

doi: 10.3969/j.issn.1003-4271.2014.02.17

# P 型透明导电氧化物 $\text{CuAlO}_2$ 的研究进展

林庆祥, 黄毅

(西南民族大学电气信息工程学院, 成都 610041)

**摘要:**  $\text{CuAlO}_2$  作为一种天然的 P 型透明导电氧化物(TCO)成为近年来 P 型 TCO 的研究热点. 介绍了  $\text{CuAlO}_2$  近几年最新的研究进展, 简述了不同的制备方法及其优缺点, 综述了对其光电、热电等性能的研究状况, 对  $\text{CuAlO}_2$  掺杂前后性能改变的研究进展做了详细介绍, 并提出了  $\text{CuAlO}_2$  未来的研究方向.

**关键词:** 透明导电氧化物(TCO); P 型 TCO;  $\text{CuAlO}_2$

中图分类号: O56

文献标识码: A

文章编号: 1003-4271(2014)02-0256-05

## 1 引言

透明导电氧化物(Transparent conductive oxide, 简称 TCO)是一种宽禁带的半导体材料, 除了具有半导体特性外, 在可见光范围内还具有高透射率和接近金属的电导率, 且在红外区具有高的反射率. 在液晶显示、隔热玻璃、太阳能电池、建筑节能等行业有广泛应用. 虽然 n 型半导体已经得到普遍的应用和发展, 但由于 p 型 TCO 的缺乏, 很大程度上限制了透明二极管等全透明电子器件的发展. 因此, 对 p 型透明导电材料的研究具有一定的意义.

$\text{CuAlO}_2$  是一种 p 型半导体材料, 同时具有透明度和电导率, 它具有铜铁矿结构, 属于菱方晶系. 图 1 为其晶体结构示意图, 其中 a 和 c 是晶格常数, 分别为 0.28571nm 和 1.694nm. 在每一个  $\text{CuAlO}_2$  晶胞中有 3 个特征结构单元, 分别是  $\text{AlO}_6$  共棱八面体、垂直 c 轴的六角 Cu 层以及平行 c 轴分布的 O-Cu-O 哑铃结构, 其中六方密排的 Cu 层与  $\text{AlO}_6$  共棱八面体层交替堆垛成层状结构<sup>[1]</sup>. 从图中可以看出, 在每个 O-Cu-O 哑铃结构中, Cu 原子与两个 O 原子相连, 而每个 O 原子都需要 Cu 原子提供 1 个自由电子才能成键. 在  $\text{CuAlO}_2$  中 Cu 离子为 +1 价, 因此无法满足两个 O 原子同时成键, 以至于 1 个 O-Cu-O 哑铃结构会产生 1 个空穴, 该空穴在 Cu 层中移动就成了空穴导电的来源<sup>[2]</sup>. 所以  $\text{CuAlO}_2$  会显示出 p 型导电特性.

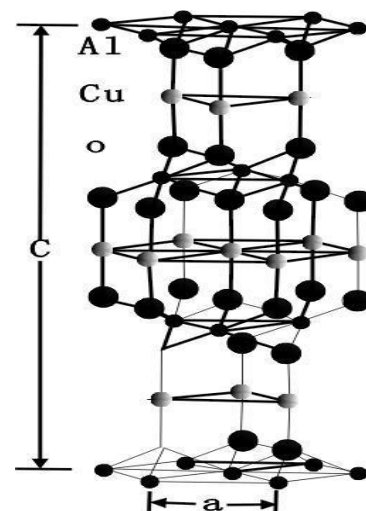


图 1  $\text{CuAlO}_2$  晶体结构示意图

## 2 $\text{CuAlO}_2$ 的制备方法

目前  $\text{CuAlO}_2$  的制备方法有很多种. 对于  $\text{CuAlO}_2$  薄膜的制备, 主要的有脉冲激光沉积法<sup>[3]</sup>(pulsed laser deposition 简称 PLD)和磁控溅射法等. 在磁控溅射中, 靶材制备的方法又有较多种, 如固相反应法<sup>[4]</sup>、湿化学法<sup>[5]</sup>以及用聚丙烯酰胺凝胶路径制备靶材<sup>[6]</sup>等. 而对于  $\text{CuAlO}_2$  粉体或晶体的制备方法也有较多种, 有传统的固相反应法<sup>[7]</sup>、溶胶凝胶法<sup>[8]</sup>、共沉淀法<sup>[9]</sup>等, 还有一些相对而言比较新颖的方法, 如柠檬酸法(Pechini 法)<sup>[10]</sup>和制  $\text{CuAlO}_2$  单晶用的磁通自去除方法<sup>[11]</sup>等.

收稿日期: 2013-11-10

通讯作者: 黄毅(1973-), 男, 副教授, 博士; E-mail: soliderhy@126.com.

基金项目: 项目受到西南民族大学优秀学生培养工程项目资助(No.13ZYXS87).

以上方法都有各自的优缺点, 比如: 磁控溅射虽然拥有沉积速度快、制备的薄膜纯度高、致密性好、易于实现工业化等优点, 但也有靶材利用率不高、等离子不稳定等缺点; 固相反应虽然工艺简单、技术成熟, 但制备过程要经过多步预烧, 容易造成有害杂质的进入, 化学计量和相结构难以控制, 同时高温对设备有一定的要求; 同样共沉淀法有工艺简单、成本低、可重复性好、易于控制以及制备周期短等优点, 但沉淀物中杂质的含量及配比难以精确控制, 还有可能会导致颗粒长大及团聚体的形成等; 而 Pechini 法与传统固相法相比, 有工艺简单、可以精确控制化学计量、合成时间短、粉体粒度小、省掉研磨造粒等会引进污染物的操作等优点, 但 Pechini 法也有以下缺点: 粉体粒度尺寸分布范围较宽、团聚现象严重、柠檬酸对于二价金属离子络合能力不强等缺点。

### 3 CuAlO<sub>2</sub> 的性能研究

CuAlO<sub>2</sub> 是一种宽禁带的 p 型半导体材料, 同时具有透明度和电导率, 是一种特殊的功能材料, 然而, 迄今为止, 卓越的 CuAlO<sub>2</sub> 光电特性并没有完全实现, 使得 CuAlO<sub>2</sub> 的实际应用和发展受到了很大的限制。研究发现表明, 制备条件的优化和掺杂的不同可能有助于更好地了解这种材料和增强其属性。

#### 3.1 电学性质

CuAlO<sub>2</sub> 之所以会显示 p 型导电性, 是因为在这种材料的制备过程中形成一价阳离子空位和晶格间隙氧离子的本征缺陷, 使得该材料具有空穴导电性。同时, CuAlO<sub>2</sub> 中的 O 离子存在着强烈局域化效应, 这种效应的存在使得 O 离子对空穴有很大的吸引力, 又降低了其空穴导电率。在无掺杂情况下, CuAlO<sub>2</sub> 的导电率要比 n 型透明导电氧化物导电率低 3~4 个数量级。1997 年, Kawazoe 等人在 Nature 上首次发表报道了 p 型 TCO 薄膜材料 CuAlO<sub>2</sub>, 还测出了其室温电导率为 0.95 S cm<sup>-1</sup>, 室温下的带隙宽度为 3.5 eV, 从而得出 CuAlO<sub>2</sub> 是一种宽禁带半导体材料<sup>[12]</sup>。2009 年, J.Tate 等人就 CuAlO<sub>2</sub> 的 p 型导电的原因进行了研究, 实验通过对单晶 CuAlO<sub>2</sub> 的电阻率, 霍尔系数, 光学传输和磁学性质等的测量, 得出结果表明, CuAlO<sub>2</sub> 上 p 型载流子的导电机理是位于价带中的电荷传输以及空穴从铜空位受主状态的热激活<sup>[13]</sup>。

2013 年, Y.J.Zhang 等人从改变退火温度的角度研究了 CuAlO<sub>2</sub> 薄膜微结构以及光电性能。研究结果显示, 随着温度从 700 升到 900℃, 电阻率从 128.3 降到 79.7 Ω·cm, 而当温度升到 1000℃时, 电阻率反而上升, 这些结果为制备高性能的 CuAlO<sub>2</sub> 薄膜提供了有利根据<sup>[14]</sup>。2013 年, Haifeng Jiang 等人用第一性原理研究计算了二价阳离子(Be、Mg 和 Ca)替代 CuAlO<sub>2</sub> 中的 Al 引起的电性能的变化, 计算结果表明, 从 Be 到 Ca, 原子数增加, 但 Cu-O 的距离与取代 Al 的二价阳离子的接近程度降低, 同时分波态密度对价带的贡献也逐渐下降, 电性能的变化趋势也是一样, 对缺陷形成能的计算表明(Be<sub>Al</sub>, -1) 比其他要容易形成<sup>[15]</sup>。

#### 3.2 光学性质

CuAlO<sub>2</sub> 是一种具有优良光学性质的 p 型透明导电材料。1999 年, Stauber 等人报道了用一种新型方法制得的 CuAlO<sub>2</sub> 薄膜, 他们用 RF 磁控溅射制得了 CuAlO<sub>2</sub> 薄膜并通过实验测得发现此种 p 型透明导电半导体薄膜在可见光范围内的透过率可达到 70-80%。CuAlO<sub>2</sub> 优良的光学性质就得以证明, 也有越来越多的研究人员对 CuAlO<sub>2</sub> 的光学性质进行了进一步的研究。2003 年, Banerjee 等人以 Cu<sub>2</sub>O 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末为实验原料, 经过溅射制得的薄膜通过检测发现在可见光范围内的透过率 70% 左右<sup>[16]</sup>。2005 年, 他们又制备了不同结构的 CuAlO<sub>2</sub> 薄膜——纳米结构。结果表明, 随着溅射时间的增加, 光学带隙呈现出减小的趋势, 当溅射时间为 3min 时, 发现其在可见光范围内的透射率几乎达到 99%<sup>[17]</sup>。2007 年, Hongmei Luo 等人用聚合物辅助沉积(PAD)的方法制得了 CuAlO<sub>2</sub> 薄膜, 在 400-1000 纳米的波长范围内, 薄膜的光透射率是 60-80%<sup>[18]</sup>。2011 年, Min Fang 等人对 RF 磁控溅射制得的 CuAlO<sub>2</sub> 薄膜的光学性能进行了研究, 研究发现铜空位是浅缺陷, 可能是 p 型导电性的原因, 而深缺陷的氧空位可能不是 p 型导电性的原因<sup>[19]</sup>。2012 年, Junlei Li 等人也对 RF 磁控溅射制得的 CuAlO<sub>2</sub> 薄膜的光学性能进行了研究, 他们发现, 退火处理会降低薄膜的平均的透过率, 通过对所得的光谱分析表明, 退火前后薄膜的平均透过率从 60% 降到 40%, 同时折射率也从 2.0 降低到 1.5<sup>[20]</sup>。

2011 年, H.F.Jiang 等人研究了 Cr<sup>3+</sup> 掺杂对 CuAlO<sub>2</sub> 薄膜光电性能的影响, 通过改变 CuAl<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (x=0~0.015)

中的  $x$  值来研究其影响, 结果发现, 当  $x$  从 0 增加到 0.01 时, 薄膜电阻率一直降低, 但当  $x=0.015$  时, 电阻率反而上增, 而随着  $x$  的增加, 薄膜透射率和光学直接带隙都连续增加, 因此, 得出 1%Cr 掺杂可以实现透明导电氧化物薄膜的优化<sup>[21]</sup>. 2013 年, Jiaqi Pan 等人用溶胶凝胶法制备  $\text{Ni}^{2+}$  掺杂  $\text{CuAlO}_2$  薄膜, 针对不同的 Ni 掺杂浓度去研究光电性能<sup>[22]</sup>. 研究发现, Ni 浓度在 3% 的时候, 薄膜在可见光区域有 75% 的透射率, 以及有一个较好的光电导率  $3.1 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ . 同年, Chen Chen 等人又研究了  $\text{Fe}^{3+}$  掺杂对  $\text{CuAlO}_2$  光电性能的影响, 结论得出,  $\text{Fe}^{3+}$  掺杂对电导率有积极的影响, 但对透过率却有负面影响<sup>[23]</sup>.

### 3.3 热电性能

为获得较高的热电优值, 应使材料获得较高的功率因数以及较低的热导率. 超晶格层状的结构使得  $\text{CuAlO}_2$  里空穴被限制在二维 Cu 层中运动, 且这种格结构会引起态密度增加, 提高了空穴浓度, 从而  $\text{CuAlO}_2$  具有比较高的 Seebeck 系数和电导率, 根据功率因数的计算公式可得  $\text{CuAlO}_2$  的功率因数也较高. 从热导率上看, 层状结构有利于声子散射, 可以有效降低热导率, 所以从理论结论可以看出  $\text{CuAlO}_2$  具有较高的热电优值.

2005 年, K.Park 等人研究了  $\text{CuAlO}_2$  的热电性能, 研究发现烧结温度对  $\text{CuAlO}_2$  陶瓷的热电性能有重要影响, 功率因数会随着温度的升高而升高, 烧结温度在 1433K 和 1473K 时候的功率因数分别为  $4.98 \times 10^{-5}$  和  $6.62 \times 10^{-5} \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-2}$ <sup>[24]</sup>. 2011 年, P.Poopanya 等人用理论研究了掺杂  $\text{CuAlO}_2$  的电子结构和热电性能, 研究结果显示铜铁矿  $\text{CuAlO}_2$  在高掺杂和高温条件下, 可以被认为是一种很有前途的热电氧化物材料. 2012 年, V.L.Matukhin 等人用 Cu 核四极矩共振(NQR)的方法对  $\text{CuAlO}_2$  的热电性能进行了研究, 从所得的 NQR 图谱分析得在温度为 77-300K 时,  $^{63}\text{Cu}$  的 NQR 图谱线是非对称的, 同时也显示了长期低温热处理的样品质量较高, 从图谱中也可找出电磁场梯度张量对称的位置是在 Cu 核位置<sup>[25]</sup>.

表 1 不同方法制备  $\text{CuAlO}_2$  薄膜的热电性能

制备方法	衬底材料	退火条件	电导率 $\text{S cm}^{-1}$	Seebe 系数 $\mu$ $\text{V K}^{-1}$	功率因子 $\text{Wm}^{-1} \text{ K}^{-2}$
PLD	蓝宝石	未退火	0.095	+183	$3.18 \times 10^{-7}$
PLD	蓝宝石	963K, $\text{O}_2$ 1.3Pa, 1h	0.34(300K)	+214(室温)	$1.5 \times 10^{-6}$
DC 溅射	Si, 玻璃	473K, $\text{O}_2$ 20Pa, 1h	0.08(室温)	+128(室温)	$1.3 \times 10^{-7}$
DC 溅射	Si, 玻璃	473K, $\text{O}_2$ 20Pa	0.09,0.16,0.39 $t=30,60,90\text{min}$	120,141,230 $t=30,60,90\text{min}$	$1.1 \times 10^{-7}$ (300K,30min)
溶胶凝胶	Si	1373K, 空气, 4h	0.022		

表 1 是近年来研究人员用不同方法制备  $\text{CuAlO}_2$  薄膜, 以及其热电性能的研究结果. 从表中的相比结果也可以看出材料的制备过程、退火条件以及时间的长短等均会对  $\text{CuAlO}_2$  的热电性能产生较大的影响.

2006-2007 年, K.Park 等人对  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  掺杂  $\text{CuAlO}_2$  的热电性能进行了研究讨论, 两个实验样品都是用固相反应法制得, 通过改变掺杂的量和反应温度来研究热电性能的改变. 实验所测得结果如图 2 所示, 发现随着 Ca 或 Fe 含量的增加, 样品的功率因数均增大, 在 1140K, Ca 或 Fe 的含量为 0.1 时可得到功率因数最大值, 其值分别为  $7.82 \times 10^{-5} \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-2}$  和  $1.1 \times 10^{-4} \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-2}$ <sup>[26-27]</sup>. 与未掺杂  $\text{CuAlO}_2$  的相比, Ca 或 Fe 掺杂  $\text{CuAlO}_2$  的功率因数提高了 1~2 个数量级, 而 Fe 掺杂  $\text{CuAlO}_2$  的功率因数比 Ca 掺杂更高, 这两个实验对比也表明同价态的掺杂性能可能会更好.

### 3.4 磁学性能

$\text{CuAlO}_2$  有着 3.5eV 和 1.8eV 的宽禁带能量, 开拓了新的应用系列, 同时拥有  $\text{Cu}^{1+}$  位和  $\text{Al}^{3+}$  位两个阳离子位的优点, 增加了用磁性离子来取代的可能性. 2005 年, K Hidetoshi 等人通过理论计算表明:  $\text{CuAlO}_2$  材料可以通过过渡金属元素掺杂而形成具有高居里温度的稀磁半导体(DMS). 2006 年, H. Kizaki 等人对基于  $\text{CuAlO}_2$  的 DMS 进行了理论计算, 结果表明通过用过渡金属取代 Cu 位和 Al 位可以得到高居里温度的铁磁体, 同时还发现(Cu, Fe) $\text{AlO}_2$  和(Cu, Co) $\text{AlO}_2$  是很好的高居里温度铁磁体, 而在 Al 位取代的 Mn、Fe、V 掺杂体的居里温度比 Cu 取代的要高, 但整体的居里温度却比较低<sup>[28]</sup>.

2004 年, Hyoun Soo Kim 等人用固相法制得了  $\text{Mn}^{2+}$  掺杂的  $\text{CuAlO}_2$  陶瓷, 在  $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 0.05$ ) 中, 发现 Mn

离子在中的平衡溶解度为 3%，随着  $x$  的增加，样品的空穴浓度相比未掺杂时是降低的，且陶瓷表现出顺磁行为以及具有负的居里温度<sup>[29]</sup>。2011 年，C.J. Dong 等人对  $\text{Co}^{2+}$  掺杂  $\text{CuAlO}_2$  的室温铁磁性进行了研究，通过观察他们的抗磁性和铁磁性，发现矫顽力的饱和磁化强度随着  $\text{Co}$  量(1-5%)的增加而增加，但更高浓度的  $\text{Co}$  含量则会出现相反趋势<sup>[30]</sup>。2012 年，赵旭光等人对用  $\text{Co}_3\text{O}_4$  当掺杂化合物的  $\text{Co}$  掺杂  $\text{CuAlO}_2$  粉体的磁性进行研究讨论，综合实验测得的有关数据表明，未掺杂及 1% $\text{Co}$  掺杂的纯相  $\text{CuAlO}_2$  样品只具有顺磁性，而多相的  $\text{Co}$  掺杂样品从 5~300K 并没有表现出如第一性原理理论所预言的铁磁性，这说明样品中所掺入的  $\text{Co}$  离子只是具有局域磁矩的顺磁杂质中心，并不能形成长程的铁磁序，进一步表明基于第一性原理的理论计算可能高估了过渡金属磁性杂质在氧化物半导体这种关联体系中的铁磁耦合作用<sup>[31]</sup>。2013 年，Chen Chen 等人研究了  $\text{Fe}^{3+}$  掺杂  $\text{CuAlO}_2$  的室温铁磁性，研究结果显示，当  $\text{Fe}^{3+}$  的量从 1% 到 5% 增加时，样品的饱和磁化强度单调上升<sup>[32]</sup>。

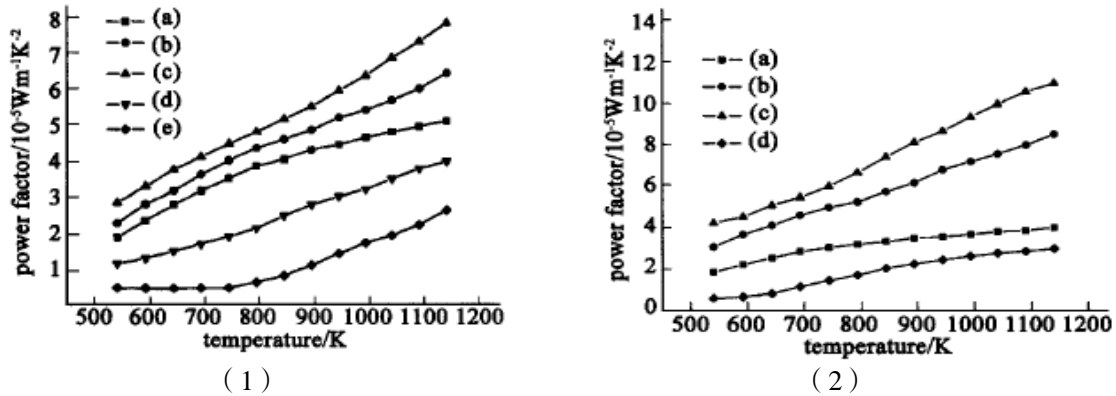


图 2 Ca、Fe 掺杂  $\text{CuAlO}_2$  的功率因子与温度关系

(1) a:  $\text{CuAlO}_2$  b:  $\text{CuAl}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{O}_2$  c:  $\text{CuAl}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_2$  d:  $\text{CuAl}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{O}_2$  e:  $\text{CuAl}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{O}_2$   
 (2) a:  $\text{CuAlO}_2$  b:  $\text{CuAl}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_2$  c:  $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$  d:  $\text{CuAl}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_2$

## 4 结语与展望

综合以上对  $\text{CuAlO}_2$  目前研究进展及掺杂前后性能改变的介绍，得出了退火处理等制备条件的优化和适当的掺杂有助于增强  $\text{CuAlO}_2$  的性能，通过掺杂可以有效降低电阻率和提高光透过率等，从而增强其性能和应用价值，而目前研究的掺杂离子主要是二价阳离子和三价阳离子。

近几年来，虽然对  $\text{CuAlO}_2$  的研究有了一定的进展， $\text{CuAlO}_2$  的应用也更广泛，但  $\text{CuAlO}_2$  的优良性能还是因为其自身问题而受到制约，相比于 n 型半导体， $\text{CuAlO}_2$  主要问题仍是低电导率和低透光率。虽然通过掺杂可以降低电阻率和提高光透过率，但其电阻率和透过率还可以能更好的优化，而解决这些问题的主要方法仍集中在改善制备条件和掺杂上。

## 参考文献

- [1] HIDEOTOSHI KIZAKI, et al. First-Principles Materials Design of  $\text{CuAlO}_2$  Based Dilute Magnetic Semiconducting Oxide [J]. J Appl Phys, 2005, 44(38): 117-121.
- [2] O J DUR 'A, R BOADA, et al. Transport, electronic, and structural properties of nanocrystalline  $\text{CuAlO}_2$  delafossites [J]. Physical Review B, 2011, 83:045202-045205.
- [3] H KAWAZOE, M YASUKAWA. P-type Electrical Conduction in Transparent Thin Films of  $\text{CuAlO}_2$  [J]. Nature, 1997, 389(6654): 939-942.
- [4] YONGJIAN ZHANG, ZHENG TANG LIU, et al. Structural and opto-electrical properties of Cu-Al-O thin films prepared by magnetron sputtering method [J]. Vacuum, 2014, 99: 160-165.
- [5] MASAYOSHI OHASHI, YASUO IIDA, et al. Preparation of  $\text{CuAlO}_2$  Films by Wet Chemical Synthesis [J]. J Am Ceram Soc, 2002, 85(1): 270-272.
- [6] K R MURALI, M BALASUBRAMANIAN. Properties of  $\text{CuAlO}_2$  thin films deposited by polyacrylamide gel route [J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2013, 16:38-42.
- [7] O A YASSIN1, S N ALAMRI. Effect of particle size and laser power on the Raman spectra of  $\text{CuAlO}_2$  delafossite nanoparticles [J]. J Phys D: Appl Phys, 2013, 46: 235301-235307.
- [8] STEFAN GÖTZENDORFER, CHRISTINA POLENZK, et al. Preparation of  $\text{CuAlO}_2$  and  $\text{CuAlO}_2$  thin films by sol-gel processing

- [J]. *Thin Solid Films*, 2009, 518 :1153–1156.
- [9] CHING-HONG HSIEH, KAIMIN SHIH, et al. The effects of salinity and temperature on phase transformation of copper-laden sludge [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 244:501–506.
- [10] RICHARD H JARMAN, JULIE BAFIA, et al. Synthesis of the p-type semiconducting ternary oxide  $\text{CuAlO}_2$  using the Pechini method [J]. *Materials Research Bulletin*, 2013, 48:3916 – 3918.
- [11] J S YOON , Y S NAM. Growth and properties of transparent conducting  $\text{CuAlO}_2$  single crystals by afluxself-removal method [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2013, 366 :31 – 34.
- [12] KAWAZOE H, YASUKAWA M , HYODO H ,et al. P-type electrical conduction in transparent thin films of  $\text{CuAlO}_2$  [J].*Nature* ,1997, 389: 939 – 342.
- [13] J TATE, H L JU, et al. Origin of p-type conduction in single-crystal  $\text{CuAlO}_2$  [J]. *Physical Review B*, 2009,80:165206.
- [14] Y J ZHANG, Z T LIU, et al. Effect of annealing temperature on the microstructure and optical-electrical properties of Cu-Al-O thin films [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2013, 74:1672–1677.
- [15] HAIFENG JIANG,XIANCAI WANG, et al. Electronic properties of bivalent cations (Be, Mg and Ca) substitution for Al in delafossite  $\text{CuAlO}_2$  semiconductor by first-principles calculations [J]. *Journal of alloys and compounds*, 2013, 1: 245–252.
- [16] A N BANERJEE, S KUNDOO, et al.Chattopadhyay. Synthesis and Characterization of p-type Transparent Conducting  $\text{CuAlO}_2$  Thin Film by DC Sputtering [J]. *Thin Solid Films*, 2003, 440(1-2):5–10.
- [17] A N BANERJEE, R MAITY, P K GHOSH, et al. Thermoelectric Properties and Electrical Characteristics of Sputter-deposited p- $\text{CuAlO}_2$  Thin Films [J]. *Thin Solid Films*, 2005, 474:261 – 266.
- [18] HONGMEI LUO, MENKA JAIN,et al. Optical and Structural Properties of Single Phase Epitaxial p-Type Transparent Oxide Thin Films [J]. *Adv Mater*, 2007, 19:3604–3607.
- [19] MIN FANG, HAIPING HE. Optical properties of p-type  $\text{CuAlO}_2$  thin film grown by rf magnetron sputtering [J]. *Applied Surface Science*, 2011, 257:8330–8333.
- [20] JUNLEI LI, XIAN WANG, et al. Optical and Wetting Properties of  $\text{CuAlO}_2$  Films Prepared by Radio Frequency Magnetron Sputtering [J]. *J Am Ceram Soc*, 2012, 95:431–435.
- [21] H F JIANG, X B ZHU, et al. Effect of Cr doping on the optical–electrical property of  $\text{CuAlO}_2$  thin films derived by chemical solution deposition [J]. *Thin Solid Films*, 2011, 519:2559–2563.
- [22] JIAQI PAN, SHIKUANGUO. The photoconductivity properties of transparent Ni doped  $\text{CuAlO}_2$  films [J]. *Materials Letters*, 2013, 96: 31–33.
- [23] CHEN CHEN,et al. Effects of Fe-Doping on the Properties of  $\text{CuAlO}_2$  [J].*Key Engineering Materials*, 2013,531-532.
- [24] K PARK , K Y KO, et al. Thermoelectric properties of  $\text{CuAlO}_2$  [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005, 25:2219-2222.
- [25] V L MATUKHIN, I H KHABIBULLIN, et al. Investigation of the Promising Thermoelectric Compound  $\text{CuAlO}_2$  by the Method of Nuclear Quadrupole Resonance in Cu [J]. *Semiconductors*, 2012, 46(9): 1102–1105.
- [26] K PARK et al. Effect of partial substitution of Ca for Al on the microstructure and high-temperature thermoelectric properties of  $\text{CuAlO}_2$  [J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2006, 129:1-7.
- [27] K PARK, KY KO, et al. Improvement in thermoelectric properties of  $\text{CuAlO}_2$  by adding  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2007, 437: 1-6.
- [28] H KIZAKI, K SATO. Ab initio calculations of  $\text{CuAlO}_2$ -based dilute magnetic semiconductor[J]. *Physical B*, 2006, 376: 812-815.
- [29] HYOUN SOO KIM, BYOUNG SEON LEE, et al. Transport and magnetic properties of delafossite  $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  ceramics [J]. *phys stat sol(b)* , 2004, 241, (7): 1545-1548.
- [30] C J DONG, W X YU, et al. Evidence of room temperature ferromagnetism in Co-doped transparent  $\text{CuAlO}_2$  semiconductor [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 512:195-198.
- [31] XUGUANG ZHAO, et al. A Discussion on Magnetism Co-doped  $\text{CuAlO}_2$  Powder [J]. *Materials Review* , 2012, 26: 31-34.
- [32] CHEN CHEN,et al. Synthesis and room temperature ferromagnetism in Fe-doped  $\text{CuAlO}_2$  semiconductor [J]. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater*, 2013, 28:500-503.

## Research progress in P-type transparent conductive oxide $\text{CuAlO}_2$

LIN Qing-xiang, HUANG Yi

(School of Electrical and Information Engineering, Southwest University for Nationalities, Chengdu 610041, P.R.C.)

**Abstract:** As a kind of natural p-type TCO,  $\text{CuAlO}_2$  is a hot spot in P-type TCO researching fields. The  $\text{CuAlO}_2$  latest research advances in recent years are described, the advantages and disadvantages of different preparation methods are outlined. The detail research of the optical, thermal and other properties about  $\text{CuAlO}_2$  with and without doping are introduced. The future research directions of  $\text{CuAlO}_2$  is made.

**Key words:** transparent conducting oxides (TCO) ; P-type TCO;  $\text{CuAlO}_2$