

03,19

Влияние условий спекания и лазерного излучения на микроструктуру поверхности, химический состав и электропроводность керамики CuO/Ag

© А.С. Кузаян, С.Т. Пашаян, В.С. Кузаян, В.Т. Татоян

Институт физических исследований НАН Армении,
Аштарак, Армения

E-mail: akuzan@ipr.sci.am

(Поступила в Редакцию 17 сентября 2013 г.)

Исследовано влияние излучения третьей гармоники YAG:Nd³⁺-лазера на микроструктуру, химический состав и электропроводность керамических образцов CuO и CuO/Ag, подвергнутых термообработке при различных условиях. Установлено, что морфология поверхности практически одинакова у всех исследуемых образцов, спеченных при одинаковых температурах. По данным рентгеновского микроанализа величина отношения концентрация меди и кислорода (Cu/O) возрастает с увеличением температуры спекания и в результате охлаждения в режиме закаливания. Показано, что лазерное облучение изменяет микроструктуру образцов, приводит к возрастанию отношения концентраций Cu/O и внедрению атомов серебра в решетку оксидов меди. Обнаружено, что температурная зависимость сопротивления всех образцов в интервале 80–300 К имеет полупроводниковый характер и энергия активации сопротивления варьируется в пределах 0.19–0.48 eV. С повышением температуры спекания образцов происходит уменьшение энергии активации сопротивления, в то время как закаливание ее повышает, а лазерная обработка уменьшает зависимость энергии активации от температуры спекания. Напыление слоя серебра перед лазерной обработкой не оказывает явного влияния на величину энергии активации. Полученные данные могут быть использованы для направленного изменения физических свойств соединений, образующихся в системе Cu–O–Ag.

1. Введение

Новые технологии, в том числе лазерные, все в большей степени внедряются в науку и наукоемкое производство. Лазерное облучение поверхности твердых тел является одним из широко используемых способов получения новых материалов с необычными физическими свойствами [1].

В системе Cu–O существует два устойчивых соединения: оксид меди (I) Cu₂O и оксид меди (II) CuO, которые не токсичны и обладают низкой себестоимостью. Образцы CuO и Cu₂O, полученные разными методами в различных условиях, демонстрируют большие различия в электрических свойствах (в частности, *n*- и *p*-типы проводимости). Температурная зависимость сопротивления оксидов меди имеет полупроводниковый характер, а энергия активации сопротивления варьируется в широких пределах [2–4].

Оксиды меди нашли многочисленные приложения в различных областях. Они используются в качестве газовых сенсоров [3], фотовольтаического материала в солнечных батареях [5–7], прозрачных проводников *p*-типа [8], в производстве электрохромных покрытий [9], стекла и эмалей, а также являются основой высокотемпературных сверхпроводников [10].

Настоящая работа продолжает наши публикации, посвященные исследованию влияния лазерного излучения на микроструктуру, элементный состав и физические свойства оксидов [11–13]. Цель работы состоит в изучении воздействия импульсного лазерного излучения на состав и электропроводящие свойства керамических

образцов CuO и CuO/Ag, подвергнутых различной предварительной термической обработке.

2. Методика эксперимента

Образцы в виде таблеток диаметром 8 mm и высотой 3 mm спекались из порошка CuO чистотой 99.9% при термообработке на воздухе в муфельной печи при температурах 700–1100°C. Первоначальная термообработка всех образцов проводилась при температуре спекания (T_s) 700°C в течение 50 h. Часть из них дальнейшей термообработке не подвергалась (в их маркировке используется цифра 1). Остальные образцы дополнительно спекались 10 h при температуре 800°C (цифра 2 в маркировке). Образцы, прошедшие две термообработки, в свою очередь подвергались следующей при 900°C в течение 10 h (цифра 3 в маркировке) и далее в режимах 1000°C/10 h (цифра 4 в маркировке) и 1100°C/10 h (цифра 5 в маркировке). Итак, образцы, в маркировке которых присутствует цифра 5, подвергались последовательно пяти термообработкам при $T_s = 700–1100^\circ\text{C}$ с шагом 100°C.

Всего приготовлено 20 образцов, которые были разделены на четыре серии. Образцы серии *A* после процесса спекания охлаждались медленно в отключенной печи более 12 h. Образцы серии *B* после последней термообработки вынимались из печи и ставились на толстую медную пластину для охлаждения в режиме закаливания. При этом время понижения температуры от T_s до комнатной составляло ≤ 6 s. Образцы серий *C* и *D* после

термообработок подвергались лазерному воздействию, а образцы серии *D* перед лазерным воздействием методом вакуумно-термического испарения покрывались пленкой серебра толщиной 600 нм. Лазерное облучение образцов, расположенных на вращающемся диске по кругу, осуществлялось таким образом, чтобы лазерный пучок оставлял трек в области диаметра. В качестве источника излучения использовался лазер на основе иттрий-алюминиевого граната (YAG:Nd³⁺) с длиной волны 355 нм, плотностью энергии 1 Дж/см², длительностью импульса 20 нс и частотой 15 Гц. Лазерное облучение продолжалось 10 мин, затем процедура повторялась при повороте образцов на 90° с целью получения на поверхности образцов перекрестия двух лазерных треков.

После термообработок и лазерного воздействия на образцах серебряной пастой закреплялись медные контакты. Отметим, что на образцах, подвергнутых лазерному облучению, контакты ставились на самих треках. Измерение сопротивления производилось четырехконтактным методом. Температурная зависимость сопротивления $R(T)$ исследовалась в области температур 80–300 К в атмосфере азота.

Морфология поверхности образцов изучалась с помощью сканирующего электронного микроскопа „VEGA TS5130MM“, а рентгеновский микроанализ проводился с использованием анализатора INCA Energy 300. Максимальная абсолютная статистическая ошибка измерений составляла: O (*K*) — ±0.8 at.%; Cu (*K*) — ±0.22 at.%; Ag (*L*) — ±0.08 at.% (в скобках после символа химического элемента указаны линии характеристического рентгеновского излучения, по которым и проводился анализ). Максимальная абсолютная ошибка расчета отношения концентраций меди и кислорода составляла 0.017.

3. Результаты экспериментов и их обсуждение

3.1. Исследование микроструктуры поверхности образцов. На рис. 1 приводятся микрофотографии поверхности образцов A1, A3, A5, не подвергавшихся после синтеза никаким дополнительным воздействиям. Как видно из рисунка, морфология поверхности образцов A1 и A3 практически

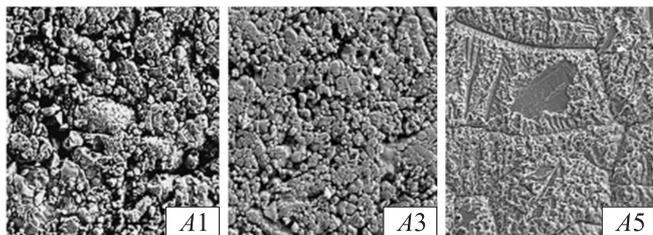


Рис. 1. Микрофотографии образцов, спеченных при различных температурах: A1 ($T_s = 700^\circ\text{C}$), A3 ($T_s = 900^\circ\text{C}$) и A5 ($T_s = 1100^\circ\text{C}$). Увеличение 1000×.

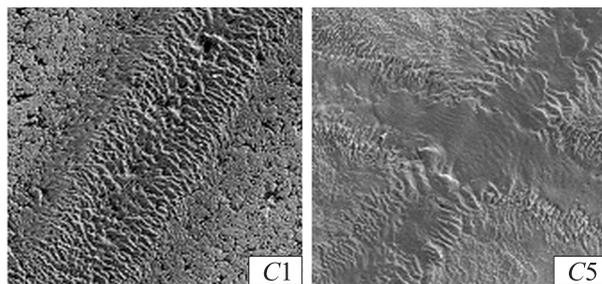


Рис. 2. Микрофотографии образца C1 с лазерным треком и образца C5 с перекрестием лазерных треков. Увеличение 300×.

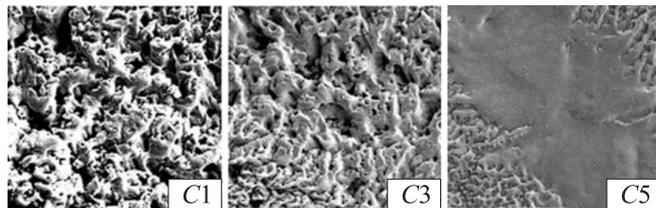


Рис. 3. Микрофотографии лазерных треков образцов серии C (увеличение 1000×).

не различается. Керамики состоят из гранул размером 5–15 мкм. Аналогичные размеры имеют и поры между ними. Поверхность образца A5 резко отличается от предыдущих: гранулы крупные (порядка 100 мкм), поры отсутствуют. Некоторые из гранул содержат плоские участки, которые можно рассматривать как естественные грани монокристаллов. Очевидно, что отмеченные особенности микроструктуры образца A5 обусловлены высокой температурой спекания.

Морфология поверхности одинакова у всех исследуемых образцов, спеченных при одинаковых температурах, так как быстрое охлаждение (образцы серии *B*) не может изменить микроструктуру поверхности образцов. Не может изменить общую картину особенностей микроструктуры образцов серии *D* и напыление пленки серебра, толщина которой много меньше размеров гранул и пор. Микроструктура поверхности изменяется в результате воздействия лазерного излучения (рис. 2).

На фотографии видны различия микроструктуры лазерных треков и соседних областей. В то же время у образцов с разной предысторией микроструктура областей, подвергнутых лазерной обработке, различается значительно. Это явно видно по микрофотографиям, сделанным при большем увеличении (рис. 3). Микрофотографии образцов C1 и C3 идентичны: гранулы сплавлены, но имеется большое количество пор. Лазерная дорожка образца C5 гладкая и пор не содержит. Это обусловлено различием морфологии поверхности образцов до лазерной обработки.

Отметим также, что нет различия микроструктуры лазерных треков на образцах серий *C* и *D*, спеченных при одинаковой температуре.

3.2. Исследование химического состава образцов. Исследование химического состава образцов серий *C* и *D* проводилось на лазерных треках и вне их. Очевидно, что вне лазерных треков состав образцов серии *C* должен быть аналогичен составу образцов серии *A*, спеченных при той же температуре. Воздействие лазерного пучка локальное и не может влиять на состав областей, расположенных на определенном удалении от лазерных треков. Таким же должен быть состав образцов серии *D* вне лазерных треков и вне пленки серебра. Результаты рентгеновского микроанализа образцов серий *C* и *D* приведены в табл. 1. Измерения проводились на каждом образце несколько раз в различных областях и по средним значениям концентрации меди и кислорода (выделены в таблице жирным шрифтом) рассчитывалось

Таблица 1. Содержание элементов в образцах, подвергнутых лазерной обработке (at.%)

| C1 | | | | D1 | | | | |
|--------------|--------------|--------------|--------------|-----------------------|--------------|--------------|--------------|-------------|
| Вне трека | | На треке | | Вне трека и пленки Ag | | На треке | | |
| Cu | O | Cu | O | Cu | O | Cu | O | Ag |
| 52.15 | 47.85 | 56.62 | 43.38 | 51.56 | 48.44 | 56.76 | 39.06 | 4.18 |
| 51.22 | 48.78 | 56.74 | 43.26 | 49.94 | 50.06 | 52.79 | 45.79 | 1.42 |
| 51.60 | 48.40 | 58.10 | 41.90 | | | 53.59 | 43.67 | 2.74 |
| 49.99 | 50.01 | 53.11 | 46.89 | | | 49.63 | 50.04 | 0.32 |
| 51.24 | 48.76 | 56.1 | 43.9 | 50.75 | 49.25 | 53.2 | 44.6 | 2.16 |
| Cu/O = 1.05 | | Cu/O = 1.28 | | Cu/O = 1.03 | | Cu/O = 1.19 | | |
| C3 | | | | D3 | | | | |
| Вне трека | | На треке | | Вне трека и пленки Ag | | На треке | | |
| Cu | O | Cu | O | Cu | O | Cu | O | Ag |
| 44.90 | 55.10 | 64.57 | 35.43 | 49.56 | 50.44 | 61.40 | 37.12 | 1.48 |
| 54.37 | 45.63 | 62.45 | 37.55 | 49.72 | 50.28 | 55.22 | 39.10 | 5.68 |
| 49.44 | 50.56 | 51.72 | 48.28 | 49.64 | 50.36 | 49.89 | 40.33 | 9.79 |
| 54.70 | 45.30 | 51.96 | 48.04 | | | | | |
| 50.85 | 49.15 | 57.68 | 42.32 | 49.64 | 50.36 | 55.50 | 38.85 | 5.65 |
| Cu/O = 1.04 | | Cu/O = 1.36 | | Cu/O = 0.98 | | Cu/O = 1.43 | | |
| C5 | | | | D5 | | | | |
| Вне трека | | На треке | | Вне трека и пленки Ag | | На треке | | |
| Cu | O | Cu | O | Cu | O | Cu | O | Ag |
| 50.04 | 49.96 | 64.69 | 35.31 | 58.6 | 41.4 | 66.01 | 33.99 | 0.00 |
| 51.98 | 48.02 | 66.01 | 33.99 | 47.56 | 52.44 | 64.22 | 35.31 | 0.46 |
| 55.68 | 44.32 | 62.65 | 37.35 | | | 66.92 | 33.08 | 0.00 |
| 49.32 | 50.68 | 63.82 | 36.18 | | | 67.04 | 31.76 | 1.2 |
| 47.29 | 52.71 | 63.40 | 36.60 | | | 65.67 | 34.33 | 0.00 |
| 50.86 | 49.14 | 64.1 | 35.9 | 53.08 | 46.92 | 65.97 | 33.69 | 0.33 |
| Cu/O = 1.035 | | Cu/O = 1.79 | | Cu/O = 1.13 | | Cu/O = 1.96 | | |

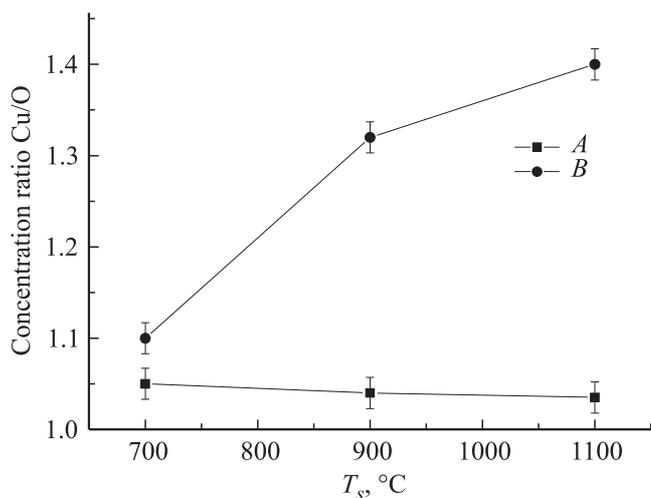


Рис. 4. Зависимость отношения концентраций меди и кислорода для образцов серий *A* и *B* от температуры спекания.

значение отношения концентраций меди и кислорода (далее Cu/O).

На первый взгляд данные табл. 1 позволяют сделать заключение, что обработанные лазером участки поверхности образцов серий *C* и *D* содержат меньше кислорода, чем области, не подвергнутые воздействию лазерного пучка. Отношение Cu/O возрастает после лазерной обработки у всех исследованных образцов. Это отношение принимает наименьшее значение для образцов, спеченных при 700°C. У образцов *C3* и *D3* ($T_s = 900^\circ\text{C}$) оно больше и достигает максимального значения (1.96) для образца *D5* ($T_s = 1100^\circ\text{C}$).

Как видно из данных анализа лазерных треков образцов *C5* и *D5*, оксид CuO практически преобразовался в Cu_2O , и это на фоне незначительного изменения соотношения Cu/O в зависимости от температуры спекания вне лазерных треков. Отсюда следует вывод, что различие химического состава образцов, спеченных при разных температурах, после воздействия лазерного излучения обусловлено различием их первоначальной микроструктуры. Для более детального понимания причин изменения отношения Cu/O рассмотрим также результаты рентгеновского микроанализа образцов серий *A* и *B* (рис. 4).

Отношение Cu/O у образцов серии *B* больше, чем в серии *A*, при всех температурах спекания. Однако если для образцов *A1* и *B1* разница значений отношения Cu/O на уровне ошибки эксперимента (~ 0.02), то у образцов *A3* и *B3* она возрастает и достигает максимального значения в паре *A5–B5*. Очевидное влияние скорости охлаждения на величину отношения Cu/O максимально проявляется у образцов, подвергнутых термообработке при 1100°C. Из литературы известно, что при высоких температурах CuO теряет кислород [14], а в результате медленного охлаждения образцы набирают потерянный кислород. Охлаждение в режиме закаливания позволяет

частично сохранить химический состав образцов, присущий им при высоких температурах. Короткие лазерные импульсы создают большие скорости охлаждения и соответственно позволяют получить еще большие значения отношения Cu/O . Однако в этом случае скорость рассасывания тепла из областей, нагретых лазерным импульсом (скорость охлаждения), зависит от микроструктуры образца. Образцы, спеченные при 1100°C , не содержат пор и значительно плотнее образцов, спеченных при более низких температурах, а следовательно, лучше проводят тепло. В них достигается высокая скорость охлаждения областей поверхности, нагретых лазером. Именно этим объясняются высокие значения отношения Cu/O на лазерных треках образцов *C5* и *D5* (табл. 1).

По данным табл. 1 измерения, сделанные на разных участках лазерных треков, дают различные значения концентрации серебра. Чтобы ответить на вопрос, входит ли серебро как примесь в состав CuO , рассмотрим более подробно состав отдельных гранул и участков поверхности образцов серии *D*.

На рис. 5 приведена микрофотография поверхности образца *D3*, на которой отмечены отдельные гранулы и участки поверхности. Результаты их элементного анализа представлены в табл. 2, из которой видно, что на данном участке образца присутствуют практически все возможные сочетания состава тройной системы $\text{Ag}-\text{Cu}-\text{O}$. Здесь представлены как гранулы почти чистых металлов (№ 1 — Cu , № 2 — Ag), так и сплава металлов (№ 4), а также оксид меди, близкий по содержанию кислорода к CuO (№ 3), частично окисленная медь с небольшим содержанием серебра (№ 5) и гранулы CuO (№ 6) и Cu_2O (№ 7) с более высоким содержанием серебра. Однако следует заметить, что металлические включения наблюдаются редко. Большая часть поверхности образца состоит из участков, содержащих все три элемента. Та-

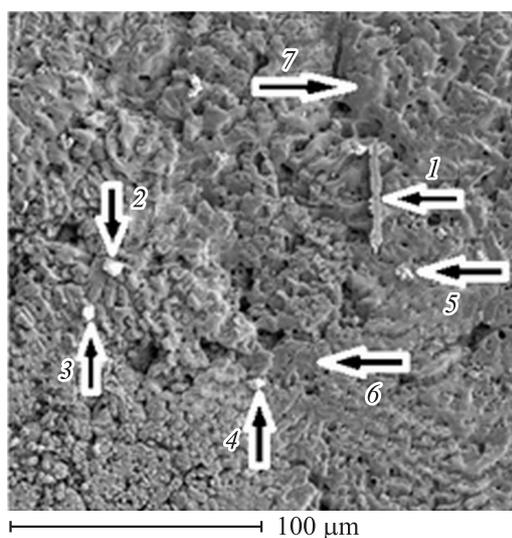


Рис. 5. Микрофотография гранул на лазерном треке образца *D3*. Цифры 1–7 соответствуют номерам гранул в табл. 2.

Таблица 2. Содержание элементов отдельных гранул участка лазерного трека образца *D3* (at.%)

| Элемент | Номер гранулы | | | | | | |
|---------|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Cu | 100 | 10.45 | 47.52 | 12.36 | 81.95 | 42.05 | 61.27 |
| O | – | – | 52.48 | – | 17.32 | 42.24 | 27.84 |
| Ag | – | 89.55 | – | 87.64 | 0.73 | 15.71 | 10.89 |

ким образом, можно утверждать, что под воздействием лазерного излучения серебро входит в состав оксидов меди.

Остановимся подробнее на данных элементного состава лазерных треков образца *D5*, приведенных в табл. 1. В трех из пяти измерений концентрация серебра ниже предела обнаружения. Серебро было обнаружено в количестве 0.46 и 1.2 at.% по данным двух измерений. И здесь вновь становится очевидным, что различие в содержании серебра на лазерных треках образцов *D3* и *D5* обусловлено различием морфологии поверхности. С гладкой поверхности образца *D5* испарение серебра под действием лазерного излучения происходит значительно интенсивнее, чем с пористой поверхности образца *D3*.

3.3. Исследование температурной зависимости сопротивления. По данным рентгеновского микроанализа состав лазерных треков значительно отличается от состава не обработанных лазером участков поверхности. С учетом лазерных треков образцы имеют довольно сложную геометрию. Отмеченные факторы не позволяют точно рассчитать удельное сопротивление образцов и их проводимость. В связи с этим мы исследовали температурную зависимость сопротивления образцов (рис. 6). Как видно из рисунка, эта зависимость имеет полупроводниковый характер, но у некоторых образцов не во всей области измеряемых температур она линейна. Для образцов *A3–A5*, *B3*, *C1*, *C5*, *D2*, *D4* на зависимостях наблюдаются особенности и изменения наклона прямых. Поэтому энергия активации сопротивления (W) рассчитывалась на основе уравнения Аррениуса для интервала температур 300–240 К.

По данным рентгеновского микроанализа наибольшее отличие элементного состава наблюдается в образцах серий *C* и *D*. Также представляет интерес влияние примеси серебра на электропроводящие свойства оксидов меди, поэтому сравним энергии активации сопротивления именно этих образцов.

Рассчитанные нами данные по энергии активации сопротивления и средней статистической ошибке ее измерения приведены в табл. 3 и 4. На основании табл. 3 можно сделать следующие заключения. Во-первых, различие энергии активации образцов *C1* и *D1* невелико, а практическое перекрытие промежутков возможных ее значений позволяет утверждать об отсутствии влияния

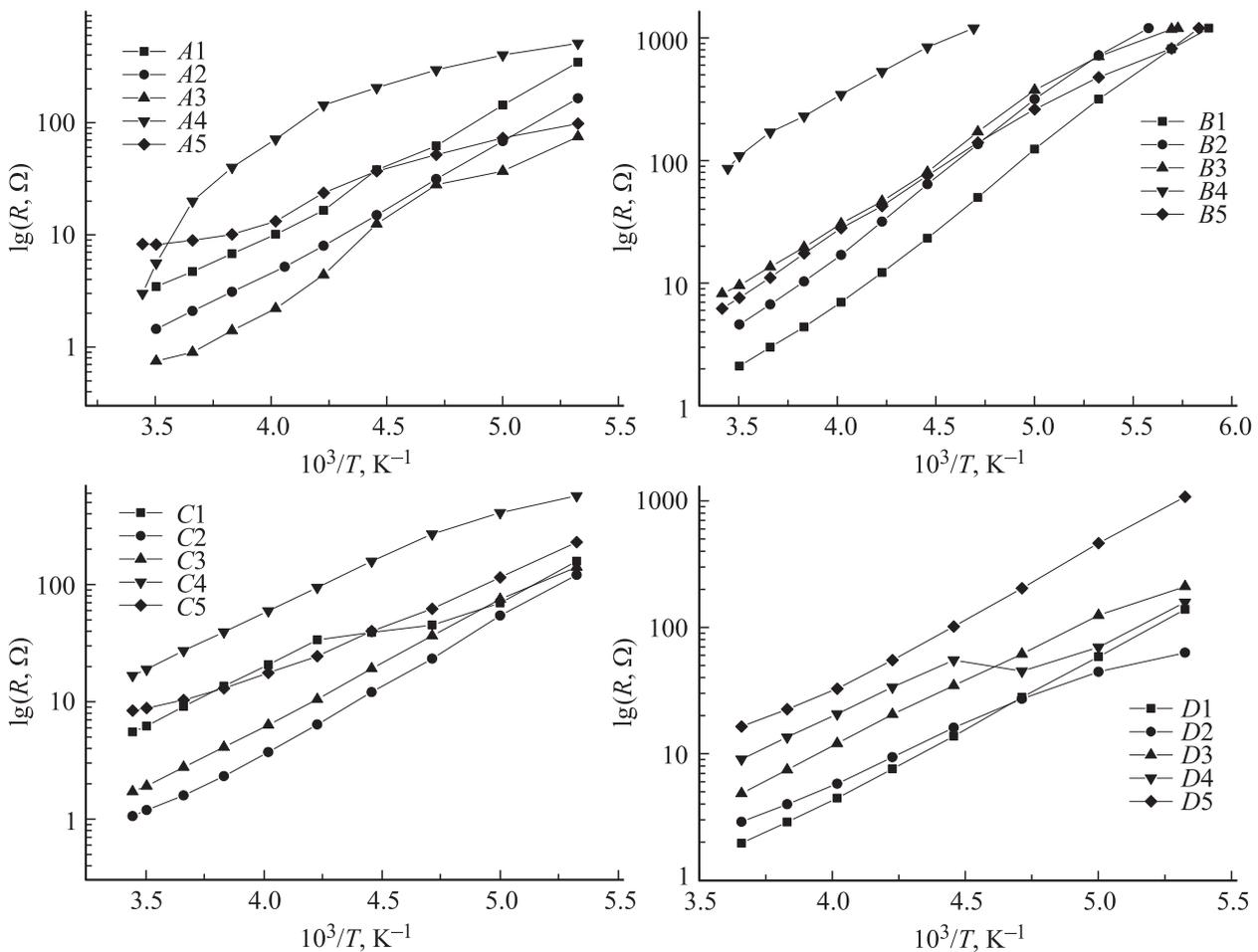


Рис. 6. Температурная зависимость сопротивления образцов CuO серии A (охлаждение в отключенной печи), CuO серии B (охлаждение в режиме закалывания), CuO серии C и CuO/Ag серии D (после лазерной обработки).

Таблица 3. Энергия активации образцов серий C и D

| $T_s, ^\circ\text{C}$ | Номер образца | W, eV | $\delta W, \text{eV}$ | Номер образца | W, eV | $\delta W, \text{eV}$ |
|-----------------------|---------------|----------------|-----------------------|---------------|----------------|-----------------------|
| 700 | C1 | 0.38 | 0.01 | D1 | 0.4 | 0.009 |
| 800 | C2 | 0.4 | 0.01 | D2 | 0.36 | 0.01 |
| 900 | C3 | 0.41 | 0.007 | D3 | 0.38 | 0.008 |
| 1000 | C4 | 0.34 | 0.009 | D4 | 0.38 | 0.002 |
| 1100 | C5 | 0.3 | 0.007 | D5 | 0.37 | 0.011 |

серебра. Во-вторых, отличие образцов серии D от трех других групп образцов состоит в том, что с изменением температуры спекания их энергия активации значительно не меняется. Этот факт может свидетельствовать в пользу того, что после лазерной обработки Ag входит как примесь в состав CuO и определяет ширину запрещенной зоны образцов CuO/Ag вне зависимости от других факторов.

Из литературы известно, что значение энергии активации зависит от скорости охлаждения образцов Cu₂O [15].

Данные по энергии активации и ошибке ее измерения для не подвергнутых (серия A) и подвергнутых закалке (серия B) образцов приведены в табл. 4. Как видно, с увеличением температуры спекания происходит уменьшение энергии активации образцов, подвергнутых закалке. Аналогичная тенденция имеет место и для не подвергнутых закалке образцов. Отметим, что при любых температурах спекания энергия активации закаленных образцов выше, чем для не закаленных, у которых с ростом температуры спекания она уменьша-

Таблица 4. Энергия активации образцов серий A (медленное охлаждение) и B (закалка)

| Номер образца | $T_s, ^\circ\text{C}$ | W, eV | $\delta W, \text{eV}$ |
|---------------|-----------------------|----------------|-----------------------|
| A1 | 700 | 0.42 | 0.013 |
| B1 | 700 | 0.48 | 0.006 |
| A3 | 900 | 0.32 | 0.02 |
| B3 | 900 | 0.4 | 0.018 |
| A5 | 1100 | 0.19 | 0.015 |
| B5 | 1100 | 0.38 | 0.008 |

ется в большей степени. Однако нет очевидной разницы между образцом В5 и остальными, хотя по данным микроанализа его элементный состав отличается от других значительно.

4. Заключение

Основные результаты, полученные в настоящей работе, сводятся к следующему.

1. Микрофотографии, полученные на сканирующем электронном микроскопе, позволили выявить значительное отличие микроструктуры образцов, спеченных в области температур 700–1000°C и при 1100°C. Также отличается микроструктура участков поверхности этих образцов, подвергнутых лазерному облучению.

2. Лазерное облучение образцов, спеченных при температурах 700–1000°C, приводит к сплавлению гранул микронных размеров, однако поры на поверхности сохраняются. В спеченных при 1100°C образцах гранулы имеют размеры порядка сотен микрометров и пор между ними не наблюдается, а лазерное облучение приводит к образованию гладкой поверхности без границ между гранулами. Некоторые гранулы содержат плоские участки, которые можно рассматривать как естественные грани монокристалла.

3. Среднее значение отношения концентраций меди и кислорода в образцах, спеченных при различных температурах, изменяется незначительно. Закаливание приводит к увеличению этого отношения, так как образцы не успевают набрать потерянный при высоких температурах кислород.

4. Особенно сильное разнообразие состава гранул можно наблюдать на лазерных треках. Обнаружены гранулы практически чистого серебра и меди, их сплава, Cu_xO , где x принимает значения от 1 до 2, а также $\text{Cu}_x\text{O:Ag}$.

5. Зависимости $R(T)$ для всех образцов в области температур 80–300 К имеют полупроводниковый характер. Оценка энергии активации сопротивления дает значения в интервале 0.19–0.48 eV. С повышением температуры спекания образцов энергия активации уменьшается, причем закаливание образцов приводит к повышению W , но тенденция уменьшения W с повышением температуры спекания при этом сохраняется, в то время как лазерная обработка уменьшает эту зависимость.

6. Напыление слоя серебра перед лазерной обработкой приводит к тому, что энергия активации перестает зависеть от температуры спекания.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что лазерное облучение, термообработка и допирование являются мощным инструментом изменения в широких пределах микроструктуры, состава и электропроводящих свойств оксидов меди с целью практического применения в различных электронных устройствах.

Список литературы

- [1] S.B. Ogale, P.G. Bilurkar, N. Mate, S.M. Kanetkar, N. Parikh, B. Patnaik. *J. Appl. Phys.* **72**, 3765 (1992).
- [2] Б. Гудден. *УФН* **15**, 703 (1935).
- [3] J.S. Anderson, N.N. Greenwood. *Proc. Roy. Soc. Lond. A* **215**, 1122, 353 (1952).
- [4] A.A. Ogwu, T.H. Darma, E. Bouquerel. *J. Achiev. Mater. Manuf. Eng.* **24**, 172 (2007).
- [5] W.M. Sears, E. Fortin. *Solar Energy Mater.* **10**, 93 (1984).
- [6] A.E. Rakhshani. *Solid State Electron.* **29**, 7 (1986).
- [7] K. Akimoto, S. Ishizuka, M. Yanagita, Y. Nawa, G.K. Paul, T. Sakurai. *Solar Energy* **80**, 715 (2006).
- [8] E.M. Alkoy, P.J. Kelly. *Vacuum* **79**, 221 (2005).
- [9] N. Özer, F. Tepehan. *Solar Energy Mater, Solar Cells* **30**, 13, (1993).
- [10] J. Li, G. Vizkelethy, P. Revesz, J.W. Mayer. *J. Appl. Phys.* **69**, 1020 (1991).
- [11] A.S. Kuzanyan, G.R. Badalyan, V.S. Kuzanyan, V.R. Nikogosyan, S.Kh. Pilosyan, V.M. Nesterov. *Quantum Electron.* **41**, 619 (2011).
- [12] A.S. Kuzanyan, S.T. Pashayan, V.T. Tatoyan, V.R. Nikogosyan, V.S. Kuzanyan, V.H. Vardanyan, V.M. Nesterov, S.Kh. Pilosyan, A.Z. Grasyuk. *Int. J. Mod. Phys. Conf. Ser.* **15**, 161 (2012).
- [13] А.С. Кузанын, С.Т. Пашаян, В.Т. Татоян. *Изв. НАН Армении. Физика* **49**, 1. В печати (2014).
- [14] A.M.M. Gadalla, W.F. Ford, J. White. *Trans. J. Br. Ceram. Soc.* **62**, 57 (1963).
- [15] M. Tapiero, J.P. Zielinger, C. Noguét. *Phys. Status Solidi A* **12**, 517 (1972).