

doi:10.3788/gzxb20144312.1216002

## Ca 掺杂对 $\text{CuCrO}_2$ 薄膜形成和电学特性的影响

胡冰, 揣雅惠, 付洋, 李雅丹, 沈宏志, 张红, 杨悦, 王一丁

(吉林大学 电子科学与工程学院, 集成光电子学国家重点实验室吉林大学实验区, 长春 130012)

**摘要:** 采用溶胶凝胶法制备  $\text{CuCrCaO}_2$  薄膜, 研究不同气氛、退火温度下, Ca 掺杂量对薄膜的形成和电学特性的影响. 在  $\text{N}_2$  环境中  $1\ 100\ ^\circ\text{C}$  退火, 制得  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$  ( $x=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07$ ) 薄膜. 测量  $\text{CuCrCaO}_2$  薄膜的 X 射线衍射, 在低浓度 Ca 掺杂时, 薄膜结晶良好, 晶格常数  $a, c$  和平均晶粒尺寸  $n$  随掺杂浓度上升而上升; 高浓度 Ca 掺杂时, 有杂相生成,  $a, c, n$  重新变小, 和 X 射线衍射分析结果相吻合. 另将 3% Ca 掺杂量, 分层旋涂后的薄膜分别在空气和  $\text{N}_2$  中以不同温度快速退火, X 射线衍射表明在  $\text{N}_2$  条件下, 分层次的掺杂使  $\text{CuCrCaO}_2$  结晶取向趋于单一, 并且退火温度越高, 择优取向越明显. 用霍尔仪测量不同 Ca 掺杂量薄膜的电学特性,  $x=0.03$  时薄膜有最佳电导率  $1.22 \times 10^{-1}\ \text{S/cm}$ , 比未掺杂的薄膜提高了三个数量级, 说明适量 Ca 掺杂有助于提高薄膜电导率, 对应的薄膜载流子迁移率为  $1.77 \times 10^{18}\ \text{cm}^{-3}$ , 正的霍尔系数表明该材料是 P 型结构.

**关键词:** 溶胶-凝胶; 掺杂; 旋涂; 薄膜生长; 退火; 晶相; 分层体系

中图分类号: O484

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2014)12-1216002-4

## Effect of Ca-doping on the Formation and Electrical Property of $\text{CuCrO}_2$ Films

HU Bing, CHUAI Ya-hui, FU Yang, LI Ya-dan, SHENG Hong-zhi, ZHANG Hong,  
YANG Yue, WANG Yi-ding

(State Key Laboratory on Integrated Optoelectronics, College of Electronic Science and Engineering,  
Jilin University, Changchun 130012, China)

**Abstract:**  $\text{CuCrCaO}_2$  films were prepared by sol-gel. The effect of Ca-doping on the formation and electrical properties of the films with different environments and annealing temperatures was investigated. The  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$  ( $x=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07$ ) films are annealed at  $1\ 100\ ^\circ\text{C}$  in  $\text{N}_2$ , XRD shows at low Ca concentration, the films have good crystallinities, lattice constant  $a, c$  and average grain size  $n$  increase with Ca concentration; at high Ca concentration impurity phases generate, makes  $a, c, n$  smaller, the results are identical with X-ray Diffraction (XRD). Besides, 3% Ca hierarchical-mixed-spin-coating films are annealed quickly with different temperatures in air and  $\text{N}_2$  respectively. XRD shows hierarchical-mixed-spin-coating leads  $\text{CuCrCaO}_2$  to single crystal growth in  $\text{N}_2$  and has more obvious preferred orientation with higher annealed temperature. Using Hall instrument to measure films' electrical properties with different Ca concentrations. The best conductivity is  $1.22 \times 10^{-1}\ \text{S/cm}$  when  $x=0.03$ , which is three orders of magnitude higher than not doped films. It is shown that Ca doping helps to improve and the conductivity, the corresponding carrier mobility is  $1.77 \times 10^{18}\ \text{cm}^{-3}$ , which means the material is P type structure.

**Key words:** Sol-gel; Doping; Spin coating; Film growth; Annealing; Crystalline phase; Hierarchical systems

**OCIS Codes:** 160.6000; 160.6060; 300.6560; 310.3840; 310.4165; 310.5696

基金项目: 国家科技支撑计划 (No. 2013BAK06B04)、国家自然科学基金 (No. 61077074)、科技部 863 计划 (No. 2007AA06Z112)、吉林省科技发展计划 (No. 20120707) 和长春市科技发展计划 (No. 11GH01) 资助

第一作者: 胡冰 (1991-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为红外透明导电膜. Email: wjhwmb2008@163.com

导师 (通讯作者): 王一丁 (1956-), 男, 教授, 博导, 主要研究方向为红外光电子学. Email: wangyiding48@yahoo.com.cn

收稿日期: 2014-05-26; 录用日期: 2014-07-24

<http://www.photon.ac.cn>

## 0 引言

透明导电氧化物(Transparent Conductive Oxide, TCO)作为光电子材料的一个研究热点受到广泛关注和重视<sup>[1-12]</sup>. TCO薄膜在可见光和近红外波段有较高的透过,同时也具有良好的电导率,兼具透明和导电两大功能.目前 TCO 材料已经被广泛应用于各种器件,极大地推动了光电材料应用领域的发展.但是,性能良好的 TCO 材料往往是 n 型的,因为 n 型材料的制备相比于 p 型材料有更加完善的工艺和理论基础,而 p 型 TCO 制作困难,在极大程度上限制了全透明光电器件的进步.所以, p 型 TCO 材料的制作是这一领域的难点和重点.目前已有许多科研人员研制出了不同的 p 型 TCO,如  $\text{CuCrO}_2$ <sup>[2]</sup>、 $\text{CuAlO}_2$ <sup>[3]</sup>、 $\text{CuGaO}_2$ 、 $\text{CuYO}_2$ 、 $\text{CuScO}_2$ 、 $\text{SrCu}_2\text{O}_2$ 、 $\text{CuFeO}_2$ ,这些进展大大促进了 p 型材料的研发进度<sup>[5,7]</sup>,并用于研制 p-n 结<sup>[9]</sup>.不同元素掺杂以及不同掺杂浓度<sup>[1,2,6,8,10,12]</sup>的  $\text{CuCrO}_2$  显示出了高电导率,高透过率(例如 Mg 掺杂  $\text{CuCrO}_2$  电导率为  $1\text{S cm}^{-1}$ ,透过率为 80%),铁磁性以及臭氧气敏性.

$\text{CuCrO}_2$  的制备方法有溶胶凝胶法,磁控溅射法,脉冲沉积法等.溶胶凝胶法以其简单的制备仪器需求和制备方法成为探索铜铁矿材料合成的最为流行的研究方法之一<sup>[4]</sup>.它制备过程简单并且能获得较好的结果.

本文采用溶胶凝胶法,将  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  溶于无水乙醇形成前驱液,引入从 0% 到 7% 不等的 Ca 掺杂,讨论  $\text{N}_2$  环境下  $1\ 100\ ^\circ\text{C}$  退火后不同含量 Ca 掺杂对  $\text{CuCrCaO}_2$  形成以及其电学特性的影响,实验数据表明在该方法下,薄膜成相良好且电导率提高了三个数量级.发现在不同气氛和退火温度下,分层掺杂对  $\text{CuCrCaO}_2$  结晶取向有明显的影

## 1 实验

将五份 99% (0.01 mol、0.009 9 mol、0.009 7 mol、0.009 5 mol、0.009 3 mol) 的  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  和五份 99.5% (均 0.01 mol) 的  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  依次混合,溶于五份 30ml 无水乙醇中,将上述五份前驱液置于磁力搅拌仪搅拌 5 h,形成溶胶.然后,将不同量(0 mol、0.000 1 mol、0.000 3 mol、0.000 5 mol、0.000 7 mol) 的  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,99% 分别依次加入之前制备好的溶胶中,继续磁力搅拌 5 h,为了增加溶液的附着,在五份溶胶中分别加入 2 ml 的三乙醇胺.此时,获得了五份不同 Ca 含量的溶胶.取 5 片  $1.3\text{ cm} \times 1.3\text{ cm}$  的衬底,依次用丙酮,无水乙醇,去离子水超声清洗 15 min.将五份含 Ca 的溶胶分别滴于衬底,置于匀胶机上旋涂(旋涂速率  $2\ 500\ \text{r}/\text{min}$ ,单层旋涂时间 15 s)并置于  $100\ ^\circ\text{C}$  烘箱烘 20 min,旋涂烘干步骤反复操作 5 次,获得干燥均匀的薄膜,在  $\text{N}_2$  环境下  $1\ 100\ ^\circ\text{C}$  退火 5 h.

另取 8 片洁净衬底,将  $0.0003\text{ mol Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  溶于 30 ml 无水乙醇,并磁力搅拌 5 h,将  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  溶液滴于衬底上旋涂并  $110\ ^\circ\text{C}$  烘干,之后将硝酸钙硝酸铜混合溶胶(硝酸铜 0.01 mol,硝酸钙 0.009 7 mol,溶于 30 ml 无水乙醇)旋涂其上,再次  $110\ ^\circ\text{C}$  烘干.使之形成分层结构.之后将 4 片薄膜衬底分别置于  $\text{N}_2$  环境中在  $550\ ^\circ\text{C}$ 、 $700\ ^\circ\text{C}$ 、 $850\ ^\circ\text{C}$ 、 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$  下进行退火,其余 4 片薄膜衬底置于空气中在  $550\ ^\circ\text{C}$ 、 $700\ ^\circ\text{C}$ 、 $850\ ^\circ\text{C}$ 、 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$  下进行退火.

## 2 结果和讨论

### 2.1 XRD 分析

图 1 为  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$  薄膜 ( $x=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07$ ) 在  $\text{N}_2$  气氛  $1\ 100\ ^\circ\text{C}$  下退火的 X 射线衍射(X-ray Diffraction, XRD) 图,其中, # 代表  $\text{CuCrCaO}_2$ , \* 代表  $\text{CuO}$ , + 代表  $\text{CaCr}_2\text{O}_4$ , ^ 代表  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . 可以看到其在  $10^\circ \sim 75^\circ$  之间产生了衍射峰,所有衍射峰和 PDF 标准卡吻合,属于 R-3m 结构<sup>[13]</sup>.随着 Ca 掺杂浓度的上升,衍射峰朝着高角度方向产生了小幅度偏移,表明掺杂对薄膜晶格常数产生了作用.原因可能是 Ca 离子半径为 0.1 nm, Cr 离子半径为 0.061 nm. 掺杂小于 0.05 时,没有杂相生成,说明  $x=0.03$  是本实验掺杂的极限,超过后会产生其它杂相.

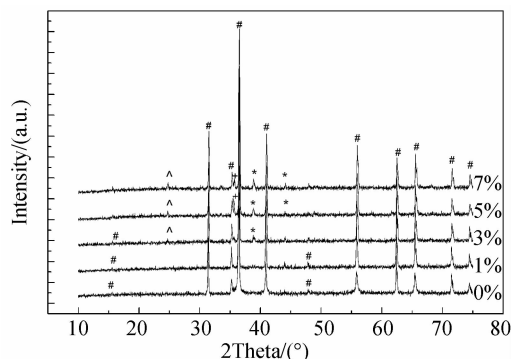


图 1  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$  ( $x=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07$ ) 薄膜 XRD  
Fig. 1 XRD of the  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$  films

随着 Ca 的掺杂浓度的升高,样品的铜铁矿结构的相位变得不纯,  $\text{CuO}$  和  $\text{CaCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的相随着掺杂浓度的升高而出现,当  $x$  ( $x=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07$ ) 增加时,  $\text{CuCrCaO}_2$  (003) 衍射峰和  $\text{CuCrCaO}_2$  (009) 衍射峰分别在  $15.525^\circ$  和  $47.842^\circ$  处逐渐消失 ( $x > 0.03$ ).  $\text{CaCr}_2\text{O}_4$  峰位在  $35.597^\circ$  处逐渐产生 ( $x > 0.05$ ),  $\text{CuO}$  的衍射峰在  $35.662^\circ$  和  $38.853^\circ$  处产生 ( $x > 0.03$ ),  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的峰逐渐在  $25^\circ$  左右产生 ( $x > 0.03$ ). 说明 Ca 的掺杂浓度受到  $\text{CuCrO}_2$  的固体溶解度的影响,并且也影响了  $\text{CuCrO}_2$  的结构,当 Ca 含量超过一定浓度时,杂相随之产生.

图 2 分别是在空气和  $\text{N}_2$  气氛下, Ca 含量为 3% 时,不同温度下快速退火后的  $\text{CuCr}_{0.97}\text{Ca}_{0.03}\text{O}_2$  单层薄

膜的 XRD 图,从图中可以得知,在 N<sub>2</sub> 气氛中,随着退火温度的逐渐升高,CuCrCaO<sub>2</sub> 的(006)晶相逐渐变高,其他相如(101),(012),(104)逐渐减弱,表明结晶取向趋于单相(006).而在空气中,没有相应的情况出现,只是在 1 000 °C 时产生了小幅的 CuCrO<sub>2</sub> 峰位.原因可能是在衬底含有微量 Ca 铺垫时,在低氧环境下,在 Ca 离子固溶于 CuCrO<sub>2</sub> 的过程中,对 CuCrO<sub>2</sub> 的结晶取向产生了作用,使得最终形成的 CuCrCaO<sub>2</sub> 逐渐取向于单相,并且温度越高,这种作用就越明显.而在空气中,由于在富氧环境下,在薄膜生成过程中,一价 Cu 离子被氧化生成 CuO 或者和 Cr 离子结合生成 CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,导致了这些氧化物的杂峰产生,并没有生成纯相 CuCrO<sub>2</sub> 薄膜,所以没有表现出相应的薄膜特性.

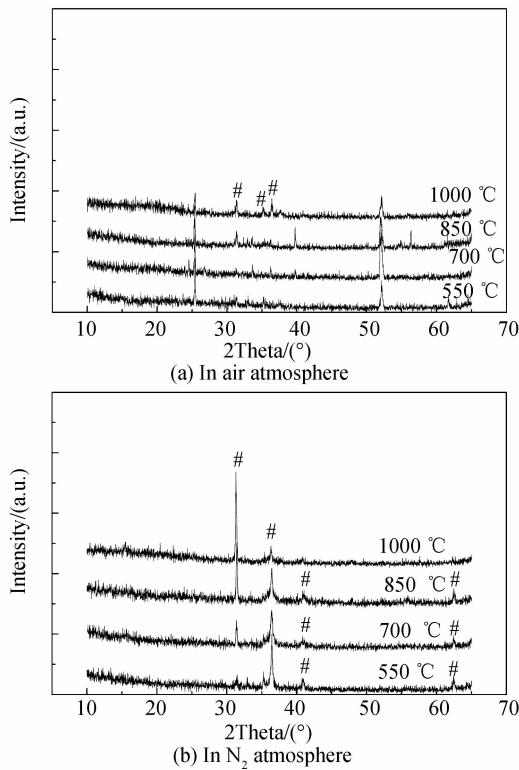


图 2 不同气氛不同温度退火下 CuCr<sub>0.97</sub>Ca<sub>0.03</sub>O<sub>2</sub> 的 XRD  
Fig. 2 XRD patterns of the CuCr<sub>0.97</sub>Ca<sub>0.03</sub>O<sub>2</sub> in different atmosphere with different temperature

## 2.2 薄膜的电学特性

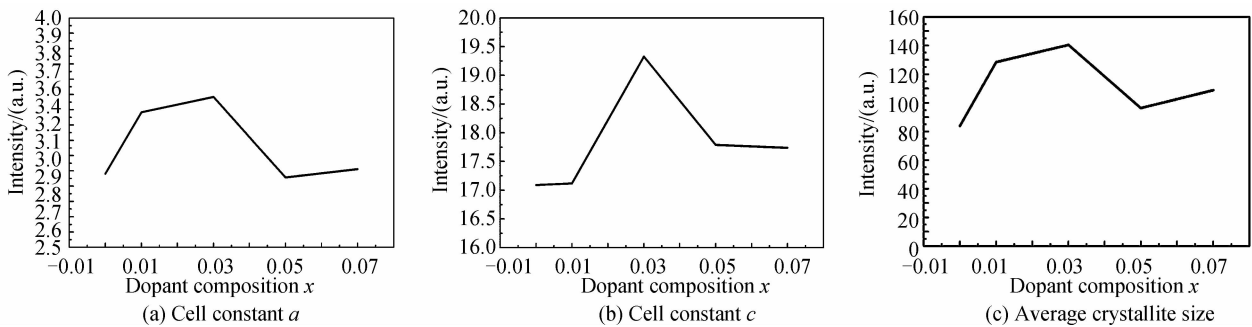


图 3 薄膜晶格常数和平均晶粒尺寸  
Fig. 3 Cell constants and average crystallite size of films

Ca 掺杂的目的主要是为了提高 CuCrO<sub>2</sub> 的电导率<sup>[11]</sup>,如表 1. 在 Ca 浓度较小时,随着 Ca 掺杂浓度的上升,CuCrCaO<sub>2</sub> 的电导率呈现出明显的提高,载流子浓度也随之增加,当  $x = 0.03$  时有最高电导率  $1.22 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ ,比未掺杂时候的电导率高了三个数量级,也比之前所报导的电导率要高<sup>[4,7,10]</sup>. 当 Ca 掺杂浓度大于等于 0.05 时,电导率迅速下降. 产生这现象的原因是在低浓度掺杂时,随着掺杂浓度的增加,二价离子部分代替三价离子,产生空穴提高了载流子浓度. 同时掺杂改变了内部能带结构,产生了杂质能级. 杂质能级位于价带顶,缩小了禁带宽度,有助于载流子跃迁到导带,进一步提高空穴浓度,电导率得到改善. 而高浓度的 Ca 掺杂引发晶格畸变,使得 CuCrO<sub>2</sub> 结构不稳定,并且生成了不导电的杂相 CuCrO<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,以及 CuO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,致使电导率迅速下降. 所以认为  $x = 0.03$  是最佳电导率 Ca 掺杂浓度. 同时正的霍尔系数表明该材料是 p 型结构.

表 1 不同含量 Ca 掺杂 CuCrO<sub>2</sub> 薄膜的电学参数

Table 1 Electrical parameters of different contents of Ca doping CuCrO<sub>2</sub> films

Ca doping concentration	Electrical conductivity / (S · cm <sup>-1</sup> )	Carrier concentration / (cm <sup>-3</sup> )	Hall mobility / (cm <sup>2</sup> · VS <sup>-1</sup> )	Hall coefficient (cm <sup>3</sup> · C <sup>-1</sup> )
$x=0$	$5.7 \times 10^{-4}$	$1.33 \times 10^{14}$	6.91	21.1
$x=0.01$	$4.97 \times 10^{-2}$	$1.13 \times 10^{17}$	2.21	12.6
$x=0.03$	$1.22 \times 10^{-1}$	$1.77 \times 10^{18}$	0.55	3.5
$x=0.05$	$3.78 \times 10^{-3}$	$4.78 \times 10^{15}$	6.11	27.7
$x=0.07$	$3.23 \times 10^{-3}$	$4.16 \times 10^{15}$	7.03	33.2

## 2.3 薄膜晶格常数和晶粒尺寸

图 3(a)(b)是 CuCrCaO<sub>2</sub> 薄膜的晶格常数 a 和 c. 从图中可以看出,当  $x < 0.05$  时, a 和 c 呈现出上升趋势,当  $x \geq 0.05$  时, a 和 c 回落. 表明在低浓度 Ca 掺杂时, CuCrCaO<sub>2</sub> 薄膜在 Ca 固溶于 CuCrO<sub>2</sub> 的过程中,因为 Ca 半径大于 Cr,在结晶过程中使得晶胞变大. 而当 Ca 浓度过高时,产生了各种杂相,使得结晶度变差,和图 1 的 XRD 分析一致. 图 3(c)是 CuCrCaO<sub>2</sub> 薄膜的平

均晶粒尺寸  $n$  的变化. 从图中可以看出当  $x < 0.05$  时, 晶粒尺寸随着掺杂浓度的上升而上升, 在  $x = 0.03$  时最高, 为 140.4 nm.  $x \geq 0.05$  时, 有大幅度回落, 可能和高浓度的掺杂导致杂相产生有关.

### 3 结论

讨论了在  $N_2$  气氛中,  $100^\circ\text{C}$  下退火所形成的  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$  ( $x = 0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.07$ ) 薄膜, XRD 显示在该反应条件下, 能形成  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$  多晶相, 并且在低含量 Ca 掺杂下所形成的  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$  结晶状况良好, 但是当  $x$  大于 0.03 时, 结晶状况逐渐变差, 有杂相生成. 说明高含量的 Ca 导致了  $\text{CuCrO}_2$  固体溶解度趋于饱和, 并形成了杂相, 反而影响了  $\text{CuCrCaO}_2$  的形成. 通过测量薄膜的电导率可知在  $x = 0.03$  时,  $\text{CuCrCaO}_2$  具有最佳电导率, 为  $1.22 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ , 比未掺杂提高了 3 个数量级, 说明 Ca 掺杂对  $\text{CuCrO}_2$  电导率有很大提升, 薄膜的晶格常数和晶粒尺寸先变大后变小, 和 XRD 分析一致. 在  $N_2$  环境下, 随着温度的不断升高, 衬底上微量 Ca 铺垫使得  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$  在结晶过程中朝着单一晶相(006)方向生长, 在空气中低温情况下只出现了一些杂峰, 高温情况下只生成了几个很小的  $\text{CuCrO}_2$  衍射峰. 说明在高温  $N_2$  退火条件下, 这样的一种分层旋涂的掺杂手段对薄膜的结晶产生了作用, 并有待于深入讨论.

#### 参考文献

- [1] HUANG Hua, ZHU Chang-fei, LIU Wei. The preparation of P type transparent conductive oxide  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$  and photoelectric properties [J]. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2004, **17**(2): 161-163.  
黄华, 朱长飞, 刘卫. P 型透明导电氧化物  $\text{CuCr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2$  的制备与光电性质研究[J]. *化学物理学报*, 2004, **17**(2): 161-163.
- [2] BYWALEZ R, GOTZENDORFER S, LOBMANN P. Structural and physical effects of Mg-doping on p-type  $\text{CuCrO}_2$  and  $\text{CuAl}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_2$  thin films[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, **20**: 6562-6570.
- [3] ZHONG Huan-zhou, LIU Yuan, SONG Xiao-ying. Preparation of  $\text{CuAlO}_2$  powder by sol-gel and photoelectric properties[J]. *Journal of Artificial Crystal*, 2012, **41**(3): 643-644.
- [4] CHEN Hong-ying, CHANG Kuei-ping, YANG Chun-chao. Characterization of transparent conductive delafossite- $\text{CuCrO}_2$  films[J]. *Applied Surface Science*, 2013, **273**: 8775-8779.
- [5] WANG Hua, FENG Xiang, XU Ji-wen. P type application research progress of transparent conductive material and device [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2009, 42-43.  
王华, 冯湘, 许积文. P 型透明导电材料及器件应用研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2009, 42-43.
- [6] WANG Yun-feng, GU Yi-jing, WANG Tao, et al. Structural, optical and electrical properties of Mg-doped  $\text{CuCrO}_2$  thin films by sol-gel processing[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, **509**: 5897-5902.
- [7] ZHAO Xue-pin, ZHANG Ming, DONG Guo-bo. Photoelectric performance of P type broadband gap semiconductor  $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2009, **38**(1): 585-586.  
赵学平, 张铭, 董国波. P 型宽带隙半导体  $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  的光电性能研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2009, **38**(1): 585-586.
- [8] CHEN Hong-ying, YANG Chun-chao. Transparent p-type Zn-doped  $\text{CuCrO}_2$  films by sol-gel processing [J]. *Surface & Coatings Technology*, 2013, **231**: 277-280.
- [9] DONG Guo-bo, ZHANG Ming, LI Yang-chao, et al. P- $\text{CuCr}_{0.91}\text{Mg}_{0.09}\text{O}_2/\text{ni-Si}$  junction preparation and electrical properties[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, **23**(1): 129-130.  
董国波, 张铭, 李杨超, 等. P- $\text{CuCr}_{0.91}\text{Mg}_{0.09}\text{O}_2/\text{ni-Si}$  p-n 结的制备与电学特性. *中国有色金属学报*, 2012, **23**(1): 129-130.
- [10] DENG Zan-hong, FANG Xiao-dong, WU Su-zhen, et al. Structure and optoelectronic properties of Mg-doped  $\text{CuFeO}_2$  thin films prepared by sol-gel method[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2013, **557**: 658-662.
- [11] CHEN Hong-ying, YANG Wei-jun, CHANG Kuei-ping. Characterization of delafossite  $\text{CuCrO}_2$  thin films prepared by post-annealing using an atmospheric pressure plasma torch [J]. *Applied Surface Science*, 2012, **258**: 8775-8779.
- [12] CHEN Hong-ying, CHANG Kuei-ping. Influence of post annealing conditions on the formation of delafossite- $\text{CuCrO}_2$  films[J]. *Journal of Solid State Science and Technology*, 2013, **2**(3): 76-80.
- [13] CHIU Te-wei, YU Bing-sheng, WANG Yuh-ruey, et al. Synthesis of nanosized  $\text{CuCrO}_2$  porous powders via a self-combustion glycine nitrate process[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, **509**: 2933-2935.