

## Influence of process parameters on the microstructure and piezoelectric properties of ZnO film on brass substrate by electrochemical deposition

Chun-Feng Huang<sup>1</sup>, Kun-Dar Li<sup>2,\*</sup>

<sup>1,2</sup>Department of material science, National University of Tainan, Tainan, 70005, Taiwan

<sup>1</sup>E-mail : jeffrey870209@gmail.com

<sup>2\*</sup>Email : kundar@mail.nutn.edu.tw

### Abstract

Due to the severe environmental pollution and shortage of energy resources, the development of green energy has emerged drastically. In this study, the low-cost and low-pollution electrochemical deposition method was used to prepare non-toxic zinc oxide films on brass substrates, and piezoelectric devices were fabricated by zinc oxide with the piezoelectric properties to convert mechanical energy into electrical energy. In the results, the zinc oxide films prepared on the brass substrate were produced with the structures of nanorods. With the increases of the deposition voltage and deposition time, the alignment, morphological symmetry, and crystallinity of the zinc oxide nanorods could be effectively improved. By tuning the deposition voltage and electrolyte concentration, the surface morphology and the growth direction of zinc oxide could be well controlled. In addition, the annealing with the temperature of 400°C and 500°C could reduce the crystal defects and improve the crystallinity of zinc oxide. Finally, in the tests of piezoelectric devices, it could be observed that when the crystallinity of the zinc oxide (002) peak is improved, the output capability of the piezoelectric device could be increased simultaneously. While 2.350 V and 0.025 M  $Zn(NO_3)_2 + 0.025$  M HMTA was used as the deposition voltage and the electrolyte in a electrochemical deposition on brass substrate for 2 hours, a device with the best piezoelectric property could be obtained. Furthermore, the subsequent annealing could significantly improve the crystallinity of the zinc oxide film. However, due to the influence of the mechanical properties of the substrate, the output capability of the piezoelectric device could not be achieved.

**Keywords:** Electrochemical deposition, ZnO, Piezoelectric characteristics

-----  
\* Corresponding author: kundar@mail.nutn.edu.tw

DOI : 10.53106/222344892022041201001

## 在黃銅基板上電化學沉積 ZnO 薄膜之製程參數對微觀結構與壓電特性之影響

黃浚峰, 李昆達\*

國立臺南大學材料科學系

### 摘要

由於地球資源銳減且汙染日益嚴重，為了解決能源短缺及環境汙染等問題，本研究以低成本及低汙染的電化學沉積法在黃銅基板上製備無毒性的氧化鋅薄膜，並探討不同製程參數所製成的氧化鋅薄膜。如以不同電壓在基板上利用不同的沉積時間、電解液所成長出的氧化鋅薄膜之表面形貌及結晶性差異，及後續熱處理的影響。最後分析不同製程參數所製成的氧化鋅薄膜之壓電特性。從結果中可見，在黃銅基板上所製備出的氧化鋅薄膜皆呈現奈米柱的形貌，藉由提升沉積電壓及沉積時間，可有效提升氧化鋅奈米柱之排列性、形貌對稱性、結晶性。透過控制沉積電壓及電解液，則可有效控制氧化鋅的表面形貌及成長方向性。而後續 400°C、500°C 的退火熱處理，可有效減少晶體中的缺陷，並有助於提升氧化鋅的結晶性。最後，在壓電測試方面，可觀察到當氧化鋅(002)峰的結晶性的提升，能有效增加氧化鋅壓電元件輸出能力，並發現以沉積電壓為 2.350 V 及 0.025 M  $Zn(NO_3)_2$  + 0.025 M HMTA 的電解液於黃銅基板上進行電化學沉積 2 小時所製備出的氧化鋅壓電元件具有最佳的壓電輸出能力，在 30 Hz 的環境下，其電壓及功率可分別輸出達 2.86 V 及 375 mW。此外，經由後續的退火熱處理雖然能有效提升氧化鋅薄膜的結晶性，但受基板機械性質劣化的影響，導致氧化鋅壓電元件的輸出能力無法達到預期提升的效果。

**關鍵詞：**電化學沉積法、氧化鋅、壓電特性

## 1. 緒論

由於工業的興起，人類的生活得以變得更加便利，而隨著人口不斷的增長與經濟蓬勃的發展，工業也逐漸變得不可或缺，但環境卻因此遭受汙染並長期受到人類的破壞，進而衍生出許多問題，例如全球暖化、氣候變遷、能源危機等，導致人類的生存受到威脅。近年來相關的議題逐漸受到關注，世界各國的科學家開始積極尋找可替代的綠色能源，像是利用將汙染且具備壓電性質的奈米材料，以收集人體活動及環境中較小的機械能，使其廣泛應用在人類的生活中，以有效降低環境的汙染及破壞，達到永續發展的目標。

目前常見的壓電材料有鋇鈦酸鉛(PZT)、鈦酸鋇鈉(BNT)、鈦酸鋇(BTO)、鐵酸鋇( $\text{BiFeO}_3$ )、鈦酸鋇( $\text{BaTiO}_3$ )、氧化鋅(ZnO)等[1]。其中，氧化鋅具備無毒性、高化學穩定性、可調變之導電性、良好的壓電係數等性質，因此本研究選擇氧化鋅進行壓電特性之研究。而氧化鋅具有許多製備方式，像是電化學沉積法、水熱法、溶膠凝膠法、噴霧裂解法、化學浴沉積法、脈衝激光沉積法、濺射法等[2]。利用不同的製備方式及製程參數可生長出不同的奈米結構，像是奈米柱、奈米片、奈米花等[3-5]，其適合的應用也有所不同。以奈米柱為例，奈米柱的晶體結構中具有(002)優先取向，具有良好的壓電轉換效率，因此常被運用在壓電奈米發電機[6,7]。

電化學沉積法[8,9]是藉由電荷轉移和外加電場的輔助，以驅動電解液中的離子，在工作電極上沉積出氧化鋅薄膜。在電化學沉積的過程中，所使用的沉積電位或電流密度皆與沉積物的組成與形貌具有相當大的關聯性，同時會影響沉積的反應速率。而反應速率的快慢進而會影響到薄膜的厚度、均勻性以及附著強度等薄膜品質。因此，本研究選擇以對環境較無汙染性的氧化鋅作為壓電材料，並利用低成本及製備時間較短的電化學沉積法在黃銅基板上進行成長。以及探討不同的電壓、沉積時間、電解液等製程參數對氧化鋅薄膜的表面形貌、結晶性、壓電特性之影響，並透過熱處理的方式，以增加氧化鋅的結晶性及壓電輸出能力。不同以往常見於壓電奈米發電機的製備方式，系統性的電化學沉積製程參數與壓電特性的探討，以提供性質優異的氧化鋅壓電材料。

## 2. 研究方法

### 2.1 實驗方法

本研究使用電化學沉積法在黃銅基板上成長氧化鋅薄膜，實驗流程圖如圖 1 所示。首先，將黃銅基板依序以丙酮、酒精、去離子水進行超音波震盪清洗 10 分鐘，再以高壓空氣吹乾基板。接著，分別配置不同濃度的六水合硝酸鋅( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )及六甲撐四胺(HMTA)各 100 ml。將兩溶液進行混合，並置於加熱攪拌器上，持續攪拌及維持溶液溫度在  $85^\circ\text{C}$ ，以作為電解液。本實驗所使用的電解液之製備方法為參考 Pham 等人[10]製備 ZnO 奈米柱的配方。

本實驗採用二電極系統進行電化學沉積，陽極為白金片(Pt)，陰極為黃銅基板。分

別在 1.350 V、2.350 V 不同的電位下進行電化學沉積。經電化學沉積過後試片再依序以丙酮、酒精、離子水進行沖洗以去除試片表面的附著物，並以高壓空氣吹乾。取部分製程參數之樣品，在常壓下進行 400°C 或 500°C 熱處理二小時。最後將薄膜製備成壓電元件，以探討樣品之壓電性質。

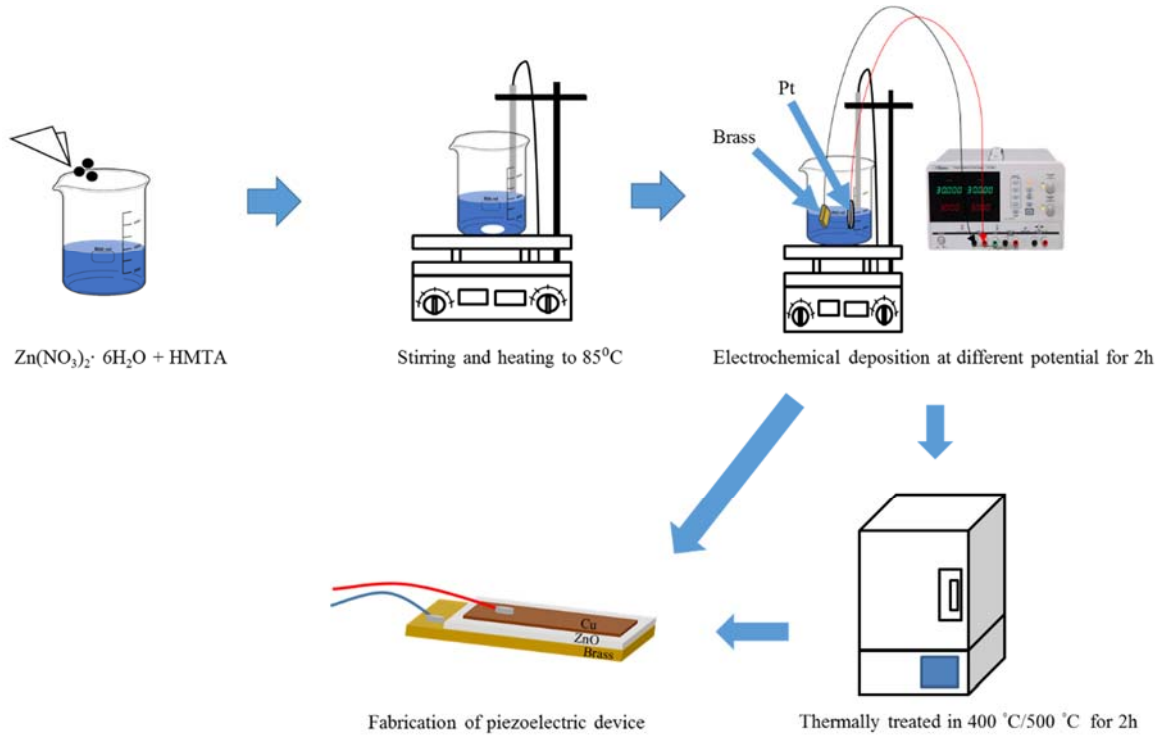


圖 1 實驗流程圖

## 2.2 材料特性分析

本研究使用分析型場發掃描式電子顯微鏡 AFE-SEM (ZEISS, AURIGA)，以加速電壓 5 kV 進行氧化鋅薄膜表面形貌的觀察，並搭配能量色散 X 射線譜 EDS (BRUKER) 進行薄膜表面元素組成分析。以及使用多功能 X 光薄膜微區繞射儀 (Bruker D8D Plus-TXS) 鑑定 ZnO 奈米柱的晶體結構及結晶性。壓電特性分析則是採用震動平台 (Data physics V20)，搭配訊號產生器 (BK PRECISION 4014B) 以及訊號放大器 (GWINSTEK 100W)，由訊號產生器給與固定頻率及振幅之訊號，經由訊號放大器將其訊號功率提高以推動振動平台，使元件受到震動後彎曲產生電能，以此觀察在不同頻率下所得的電壓及功率的差異。

## 3. 結果與討論

### 3.1 沉積時間的影響

圖 2 為以不同沉積電壓 (1.350 V、2.350 V) 及不同沉積時間，在黃銅基板上電化學沉積氧化鋅薄膜之 SEM 分析圖。圖 2(a<sub>1</sub>-a<sub>3</sub>)、2(b<sub>1</sub>-b<sub>3</sub>) 為在該不同電壓下分別依序進行 0.5h、

1h、2h 電化學沉積的結果。從圖中可見，所成長出的氧化鋅均為柱狀結構。藉由 image J 影像分析軟體可計算出圖中氧化鋅奈米柱之平均直徑，在經由沉積 0.5h 所得的氧化鋅奈米柱平均直徑約為 55~70 nm；沉積 1h 的奈米柱平均直徑約為 67~80 nm；沉積 2h 的奈米柱平均直徑約為 110~135 nm。在圖 2 中除了沉積時間的影響外，同時可發現不同電壓參數對氧化鋅奈米柱的影響。當沉積電壓為 1.350 V 時，氧化鋅奈米柱於基板上任意生長，且呈現較不規則、低對稱性的六角柱，如圖 2(a)。而當電壓提高為 2.350 V 時，大部分的氧化鋅奈米柱垂直於基板進行生長，且呈現較高對稱性的正六角柱，如圖 2(b)。

綜合以上所述，在黃銅基板上所成長出的氧化鋅奈米柱會因沉積時間增加時，氧化鋅奈米柱之平均直徑也會隨之提升。而當電壓增加使其排列性提高，形成氧化鋅奈米柱陣列，且形貌對稱性也隨之增加。

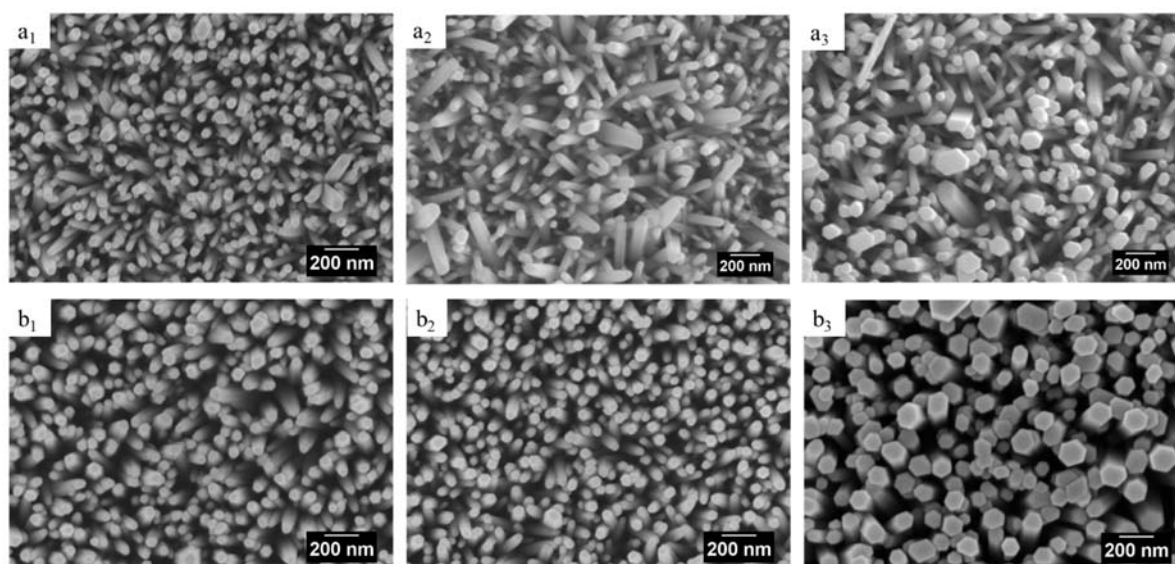


圖 2 以不同電壓及沉積時間在黃銅基板上電化學沉積氧化鋅薄膜之 SEM 圖。(a<sub>1</sub>)-(a<sub>3</sub>) 以 1.350V 進行 0.5h、1h、2h 沉積，(b<sub>1</sub>)-(b<sub>3</sub>) 以 2.350 V 進行 0.5h、1h、2h 沉積

圖 3 為以不同沉積電壓在黃銅基板上分別進行 0.5h, 1h, 2h 電化學沉積氧化鋅薄膜之 XRD 分析圖。根據 JCPD cards 76-0704，以不同電壓進行沉積出的氧化鋅薄膜皆為六方纖鋅礦結構，在 31.73°、34.37°、36.21°可分別對應到氧化鋅(100)、(002)、(101)平面峰。同時根據 Voncken 等人對  $\alpha$ -brass 繞射的研究[11]，從 42.32°、49.28°、72.25°處可確認 XRD 繞射峰中有黃銅基板的相存在。透過計算氧化鋅(002)特徵峰之半高寬值(FWHM)，藉以判斷其結晶性的優劣，該計算結果如表 1 所示。從表 1 可發現，當沉積時間增加時，所得到(002)特徵峰的半高寬值會越小，因此得知氧化鋅的結晶性會隨沉積時間有所提升，這與在 SEM 圖上所觀察到之平均直徑增加有所關聯。而在使用不同電壓參數進行沉積的部分，則可發現以 2.350 V 所進行沉積的氧化鋅奈米柱，具有最小的半高寬值及最佳的結晶性。

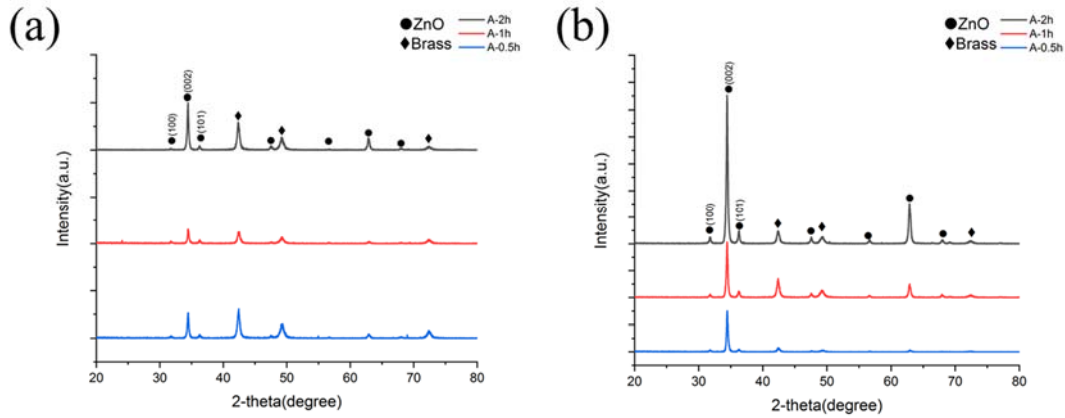


圖 3 為以(a)1.350 V (b)2.350 V 在黃銅基板上分別進行 0.5h, 1h, 2h 電化學沉積氧化鋅薄膜之 XRD 分析圖

表 1 分析在黃銅基板上以不同電壓及沉積時間成長的氧化鋅 XRD 之(002)峰半高寬值

FWHM	A-0.5h	A-1h	A-2h
1.350 V	0.29785	0.29609	0.29419
2.350 V	0.27921	0.27525	0.27139

### 3.2 電解液的影響

根據上一小節所得知，在沉積時間為 2h 的參數中可獲得結晶性較佳的氧化鋅薄膜，因此選擇在黃銅基板上進行 2h 的電化學沉積，探討在不同電壓及 0.025 M  $Zn(NO_3)_2$  + 0.025 M HMTA (A 電解液)、0.050 M  $Zn(NO_3)_2$  + 0.025 M HMTA (B 電解液) 兩種不同電解液中對所沉積出的氧化鋅薄膜於表面形貌及結晶性之影響。

圖 4 為以不同電壓及電解液在黃銅基板上電化學沉積氧化鋅薄膜之 SEM 分析圖。從圖 4 中可觀察到在 A、B 兩種電解液下所成長出的氧化鋅薄膜皆呈現柱狀結構。由於 B 電解液中所含的鋅離子濃度較高，在電化學沉積過程中，因而提高與溶液中過量的氫氧根離子反應，使得所沉積出的氧化鋅奈米柱之平均直徑大幅提升，如圖 4(c)-(d)。在兩種電壓下其平均直徑約 104-168 nm，且平均直徑會隨電壓而增加。此外，在 B 電解液的結果中，當電壓提升時也可提高氧化鋅奈米柱的排列性，形成奈米柱陣列，與 A 電解液的結果相符。但其形貌對稱性卻因過量的鋅離子分布不均，使得在較高電壓的結果中仍存在大量非對稱的六角柱，無法如 A 電解液的結果所見，形貌對稱性會隨電壓而有所提升，形成正六角柱。

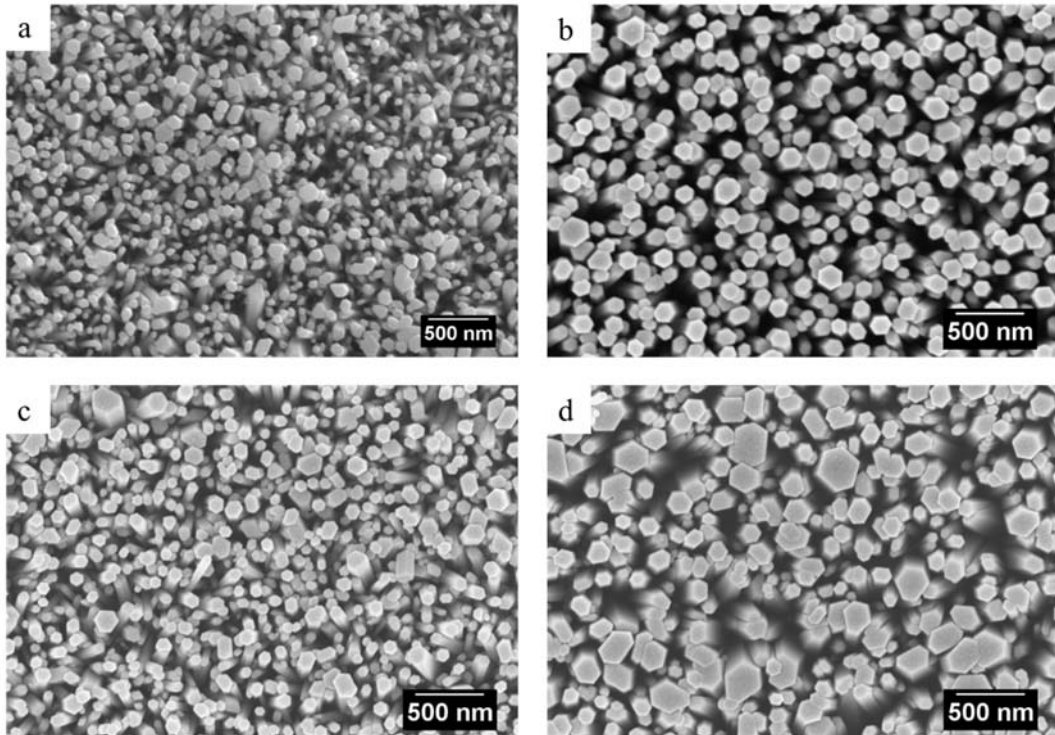


圖 4 以不同電壓及電解液在黃銅基板上電化學沉積氧化鋅薄膜之 SEM 分析圖。(a)-(b) 以 A 電解液及 1.350 V、2.350 V 進行沉積，(c)-d)以 B 電解液及 1.350 V、2.350 V 進行沉積

圖 5 為以不同電壓在 A、B 兩種電解液下進行電化學沉積氧化鋅薄膜之 XRD 分析圖。根據 JCPD cards 76-0704 及 Voncken 等人對  $\alpha$ -brass 繞射的研究[11]，以兩種電壓進行沉積出的氧化鋅薄膜皆為六方纖鋅礦結構，以及可確認 XRD 繞射峰中有黃銅基板的相存在。在 B 電解液的結果中，可發現在 1.350 V 的氧化鋅(002)繞射峰的強度高於 A 電解液的結果，應可歸因於氧化鋅奈米柱的平均直徑增加所致。但在 2.350 V 的結果中，由於 A 電解液下所生長的氧化鋅具有高排列及高對稱性，使得氧化鋅(002)繞射峰的強度甚高。

此外，從兩種不同電壓下的 XRD 結果中計算出氧化鋅(002)峰的半高寬值，如表 2 所示。根據計算出的半高寬值可得知，在 1.350 V 時 B 電解液的結晶性略優於 A 電解液。但在 2.350 V 時，以 A 電解液所成長出的高排列及高對稱性氧化鋅奈米柱具有最低的半高寬值，為 A、B 兩種電解液中結晶性最佳的結果。

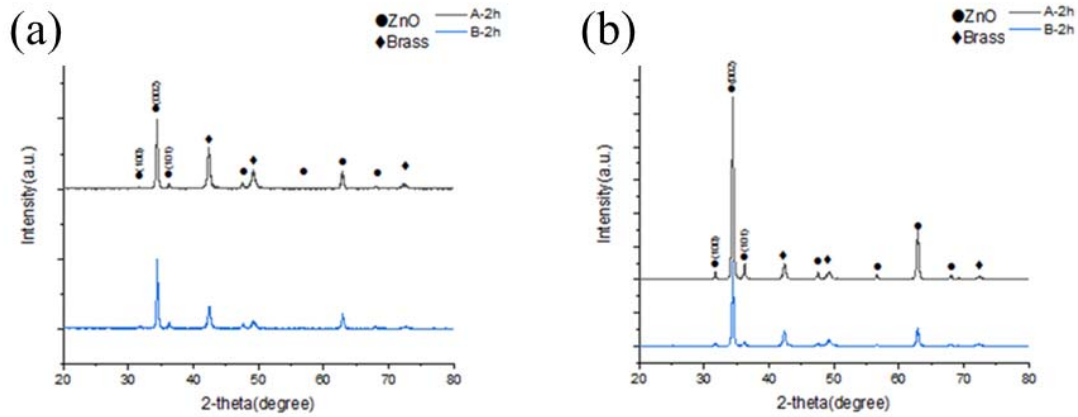


圖 5 為以(a)1.350 V (b)2.350 V 在 A、B 兩種電解液下進行電化學沉積氧化鋅薄膜之 XRD 分析圖

表 2 分析在黃銅基板上以不同電壓及電解液成長的氧化鋅 XRD 之(002)峰半高寬值

FWHM	A-2h	B-2h
1.350 V	0.29419	0.29245
2.350 V	0.27139	0.28258

### 3.3 熱處理的影響

圖 6 為以不同電壓在 A 電解液中進行 2h 電化學沉積，並進行不同熱處理之 SEM 分析圖。在經由 400°C 的熱處理後，氧化鋅奈米柱的表面形貌與未經熱處理的結果相比，在尺度及形貌上並沒有太大的差異，如圖 6(a)、(c)所示。而在經由 500°C 的熱處理後，氧化鋅奈米柱的表面形貌產生了明顯的改變，奈米柱變的較為細長，且六角柱從原先不規則的六邊形轉變為正六邊形，其對稱性增加，如圖 6(b)、(d)所示。而在排列性方面，經由 400°C、500°C 的熱處理後同樣可見，當電壓增加時氧化鋅奈米柱的排列性隨之提高，形成氧化鋅奈米柱陣列。

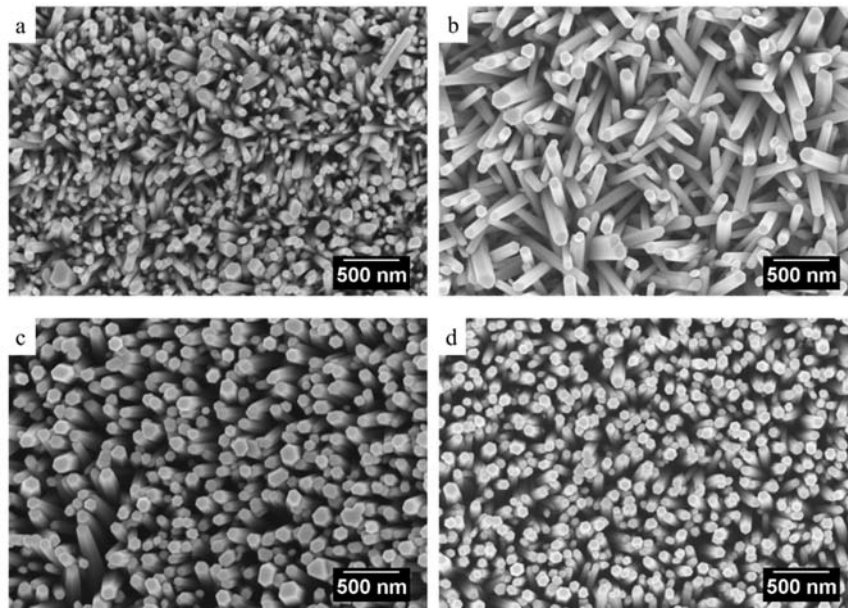


圖 6 以不同電壓在 A 電解液中進行 2h 電化學沉積並進行不同熱處理之 SEM 分析圖。(a)-(b) 以 1.350 V 進行沉積並進行 400、500°C 熱處理，(c)-(d) 以 2.350 V 進行沉積並進行 400°C、500°C 熱處理

圖 7 為以不同電壓在 A 電解液中進行 2h 電化學沉積，並進行 400°C、500°C 熱處理之 XRD 分析圖。兩種電壓下所沉積出的氧化鋅薄膜在經由 400°C、500°C 熱處理後，從(002)峰的相對強度的角度來看，氧化鋅的相對強度隨熱處理溫度增加而大幅提升，結晶性因而有變佳的趨勢。從(002)峰的半高寬值來看，如表 3 所示，氧化鋅(002)峰的半高寬值反隨熱處理溫度增加而增加。若由半高寬值進行判斷，其(002)峰特徵晶面應為變差的趨勢。

根據 Ghosh 團隊[12]對於氧化鋅薄膜進行不同熱處理溫度的探討中可整理出以下觀點，當退火溫度及時間增加時，晶體中的殘餘應力會隨之釋放，但該釋放會隨時間增加而減小。晶體中的殘餘應力起初是為壓縮應力，但隨著退火時間的增加該殘餘應力會轉變成拉伸應力。而在較長的退火時間下，逐漸累積的拉伸應力會使得晶體產生斷裂，造成結構不穩，可能導致 XRD 繞射峰的半高寬值增加。此外，從圖 7(a)、(b)中皆可發現，黃銅在經由熱處理過後消除了晶體中固有的缺陷，使得黃銅繞射峰的相對強度大幅提高。

綜合以上所述，在經由 400°C、500°C 熱處理過後，成功的將氧化鋅薄膜的結晶性提高，但可能因熱處理時間過長使晶體斷裂，導致(002)峰的半高寬值增加。

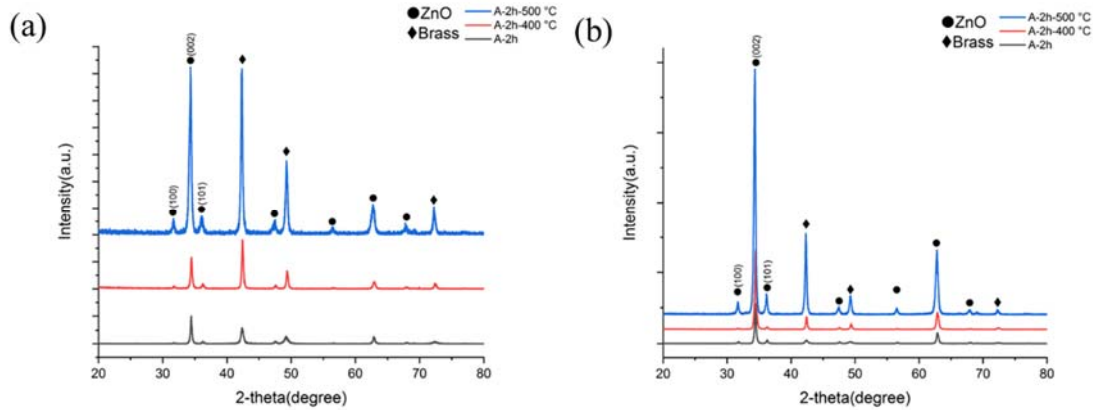


圖 7 以(a)1.350 V (b)2.350 V 在 A 電解液中進行 2h 電化學沉積並進行 400 °C、500 °C 熱處理之 XRD 分析圖

表 3 分析在黃銅基板上以不同電壓及 A 電解液成長並進行 400 °C、500 °C 熱處理的氧化鋅 XRD 之(002)峰半高寬值

FWHM	A-2h	A-2h-400 °C	A-2h-500 °C
1.350 V	0.29419	0.31090	0.42740
2.350 V	0.27139	0.30799	0.33194

### 3.4 壓電特性分析

圖 8(a)為使用 1.350 V、2.350 V 進行不同沉積時間所製成之氧化鋅壓電奈米發電機元件，在振動頻率 10 Hz、20 Hz、30 Hz 下的輸出電壓。從圖中可見，所有元件在振動頻率提高時，輸出電壓皆有提高的趨勢。其中以元件 A-2h(2.350 V)在振動頻率 30 Hz 下可輸出 2860 mV，為所有元件中最高的輸出電壓。在測試結果中，主要可分成 1.350 V、2.350 V 兩種沉積電壓進行探討，以 2.350 V 所製成的元件在輸出電壓的結果中略高於以 1.350 V 所製成的元件。而兩種沉積電壓在結果中皆可發現，當沉積時間從 0.5h 逐漸提高至 2h 時，其輸出電壓也隨之提高。圖 8(b)為該參數下所計算出的輸出功率。當振動頻率提高時，所測得的輸出電流會大幅降低，因而使計算出的輸出功率微幅降低，且造成些微誤差，但元件仍維持相當的輸出能力，而元件 A-2h(2.350 V)在振動過程中約可獲得 375 mW 之輸出功率。

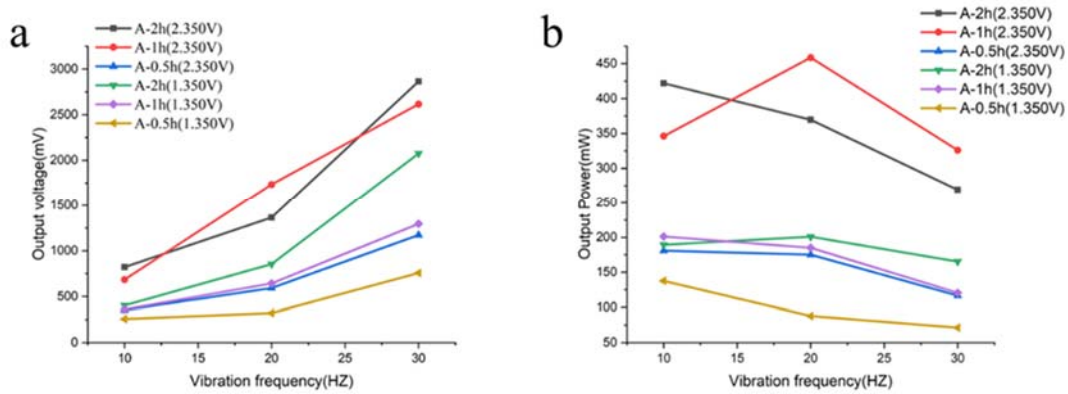


圖 8 不同沉積時間之(a)輸出電壓，(b)輸出功率

圖 9(a)為使用 1.350 V、2.350 V 在不同電解液中進行沉積所製成之氧化鋅壓電奈米發電機元件，在振動頻率 10 Hz、20 Hz、30 Hz 下的輸出電壓。從圖中同樣可見，所有元件在振動頻率提高時，輸出電壓皆有提高的趨勢，且以 2.350 V 所製成的元件在輸出電壓的結果中高於以 1.350 V 所製成的元件。而元件的輸出電壓大小依不同的電解液濃度可得知，輸出電壓為 A 電解液大於 B 電解液。圖 9(b)為該參數下所計算出的輸出功率。從圖中可見輸出功率僅微幅降低，在振動頻率改變時，仍可維持相當的輸出功率。

綜合前述的材料特性分析結果以及壓電輸出結果可得知，當氧化鋅(002)峰的結晶性增加時，該元件的輸出電壓也會隨之增加。

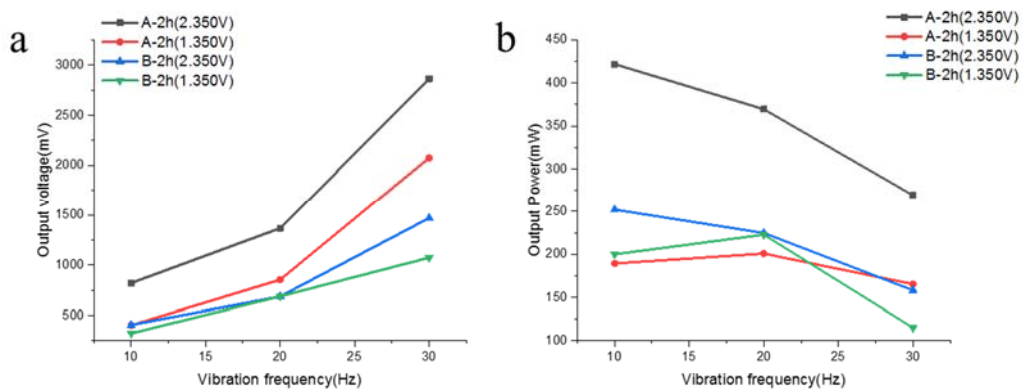


圖 9 不同電解液之(a)輸出電壓，(b)輸出功率

圖 10 為氧化鋅薄膜經不同溫度熱處理後，在不同頻率下所得之輸出電壓及輸出功率。在該結果中卻發現在熱處理過後，氧化鋅壓電奈米發電機的輸出電壓及功率，不但沒有提升反而大幅降低。推測可能原因是黃銅基板在經過熱處理過後，機械性質受到改變，例如硬度降低、延展性增加等等因素。因此在給予相同的機械能時，能量反而被機械性質受到改變的基板所吸收，無法有效的將能量完全傳遞至氧化鋅薄膜，使得氧化鋅壓電奈米發電機的壓電轉換效率降低，導致所測得的輸出電壓及功率在熱處理後呈現下降的趨勢。

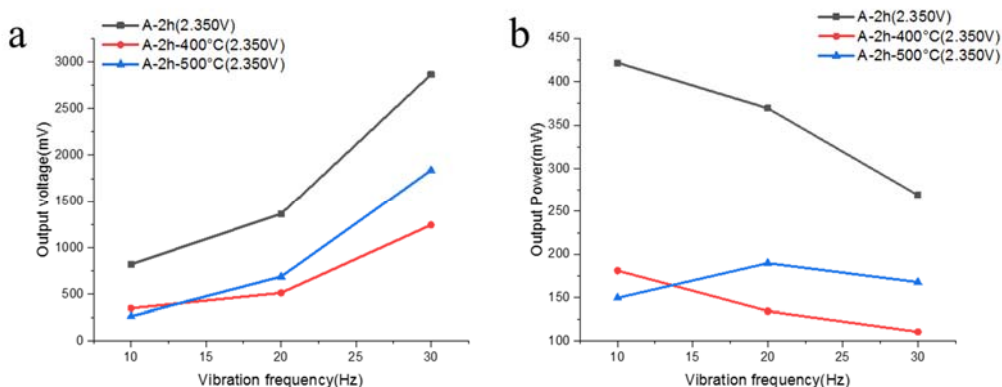


圖 10 不同熱處理溫度之(a)輸出電壓，(b)輸出功率

#### 4. 結論

本研究以低成本及低污染的電化學沉積法，分別在鋁基板及黃銅基板上製備氧化鋅薄膜。藉由使用不同的沉積電位來控制氧化鋅薄膜在基板上的沉積速率，並且搭配不同的沉積時間以及電解液來控制薄膜的厚度及結晶性。隨後利用退火熱處理的方式，消除沉積過程中所產生的缺陷，以提升氧化鋅薄膜的結晶性。最後，將氧化鋅薄膜製成壓電元件，藉由特定頻率的振動進行測試，比較在不同參數下所製備出的氧化鋅薄膜對於壓電特性上的差異。

本研究所製備的氧化鋅薄膜皆呈現奈米柱結構，在不同沉積電壓及不同沉積時間方面，氧化鋅奈米柱會因沉積電壓增加而使其排列性及形貌對稱性提高，形成氧化鋅奈米柱陣列。當沉積時間增加時，氧化鋅奈米柱之平均直徑也會隨之提升。在不同沉積電壓及不同電解液方面，當  $Zn^{2+}$  濃度增加時，雖然其排列性同樣可隨電壓而增加，但其對稱性卻無法因電壓而提升，導致結晶性降低。而在熱處理的部分，經由  $400^{\circ}C$ 、 $500^{\circ}C$  熱處理後，成功地將氧化鋅結晶性提高。

最後，從壓電特性分析結果中可觀察到，氧化鋅壓電元件的輸出能力會隨著振動頻率增加而有所提高，以及當氧化鋅(002)峰的結晶性增加時，該元件的輸出能力也會隨之增加。在本研究中以沉積電壓為  $2.350V$  在 A 電解液中進行電化學沉積 2 小時所製成的氧化鋅壓電奈米發電機具有最佳的輸出能力，在  $30Hz$  的振動下，輸出電壓及功率可分別輸出達  $2.86V$  及  $375mW$ 。

#### 致謝

感謝科技部之研究經費補助，計畫編號為(MOST-110-2221-E-024-006)

## 參考文獻

- [1] B. Mahapatra, K.K. Patel, Vidya, P.K. Patel, “A review on recent advancement in materials for piezoelectric/triboelectric nanogenerators,” *Materials Today: Proceedings*, vol. 46, pp.5523-5529, 2021.
- [2] M. Laurenti, V. Cauda, “Porous Zinc Oxide Thin Films: Synthesis Approaches and Application,” *Coatings*, vol.8, pp.67, 2018.
- [3] W.K. Tan, K.A. Razak, Z. Lockman, “Synthesis of ZnO nanorod–nanosheet composite via facile hydrothermal method and their photocatalytic activities under visible-light irradiation,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 211, pp.145-153, 2014.
- [4] H.H. Lin, F.M. Pan, “CO gas sensing by ZnO nanoflake thin films,” Master dissertation, Dept. Materials Science and Engineering, National Chiao Tung University, Hsinchu, Taiwan, R.O.C, 2012.
- [5] T. Marimuthu, N. Anandhan, R. Thangamuthu, “Electrochemical synthesis of one-dimensional ZnO nanostructures on ZnO seed layer for DSSC applications,” *Applied Surface Science*, vol.428, pp.385-394, 2018.
- [6] K.M. Huang, K.D. Li, “Study of ZnO thin film of the application of piezoelectric energy harvester device,” Master dissertation, Dept. Materials Science, National Tainan University, Tainan, Taiwan, R.O.C, 2017.
- [7] J. Briscoe, S. Dunn, “Piezoelectric nanogenerators – a review of nanostructured piezoelectric energy harvesters,” *Nano energy*, vol.14, pp.15-29, 2015.
- [8] A. Karatutlu, A. Barhoum, A. Sapelkin, *Emerging Applications of Nanoparticles and Architecture Nanostructures*, 1<sup>st</sup> ed. Elsevier 2018.
- [9] R. Li, Y. Li, P. Yang, D. Wang, H. Xu, B. Wang, F. Meng, J. Zhang, M. An, “Electrodeposition: Synthesis of advanced transition metal-based catalyst for hydrogen production via electrolysis of water,” *Journal of Energy Chemistry*, vol.57, pp.547-666, 2021.
- [10] H.T. Pham, T.D. Nguyen, M.E. Islam, D.Q. Tran, M. Akabori, “Enhanced ferromagnetism of ZnO@Co/Ni hybridcore@shell nanowires grown by electrochemical deposition method,” *RSC Advances*, vol.8, pp.632-639, 2018.
- [11] J.H.L. Voncken, T.W. Verkroost, “Powder diffraction of cubic  $\alpha$ -brass,” *Powder Diffraction*, vol.12, pp.228–229, 1997.
- [12] K. Ghosh, R.K. Pandey, “Annealing time induced roughening in ZnO thin films: A fractal and multifractal assessment,” *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol.106, 104771, 2020.

