturaro M, Landini N 2016 *Sens. Actuators B: Chem.* **237** 1085
- [32] Sergio M S, Olaizola S M, Castaño E, Mandayo G G, Ayerdi I 2021 *RSC Adv.* **11** 34144
- [33] Fan S W, Srivastava A K, Dravid V P 2010 *Sens. Actuators B: Chem.* **144** 159

# Simulation of gas-sensitive performance of ZnO semiconductor gas sensors<sup>\*</sup>

LIU Zhiyuan<sup>1)</sup> LIN Yuanguai<sup>1)</sup> HUANG Shiyi<sup>1)</sup> LYU Chengpu<sup>1)</sup>  
 YUAN Huan<sup>1)2)†</sup> ZHANG Qiuping<sup>1)</sup> YU Fei<sup>1)</sup> GUO Jian<sup>1)</sup>  
 YOU Biao<sup>2)</sup> XU Ming<sup>1)2)‡</sup>

1) (*College of Electronic Information & Key Lab of Information Materials of Sichuan Province, Southwest Minzu University, Chengdu 610225, China*)

2) (*National Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093, China*)

( Received 4 December 2025; revised manuscript received 10 March 2026 )

## Abstract

With the escalating demand for rapid and high-performance monitoring of toxic and hazardous gases in environmental and industrial settings, zinc oxide (ZnO) nanostructures have emerged as a prominent candidate for gas sensing. However, the sensing performance of metal oxide semiconductors in complex environments is subject to the synergistic interference of diverse variables. In this study, we propose a comprehensive multi-physics theoretical framework to systematically simulate and evaluate the sensing performance of ZnO-based sensors toward nitrogen dioxide (NO<sub>2</sub>). Unlike traditional empirical models, this work couples multiple physical-chemical processes by solving a set of differential equations using the ODE45 numerical algorithm in MATLAB. The computational model integrates surface adsorption-desorption kinetics based on competitive Langmuir theory, Arrhenius temperature dependencies, charge transfer mechanisms that map surface coverage to electrical resistance, and a wavelength-dependent Gaussian photo-excitation model.

By quantitatively analyzing the sensor's response under different environmental parameters, several critical physical insights are revealed as follows: 1) Selectivity and concentration-dependent kinetics: The sensor demonstrates exceptional selectivity to NO<sub>2</sub> (yielding a 594% resistance change rate at 10 ppm) driven by its high electron affinity. Evaluated over an ultra-wide dynamic range (10 ppb to 200 ppm), the response time exhibits a profound concentration dependence, drastically decreasing from ~430 s at 200 ppb to ~3 s at 200 ppm. This exponential decay reflects a kinetic transition from a “diffusion-collision limited” regime to a “surface site saturation limited” regime. 2) Thermo-optic synergistic tuning: The optimal operating temperature is identified between 200 and 300 °C, which balances the thermal activation barrier for adsorption ( $E_a = 30$  kJ/mol) and the accelerated desorption rate ( $E_d = 40$  kJ/mol). Furthermore, the introduction of UV illumination at 375 nm (matching the ~3.2 eV bandgap of ZnO) maximizes the quantum efficiency. Increasing the light intensity (up to 1200 W/m<sup>2</sup>) significantly enhances the response amplitude and shortens the response time through the generation of photo-induced carriers and secondary defect-assisted photothermal effects. 3) Moisture-induced “saturation paradox”: The model successfully quantifies the severe degradation of sensitivity under high humidity conditions (e.g., the response rate drops to ~4% at 40% RH) due to the competitive dissociation of water molecules on the ZnO surface. Notably, it elucidates a counter-intuitive dynamic phenomenon where the response time dramatically shortens as relative humidity increases. This is

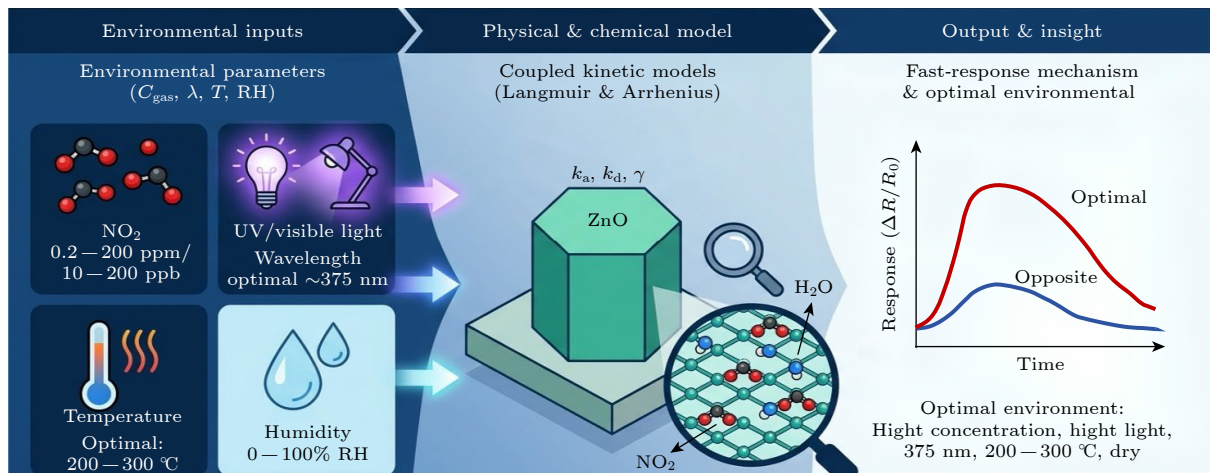
\* Project supported by the Open Program of the State Key Laboratory of Microstructure Physics (Grant No. M38008) and the Special Fund for Basic Research of Central Universities at Southwest Minzu University, China (Grant No. ZYN2025265).

† Corresponding author. E-mail: [wwwswun@qq.com](mailto:wwwswun@qq.com)

‡ Corresponding author. E-mail: [hsuming\\_2001@aliyun.com](mailto:hsuming_2001@aliyun.com)

physically interpreted as a severe reduction in available adsorption capacity caused by the “site-blocking effect”, allowing the system to reach its new, albeit lower, equilibrium state much faster (pseudo-acceleration).

Finally, the reliability of the proposed multi-physics model is validated against classical experimental data, achieving a high goodness-of-fit ( $R^2 > 0.95$ ) and accurately predicting key characteristic parameters (e.g., optimal wavelength and temperature). This research bridges the gap between theoretical gas-sensing kinetics and complex experimental phenomena, providing a robust quantitative foundation for the optimization and design of light-activated, interference-resistant ZnO gas sensors for future environmental monitoring and health diagnostics.



**Keywords:** ZnO semiconductor gas sensor, MATLAB simulation, rate of change of conductivity, response time

**DOI:** [10.7498/aps.75.20251664](https://doi.org/10.7498/aps.75.20251664)

**CSTR:** [32037.14.aps.75.20251664](https://cstr.cn/32037.14.aps.75.20251664)



## ZnO半导体气体传感器气敏性能的仿真模拟

刘智源 林远桂 黄释怡 吕承蹊 袁欢 张秋平 余飞 郭建 游彪 徐明

### Simulation of gas-sensitive performance of ZnO semiconductor gas sensors

LIU Zhiyuan LIN Yuangui HUANG Shiyi LYU Chengpu YUAN Huan ZHANG Qiuping YU Fei  
GUO Jian YOU Biao XU Ming

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 75, 120802 (2026) DOI: 10.7498/aps.75.20251664

CSTR: 32037.14.aps.75.20251664

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.75.20251664>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 基于纳米传感器矩阵的混合气体组分探测与识别

Detection and identification of gas components based on nano sensor array

物理学报. 2022, 71(18): 180702 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220955>

#### SnO<sub>2</sub>/ZnS异质结气体传感器的制备及其室温NO<sub>2</sub>敏感特性

Preparation and room-temperature NO<sub>2</sub> sensitivity of SnO<sub>2</sub>/ZnS heterojunctions gas sensor

物理学报. 2023, 72(16): 160701 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230735>

#### 强场原子电离响应时间的研究进展

Advances in response time of strong-field ionization of atoms

物理学报. 2023, 72(19): 193301 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230983>

#### 基于SnS<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的气体传感器及其室温下高性能NO<sub>2</sub>检测

SnS<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based gas sensors and its high performance of detecting NO<sub>2</sub> at room temperature

物理学报. 2024, 73(10): 106801 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231554>

#### 新型正交相BN单层半导体有毒气体吸附性能及电输运性能的理论研究

Theoretical study of adsorption properties and electrical transport performance of toxic gas molecules on novel orthorhombic BN monolayer semiconductor

物理学报. 2024, 73(12): 126802 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231621>

#### 快速响应恢复的PI-SiO<sub>2</sub>/NiI<sub>2</sub>比色湿度传感器

PI-SiO<sub>2</sub>/NiI<sub>2</sub> colorimetric humidity sensor with fast response and recovery

物理学报. 2022, 71(2): 020701 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211376>