

Characterization of the Structural and Electrical Properties of Transparent Conductive Oxides Prepared by Sol-Gel Method

Ali J Addie

Ministry of Science & Technology/Baghdad

Dr. Azhar I Hassan

Applied Sciences Department, University of Technology/Baghdad

Saleema S Saad

Ministry of Science & Technology/Baghdad

Received on:6/6/2016 & Accepted on:20/10/2016

ABSTRACT

Nano crystalline powder of the System Cu-Al-O have been prepared by Sol-Gel technique, copper nitrate and aluminum nitrate have adopted as raw materials for the reaction, and subsequently solid state reactions have used to synthesize different compounds and phases at the calcination stage. Effects of calcination temperature and time in the range 800-1100°C and 1hr-6hr respectively have been investigated. XRD results show that the system have a multiphase and it depends on the calcination time and temperature, the higher the temperature and time the higher the percentage of the compound CuAlO₂, whereas the SEM microscopy show that the Nano powder have particle size of 40nm, and Raman spectroscopy reveals the presence of E_g and A_{1g} modes which belong to the structure CuAlO₂. The work emphasize that the control of the technique parameters could provide high degree of control on the final required phases and structures.

Keywords: Nano materials, Conductive oxides, Sol-Gel.

توصيف الخصائص التركيبية لأكاسيد موصل شفاقة محضرة بطريقة المحلول هلام

الخلاصة

حضرت مساحيق بلورية نانوية من النظام Cu-Al-O بتقنية المحلول هلام، وتم استخدام نترات النحاس ونترات الالمنيوم كمواود اولية في التفاعلات، كما اعتمدت تقنية تفاعلات الحالة الصلبة للحصول على مركبات واطوار مختلفة في مرحلة الكلسنة. جرى خلال البحث دراسة تأثير درجة حرارة الكلسنة التي تراوحت بين 800 و 1100 درجة مئوية وزمن الكلسنة الذي تراوح بين ساعة وست ساعات. بينت تحليلات حيود الاشعة السينية تكون عدد من المركبات والاطوار المختلفة في النظام وهي تعتمد بشكل كبير على درجة حرارة الكلسنة كما ان زيادة زمن الكلسنة يؤدي الى تحسن التركيب الطوري والبلوري وزيادة نسب تكون المركب CuAlO₂، بينما بينت تحليلات المجهر الالكتروني الماسح ان المساحيق المتكونة تمتلك حجوم نانوية بحدود 40nm كما اكدت التحليلات الطيفية لمجهر رامان ظهور النمطين E_g و A_{1g} اللذان يعودان للمركب CuAlO₂. وبذلك أكد البحث بان التحكم بمعلمات التقنية يمكن ان يوفر درجة عالية من التحكم بالاطوار والمكونات المطلوبة.

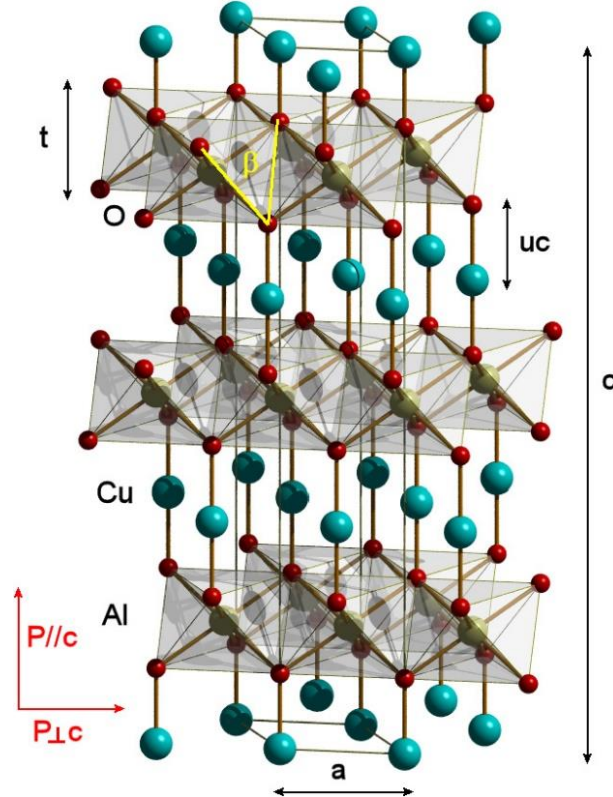
الكلمات المفتاحية: مواد نانوية، اكاسيد موصل، محلول-هلام.

المقدمة

تستعمل الاكاسيد الموصل الشفاقة (TCO) مثل اوكسيد الزنك و القصدير و الالنيوم وغيرها على نطاق واسع في الواح العرض المسطحة والخلايا الشمسية والواح اللمس والمتحسسات وغيرها من التطبيقات المهمة^[1-3]، وعلى الرغم من ان هذه المواد تصنف كأشباه موصلات الا انها لم تجد لها مكانا في مجال صناعة النبايط الالكترونية ويعود السبب الى حقيقة ان جميع هذه المواد هي من النوع السالب (n-type)، الا ان توفر امكانية تحضير اشباه موصلات تمتلك توصيلية من النوع الموجب (p-type) مثل المركب CuAlO₂ اتاحت امكانية تصنيع الوصلات شبه الموصلية نوع p-n مما فتح افقا اوسع للعديد من التطبيقات الإلكترونية والكهرو بصرية^[4-5].

يمتلك المركب CuAlO₂ تركيبا بلوريا طبقا يعود لعائلة الديلا فوسايت وهذا التركيب الموضح في الشكل (1) يتألف من طبقات متعاقبة من تراكيب ثمانية الوجة من AIO₆ عمودية على المحور c مترابطة مع دعامات من

أسطح O-Cu-O موازية للمحور c. ويوصف البناء البلوري للتركيب بالمجموعة الفضائية نوع $R\bar{3}m(S.G.)$ [5-6] 166



شكل (1): البناء البلوري للمركب $CuAlO_2$. [6]

من الناحية البصرية يمتلك المركب فجوة طاقة مباشرة عريضة بحدود 3.5 eV وغير مباشرة بحدود 1.8 eV ويمتلك نفاذية عالية لمنطقة الطيف المرئي تصل الى حوالي 80% ولذلك يعد مركب مثالي في العديد من التطبيقات الالكترونية البصرية الحديثة، الا انه ومن جانب اخر يمتلك توصيلية كهربائية منخفضة مقارنة بالمواد الموصلة الشفافة نوع (n)، وهذا دفع العديد من الباحثين الى محاولة اشابة المركب للحصول على توصيلية اعلى بدون التقليل من النفاذية. [7-8]

تستخدم العديد من الطرائق لتحضير المركب $CuAlO_2$ مثل تفاعل الحالة الصلبة، التحلل الحراري المائي، التبادل الايوني، التذرية والترسيب بالليزر وغيرها من التقنيات [9-17]، معظم هذه التقنيات تتطلب تقنيات معقدة للتحضير وبالتالي تعد مكلفة كما انها تعد غير ملائمة للتحضير الكمي، الا ان طريقة المحلول هلام تعد طريقة سهلة وعملية للحصول على العديد من الاكاسيد والمواد السيراميكية سواء كانت على هيئة مساحيق او على هيئة اغشبة رقيقة. [18-21]

تتضمن الية المحلول-هلام عملية تحلل مائي لجزيئات المواد الاولية تقود الى تكوين دقائق صلبة عالقة في السائل، وهذه الدقائق تحتوي مجاميع فعالة نشطة على سطوحها، وفي عملية لاحقة تدعى التكتيف المتعدد يحدث تشابك عرضي لتكوين شبكات ثلاثية الابعاد عشوائية التنظيم تدعى الهلام، وربما يكون اهم ما يميز هذه الطريقة ان المكونات تخلط على المستوى الذري او الجزيئي مما يؤدي بالضرورة الى زيادة معدل التفاعل بشكل ملحوظ وهذا مفضل عندما يكون المطلوب هو تكوين بلورات نانوية. [9] استخدمت انواع مختلفة من المواد الاولية للحصول على المركب، اما البحث الحالي فيهدف الى دراسة تأثير معاملات التحضير في طريقة المحلول-هلام على تكوين المركب $CuAlO_2$ وذلك من خلال اجراء التحليلات الطيفية والتركيبية مما يوفر فهما افضل للمركب وللوصول الى الظروف المثلى للتحضير.

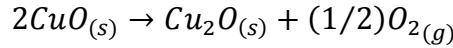
الجانب العملي

اعتمدت في البحث صيغة محورة لطريقة بكنيني Pechini Method لتحضير المركب [22,23] إذ يتم إضافة نسب مولارية متساوية 7mM من نترات النحاس $Cu(NO_3)_2$ ونترات الألمنيوم $Al(NO_3)_3$ الى الميثانول ويتم الخلط باستخدام خلاط مغناطيسي عند درجة حرارة الغرفة لمدة ساعة واحدة ومن ثم يضاف حامض الستريك $C_6H_8O_7$ بتركيز 30mM ويستمر الخلط لساعة إضافية للحصول على محلول متجانس، ومع استمرار عملية الخلط ترفع درجة الحرارة الى $70^\circ C$ لمدة ساعتين ليتم الحصول على قوام هلامي متجانس. جفف الناتج لمدة 24 ساعة عند درجة حرارة 120 درجة مئوية، ثم حرق بدرجة حرارة 450 درجة مئوية لمدة ثلاث ساعات للتخلص من النترات، واخيرا اجريت عملية الكلسنة عند درجات حرارة (800، 900، 1000، 1100) $^\circ C$ ولأزمان مختلفة تراوحت بين ساعة واحدة الى ست ساعات [23].

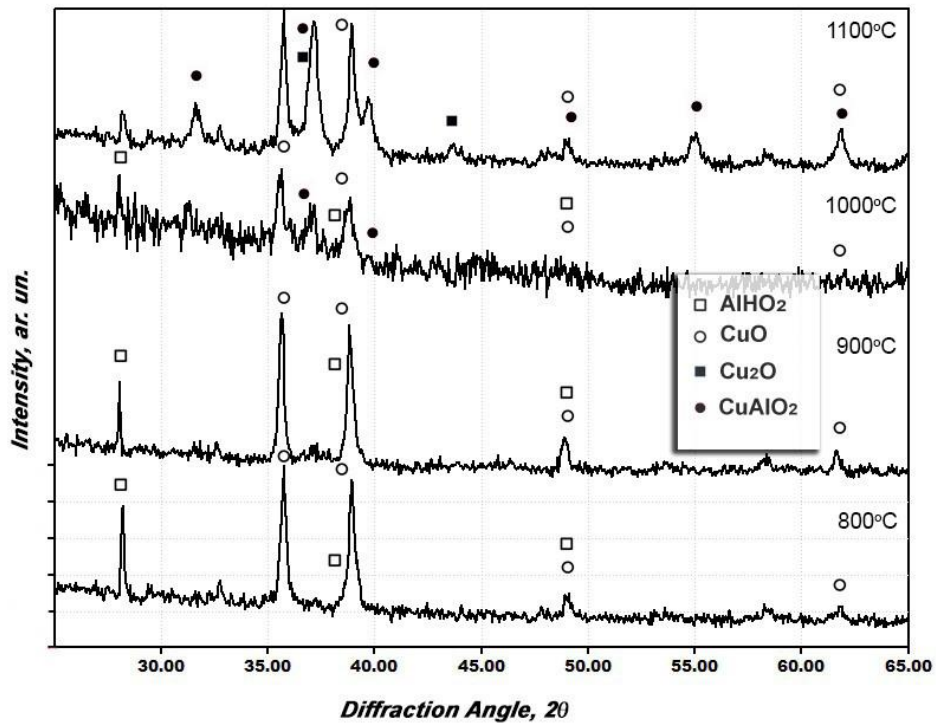
جرى تحليل المساحيق الناتجة باستخدام تقنية حيود الاشعة السينية XRD بجهاز نوع Schemadzu 6000، $CuK\alpha=1.54\text{\AA}$ وتم تحليل مورفولوجيا الدقائق وابعادها باستخدام المجهر الالكتروني الماسح نوع Tescan VegaIII كما تم استخدام مطياف رامان نوع Bruker Senterra Raman Microscope، $L\lambda=532\text{nm}$ لاجراء التحليل الطيفي للعينات.

النتائج والمناقشة

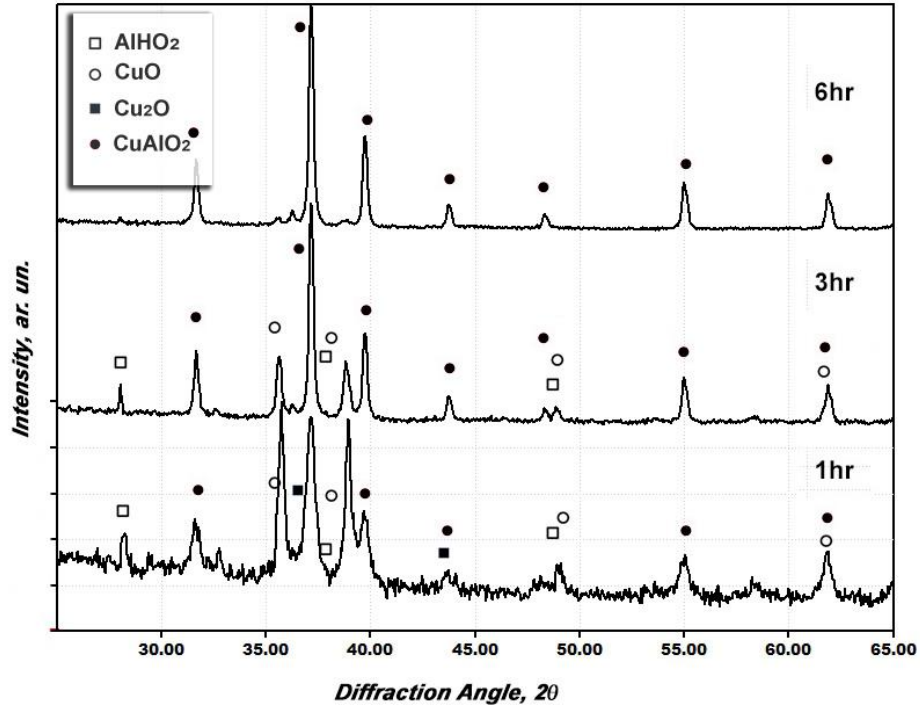
يبين الشكل (2) انماط الحيود للمساحيق المحضرة بدرجات حرارة كلسنة مختلفة وزمن ساعة واحدة، ويظهر ان النظام Cu-Al-O يحوي عدد كبير من التراكيب والاطوار المميزة مثل $AlHO_4$ ، $CuAlO_2$ ، Cu_2O ، CuO إذ تتغير نسبتها تبعاً لدرجة حرارة الكلسنة المستخدمة، ويبدو من الشكل ان درجات حرارة منخفضة ادنى من 1000 درجة مئوية غير ملائمة لتكوين المركب $CuAlO_2$ إذ نجد ان النسب المهيمنة تعود لمركب التينورايت CuO الحاوي على ايونات النحاس ثنائية التكافؤ $Cu(II)$ بينما يبدأ المركب $CuAlO_2$ بالتكون عند درجة حرارة 1000 $^\circ C$ وبنسب منخفضة، ومع رفع درجة الحرارة الى 1100 $^\circ C$ يظهر المركب بشكل واضح وبنسب اعلى مع وجود نسب قليلة لأوكسيدي النحاس CuO و Cu_2O ، ويعزى سبب زيادة استقرارية النحاس بالشكل الأحادي $Cu(I)$ عند درجات الحرارة العالية الى الزيادة في الانتروبي المصاحبة للتفاعل التالي:



وبالتالي يزداد الميل باتجاه تكوين المركب شبه المستقر $CuAlO_2$ وهذا يتوافق بشكل جيد مع الدراسات الترموديناميكية والمخطط الطوري للنظام الثنائي $CuO-Al_2O_3$ [24, 25]. بهدف الحصول على نسبة اعلى من المركب $CuAlO_2$ جرت دراسة تأثير زمن الكلسنة على المساحيق المحضرة عند درجة حرارة ثابتة هي 1100 درجة مئوية وكما مبين في الشكل (3). يظهر من الشكل ان زيادة زمن الكلسنة الى ستة ساعات يؤدي الى تحسن كبير في درجة التبلور مع حصول زيادة واضحة في نسبة المركب $CuAlO_2$ على حساب اكاسيد النحاس الأخرى، يتيح الزمن الأطول إمكانية حركة للذرات لإعادة الترتيب البلوري وحصول عملية نمو حبيبي مما يؤدي الى تقليل العيوب والحصول على بنية بلورية أكثر انتظاماً [26-29].



شكل (2): تأثير درجة حرارة الكلسنة على انماط الحيود للمساحيق المحضرة بزمان ساعة واحدة.



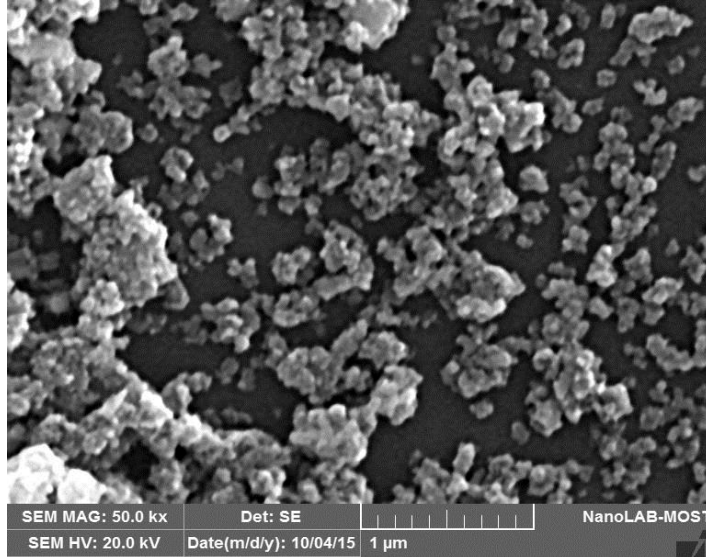
شكل (3): تأثير زمن الكلسنة على انماط الحيود للمساحيق المحضرة عند 1100°C.

بينت انماط الحيود حصول نقصان عرض القمم مع ازدياد زمن المعاملة الحرارية مما يشير الى حصول زيادة في حجم البلورات، ولتقدير حجم البلورات d تم اعتماد قمة الشدة الاعلى (101) التي تقع عند زاوية حيود $(2\theta=37.2^\circ)$ وعلاقة شيرر^[30, 31]

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)}$$

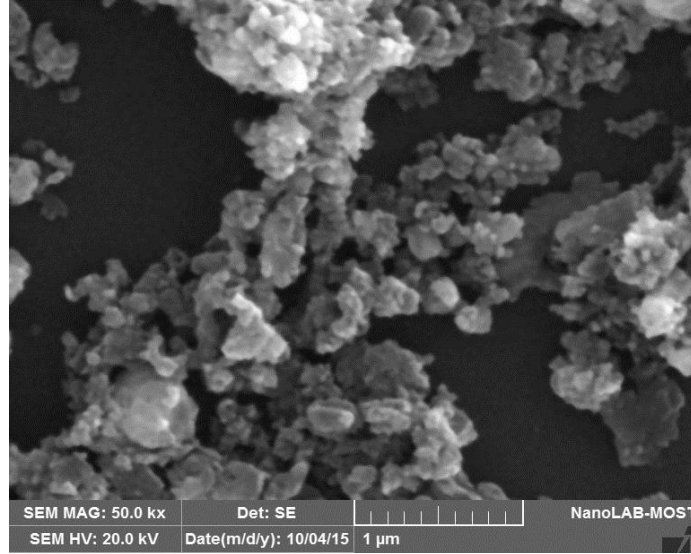
حيث k ثابت يعتمد على شكل البلورات ويساوي 0.9 و λ هي الطول الموجي للاشعة السينية و β تمثل FWHM لقمة الحيود و θ هي زاوية حيود براغ، وقد وجد ان حجم البلورات يزداد من (30nm) عند زمن كلسنة ساعة واحدة الى (70nm) عند زمن كلسنة 6 ساعات وهذا يؤشر حصول نمو للبلورات واندماجها مع بعضها لتكوين بلورات اكبر.

لدراسة مورفولوجيا المساحيق المحضرة بشكل تفصيلي فان الشكل (4) يوضح صورة المجهر الالكتروني الماسح للمساحيق المحضرة عند درجة حرارة كلسنة 1100°C وزمن ساعة واحدة، وهي تبين بشكل واضح التركيب الدقائق النانوي للمساحيق، حيث يظهر ان الحجم الدقيقي هو بحدود 40nm كما يظهر من الصورة ان المساحيق مشتتة بشكل جيد مع وجود بعض التكتلات البسيطة، علما ان تحضير المساحيق للفحص جرى باستخدام مشتتات الموجات فوق الصوتية ولزمن قصير جدا، وهذا يعني ان المساحيق تمتلك استقراريه عالية مع ميل قليل للتكتل، وهذه خاصية مفضلة لاستخدام هذه المواد في معظم عمليات التشكيل اللاحقة مثل تفاعلات الحالة الصلبة او المتراكبات النانوية او حتى تحضير الاغشية الرقيقة.^[32, 33]



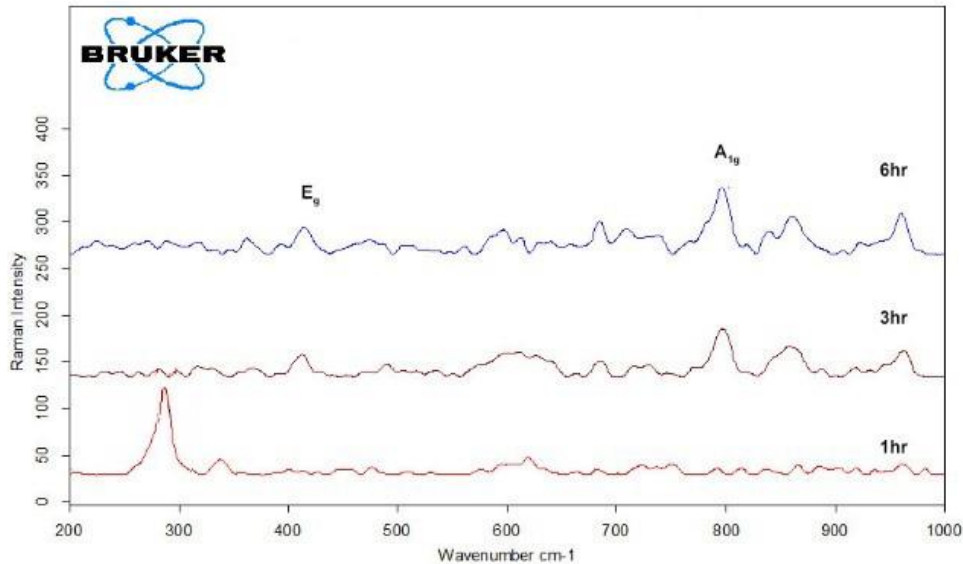
شكل (4): صورة المجهر الالكتروني الماسح للمساحيق المحضرة عند 1100°C وزمن 1hr.

تؤدي الزيادة بزمن الكلجنة الى حصول عملية نمو حبيبي للدقائق مع ظهور ميل واضح للتكتل بشكل تجمعات أكبر وكما مبين في الشكل (5) الذي يمثل المساحيق المحضرة بزمن كلسنة 6 ساعات، وهذا يحصل نتيجة حصول عملية تليد موضعي بين الدقائق، وذلك من خلال انتشار الكتلة من الدقائق المتجاورة نحو مناطق التماس لتكوين كتل وتجمعات أكبر، وهذا يتوافق مع نتائج الحيود المبينة في الاشكال السابقة، إذ ان البلورات الاكبر تعطي انماط حيود حادة ومنتظمة مقارنة مع البلورات الصغيرة.^[31]



شكل (5): صورة المجهر الالكتروني الماسح للمساحيق المحضرة عند 1100°C وزمن 6hr.

يمتلك الديلافوسايت اربع ذرات في وحدة الخلية وهذا يعطي 12 نمط اهتزازي ومن خلال نظرية المجاميع يمكن تفكيك هذه الانماط الى انماط عامة هي ($\square = A_{1g} + E_g + 3A_{2u} + 3E_u$)، يمثل النمط A الحركة باتجاه الاصرة Cu-O وعلى طول المحور c-axis بينما يصف النمط E الاهتزازات بالاتجاه المتعامد، ومن بين هذه الانماط فان النمطين A_{1g} و E_g هما الاكثر فاعلية بما يتعلق بتحليلات رامان.^[21,28,30] لقد اكدت تحليلات مطياف رامان المبينة في الشكل (6) والخاصة بالمساحيق المحضرة عند درجة حرارة 1100 درجة مئوية وازمان كلسنة مختلفة. عند زمن كلسنة (1 ساعة) يهيمن تأثير النواتج غير المتفاعلة على انماط الاهتزاز مثل هيدروكسيد الالمنيوم الذي يظهر عند التردد 283cm^{-1} ، اما عند ازمان الكلسنة الطويلة حيث يصبح تركيز المركب CuAlO_2 اعلى فان النمطين A_{1g} و E_g يظهران بشكل اوضح، كما يلاحظ ان القمة A_{1g} تميل باتجاه الترددات الاعلى مقارنة مع التردد القياسي 773cm^{-1} والسبب يعود الى وجود بقايا اكاسيد النحاس وهذا يتوافق مع نتائج تحليلات حيود الاشعة السينية.



شكل (6): اطياف رامان للمساحيق المحضرة عند 1100°C وازمان مختلفة.

الاستنتاجات

حضرت مساحيق نانوية من المركب CuAlO_2 بطريقة المحلول هلام، ودرست تأثيرات زمن ودرجة حرارة الكلسنة على التركيب البلوري والدقيق للمساحيق. أكدت نتائج البحث ان المدى الذي يمكن من خلاله الحصول على مسحوق نانوي للمركب CuAlO_2 تقع ضمن حدود درجة حرارة كلسنة وزمن محدد لذا يجب التحكم الدقيق باختيار معاملات طريقة التحضير مثل المعاملات الحرارية، اذ ان رفع درجة الحرارة يؤدي الى تحسن درجة البلورية للمادة الا انه وبنفس الوقت يعمل على زيادة الحجم الحبيبي للدقائق. ومع اهمية طريقة المحلول هلام في مجال تحضير المساحيق النانوية وصعوبة السيطرة على معاملات المختلفة فان نتائج البحث الحالي تعد مشجعة للاستمرار في البحث مع هذه الطريقة ومع إمكانية دراسة تأثيرات اخرى مثل تأثير التلدين بوجود غازات مختلفة او تحضير اغشية رقيقة من المركب بعد اشابته بعناصر مختلفة ودراسة خصائصها البصرية وتحديد فجوة الطاقة ونوعها مما يوفر فهما أعمق للمركب.

شكر وتقدير

يتقدم الباحثون بخالص الشكر والامتنان الى جميع العاملين في مختبرات النانوتكنولوجيا في وزارة العلوم والتكنولوجيا للجهود المخلصة التي قدموها من اجل تسهيل انجاز هذا العمل.

REFERENCES

- [1] S. Andreas, "Transparent Conducting Oxides—an Up-To-Date Overview", Mater. 5, 661-683, 2012.
- [2] D. Ginley, "Handbook of Transparent Conductors", Springer Science+Business Media, LLC, New York, 2010.
- [3] J. Ahmed, C. K. Blakely, J. Prakash, S. R. Bruno, M. Yu, Y. Wub, V. V. Poltavets, "Scalable synthesis of delafossite CuAlO_2 nanoparticles for p-type dye-sensitized solar cells applications", J of Alloys and Compounds, 591, 275–279, 2014.
- [4] J. Robertson, R. Gillen, S.J. Clark, "Advances in understanding of transparent conducting oxides", Thin Solid Films, 520, 3714–3720, 2012.
- [5] J. Tate, H. L. Ju, J. C. Moon, A. Zakutayev, A. P. Richard, J. Russell, and D. H. McIntyre, "Origin of p-type conduction in single-crystal CuAlO_2 ", Physical Review B 80, 165206, 2009.
- [6] J Pellicer-Porres, A Segura, Ch Ferrer-Roca, A Polian, P Munsch, and D Kim, "XRD and XAS structural study of CuAlO_2 under high pressure", J. Phys.: Condens. Matter, 25, 115406, 2013.
- [7] Y. Xu, Z. Min, D. W. Yuan, "First-principles study of nitrogen-doped CuAlO_2 ", Physics Letters A, 376, 2613–2616, 2012.
- [8] P.H. Hsieh, Y.M. Lu, W.S. Hwang, J.J. Yeh, W.L. Jang, "Effect of Al content on electrical conductivity and transparency of P-type Cu-Al-O thin film", Surface & Coatings Technology, 205, S206–S209, 2010.
- [9] J.C. Lee, S.Y. Um, Y.W. Heo, J.H. Lee, J.J. Kim, "Phase development and crystallization of CuAlO_2 thin films prepared by pulsed laser deposition", J of the European Ceramic Society, 30, 509–512, 2010.
- [10] C.T. Su, H.Y. Lee, B.K. Wu, M.Y. Chern, "Development of phase-pure CuAlO_2 thin films grown on c-plane sapphire substrates prepared by RF sputtering", J of Crystal Growth, 328, 25–29, 2011.
- [11] B. Saha, R. Thapa, K.K. Chattopadhyay, "A novel route for the low temperature synthesis of p-type transparent semiconducting CuAlO_2 ", Materials Letters, 63, 394–396, 2009.
- [12] Azhar A. Hassan and N. F. Abd Al-Rasheed, "Laser annealing effect on the optical properties of CuAlO_2 thin film", Eng. & Tech. Journal, Vol.33, Part (B), No.5, 2015.
- [13] L. Dloczik, Y. Tomma, R. Konenkamp, M.C. Lux-Steiner, Th. Dittrich, " CuAlO_2 prepared by ion exchange from LiAlO_2 ", Thin Solid Films, 451–452, 116–119, 2004.

- [14] Azhar A. Hassan and N. F. Abd Al-Rasheed, "Structural and Optical Properties of CuAlO₂ Thin Film Prepared by Spray Pyrolysis", Eng. & Tech. Journal, Vol.33, Part (B), No.4, 2015.
- [15] S. Zhao, M. Li, X. Liu, G. Han, "Synthesis of CuAlO₂ nanofibrous mats by electrospinning", Materials Chemistry and Physics, 116, 615–618, 2009.
- [16] T. V. Thu, P. D. Thanh, K. Suekuni, N. H. Hai, D. Mott, M. Koyano, S. Maenosono, "Synthesis of delafossite CuAlO₂ p-type semiconductor with a nanoparticle-based Cu(I) acetate-loaded boehmite precursor", Mater. Res. Bull., 46, 1819–1827, 2011.
- [17] H. F. Jiang, H.C. Lei, X.B. Zhu, G. Li, Z.R. Yang, W.H. Song, J.M. Dai, Y.P. Sun, Y.K. Fu., "Effects of citric acid on properties of single phase CuAlO₂ thin films derived by chemical solution deposition", J. Alloys and Compd., 487, 404–408, 2009.
- [18] J. Ding, Y. Suia, W. Fua, H. Yanga, S. Liuc, Y. Zengb, W. Zhaoa, P. Suna, J. Guoa, H. Chen, M. Li, "Synthesis and photoelectric characterization of delafossite conducting oxides CuAlO₂ laminar crystal thin films via sol–gel method", Appl. Surf. Sci., 256, 6441–6446, 2010.
- [19] Z. Deng, X. Zhu, R. Tao, W. Dong, X. Fang, "Synthesis of CuAlO₂ ceramics using sol-gel", Mater. Lett. 61, 686–689, 2007.
- [20] A. Qingxiang, Feng Miao, Yi Huang, "Optical Properties of CuAlO₂ Synthesized by Sol-gel Method", Appl. Mech. & Mater., 496, 362-365, 2014.
- [21] N. Benreguia, A. Barnabe, M. Trari, "Sol–gel synthesis and characterization of the delafossite CuAlO₂", J. Sol-Gel Sci. Technol., 75, 670-679, 2015.
- [22] C. K. Ghosh, S. R. Popuri, T. U. Mahesh, and K. K. Chattopadhyay, "Preparation of nanocrystalline CuAlO₂ through sol–gel route", J Sol-Gel Sci. Technol., 52, 75–81, 2009.
- [23] R. H. Jarman, J. Bafia, T. Gebreslasse, B. J. Ingram, J. D. Carter, "Synthesis of the p-type semiconducting ternary oxide CuAlO₂ using the Pechini method", Mater. Res. Bull., 48, 3916-3918, 2013.
- [24] M. Neumann & R. Pinto, "Growth conditions of CuAlO₂ films -Thermodynamic considerations", Thin Solid Films, 520, 1299–1302, 2011.
- [25] K. T. Jacob and C. B. Alcock, "Thermodynamics of CuAlO₂ and CuAl₂O₄, and Phase Equilibria in the System Cu₂O-CuO-Al₂O₃", J. Am. Ceram. Soc., 58, No.5 -6, 1975.
- [26] Y.J. Zhang, Z.T. Liu, D.Y. Zang, X.S. Che, L.P. Feng, X.X. Bai, "Effect of annealing temperature on the microstructure and optical–electrical properties of Cu–Al–O thin films", J. Phys. Chem. Of solids 74, 1672–1677, 2013.
- [27] H.Y. Chen & M.W. Tsai, "Delafossite-CuAlO₂ films prepared by annealing of amorphous Cu–Al–O films at high temperature under controlled atmosphere", Thin Solid Films, 519, 5966–5970, 2011.
- [28] D. Byrne, N. Bennett, A. Cowley, "The role of annealing conditions on the low temperature Photoluminescence properties of CuAlO₂", J of Luminescence, 170, 212–218, 2016.
- [29] G. Gottstein, And L. S. Shvindlerman, "Theory of Grain Boundary Motion in The Presence of Mobile Particles", Acta metal. Mater. 41, 11, pp. 3267-3275, 1993.
- [30] W. Lan, J.Q. Pan, C.Q. Zhu, G.Q. Wang, Q. Sua, X.Q. Liu, E.Q. Xie, H. Yan, "Role of oxygen in structural properties of annealed CuAlO₂ films", J. Cryst. Growth, 314, 370–373, 2011.
- [31] M. Asemi, and M. Ghanaatshoar, "Preparation of CuCrO₂ nanoparticles with narrow size distribution by sol–gel method", J Sol-Gel Sci Technol, 70, 3, 416-421, 2014.
- [32] I.C. Kaya, C. Cetin, H.S. Aydin, Z. Katircioglu, B.Z. Büyükbekar, M.S. Yavuz, M. Uyaner, V. Kalem, H. Akyildiz, "Production of CuAlO₂ in powder, bulk and nanofiber forms", J of Ceramic Processing Research, 16, 5, 648-655, 2015.
- [33] K. R. Murali & M. Balasubramanian, "Properties of CuAlO₂ thin films deposited by poly-acrylamide gel route", Mater. Sci. In Semicond. Proc., 16, 38-42, 2013.