

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ИССЛЕДОВАНИЮ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ГИДРИДОВ

*М. В. Царев, К. В. Кориунов, В. В. Мокрушин, А. А. Потанин, И. В. Дудоров,
В. В. Горелов, А. М. Шаповалов, Е. В. Забавин*

РФЯЦ-ВНИИЭФ, г. Саров, Нижегородская обл.

В течение последних пяти лет в РФЯЦ-ВНИИЭФ получило развитие новое направление исследования свойств порошковых материалов, основанное на применении метода импедансной спектроскопии. Суть данного метода заключается в изучении отклика системы на протекающий по ней переменный электрический ток различной частоты. Основой для развития данного направления явилось расширение возможностей резистометрического метода изучения свойств порошковых материалов с использованием постоянного электрического тока.

Разработка основ теории обобщенной проводимости применительно к описанию свойств порошковых материалов, а также практическое применение резистометрического метода анализа порошков на постоянном электрическом токе, выполненные сотрудниками РФЯЦ-ВНИИЭФ под руководством В. В. Мокрушина, отражены в большом количестве научных публикаций начиная с середины 90-х годов, основными из которых являются, к примеру, [1–7]. При этом круг задач, успешно решенных с помощью резистометрического метода, весьма широк и включает в себя, например, установление оптимальных условий вакуумного отжига порошковых металлов с целью наиболее полного удаления окисных слоев с поверхности частиц [4], определение оптимального времени перемешивания порошковых композиций для получения наиболее однородных смесей [5] и многое другое.

При этом, как и любой другой метод исследования, резистометрия имеет свои границы применения, обусловленные как техническими возможностями используемого измерительного оборудования, так и естественно-физическими факторами, связанными с природой явлений, лежащих в основе данного метода. Одним из таких факторов является принципиальная невозможность прямого «поэлементного» измерения электрического сопротивления отдельных составляющих какой-либо многокомпонентной порошковой системы, к которой можно отнести, например, порошок металла, частицы которого покрыты оксидной пленкой. В этом случае общее сопротивление порошка является функцией толщины оксидного покрытия на его частицах, однако, оценить эту толщину с помощью резистометрических измерений можно только косвенно с использованием определенных модельных представлений, применяемых при обработке результатов измерений общего сопротивления системы [1, 5–8]. Экспериментально «выделить» из этого значения сопротив-

ление зерен частиц и их экранирующего покрытия данным методом не представляется возможным. Особенно актуальным это ограничение становится при обработке экспериментальных данных для материалов, имеющих разрывы матричной фазы с наличием непосредственных контактов между металлическими основами частиц [1, 9], учесть в расчетах истинные значения сопротивления которых весьма проблематично, а в ряде случаев и невозможно.

Дальнейшее совершенствование резистометрического метода привело к появлению и развитию нового направления в исследовании свойств порошковых материалов, в основу которого легло использование в измерениях переменного электрического тока – импедансной спектроскопии порошковых материалов. Метод измерения полного электрического сопротивления (импеданса) различных систем и объектов, называемый импедансной спектроскопией, широко применяется в различных областях науки и техники и является основным методом исследования процессов, протекающих в электрохимических системах [10–13]. Несмотря на это, применение данного метода к исследованию свойств порошковых материалов до настоящего времени было весьма ограничено, видимо, вследствие отсутствия разработанных и общепринятых подходов к проведению таких измерений, а также достаточно сложной интерпретации получаемых результатов.

В общем случае в основе импедансных измерений лежит получение спектра импеданса исследуемой системы в как можно более широком диапазоне частот, установление эквивалентной цепи переменного тока, адекватно описывающей данную систему, и определение численных значений параметров этой цепи [10, 13]. Полное комплексное сопротивление или импеданс образца (Z) определяют как общее сопротивление объекта протеканию переменного электрического тока на заданной частоте (ω) и представляют в виде комплексного числа. Математическое выражение для импеданса образца можно записать следующим образом: $Z = Z' + Z''$, где $Z' = R$ – активная (действительная), а $Z'' = -j(\omega C)^{-1}$ – реактивная (мнимая) составляющие импеданса (j – комплексная переменная; C – емкость). Графическая зависимость $Z = f(\omega)$ в координатах Z' ; Z'' (так называемые координаты Найквиста) называется годографом импеданса, или его спектром. В некоторых случаях характер годографа импеданса позволяет быстро и надежно определить элементы соответствующей эквивалентной цепи переменного тока, по которым можно судить о структуре и свойствах изучаемого объекта.

С практической точки зрения метод импедансной спектроскопии, как и резистометрия, также имеет ряд своих преимуществ и недостатков. Основными недостатками метода являются необходимость использования более дорогостоящего оборудования для экспериментов, более длительные по времени измерения по сравнению с измерениями на постоянном токе, а также сложность обработки получаемых результатов и, зачастую, неоднозначность их интерпретации. С другой стороны, к несомненным преимуществам метода следует отнести принципиальную возможность «выделения» значений сопротивления отдельных компонентов многокомпонентной порошковой системы из экспериментально измеренных значений импеданса системы. Это, в частности, дает возможность непосредственно «измерять» сопротивление межчас-

тичных контактов в порошке как в случае наличия, так и в случае отсутствия разрывов в матричной фазе. Таким образом, в зависимости от условий конкретной прикладной задачи, каждый из вышеназванных методов может быть по отдельности успешно использован для ее решения, а в некоторых случаях перспективным может являться комбинация данных методов исследования.

В основе резистометрической методики измерений лежит обработка экспериментальной зависимости сопротивления порошкового материала от его плотности, построенной по парам соответствующих точек, полученных при измерении сопротивления в процессе ступенчатого сжатия порошка. Характер этой зависимости во всех случаях одинаков и ее ход описывается известным уравнением [2, 6]. Аналогичный подход – ступенчатое сжатие порошка – был использован и при разработке методических подходов к проведению измерений импеданса. Однако в этом случае принципиальным отличием от резистометрии является то, что каждому фиксированному значению плотности порошка соответствует не какое-то фиксированное значение сопротивления, а зависимость полного сопротивления от частоты пропускаемого переменного тока. Необходимый частотный диапазон электрического тока зависит от природы изучаемого порошкового материала и на практике определяется требованиями конкретной решаемой задачи и возможностями доступного экспериментального оборудования. Таким образом, результатом измерений импеданса порошкового материала является не одна кривая стандартного вида, а набор кривых произвольной формы, количество которых определяется числом точек фиксированной плотности, заданных в процессе сжатия.

Совершенно иные принципы, в отличие от резистометрии, лежат и в основе подхода к обработке экспериментальных данных, получаемых методом импедансной спектроскопии. В общем случае он заключается в выборе из общих соображений некоторой эквивалентной электрической схемы, включающей в себя различные элементы электрической цепи (сопротивления, емкости, индуктивности и так далее), и в первом приближении являющейся моделью исследуемой системы. Далее путем математической обработки экспериментально полученных частотных зависимостей импеданса порошка при каждой фиксированной плотности определяются численные значения параметров элементов цепи, входящих в эту схему. Общие подходы к обработке и интерпретации измерений импеданса порошковых металлов, предложенные на основе рассмотрения такого рода систем с позиций матричной структуры, изложены в работе [9]. При этом основной сложностью обработки измерений импеданса является, как правило, индивидуальный вид зависимостей сопротивления от частоты в случае каждого отдельно взятого порошка.

К настоящему времени в РФЯЦ-ВНИИЭФ отработана технология проведения измерений импеданса порошковых материалов с использованием измерительной ячейки, аналогичной описанной в работе [8], которая позволяет работать с материалами в условиях инертной среды. Измерения проводятся на автоматизированном комплексе, состоящем из электрохимического интерфейса и частотного анализатора. Контроль электрических параметров и их запись осуществляется с помощью многоканального АЦП с выводом информации в графическом и оцифрованном виде на ПК в программной среде «ZPlot».

Принципиальная блок-схема комплекса для проведения импедансных измерений представлена на рис. 1.

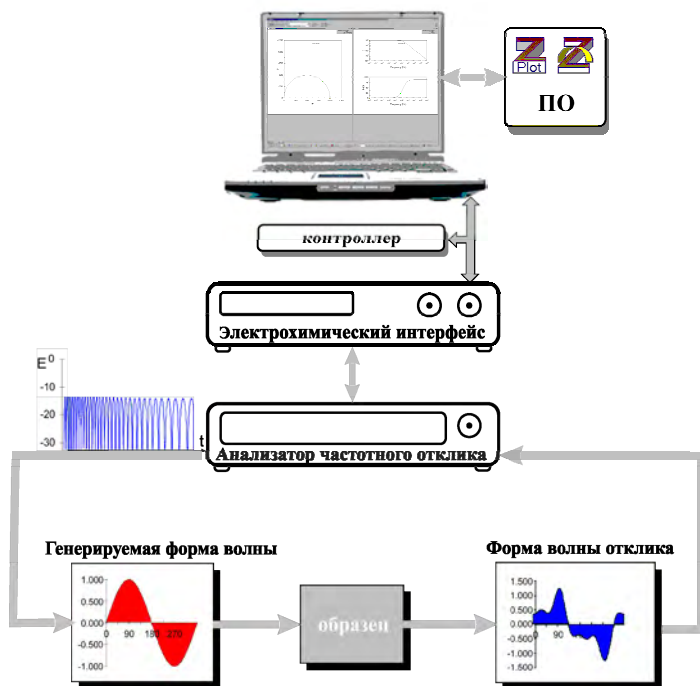


Рис. 1. Принципиальная блок-схема измерений импеданса порошковых материалов

В ходе экспериментов были получены спектры импеданса порошковых материалов различной природы (металлические порошки с разной степенью окисленности поверхности, порошки неметаллов, смеси порошков разной степени однородности и так далее). Полученные нами экспериментальные данные свидетельствуют о том, что вид частотных зависимостей импеданса порошков различной природы в каждом случае индивидуален, и для их обработки в каждом отдельном случае необходим выбор своей эквивалентной электрической схемы, моделирующей данную конкретную систему.

Одними из объектов исследований в данной работе являлись порошки гидридов металлов, в частности, порошок гидрида титана. При этом исходный порошок гидрида марки «ГТ», изготовленный из титановой губки на ОАО «Полема», г.Тула, подвергался предварительной термообработке в атмосфере воздуха с целью создания на его поверхности пассивационных оксидных и оксогидридных слоев, препятствующих выделению водорода при повышенных температурах. Температура предварительной термообработки варьировалась от 460°C до 540°C, а время выдержки при данной температуре составляло от одного до трех часов. Подробно технологические аспекты проведения предварительного окисления порошка изложены в работах [7,14]. Для измерения импеданса использовались фракции окисленных порошков гидрида титана с размером частиц менее 90 мкм.

Предварительная термообработка поверхности частиц гидрида титана позволила получить несколько партий порошков, отличающихся толщинами пассивирующего покрытия на частицах [7, 14], которые являлись достаточно удобными модельными системами для их исследования методом импедансной спектроскопии. Это удобство заключалось в возможности использования одной и той же эквивалентной электрической схемы для моделирования свойств всех измеряемых порошков, отличия между которыми состояли только в численных значениях параметров, характеризующих входящие в нее элементы.

Методика измерений импеданса порошков аналогична методике резистометрических измерений, подробно описанной, например, в [6]. Суть ее состоит во взятии навески порошка (~0,5 грамма), помещении ее в измерительную ячейку, дальнейшем ступенчатом сжатии материала с фиксированием плотности образца на каждой ступени сжатия, и параллельной записи частотной зависимости импеданса при каждом измеренном значении плотности. При снятии спектров импеданса окисленных порошков гидрида титана диапазон частот переменного тока составлял от 0,1 Гц до 1 МГц; амплитуда измерительного сигнала – 300 мВ.

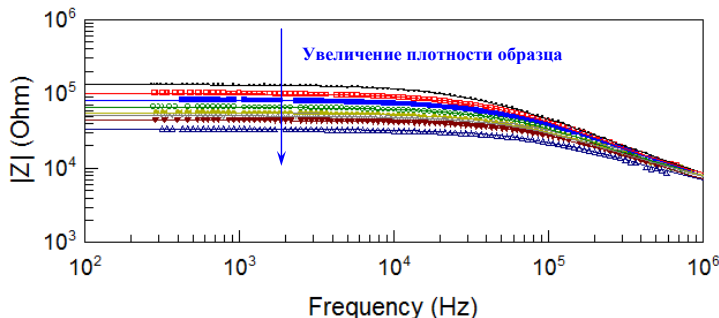


Рис. 2. Частотные зависимости импеданса порошка гидрида титана, окисленного при температуре 460 °С в течение 1 часа, при разных плотностях пробы

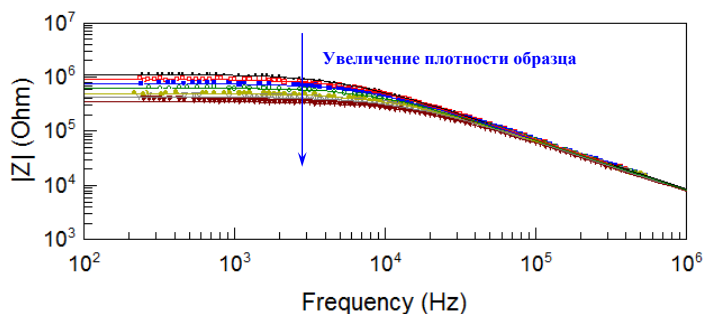


Рис. 3. Частотные зависимости импеданса порошка гидрида титана, окисленного при температуре 520 °С в течение 1 часа, при разных плотностях пробы

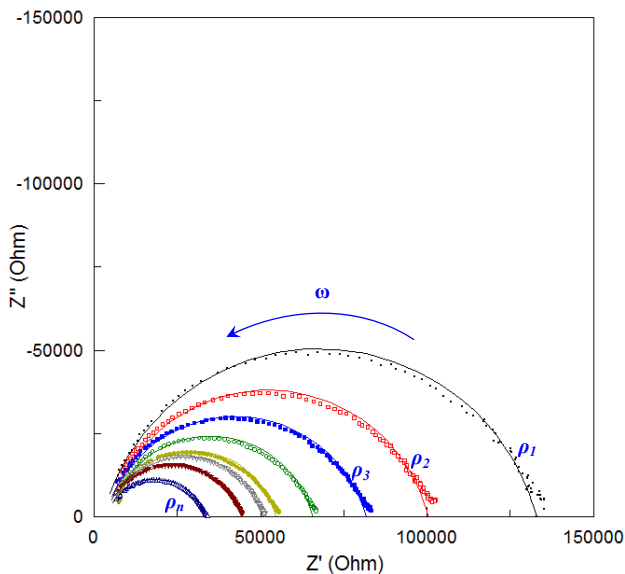


Рис. 4. Годографы импеданса порошка гидрида титана, окисленного при температуре 460°C в течение 1 часа, при разных плотностях пробы ($\rho_1 < \rho_2 < \rho_3 < \dots < \rho_n$)

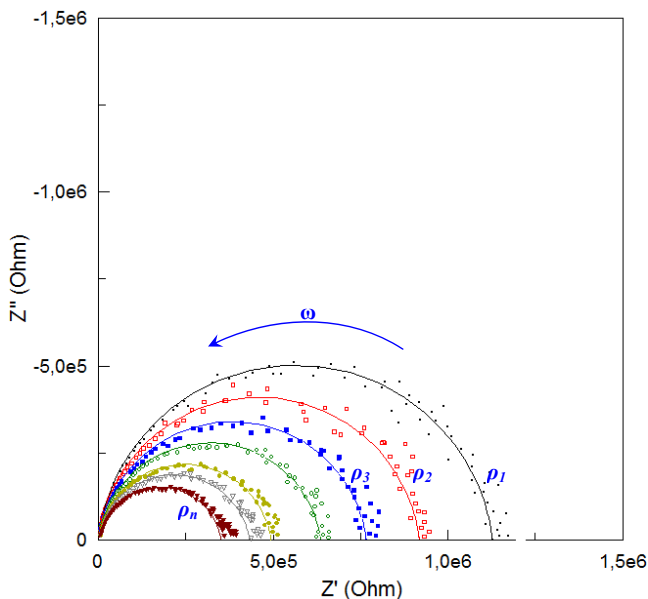


Рис. 5. Годографы импеданса порошка гидрида титана, окисленного при температуре 520 °C в течение 1 часа, при разных плотностях пробы ($\rho_1 < \rho_2 < \rho_3 < \dots < \rho_n$)

В качестве примера на рис. 2 и 3 приведены экспериментальные частотные зависимости импеданса порошков гидрида титана, окисленных при температурах 460 °C и 520 °C в течение 1 часа, полученные при разных значениях

плотности образца в процессе сжатия. Соответствующие им годографы импеданса, представляющие собой зависимости мнимой составляющей импеданса (Z''); от ее действительной составляющей (Z'), представлены на рис. 4 и 5. Точки на всех графиках соответствуют экспериментальным данным, а сплошные линии отвечают теоретическим зависимостям, характеризующим эквивалентную электрическую схему, выбранную для описания исследуемых систем (см. далее по тексту). Общий вид представленных зависимостей характерен для всех исследованных в данной работе порошков.

Как видно из рисунков, частотные зависимости имеют одну и ту же характерную форму, и на них можно выделить две различные области. Низкочастотная область характеризуется независимостью комплексного сопротивления от частоты до определенного ее значения, после превышения которого импеданс начинает уменьшаться. С ростом плотности порошка его сопротивление закономерно уменьшается, что выражается в уменьшении значения низкочастотного предела импеданса, в то время как в области высоких частот все зависимости, снятые при разных плотностях, сходятся в одну точку. Также из графиков следует, что при более высоких температурах окисления гидрида титана значение частоты тока, при которой импеданс начинает уменьшаться, находится в области более низких частот.

Что касается годографов, то они, как видно из рис. 4 и 5, имеют вид полуокружностей, с центром, смещенным относительно начала обеих координатных осей. С увеличением степени уплотнения порошка наблюдается закономерное уменьшение диаметра полуокружности за счет сдвига правой (низкочастотной) составляющей годографа влево, что соответствует уменьшению активной составляющей импеданса порошка. При этом отрезок, отсекаемый на оси абсцисс левой (высокочастотной) составляющей годографа, остается практически постоянным при любых значениях плотности. Также по внешнему виду годографов можно отметить, что увеличение температуры окисления порошков приводит к некоторому увеличению разброса экспериментальных точек и небольшому изменению формы полуокружностей вблизи точек их пересечения с осью абсцисс, однако эти эффекты, скорее всего, могут быть отнесены к погрешности проведенных измерений.

Следующим шагом являлся выбор эквивалентной схемы замещения, описывающей исследуемые порошковые системы. Из литературы известно (см., например, [13–16]), что годограф в виде полуокружности, с центром, смещенным вправо по оси абсцисс относительно начала координат, весьма часто встречается на практике при исследовании различных поликристаллических структур и, как правило, описывается эквивалентной схемой, приведенной на рис. 6. Классическим примером такой структуры может являться плохопроводящая матрица с вкраплениями высокопроводящего компонента [15, 16]. В данном случае $R1$ отвечает за объемное сопротивление зерен высокопроводящего компонента, $R2$ соответствует сопротивлению межзеренных границ, а C представляет собой величину межзеренной емкости. Анализ предельных случаев частотной зависимости импеданса в данном случае показывает, что при высоких частотах переменного тока ($\omega \rightarrow \infty$) емкость C шунтирует сопротивление $R2$, и импеданс системы становится равен активному сопротивлению

высокопроводящего зерна $R1$. При низких частотах ($\omega \rightarrow 0$) импеданс цепи определяется параллельной цепочкой ($R2, C$) с учетом смещения по активной составляющей на частотно-независимую величину $R1$ и, таким образом, соответствует значению $R1+R2$. На этом основан принцип экспериментального определения вклада каждой составляющей ($R1$ и $R2$) в общее сопротивление поликристаллической системы методом импедансной спектроскопии (см., например, [15]).

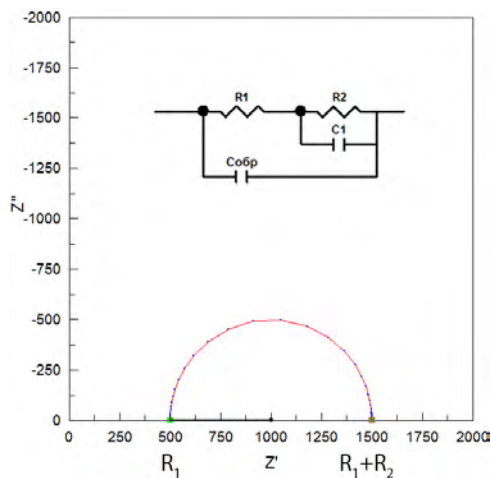


Рис. 6. Типичный годограф импеданса различных поликристаллических структур и соответствующая ему эквивалентная схема замещения, широко используемая для описания их проводящих свойств

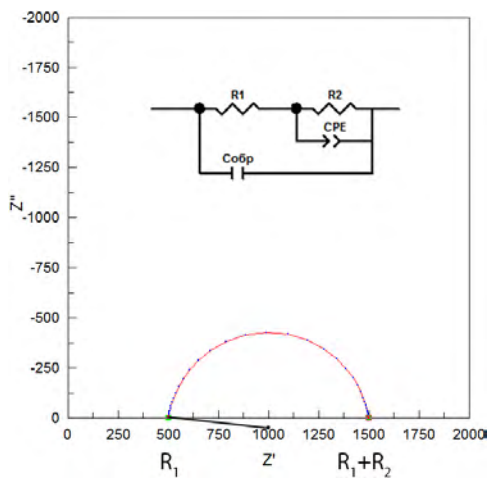


Рис. 7. Типичный годограф импеданса порошков, исследованных в данной работе, и соответствующая ему эквивалентная схема замещения, использованная для обработки экспериментальных данных

Как показано, например, в [1, 7, 9], структура порошкового материала также зачастую может быть представлена в виде матричной системы с наличием или отсутствием контактов между включениями, и вышеприведенные рассуждения могут быть использованы для описания проводящих свойств, например, порошковых металлов, частицы которых покрыты оксидной пленкой. В этом случае $R1$ будет соответствовать сопротивлению металлических основ частиц, $R2$ характеризовать сопротивление межчастичных прослоек оксида, а C будет относиться к емкости, образуемой на границах контактов между частицами, в местах которых их поверхность будет играть роль обкладок конденсатора. Такой подход к описанию спектров импеданса различных порошковых материалов предложен в работе [9]. Учитывая тот факт, что чистый гидрид титана имеет металлическое сопротивление, а пленка на поверхности его частиц в нашем случае представляет собой смесь плохопроводящих оксидов и оксогидридов титана различного химического состава [7], исследованные порошки можно было бы также представить в виде матричной системы и попытаться описать их проводимость с помощью эквивалентной схемы, приведенной на рис. 6. Однако в данном случае применение такой схемы оказалось невозможным из-за значительного смещения центров полуокружностей

всех полученных годографов импеданса не только вправо по оси абсцисс, но и вниз по оси ординат (см. рис. 4–5), вследствие чего точность такого описания экспериментальных данных была явно недостаточна.

Как известно из литературы [11–13], при обработке спектров импеданса учет подобного рода смещения обычно проводят путем введения в эквивалентную схему частотно-зависимого элемента, так называемого элемента постоянной фазы (*CPE*). При этом данный элемент в большинстве случаев используется лишь для формального описания экспериментальных данных, и его введение позволяет получить лишь внешнее, качественное подобие теоретической модели с импедансом исследуемого объекта, имеющего, как правило, более сложную физическую природу [11–13]. В нашем случае попытка введения в эквивалентную схему вместо межзеренной емкости *C* элемента постоянной фазы *CPE* также позволила с высокой степенью достоверности описать полученные экспериментальные данные, однако физическая интерпретация природы данного элемента в порошковых системах и ее зависимость от различных факторов остается предметом дальнейших исследований.

Кроме *CPE* в использованную эквивалентную схему также была дополнительно введена так называемая геометрическая емкость, образованная между токосъемами образца ($C_{обр}$), которая имела постоянное значение $\sim 10^{-12}$ Ф и была обусловлена необходимостью учета в расчетах параметров используемой измерительной ячейки. Таким образом, окончательной эквивалентной схемой, использованной в данной работе для описания полученных годографов импеданса окисленных порошков гидрида титана, являлась схема, приведенная на рис. 7. Проведенное компьютерное моделирование параметров данной электрической схемы замещения и установление ее соответствия исследуемому образцу осуществлялось с использованием специализированного программного пакета «Zview». Согласно результатам моделирования, среднеквадратичное отклонение определяемых параметров цепи, характеризующее возможность использования выбранной теоретической модели для описания полученных экспериментальных данных, во всех случаях не превышало ~ 2 %.

Обработка результатов измерений импеданса позволила получить численные значения параметров эквивалентной схемы, соответствующих составным элементам исследуемой порошковой системы. Результатом такой обработки стало «выделение» вклада сопротивления зерен частиц *R1* и сопротивления межчастичных контактов *R2* в общее сопротивление системы. Следует уточнить, что в данном случае величины *R1* и *R2*, полученные расчетным путем, соответствуют не точкам пересечения полуокружностей с осью абсцисс, а точкам пересечения «продолжений» низко- и высокочастотной частей годографов с осью, параллельной оси абсцисс и сдвинутой вниз до гипотетического центра полуокружностей. С учетом того, что этот сдвиг достаточно мал, в первом приближении полученные значения *R1* и *R2* можно считать достоверными. Результаты такого расчета, полученные при различных плотностях проб для порошков, окисленных при разных температурах, представлены в табл. 1.

Таблица 1

Сопротивление зерен частиц ($R1$) и межчастичных прослоек ($R2$) порошков гидрида титана, окисленных при разных температурах

Температура окисления, °С	Сопротивление зерен частиц, Ом	Сопротивление межчастичных контактов, Ом	$R2/R1$
<i>Плотность 2,63 г/см³</i>			
460	545	8490	16
480	598	19049	32
500	458	37960	83
520	664	63429	96
540	550	1026039	1866
520 (3 часа)	242	5084579	21033
<i>Плотность 2,68 г/см³</i>			
460	650	3964	6
480	670	7515	11
500	445	24385	55
520	710	39290	55
540	650	328262	505
520 (3 часа)	139	1098046	7906
<i>Плотность 2,72 г/см³</i>			
460	777	2386	3
480	773	4483	6
500	342	19435	57
520	771	25964	34
540	701	218904	312
520 (3 часа)	143	441351	3076

Как видно из табл. 1, сопротивление зерен частиц $R1$ остается приблизительно постоянным для порошков гидрида титана, окисленного при разных температурах. Сопротивление же межчастичных контактов $R2$, напрямую связанное с толщиной и прочностью экранирующего покрытия на частицах порошка, закономерно возрастает с ростом температуры окисления, и, тем самым, обуславливает рост общего сопротивления системы. В исследованном интервале плотностей при относительно невысоких температурах окисления вклад данных величин в общее сопротивление соизмерим между собой, в то время как для порошков, окисленных в более «жестких» режимах, отношение $R2/R1$ достигает трех и более порядков (см. табл. 1). Также из данных табл. 1 следует отметить наличие слабой тенденции к некоторому увеличению сопротивления зерен частиц порошка с увеличением плотности образца в процессе его сжатия. В графическом виде результаты, полученные для порошков, окисленных в течение одного часа, представлены на рис. 8.

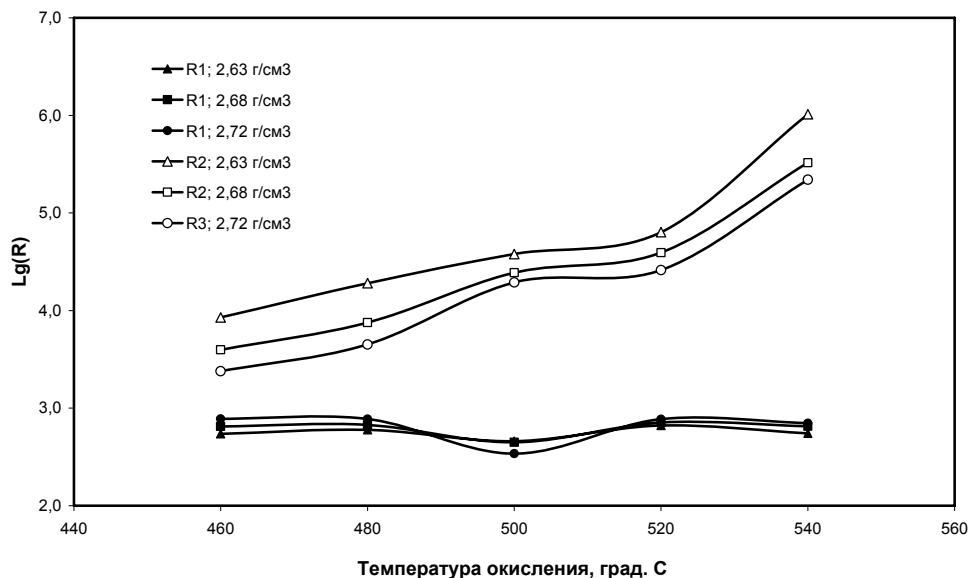


Рис. 8. Зависимости логарифма сопротивления зерен частиц (R1) и логарифма сопротивления межчастичных контактов (R2) окисленных порошков гидрида титана от температуры окисления при фиксированных значениях плотности образца

В заключение следует указать, что полученные в данной работе результаты находятся в согласии с данными работ [7, 14], в которых приведены данные резистометрического исследования этих же порошков на постоянном токе.

Выводы

Методом импедансной спектроскопии исследованы порошки гидрида титана, окисленного кислородом воздуха при различных температурах. Показана принципиальная возможность экспериментального определения вклада сопротивления зерен частиц и межчастичных прослоек в величину общего сопротивления системы. Полученная информация свидетельствует о широких возможностях метода импедансной спектроскопии применительно к решению различных прикладных задач, связанных с исследованием порошков.

Список литературы

1. Мокрушин В. В. Модель обобщенной проводимости гетерогенных систем: Препринт РФЯЦ-ВНИИЭФ. 1996. № 5296.
2. Мокрушин В. В. Закономерность изменения обобщенной проводимости нагружаемых порошковых материалов // Доклады Академии наук. 1997. Т. 357, № 3. С. 332–334.
3. Мокрушин В. В., Бережко П. Г. Обобщенная проводимость порошковых гетерогенных систем и теория перколяции // Там же. 1999. Т. 368, № 4. С. 470–473.

4. Мокрушин В. В. Теория обобщенной проводимости гетерогенных систем и резистометрическое исследование окисления порошковых металлов в пористом состоянии // Труды Всероссийской конф. «Процессы горения и взрыва в физикохимии и технологии неорганических материалов». Москва, 24–27 июня 2002 г. Черноголовка: РИО ИСМАН, 2002. С. 268–274.

5. Mokrushin V. V., Tsarev M. V. Resistivity Measurements for Characterization of SHS Powders. *International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2007. Vol. 16, No. 2. P. 96–104.

6. Царев М. В., Мокрушин В. В. Влияние гранулометрических свойств порошка металлического скандия на его электропроводность // Журнал технической физики. 2007. Том. 77. Вып. 3. С. 80–86.

7. Царев М. В., Мокрушин В. В., Стеньгач А. В. и др. Исследование процесса окисления порошка гидрида титана методом измерения его электрического сопротивления // Журнал физической химии. 2010. Т. 84, № 4. С. 1–6.

8. Мокрушин В. В., Бережко П. Г., Ярошенко В. В. и др. Способ определения толщины покрытия на частицах порошкообразных материалов. Изобретение. А. с. № 1598600, 1990 // Бюлл. изобр. 1999, № 23.

9. Мокрушин В. В., Царев М. В., Забавин Е. В. Комплексная проводимость матричных двухфазных систем при наличии зон контакта между включениями // Сб. тезисов докл. 10-й НТК «Молодежь в науке», г. Саров, 1–3 ноября 2011 г. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2011. С. 133–134.

10. *Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment and Applications* / Ed. by E. Barsoukov // J. Ross Macdonald. N. Y., Wiley. 2005.

11. Irvin J. T. S., Sinclair D. C., West A. R. *Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy* // *Advanced Materials*. 1990. Vol. 2, N. 3. P. 132–138.

12. Иванов-Шиц А. К., Муринов И. В. Ионика твердого тела. В 2-х томах. Санкт-Петербург: изд-во Санкт-Петербургского государственного университета, 2000.

13. Поклонский Н. А., Горбачук Н. И. Основы импедансной спектроскопии композитов: курс лекций. Мн.: БГУ, 2005.

14. Царев М. В., Мокрушин В. В., Стеньгач А. В. и др. Исследование процесса окисления порошка гидрида титана методом контроля его электрического сопротивления // Сб. докл. Четвертой Международной школы молодых ученых и специалистов INISM-08 Junior, г. Нижний Новгород, 04–08 июля 2008 г. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2009. С. 339–343.

15. Укше А. Е., Укше Е. А. Комплексная проводимость гетерогенных систем металл-электролит // *Электрохимия*. 1981. Т. 17. Вып. 5. С. 649–654.

16. Укше А. Е., Укше Е. А. Импеданс поликристаллического твердого электролита // Там же. С. 776–780.