

探索材料的微觀世界：用第一原理計算打造更靈敏的氣體感測「電子鼻子」

Exploring the Microscopic World of Materials: Building a More Sensitive Electronic Nose by First-principles Calculations

郭益均、陳冠宇、林彥丞、張生沅、傅景督、游鎮隆、劉柏良

Yi-Jun Guo, Guan-Yu Chen, Yan-Cheng Lin, Sheng-Yuan Jhang, Jine-Du Fu, Cheng-Lung Yu, Po-Liang Liu

空氣品質備受重視之際，發展高靈敏度感測材料成為關鍵技術。為探討金屬氧化物是否能有效偵測氮氧化物 (NO_x)，本研究以第一原理計算分析 ZnO 及 ZnGa_2O_4 表面吸附 NO_x 分子後對功函數的影響，研究結果顯示銀修飾可增強 ZnO 電子轉移能力，使其吸附 NO_2 時的功函數變化量相較潔淨 ZnO 提高 1.7 倍。 NO 及 NO_2 吸附於 Ga-Zn-O 混合原子結尾的 ZnGa_2O_4 產生功函數變化量分別為 +4.97 eV 及 +1.82 eV，此結果展現出極高靈敏度可為高性能感測器設計提供理論依據。

With increasing attention to air quality, the development of highly sensitive sensing materials has become a key technology. To evaluate the potential of metal oxides for detecting nitrogen oxides (NO_x), this study employed first-principles calculations to investigate the work function changes of ZnO and ZnGa_2O_4 surfaces upon NO_x adsorption. The results reveal that Ag decoration significantly enhances the electron transfer capability of ZnO , leading to a 1.7-fold increase in the work function shift upon NO_2 adsorption compared to pristine ZnO . Moreover, adsorption of NO and NO_2 on the Ga-Zn-O -terminated surface of ZnGa_2O_4 induces work function changes of +4.97 eV and +1.82 eV, respectively. These findings demonstrate the exceptional sensitivity of these surfaces and provide theoretical insights for the design of high-performance gas sensors.

一、前言

隨著環境污染和健康風險問題越來越受到關注，科學家積極開發新型氣體感測技術，希望打造像「電子鼻子」一樣靈敏且可靠的感測元件。在這場研發競賽中，氧化物半導體材料成為熱門選擇，氧化物半導體材料因表面具有豐富的活性位點 (active site)，其導電率對氣體分子的吸附反應極為敏感，且氧化物半導體材料同時具備良好的穩定性與耐用性，成為氣體感測應用中的理想材料。氧化物半導體材料種類繁多如氧化鋅 (ZnO)、氧化錫 (SnO₂)、氧化鐵 (Fe₂O₃)、氧化鎵 (Ga₂O₃) 及氧化鋅鎵 (ZnGa₂O₄) 等被廣泛應用於氣體感測元件中⁽¹⁻⁵⁾，圖 1 例舉六方烏采 (wurtzite) 結構的氧化鋅與立方尖晶石 (cubic spinel) 結構的氧化鋅鎵晶體結構示意圖，感測材料要「聞」得準的關鍵是材料表面原子排列、表面缺陷以及氣體分子是怎麼「黏」上去，材料微觀層次細節都會直接影響「電子鼻子」的靈敏度與穩定性，因此本文從原子尺度探索氣體分子在表面的吸附過程，進一步分析氣體吸附後材料電子結構變化，為開發具有高靈敏度與高選擇性的氣體感測元件提供堅實的理論依據，進一步朝向實現更聰明及更可靠的「電子鼻子」。本研究引用之第一原理計算 (first-principles calculations) 模擬資料皆基於密度泛函理論 (density functional theory, DFT)⁽⁶⁻⁹⁾，計算流程包括建立具有不同終端面 (termination) 的 ZnO (2 $\bar{1}$ 10) 或 ZnGa₂O₄ (111) 表面模型、設定氣體分子吸附型態、計算總能與電子態密度分佈、並進一步取得功函數 (work function) 變化 ($\Delta\Phi$) 以推估氣體分子感測行為，功函數代表「把一顆電子從材料表面拉出來需要的最小能量」，功函數數值越高，表示電子越不容易跑出去；功函數數值越低，表示電子很容易就能離開表面，完整計算細節與模型參數可參見參考文獻⁽¹⁰⁾ 與⁽¹¹⁾。

在本研究中，我們所採用的第一原理模擬主要針對 ZnO (2 $\bar{1}$ 10) 與 ZnGa₂O₄ (111) 兩種理想化表面進行計算，以釐清氣體分子吸附行為與表面電子結構變化的物理本質。雖然此為微觀尺度的理論計算，但其結果可作為「介觀」層次上的重要參考，有助於推估實際巨觀氣體感測元件的電子行為。實際上，材料製備過程常伴隨表面缺陷與不完美結構，而氧空缺、摻雜原子或表面粗糙度等不完美因素將影響氧化物半導體材料功函數與感測靈敏度。在此基礎上，若欲模擬材料製備過程中常見的真實變異，則需進一步引入如表面缺陷或摻雜因子，作為探討其對功函數與感測靈敏度影響之延伸，唯有當研究目的在於重現實際應用條件時，故需進一步考慮引入表面缺陷與摻雜因子進行建模，作為建構微觀—介觀—巨觀理論鏈結之延伸，以提升模擬結果與實際應用之對應性與準確度。

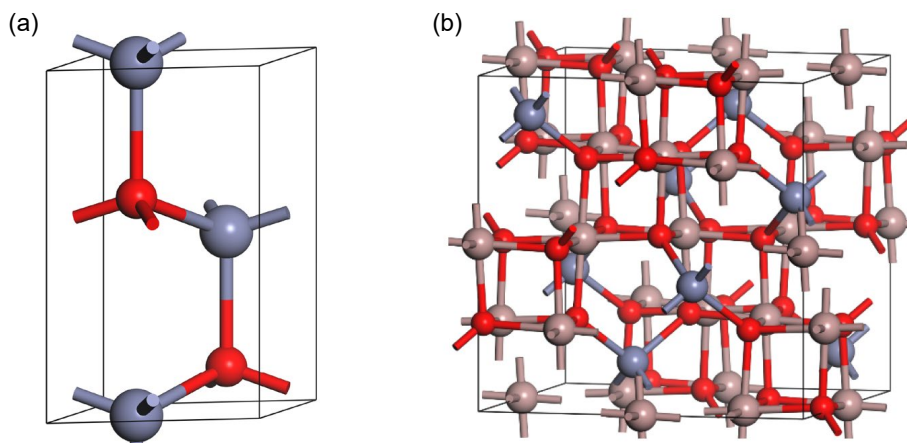


圖 1. 氧化鋅 (a) 與氧化鋅鎵 (b) 晶體結構，球體表示鎵 (棕色)、鋅 (灰色) 與氧 (紅色) 原子。

二、讓氧化鋅幫忙「聞」出空氣裡的有害氣體

隨著工業化進程加速，工業區大量排放廢氣、有毒氣體及廢水，已對環境造成日益嚴重的衝擊，而硫化氫 (H_2S)、二氧化氮 (NO_2)、氮氧化物 (NO_x) 與碳氧化物 (CO_x) 等有害氣體的排放，被認為是造成酸雨、空氣混濁 (霧霾) 及臭氧層耗損的主要原因。 NO_2 為一種毒性強且對環境與人體健康危害極大的氣體，其濃度變化需被即時且準確地監控。因此，開發對 NO_2 高選擇性與高靈敏度的氣體感元件已成為當前環境監測領域的重要課題。 ZnO 能夠從室溫一路運作到高達 300°C 感測氣體使成為氣體感測領域中最受歡迎的「電子鼻」之一⁽¹²⁻¹⁴⁾。在空氣中， ZnO 未摻雜的情況下表現出明顯的 n 型半導體特性，主要源自於晶體中的本徵缺陷 (intrinsic defect)，而 ZnO 表面會吸附氧分子 (O_2)，這些氧分子受 ZnO 表面原子懸鍵 (dangling bonds) 影響形成氧陰離子如 O^- 或 O_2^- 形成耗盡層 (depletion layer)^(15, 16)。當 NO_2 分子接觸 ZnO 表面時， NO_2 本身為強氧化型氣體， NO_2 會與 ZnO 表面原子反應進一步擷取電子，使耗盡層加深導致電阻上升。本文我們將利用第一原理計算分析 ZnO 「電子鼻子」與 NO_2 氣體分子之間微妙的互動探討感測行為的影響，研究結果為優化 ZnO 基感測器的材料設計與表面工程提供理論依據，進一步提升其在實際氣體感測應用中的效能。

首先，我們建立 ZnO ($2\bar{1}\bar{1}0$) 表面模型⁽¹⁰⁾，($2\bar{1}\bar{1}0$) 表面是在實驗中常見 ZnO 相對穩定的結晶平面，透過模擬 NO_2 分子以不同方式靠近 ZnO ($2\bar{1}\bar{1}0$) 表面，看看 NO_2 分子會選擇黏在表面鋅 (Zn) 原子或是氧 (O) 原子上，圖 2 顯示 NO_2 分子若是黏在鋅原子上 (模型 $\text{NO}_2\text{-ZnO-Zn}$)， NO_2 分子與表面鋅原子的鍵長為 $2.85\text{ \AA}$ ； NO_2 分子若是黏在氧原子上 (模型 $\text{NO}_2\text{-ZnO-O}$)， NO_2 分子與表面氧原子的鍵長為 $3.06\text{ \AA}$ ，距離的差異告訴我們 NO_2 和鋅原子之間的互動更強形成了比較類似化學鍵的結合，也就是所謂的「化學吸附」，這對感測反應來說是非常關鍵的，化學吸附 (chemisorption) 代表氣體分子與感測材料間存在較強的電子交互作用，這通常會伴隨電子密度的重新分布，進而明顯改變材料表面區域的電性如載子濃度或表面功函數。在 NO_2 感測情境中，這種強吸附行為能有效擷取 ZnO 表面電子，使得感測材料電阻顯著上升，產生清晰的電訊號輸出或說是感測靈敏度提升。相較之下， NO_2 若僅與表面氧原子進行較弱的物理吸附 (physisorption)，由於鍵長較長 ($3.06\text{ \AA}$)，電子交互作用薄弱，對電導變化的影響也相對有限。因此， NO_2 與 Zn 原子之間的化學吸附行為不僅顯示其為主要的感測反應機制，也強化了 ZnO 對 NO_2 氣體的選擇性與靈敏度。這類原子尺度的鍵結差異對於設計高效能氣體感測材料具有指導意義。接著，我們在 ZnO 表面修飾 (decorate) 銀

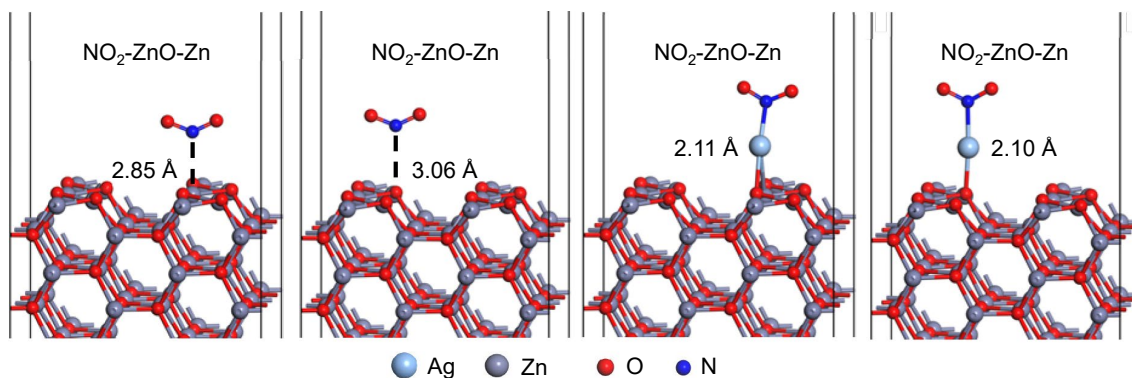


圖 2. NO_2 分子吸附在 ZnO ($2\bar{1}\bar{1}0$) 表面與 Ag 修飾 ZnO ($2\bar{1}\bar{1}0$) 表面模型圖⁽¹⁰⁾。

(Ag) 來了解提升氣體感測效能的潛力，我們讓銀原子先黏在 ZnO 表面之鋅及氧原子上，再讓 NO₂ 分子吸附在被銀修飾過的 ZnO 表面 (模型 NO₂-Ag-ZnO-Zn 及模型 NO₂-Ag-ZnO-O)。研究結果發現，NO₂ 與黏在表面鋅原子的 Ag 距離縮短到 2.11 Å，而 NO₂ 與黏在表面氧原子的 Ag 距離亦縮短到 2.10 Å，這代表 NO₂ 分子與經銀修飾後的 ZnO 表面之間產生了更強的交互作用。相較於未修飾時 NO₂ 與 ZnO 表面原子的鍵長 (2.85 Å 和 3.06 Å)，NO₂ 與 Ag 修飾位點的距離顯著縮短至約 2.10 Å，顯示吸附行為從較弱的物理吸附趨近於更強的化學吸附特徵。

原子間距離只是故事的一部分，更重要的是氣體分子的吸附對材料電子性質所造成的影響。圖 3 顯示 ZnO (2 $\bar{1}$ 10) 表面未修飾原始 ZnO 表面與 NO₂ 吸附於經銀修飾 ZnO (2 $\bar{1}$ 10) 後的能帶結構圖⁽¹⁰⁾，圖 3(a) 可見 ZnO (2 $\bar{1}$ 10) 的表面能隙為 1.095 eV，費米能階 (Fermi level) 為圖中紅色虛線，位能隙中央略偏向價電帶一側的位置，顯示該表面電子結構近似於本徵 (intrinsic-like) 狀態，這歸因於真空層、表面重構及晶體中無本徵缺陷等，而在圖 3(b) 顯示當 NO₂ 分子吸附於經銀修飾的 ZnO (2 $\bar{1}$ 10) 表面後，能隙略為增大至 1.140 eV，但更關鍵是費米能階明顯下移，遠離導帶底部，朝向價帶方向靠近，這種趨勢顯示表面自由電子濃度顯著降低，反映出 NO₂ 分子的強氧化性質導致電子轉移至氣體分子，而銀修飾亦改變了表面電子態，影響電子的累積與轉移效率，使得整體的載子行為出現顯著變化，這一現象同時也意味著材料的功函數增加。功函數定義為費米能階到真空能階之間的能量差，當費米能階下移時，功函數相對上升。功函數的增加代表材料表面更難釋放電子，這不僅符合 NO₂ 吸附造成電子抽取的結果，也強化了感測層對氣體分子電子交互作用的靈敏度，功函數增加是提升 ZnO 基感測器性能的核心物理機制之一。表 1 呈現最關鍵的 NO₂ 分子吸附後造成的功函數變化數據，未修飾的 ZnO (2 $\bar{1}$ 10) 表面，NO₂ 的吸附只會讓功函數下降最多 -0.51 eV；ZnO (2 $\bar{1}$ 10) 表面加上 Ag 修飾，功函數變化變得非常明顯，例如模型 NO₂-Ag-ZnO-O，NO₂ 吸附於經銀修飾的 ZnO (2 $\bar{1}$ 10) 表面後使功函數下降至 -0.87 eV，幾乎是未修飾情況下的 1.7 倍，代表感測效果更為敏感。這背後的原理是，NO₂ 吸附在 ZnO (2 $\bar{1}$ 10) 表面時會發生電子轉移—ZnO 把電子「送」給 NO₂，造成 ZnO 表面電子濃度下降，並且產生一個由 NO₂ 分子

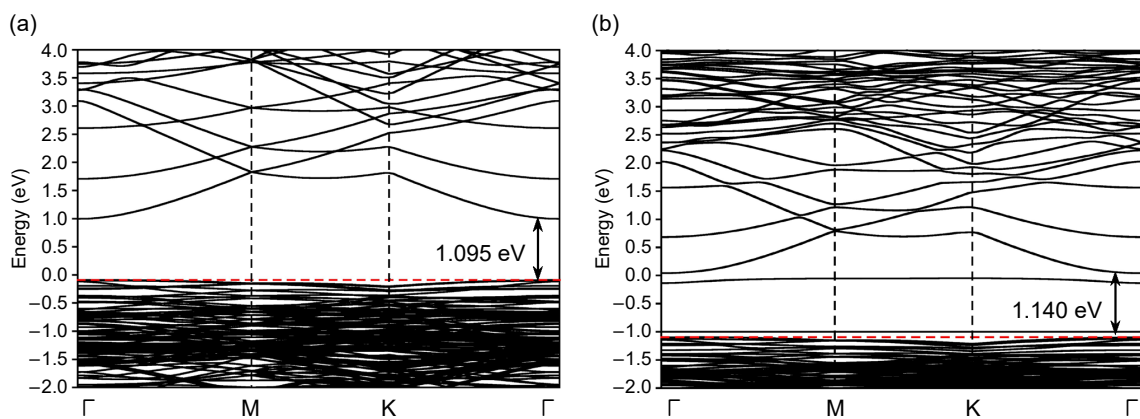


圖 3. (a) 未修飾 ZnO (2 $\bar{1}$ 10) 表面的能帶結構圖，顯示其表面能隙為 1.095 eV，費米能階 (紅色虛線) 位於能隙中央偏向價帶位置，顯示近似本徵態；(b) NO₂ 分子吸附於經 Ag 修飾的 ZnO (2 $\bar{1}$ 10) 表面後的能帶結構圖，能隙微幅增加至 1.140 eV，且費米能階明顯下移，說明 NO₂ 吸附與 Ag 修飾導致電子轉移與表面態變化，反映出表面電子濃度下降及功函數提升的感測行為⁽¹⁰⁾。

指向表面銀原子電偶極矩向量 (electric dipole moment vector)，這個偶極矩會改變表面附近的電勢環境，讓 ZnO 將電子轉移給 NO₂ 分子，造成表面電子濃度下降，使費米能階下移及功函數增加，這個現象不僅可以用來偵測 NO₂ 的存在，也能用來解釋為何加銀之後效果會變好，因為銀改變了表面的電子結構，讓這種電子轉移與偶極矩更明顯。透過這些資訊，我們不只知道該如何讓氣體感測器更敏銳，也為未來開發新一代的環保與健康監測設備提供了清楚的方向。

表 1. 氣體分子 NO 及 NO₂ 吸附於 ZnO (2110) 及 ZnGa₂O₄ (111) 表面所得功函數變化量 ($\Delta\Phi$)，表中亦列出真空能階 (E_{VAC})、費米能階 (E_F)、純淨 ZnO (2110) 及 ZnGa₂O₄ (111) 表面功函數 (Φ_S) 以及氣體吸附後的功函數 ($\Phi_{S, gas}$)。所有能量皆以電子伏特 (eV) 為單位表示，其數值可用以評估氣體分子與材料表面之間的電子交互作用強度^(10, 11)。

Models	E_{VAC} (eV)	E_F (eV)	$\Phi_{S, gas}$ (eV)	Φ_S (eV)	$\Delta\Phi$ (eV)
ZnO	2.28	-3.81	-	6.09	-
NO ₂ -ZnO-O	2.18	-3.40	5.58	-	-0.51
NO ₂ -ZnO-Zn	2.23	-3.78	6.01	-	-0.08
Ag-ZnO-O	2.66	-2.51	-	5.22	-
Ag-ZnO-Zn	2.63	-2.64	-	5.35	-
NO ₂ -Ag-ZnO-O	1.56	-2.79	4.35	-	-0.87
NO ₂ -Ag-ZnO-Zn	1.59	-2.87	4.46	-	-0.89
O-terminated ZnGa ₂ O ₄ (111)	4.35	3.87	-	0.48	-
Ga-terminated ZnGa ₂ O ₄ (111)	3.91	2.54	-	6.36	-
Ga-Zn-O-terminated ZnGa ₂ O ₄ (111)	0.31	3.39	-	3.70	-
O-NO ZnGa ₂ O ₄ (111)	4.54	2.36	6.90	-	6.42
Ga-NO ZnGa ₂ O ₄ (111)	6.25	1.53	7.78	-	1.42
Ga-Zn-O-NO ZnGa ₂ O ₄ (111)	7.63	1.04	8.67	-	4.97
O-NO ₂ ZnGa ₂ O ₄ (111)	7.46	5.21	2.25	-	1.77
Ga-NO ₂ ZnGa ₂ O ₄ (111)	3.02	1.71	4.73	-	1.63
Ga-Zn-O-NO ₂ ZnGa ₂ O ₄ (111)	3.33	2.19	5.52	-	1.82

三、「感測新利器」氧化鋅鎵鎖定空氣中的有害氣體

為了讓氣體感測更準確及更靈敏，科學家們一直在尋找新的材料來偵測像一氧化氮 (NO) 或 NO₂ 這些對人體與環境有害的氣體，氧化鋅鎵就是這類新候選材料之一，氧化鋅鎵 (Zinc gallate) 是一種擁有尖晶石結構的氧化物半導體材料，由鋅 (Zn)、鎵 (Ga) 和氧 (O) 三種元素組成。ZnGa₂O₄ 具有穩定的晶體結構和優異的電子特性，特別適合應用在環境監測與工業安全中，用來感測空氣中的有毒氣體。ZnGa₂O₄ 最特別的地方在於它的表面可以跟氣體分子產生電子交換，這種互動會改變材料表面的電性如電阻或功函數，我們就可以根據這些變化來判斷空氣中是否有特定氣體存在，由於 ZnGa₂O₄ 對氧化性氣體如 NO₂ 或還原性氣體如 H₂S 都有不同的反應^(17, 18)，因此 ZnGa₂O₄ 被認為是一種具有雙向選擇性與高靈敏度的氣體感測材料。除了感測應用外，ZnGa₂O₄ 也被研究用於光觸媒如水分解產氫或紫外

光學材料領域^(19, 20)。 ZnGa_2O_4 的應用潛力非常廣泛，本文將透過模擬 ZnGa_2O_4 表面的原子排列，深入探討其在感測 NO 與 NO_2 氣體時的反應機制，藉以發掘提升感測效率與穩定性的設計策略。理解 ZnGa_2O_4 在原子層級與氣體分子的交互作用，是開發高效能氣體感測元件的關鍵。當我們想要開發一種新的氣體感測材料時，第一件事情就是要知道它的表面結構在各種環境條件下穩定與否，因為感測材料要長時間暴露在空氣中，一個氣體感測材料要真正實用，不只要能夠靈敏偵測，更需要在變動的環境中保持穩定，否則再好的感測性能也無法持久發揮作用，所以這項研究裡，我們透過電腦模擬的方式建構 Ga 原子結尾 (Ga-terminated)、O 原子結尾 (O-terminated)，還有 Ga-Zn-O 混合原子結尾 (Ga-Zn-O-terminated) 的 ZnGa_2O_4 (111) 表面如圖 4 所示⁽¹¹⁾，想找出哪一種表面結構最穩定，這樣才能作為後續氣體吸附與感測的基礎。圖 5 就是我們用來評估表面結構穩定性的關鍵結果，橫軸代表氣氛的化學環境，也就是材料暴露在富含氧或富含鎵的情況，縱軸則是表面能，也可以理解為表面越穩定則能量就越低，在廣大化學氣氛變化環境條件下，Ga-Zn-O-terminated ZnGa_2O_4 (111) 表面是能量最低也就是最穩定的，而在氧充足 (O-rich) 的環境下，O-terminated ZnGa_2O_4 (111) 明顯優於另外兩種，Ga-terminated ZnGa_2O_4 (111) 表面僅在極端鎵充足 (Ga-rich) 的環境才能存在，這個結果代表 ZnGa_2O_4 氣體感測材料能在實際應用中維持長時間穩定運作的表面結構為 Ga-Zn-O 混合原子結尾，故氣體吸附造成材料功函數變化模擬都會特別關注 Ga-Zn-O-terminated ZnGa_2O_4 (111) 表面。

接著我們模擬讓 NO 和 NO_2 氣體分子分別黏在這些 ZnGa_2O_4 (111) 表面上，看它們會怎麼改變材料的導電行為，表 1 可看出 Ga-terminated ZnGa_2O_4 (111) 表面具有最高功函數 6.36 eV，亦即 Ga-terminated ZnGa_2O_4 (111) 表面「抓住電子很緊」，而 O-terminated ZnGa_2O_4 (111) 表面具有最低功函數 0.48 eV，意思是電子很容易從 O-terminated ZnGa_2O_4 (111) 表面跳出來，也就是這個表面「對電子沒那麼黏」，這樣的表面比較容易吸附氣體分子。而 Ga-Zn-O-terminated ZnGa_2O_4 (111) 表面功函數介於前兩者之間，特性也會在前兩者之間取得平衡。NO 黏在 O-terminated ZnGa_2O_4 (111) 表面功函數飆高至 6.90 eV，功函數變化量高達 +6.42 eV 是所有情況中最大的，顯示 NO 是一種強電子接受者 (electron acceptor)，由於 NO 具有較高的電子親和力，它會從材料表面擷取電子，導致表面失去電子進而產生正電性，從而大幅提升功函數。這一顯著的功函數上升表明 O 終端表面對 NO 的反應非常強烈，有助於高靈敏度地偵測 NO 氣體，展現其作為氣體感測材料的潛力。而 Ga-Zn-O 表面黏上 NO 也有 +4.97 eV 的功函數變化量明顯變化，但如果 NO 黏在 Ga 表面上，功函數只增加了 1.42 eV，代表反應性較弱；換成 NO_2 時，情況有點不同，O 表面和 Ga-Zn-O 表面對 NO_2 都有不錯的反應，功函數變化量分別為 +1.77 eV 和 +1.82 eV，但 Ga 表面卻出現功函數變化量下降 -1.63 eV，這樣的結果乍看之下似乎與 NO_2 的高電子親和力不符，因為 NO_2 通常會作為電子的接受者，使得功函數上升。但在這個特定表面上， NO_2 的行為顯示出不尋常的電子互動。這種負變化其實可以從表面電子結構與材料電性來解釋。Ga 電負度或陰電性 (electronegativity) 較低，表示它對電子的吸引能力相對較弱，因此當 NO_2 接近 Ga 終端表面時，表面不會像 O 終端那樣緊緊抓住電子，反而釋放電子給 NO_2 。Ga 終端表面較弱的電子束縛能力，以及可能存在的內建電場，降低了電子逸出的能障，因此導致功函數反而下降。當氣體分子 NO_2 吸附在 Ga-terminated ZnGa_2O_4 (111) 表面上，會導致表面電子雲重新分佈，形成一個界面偶極層 (interface dipole layer) 產生一個內建電場 (built-in electric field)。這個電場的方向決定於偶極的正負電荷分佈。電偶極矩方向為由帶負電離子指向帶正電離子，而內

建電場方向則是由帶正電離子指向帶負電離子，也就是與偶極方向呈現相反，這樣的電場會將真空能階往下推及費米能階上移導致功函數下降，使得 Ga-terminated ZnGa_2O_4 (111) 表面反而「成功地」取得了電子，這樣的現象說明表面結構變化會導致相同氣體呈現截然不同的吸附特性與電性反應，這也是半導體氣體感測器設計中一個極具關鍵性的物理基礎。

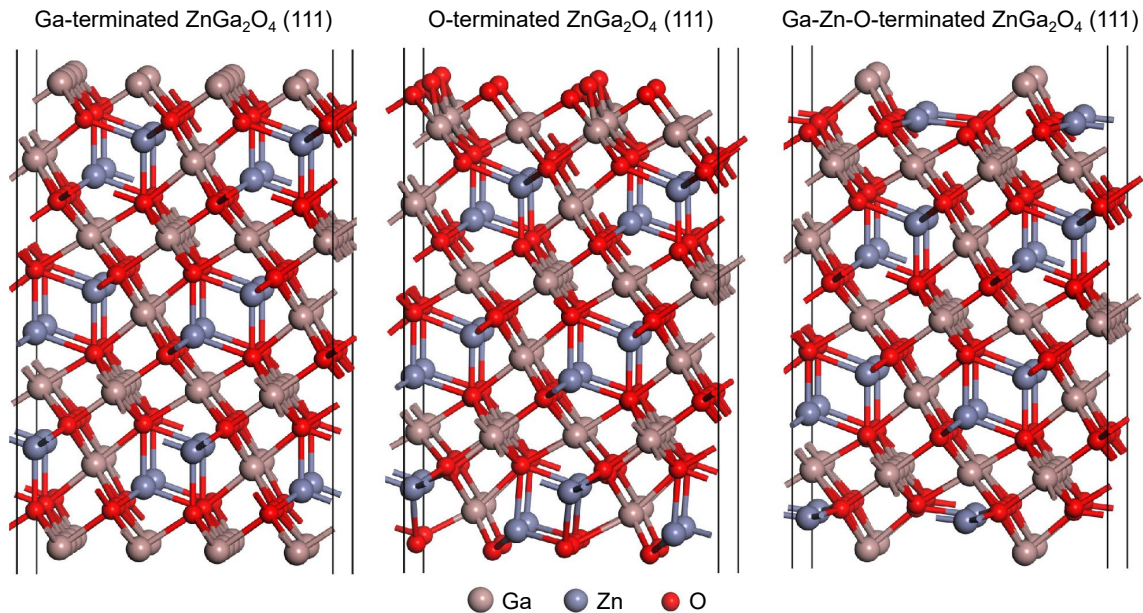


圖 4. ZnGa_2O_4 (111) 表面模型的原子結構示意圖：左為 Ga-terminated 表面，中為 O-terminated 表面，右為 Ga-Zn-O-terminated 表面。圖中棕色球代表鎵原子 (Ga)，藍色球代表鋅原子 (Zn)，紅色球代表氧原子 (O)⁽¹¹⁾。

值得說明的是，第一原理模擬本質上是從極少數原子數目構建的量子力學模型，藉由解釋原子結構與電子態之間的交互作用，進而推導出整體材料的宏觀性質。巨觀製程中，實際材料由無數微區域組成，而這些區域中必定存在與理論模型相符之原子構型，因此理論模擬雖無法直接量化宏觀製程誤差的百分比，但其所揭示的吸附機制與電子結構調變可視為巨觀行為的微觀成因之一。本研究圖 5 揭示 Ga-Zn-O-terminated ZnGa_2O_4 (111) 表面具熱力學穩定性之優勢，此結果亦與實驗觀察一致，證實理論預測的可信度。因此，第一原理方法在於提供性質發生的解釋與定性趨勢預測，而非作為製程誤差的定量工具，應與巨觀實驗結果互為印證。

本研究團隊所發展之 ZnGa_2O_4 氣體感測器，其偵測原理與材料反應機制除了透過第一原理模擬探討氣體分子與 ZnGa_2O_4 (111) 表面之反應行為外，亦透過實驗手段進行詳細驗證與對應性確認，展現理論與實證之互補性。首先，在 *Nanomaterials* 期刊於 2022 發表 ZnGa_2O_4 氣體感測器用於偵測 NO 分子⁽²¹⁾，我們研究團隊採用 X 光繞射 (X-ray diffraction, XRD)、掃描式電子顯微鏡 (scanning electron microscopy, SEM)、穿透式電子顯微鏡 (transmission electron microscopy, TEM) 及 X 光光電子能譜儀 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 等檢驗技術，驗證 ZnGa_2O_4 (111) 表面薄膜的晶體結構、表面形貌及化學成分，確立模擬所建構的模型基礎與實驗材料條件一致。此外，透過不同感測器尺寸之設計

變異 (長 × 寬參數)，觀察電阻變化對 NO 濃度的反應靈敏度與結構依賴性，進一步以實驗數據佐證第一原理模擬對吸附行為的預測。而在 *Applied Surface Science* 2023 的後續研究中⁽²²⁾，我們研究團隊透過氬 (Ar) 離子處理調控 ZnGa₂O₄ (111) 表面能態，並藉由 XPS 測得處理前後的鍵結能變化，佐證第一原理模擬中所預測的氧鈍化的 ZnGa₂O₄ (111) 表面具有更強的吸引 NO 分子的能力，從而導致功函數的顯著變化或感測器響應的增強。該實驗結果顯示在 5 ppm NO 氣氛下，表面處理後之感測器反應增強超過 8 倍，偵測極限 (limit of detection) 達 2.4 ppb，驗證模擬所得 ZnGa₂O₄ (111) 對 NO 高選擇性吸附的物理機制。又如 *Sensors and Actuators B: Chemical* 期刊於 2025 年發表銀 (Ag) 修飾 ZnO 表面改質效應用於偵測 NO₂ 分子⁽²³⁾，研究實驗顯示銀修飾可顯著改變 ZnO(2 $\bar{1}$ 10) 表面能態並提升感測靈敏度，我們研究團隊進行第一原理模擬 Ag 金屬修飾 ZnO (2 $\bar{1}$ 10) 表面，其能帶結構與氣體吸附功函數變化趨勢獲得一致驗證。

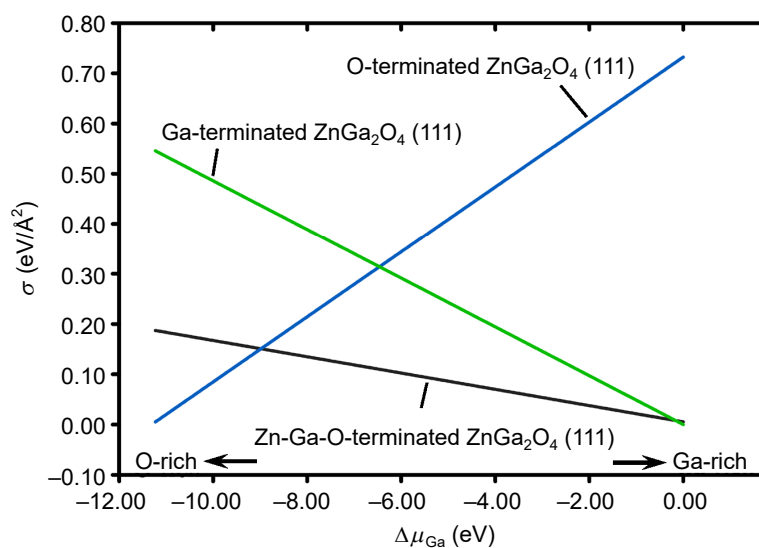


圖 5. O-terminated、Ga-terminated 及 Ga-Zn-O-terminated ZnGa₂O₄ (111) 表面能隨 Ga 化學勢變化之關係。橫軸表示從富含氧 (O-rich) 到富含鎵 (Ga-rich) 的化學環境條件，縱軸為表面自由能，其中 Zn-Ga-O-terminated ZnGa₂O₄ (111) 在廣大區域具熱力學穩定性⁽¹¹⁾。

四、結論

本研究透過第一原理模擬深入剖析 ZnO 與 ZnGa₂O₄ 表面在吸附 NO 與 NO₂ 等氣體分子後的微觀交互行為，揭示了氣體分子吸附位置、鍵長差異與功函數變化之間的密切關聯。模擬結果顯示 ZnO 在未修飾與經 Ag 修飾下對 NO₂ 表現出顯著不同的感測性，Ag 修飾能有效增強表面與 NO₂ 間的化學吸附與電子轉移，進一步提升感測靈敏度。對於 ZnGa₂O₄ 而言，不同終端面的穩定性與電子性質對其感測性能具有關鍵影響，尤其 Ga-Zn-O-terminated ZnGa₂O₄ (111) 表面在廣泛化學環境中表現出最佳穩定性是進行氣體感測的理想基礎。NO 與 NO₂ 在不同表面上的吸附行為也展現出截然不同的功函數響應，其中 NO 在 O-terminated 表

面造成最大程度的功函數上升，反映其強烈的電子接受特性，而 NO₂ 在 Ga-terminated 表面反而引起功函數下降，揭示表面電子結構重排與界面偶極作用複雜性。綜上分析，我們不僅從原子尺度建立起氣體分子吸附與材料感測性能之間的物理圖像，更為高靈敏度、高選擇性的感測材料設計提供了理論依據。透過模擬與材料工程的結合，未來將能打造出更聰明及更穩定的氣體感測器，有效應對空氣品質監測與環境安全等挑戰。

參考文獻

1. M.-C. Zhu, G.-L. Chen, K. Song, J.-J. Xin, and X.-M. Huang, *Applied Surface Science*, **701**, 163322 (2025).
2. S. Kundu, M. Sarkar, J. Shaji, and R. Ghosh, *Sensors and Actuators A: Physical*, **391**, 116635 (2025).
3. M. Ma, L. Peng, J. Li, Y. Zhang, Z. Wang, J. Bi, D. Gao, and J. Wu, *Sensors Actuators B Chem.*, **339**, 129907 (2021).
4. J. Zhu, Z. Xu, S. Ha, D. Li, K. Zhang, H. Zhang, and J. Feng, *Materials*, **15**, 7339 (2022).
5. L. Satyanarayana, C.V. Gopal Reddy, S.V. Manorama and V.J. Rao, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **46**, 1 (1998).
6. G. Kresse and J. Furthmüller, *Computational Materials Science*, **6**, 15 (1996).
7. G. Kresse and J. Furthmüller, *Physical Review B*, **54**, 11169 (1996).
8. G. Kresse and J. Hafner, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **6**, 8245 (1994).
9. J. P. Perdew and Y. Wang, *Physical Review B*, **33**, 8800 (1986).
10. C.-L. Yu, G.-Y. Chen, C. T. S. Ching, and P.-L. Liu, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **2949**, 012020 (2025).
11. C.-L. Yu, Y.-C. Lin, S.-Y. Jhang, J.-D. Fu, Y.-C. Chen, and P.-L. Liu, *Sensors*, **25**, 548 (2025).
12. T. Krishnakumar, R. Jayaprakash, N. Pinna, N. Donato, A. Bonavita, G. Micali, and G. Neri, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **143**, 198 (2009).
13. S. K. Lim, S. H. Hwang, S. Kim, and H. Park, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **160**, 94 (2011).
14. A. Z. Sadek, W. Wlodarski, K. Kalantar-zadeh, S. Choopun, *IEEE Sensors*, 1326 (2005).
15. I. Ayoub, V. Kumar, R. Abolhassani, R. Sehgal, V. Sharma, R. Sehgal, H. C. Swart, Y. K. Mishra, *Nanotechnology Reviews*, **11**, 575 (2022).
16. Y. Li, S. Sun, Y. Wang, F. Liu, H. Wang, J. Bai, M. Lu, and G. Lu, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **368**, 132189 (2022).
17. J.-C. Tung, D.-Y. Wang, Y.-H. Chen, and P.-L. Liu, *Applied Sciences*, **11**, 5259 (2021).
18. J.-C. Tung, Y.-H. Chiang, D.-Y. Wang, and P.-L. Liu, *Applied Sciences*, **10**, 8822 (2020).
19. T. Zheng, Y. Xia, X. Jiao, T. Wang, and D. Chen, *Nanoscale*, **9**, 3206 (2017).
20. J. Yang, X. Sun, W. Yang, M. Zhu, and J. Shi, *Catalysts*, **10**, 221 (2020).
21. R.-H. Horng, S.-H. Lin, D.-R. Hung, P.-H. Chao, P.-K. Fu, C.-H. Chen, Y.-C. Chen, J.-H. Shao, C.-Y. Huang, F.-G. Tarntair, P.-L. Liu, and C.-L. Hsiao, *Nanomaterials*, **12**, 3759 (2022).
22. T. Y. Chang, A. K. Singh, J. H. Shao, C. Y. Huang, J. M. Shieh, D. S. Wu, P. L. Liu, and R. H. Horng, *Applied Surface Science*, **637**, 157929 (2023).
23. Z. Y. Shen, J. T. Wang, W. H. Chiang, C. N. Hsiao, D. S. Wu, G. Y. Chen, T. W. Wang, P. L. Liu, J. P. Chu, and R. H. Horng, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **438**, 137803 (2025).

作者簡介

郭益均先生現為國立中興大學精密工程研究所碩士生。

Yi-Jun Guo is currently an M.S. student in the Graduate Institute of Precision Engineering at National Chung Hsing University.

陳冠宇先生現為國立中興大學精密工程研究所碩士生。

Guan-Yu Chen is currently an M.S. student in the Graduate Institute of Precision Engineering at National Chung Hsing University.

林彥丞先生為國立中興大學精密工程研究所碩士。

Yan-Cheng Lin received his M.S. in Precision Engineering from National Chung Hsing University.

張生沅先生為國立中興大學精密工程研究所碩士。

Sheng-Yuan Jhang received his M.S. in Precision Engineering from National Chung Hsing University.

傅景督先生為國立中興大學精密工程研究所碩士。

Jine-Du Fu received his M.S. in Precision Engineering from National Chung Hsing University.

游鎮隆先生現為國立中興大學精密工程研究所博士生。

Cheng-Lung Yu is currently a Ph.D. student in the Graduate Institute of Precision Engineering at National Chung Hsing University.

劉柏良先生為國立臺灣科技大學機械工程博士，現為國立中興大學精密工程研究所教授。

Po-Liang Liu received his Ph.D. in Mechanical Engineering from National Taiwan University of Science and Technology. He is currently a Professor in the Graduate Institute of Precision Engineering at National Chung Hsing University.