

Supplementary Material

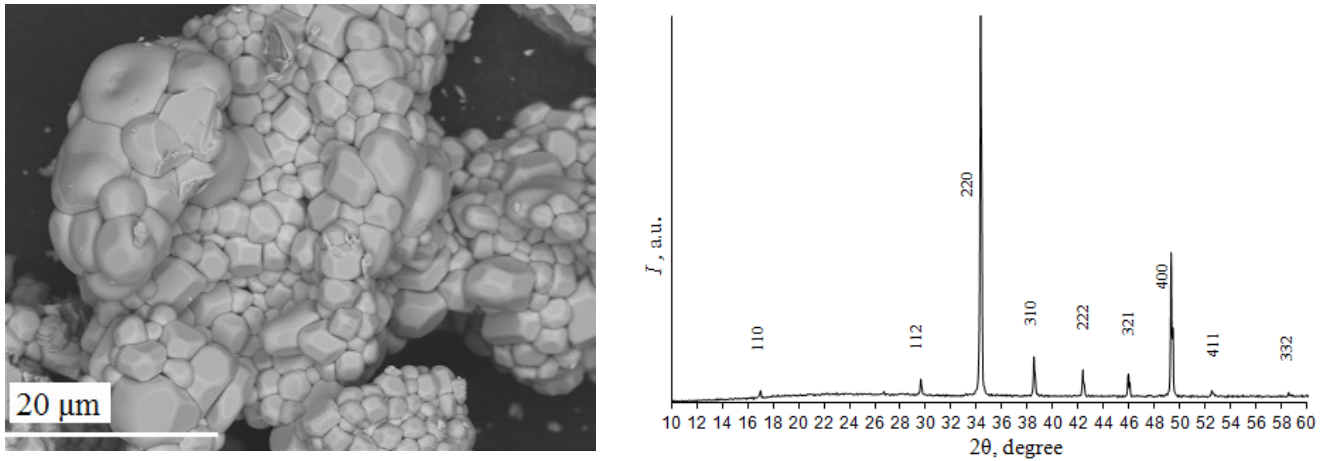


Рис. S1. Микрофотография поверхности в режиме упругоотраженных электронов (а) и дифрактограмма (б) $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

Fig. S1. Microphotographs of the surface in the regime of elastically reflected electrons (a) and X-ray diffraction pattern (b) of the $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

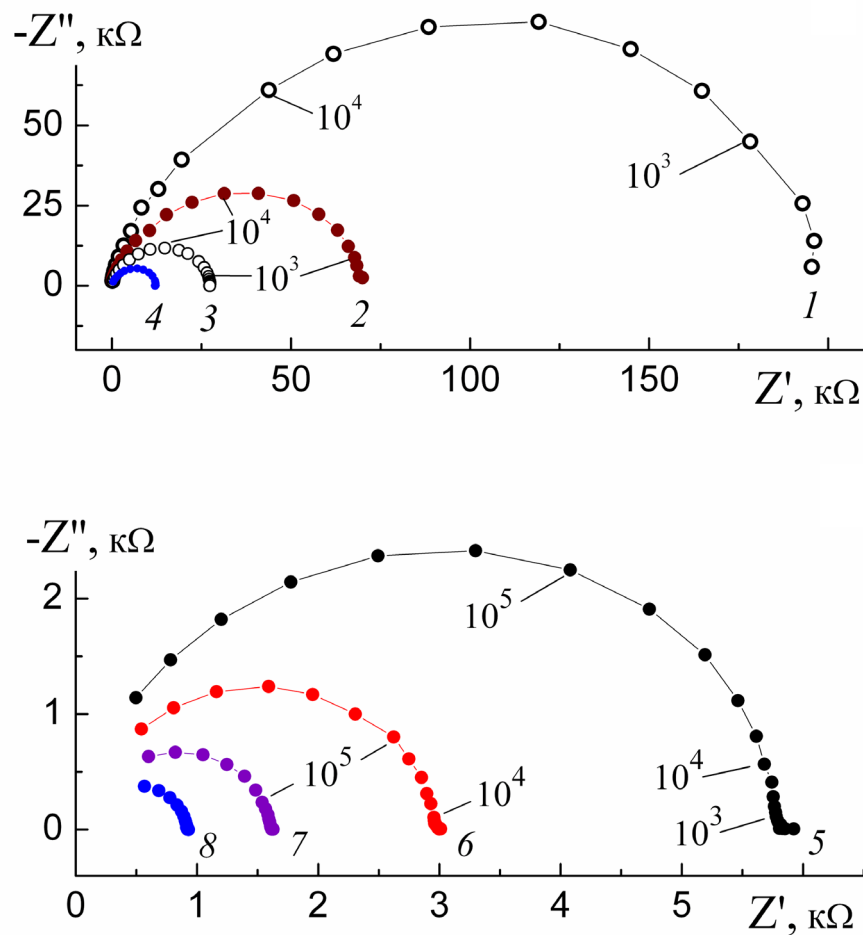


Рис. S2. (Color online) Годографы импеданса образца 1 для T (°C): 275 (1); 300 (2); 325 (3); 350 (4); 375 (5); 400 (6); 425 (7) и 450 (8). Цифрами обозначена частота в Гц.

Fig. S2. (Color online) Impedance hodograph of sample 1 for T (°C): 275 (1); 300 (2); 325 (3); 350 (4); 375 (5); 400 (6); 425 (7) and 450 (8). The figures show frequency in Hz.

Построение формальной эквивалентной схемы $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

Цель формального моделирования заключается в построении максимально точной эквивалентной схемы (ЭС). За основу формальной ЭС берут модель Войта, состоящую из последовательной цепочки RC-звеньев (Рис. S3 а).

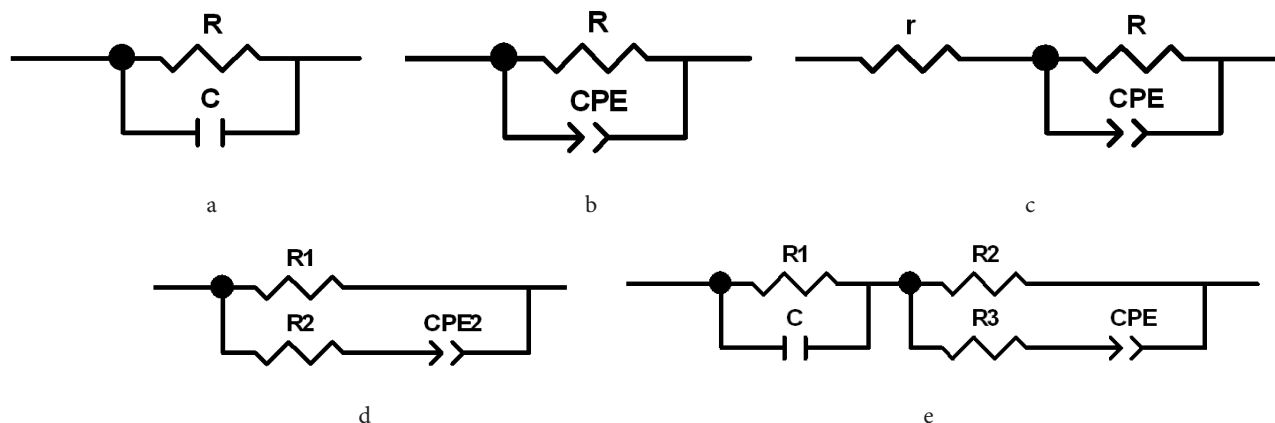


Рис. S3. Эквивалентные схемы (а-е), используемые при построении электрической модели образца.

Fig. S3. Intermediate equivalent circuits (a-e) used to model electric properties of the samples.

Импеданс двухполюсника (Рис. S3 а) имеет следующий вид [23]:

$$Z = \frac{R}{1 + j\omega\tau}, \tag{1}$$

где j — мнимая единица; ω — круговая частота; $\tau = RC$ — постоянная времени, характеризующая скорость саморазряда конденсатора.

При изменении ω от ∞ до 0 изображающая импеданс (1) точка на комплексной плоскости (Z' , $-Z''$) опишет траекторию в виде точной полуокружности диаметром R с координатами центра $(R/2; 0)$ [23]. Таким образом, форма годографа импеданса (1) зависит только от величины R . Постоянную времени τ можно определить по функции $-Z''(\omega)$. В частности, максимум этой функции находится на частоте: $\omega_{\max} = \tau^{-1}$ [23]. Использовать максимум для нахождения постоянной времени удастся не всегда. Область наблюдения в импеданс-спектроскопии ограничена диапазоном частот $10^{-3} - 10^6$ Гц. Вследствие этого ω_{\max} может оказаться за пределами приведенного интервала частот. Таким образом, прежде всего, необходимо по годографу импеданса образца определить число RC-звеньев в ЭС. С помощью Рис. S2 покажем, как это сделать.

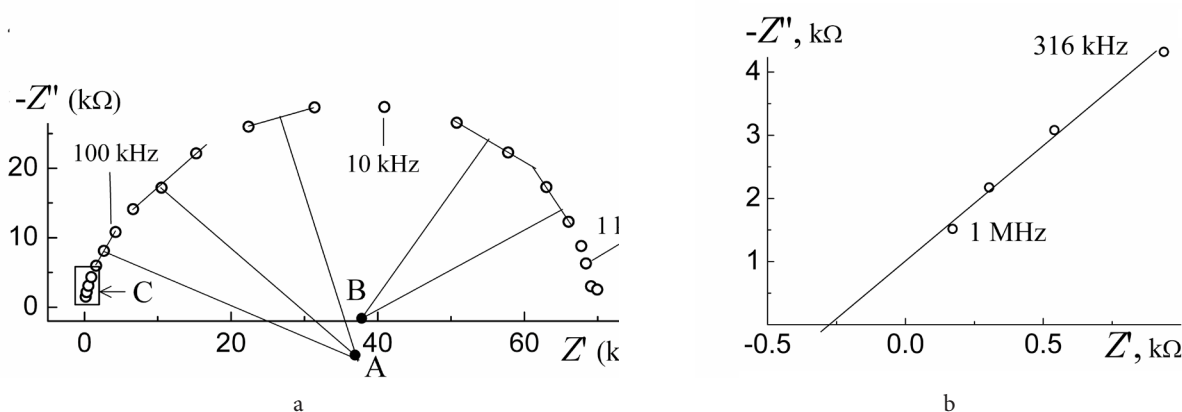


Рис. S4. Экспериментальный годограф импеданса $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, измеренный при температуре 300°C (точки) и геометрические построения, позволяющие определить центры кривизны дугообразных частей годографа (а); высокочастотная часть годографа, выделенная прямоугольником С в левой части Рис. S3 а (b).

Fig. S4. Experimental impedance hodograph of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, measured at a temperature of 300°C (points) and geometric constructions, allowing to determine the centers of curvature of the arcuate parts of the hodograph (a); the high-frequency part of the hodograph, highlighted by the rectangle С in the left part of Fig. S3 а (b).

Для определения центра кривизны дуги можно воспользоваться известной теоремой, согласно которой любые перпендикуляры к дуге пересекаются в её центре. На Рис. S4а элементы годографа аппроксимированы

отрезками прямой линии. От каждого отрезка проведен перпендикуляр. Несложно заметить, что высокочастотная часть годографа имеет центр кривизны в точке А, а низкочастотная часть — в точке В. Исходя из этого можно предположить, что формальная последовательная ЭС должна состоять из двух звеньев.

При моделировании процесса, когда центр кривизны дуги смещен в нижнюю полуплоскости, необходимо использовать ЭС, изображенную на Рис. S4b. В этой схеме вместо конденсатора использован элемент постоянной фазы (CPE), импеданс которого рассчитывают по формуле (2):

$$Z_{\text{CPE}} = \frac{1}{T_{\text{CPE}}(j\omega)^P}, \quad (2)$$

где P — безразмерный параметр, имеющий величину от 0 до 1; T_{CPE} — параметры с размерностью $[\Phi^P \text{Om}^{P-1}; \text{F}^P \cdot \Omega^{P-1}]$. Импеданс двухполюсника на Рис. S4b равен [23]:

$$Z = \frac{RZ_{\text{CPE}}}{R + Z_{\text{CPE}}} = \frac{R}{1 + j^P \omega^P RT_{\text{CPE}}}. \quad (3)$$

Выражение (3) отличается от выражения (1) тем, что мнимая единица имеет степень P . Мнимая единица на комплексной плоскости отображается в виде вектора единичной длины, располагающегося на мнимой оси (Рис. S5).

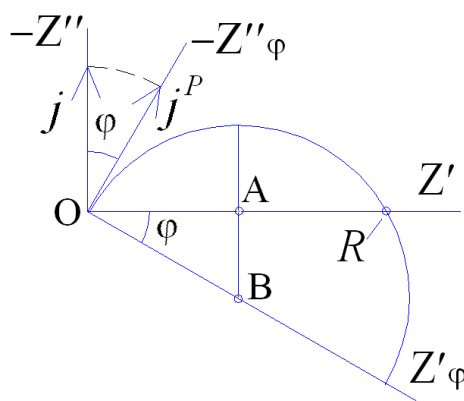


Рис. S5. Годограф импеданса (3).

Fig. S5. Impedance hodograph (3).

Комплексное число j^P также является единичным вектором, повернутым на угол φ относительно мнимой оси. Это следует из теории комплексных чисел. Поскольку мнимая единица в экспоненциальной форме равна: $j = \exp(j\pi/2)$, то после возведение её в степень получим следующее выражение: $j^P = \exp(jP\pi/2)$. Таким образом, угол φ на Рис. S5 равен: $\varphi = \pi/2(1-P)$. Нетипичная ориентация мнимой единицы в выражении (3) означает, что годограф этого импеданса является также полуокружностью, построенной в повернутой системе координат ($Z'_\varphi; -Z''_\varphi$) (Рис. S5). Переход в традиционную систему координат ($Z'; -Z''$) осуществляется поворотом исходной системы координат на угол φ против часовой стрелки. В результате этого годограф импеданса приобретает вид дуги идеальной окружности. Центр этой окружности располагается в нижней полуплоскости и имеет координаты $R/2; R/2 \cdot \text{ctg}(\pi P/2)$. Отсюда, в частности, следует, что форма годографа (3) не зависит от T_{CPE} . Этот параметр влияет на частоту ω_{max} , при которой мнимая часть годографа $-Z''$ имеет максимум. Расчеты показали, что $T_{\text{CPE}} = R^{-1}\omega_{\text{max}}^{-1}$. Параметр T_{CPE} не может выступать в качестве параметра среды, так как имеет переменную размерность и зависит от толщины образца. Вместо него следует пользоваться следующей постоянной времени: $\tau = (RT_{\text{CPE}})^{1/P}$. Эту величину можно считать усредненным временем релаксации неоднородной среды.

Таким образом, при обнаружении смещенных дуг на годографе импеданса необходимо конденсатор в соответствующем звене модели Войта поменять на элемент CPE. Полученную таким образом последовательную схему можно было бы назвать «обобщенной моделью Войта».

Вернемся теперь к Рис. S4. Важно определить координаты левой точки пересечения годографа с осью абсцисс. Этот участок импедансной кривой выделен на Рис. S4a прямоугольником, копия которого представлена на Рис. S4b в увеличенном виде. Аппроксимация годографа в область высоких частот показала, что пересечение имеет место при $Z' \approx -250 \text{ Ом}$. Эту особенность импеданса учитывают в ЭС подсоединением к цепи дополнительного резистора r , в данном случае, отрицательного знака (Рис. S3c). Таким образом, координаты центра высокочастотной дуги изменились: $(R/2 + r; R/2 \text{ctg} \pi P/2)$.

Недостатком ЭС с (Рис. S3) является то, что отрицательное сопротивление r находится в цепи, моделирующей сквозную проводимость образца. Поэтому двухполюсник с мы заменили на математически эквивалентный двухполюсник d (Рис. S3), воспользовавшись формулами из работы [24].

$$R_1 = R + r;$$

$$R_2 = r\left(1 + \frac{r}{R}\right);$$

$$Z_{\text{CPE2}} = \left(1 + \frac{r}{R}\right)^2 Z_{\text{CPE1}}$$

В ЭС (Рис. S3 d) R_2 может иметь как положительный, так и отрицательный знак. При этом не происходит нарушения закона сохранения энергии, так как в цепи «R2-CPE2» протекают только токи смещения. В этом случае R_2 влияет на фазу импеданса цепи и на угол диэлектрических потерь δ . Двухполюсник (Рис. S3 d) был впервые предложен в качестве основного звена последовательных ЭС в работе [25].

Теперь необходимо в ЭС учесть низкочастотную часть годографа (Рис. S4 a), которая представляет собой несмещенную по вертикали полуокружность. При последовательном соединении RC-звеньев импеданс всей цепи находят суммирование мнимых и вещественных составляющих импеданса всех звеньев. Следовательно, к ЭС (Рис. S3 d) необходимо присоединить ЭС (Рис. S3 a). В результате получаем полную последовательную ЭС (Рис. S3 e). Вычисления по приведенным выше формулам могут быть выполнены автоматически с помощью программы ZView, которая не только определяет значения параметров ЭС, но также рассчитывает их погрешности, строит годографы импеданса и другие частотные характеристики, а также выдает интегральный критерий точности модели: Weighted Sum of Squares и Chi-Squared — (χ^2) [26]. Чем меньше значение χ^2 , тем ЭС точнее аппроксимирует экспериментальные данные. Поскольку χ^2 зависит от числа точек на годографе импеданса [26], то при проведении исследований необходимо придерживаться определенного количества частот, приходящихся на одну декаду (points per decade, PPD). Важно также отметить, что на критерий точности влияет не только структура ЭС, но и качество экспериментального материала. Величина χ^2 весьма чувствительна к уровню шумов экспериментальной установки, к процессу измерений (количество накоплений, продолжительность выдержки после достижения заданной температуры и т. д.). Ускоренная съемка ИС может существенно увеличить χ^2 .

Величины χ^2 для ЭС (Рис. S3 e), приведенные в Табл. S1 (столбец 3), свидетельствуют о невысокой точности последовательной электрической модели образцов.

Табл. S1. Критерии точности χ^2 трех ЭС, использованных для моделирования импеданс-спектров трех образцов $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

Table S1. Accuracy criteria χ^2 of the three EC shown in Figs. S1, 6, 8 and used to approximate experimental data of impedance spectroscopy.

$h(\text{мм}) / h(\text{mm})$	$T(^{\circ}\text{C})$	$\chi^2 \times 10^4$ (Рис. S1 e / Fig. S1 e)	$\chi^2 \times 10^4$ (Рис. 6 / Fig. 6)	$\chi^2 \times 10^4$ (Рис. 8 / Fig. 8)
1	2	3	4	5
2.9	275	9.82	13	6.8
	300	4.75	4.2	1.3
	325	17.3	4.2	3.8
	350	15.7	3.8	17
	375	4.55	1.2	1.9
	400	13.7	5.2	5.3
	425	6.1	3.2	3.7
	450	18.5	1.9	4.2
4	250			3.1
	275	24	5.9	2.2
	300	18.2	5.3	3.0
	325	32	1.9	6.3
	350	8.02	1.9	2.3
	375	5.06	0.9	2.0
	400	11.5	1.2	0.9
	425	14.3	4.4	2.4
450	6.9	-	20	
4.5	275	31	17	8.9
	300	7.8	7.8	5
	325	4.3	4.7	3.8
	350	10	6.4	13.5
	375	4.8	3.0	4.4
	400	11.4	3.5	1.2
	425	4.2	7.0	1.6
	450	16	-	8.4

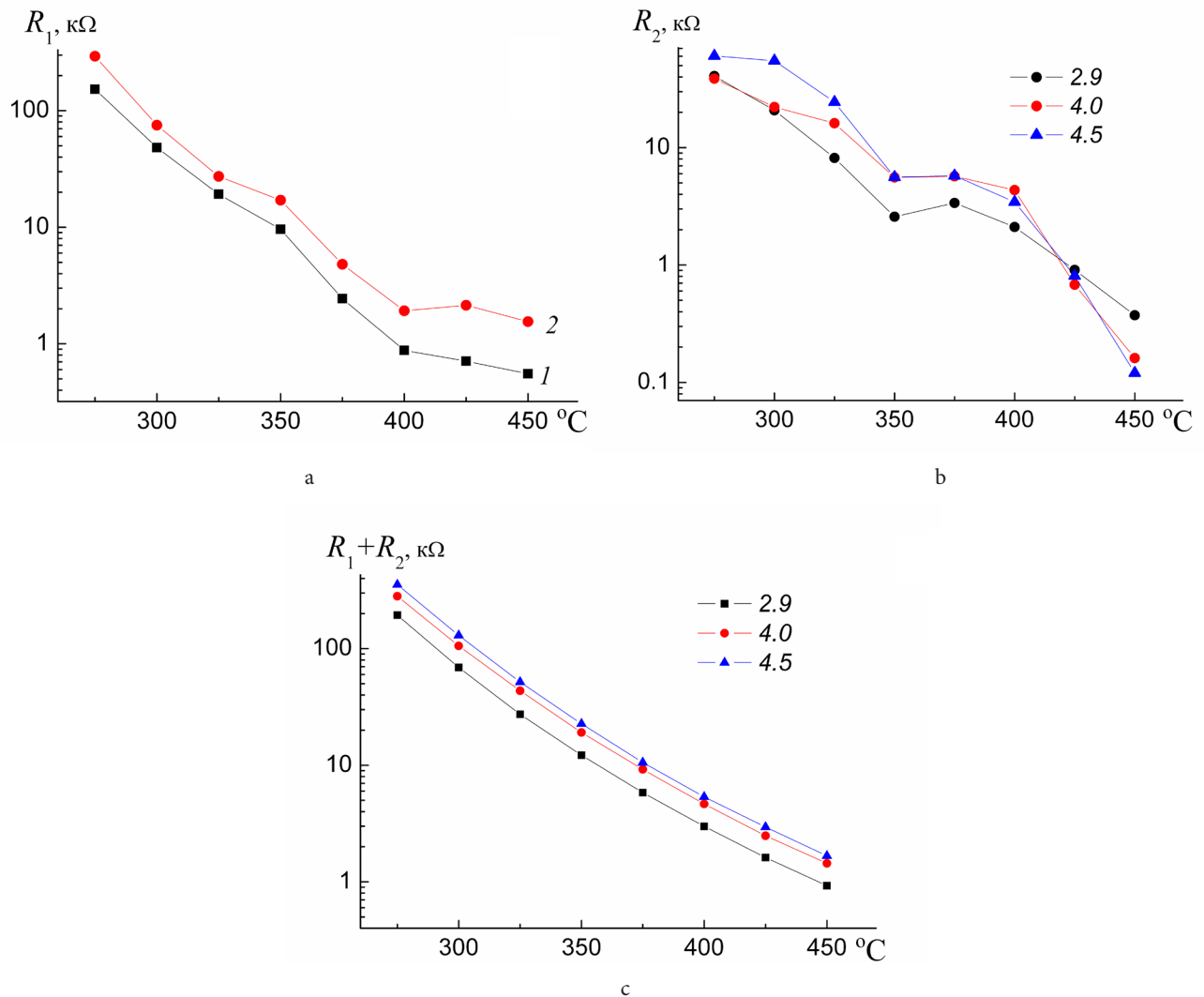


Рис. S6. (Color online) Зависимости R_1 (a) и R_2 (b) от температуры для образцов с толщиной 2.9 (1), 4.0 (2) и 4.5 (3) мм; зависимости ($R_1 + R_2$) от температуры для образцов толщиной 2.9, 4.0 и 4.5 мм (c).

Fig. S6. (Color online) Dependencies R_1 (a) and R_2 (b) on temperature for samples with the following thickness: 2.9 (1), 4.0 (2) and 4.5 (3) mm; dependencies ($R_1 + R_2$) on temperature for samples with the following thickness: 2.9, 4.0 and 4.5 mm (c).

Повышение точности электрической модели может быть достигнуто за счет её преобразования [24]. С этой целью необходимо, прежде всего, исследовать ЭС на предмет поиска так называемых «несамостоятельных» элементов. Нередко за один и тот же процесс в ЭС могут отвечать несколько элементов, которые при преобразовании ЭС можно поменять на один элемент. Такими элементами в ЭС (Рис. S3 e) могут быть R_1 и R_2 , моделирующие в сумме сквозную проводимость образца. Это следует из Рис. S6, где приведены зависимости сопротивлений этих резисторов от температуры. Изломы на кривых связаны с несовершенством ЭС (Рис. S3 e). Вместе с тем, сумма $R_1 + R_2$ имеет плавную зависимость от температуры (Рис. S6 c). Для исключения из схемы самостоятельных элементов необходимо последовательную схему (Рис. S3 e) преобразовать в параллельную схему. В работе [24] показано, как преобразовать последовательную схему в параллельную и наоборот. Вначале необходимо рассчитать значения элементов параллельной схемы с помощью приближенных формул. Затем необходимо воспользоваться программой ZView, которая находит оптимальные величины параметров ЭС. Точность параллельной схемы (Рис. 2) оказалась в разы выше последовательной ЭС, что показано в Табл. S1 (столбец 4).

Следует отметить, что при повышении температуры образца могут возникнуть новые механизмы релаксации и переноса зарядов, что приведет к изменению ЭС. В настоящей работе было проведено моделирование электрических свойств образца ЭС, имеющей в своем составе элемент Гершера (Рис. 6). В Табл. S1 (столбец 5) приведены значения критерия χ^2 для этого случая. Обнаружено существенное повышение точности электрической модели при температурах 275 – 325°C. При этом ЭС (Рис. 6 a) имела на 2 элемента меньше, чем формальная схема, изображенная на Рис. 4.

Табл. S2. Параметры ЭС образцов $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ различной толщины. Диапазон частот 10–106 Гц.

Table S2. EC parameters of samples of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ of various thicknesses. Frequency range 10–106 Hz.

$h(h^*)$ (мм) / $h(h^*)$ (mm)	T (°C)	R_1 (kΩ)	R_2 (kΩ)	$T_{\text{CPE}} \times 10^{10}$	P_{CPE}	R_3 (Ω)	C (pF)
1	2	3	4	5	6	7	8
2.9 (2.4)	275	201(1)	42.3 (9)	9.1 (19)	0.784 (2)	83 (25)	104 (1)
	300	70.6 (0.5)	25.9 (6)	6.9 (15)	0.813 (1.5)	63 (20)	105 (0.6)
	325	27.8 (0.4)	12.4 (8)	5.65 (16)	0.831 (1.5)	34 (45)	104 (1)
	350	12.2 (0.2)	10.1 (7)	1.24 (18)	0.938 (1)	61 (22)	109 (1)
	375	5.81 (0.1)	6.29 (7)	3.69 (12)	0.869 (1)	59 (17)	109 (1)
	400	2.98 (0.2)	3.30 (38)	6.81 (26)	0.830 (2)	55 (62)	114 (7)
	425	1.62 (0.1)	-0.37 (97)	8.51 (42)	0.840 (6)	813 (45)	68 (31)
450	0.925(0.07)	-3.9 (35)	101 (63)	0.607 (9)	317 (6)	107 (4)	
4 (3.5)	275	296 (0.7)	43.5 (5)	6.59 (11)	0.801 (1)	112 (20)	71.3 (0.6)
	300	109 (0.5)	24.9 (6)	7.05 (13)	0.802 (1)	87 (27)	71.9 (0.8)
	325	44.0 (0.2)	14.1 (5)	5.74 (9)	0.813 (0.8)	57 (28)	71.9 (0.7)
	350	19.1 (0.1)	12.0 (6)	1.64 (11)	0.898 (0.8)	75 (20)	74.7 (0.8)
	375	9.22 (0.1)	8.61 (6)	3.89 (11)	0.847 (0.9)	77 (17)	76.5 (0.9)
	400	4.64 (0.06)	3.58 (10)	8.09 (9)	0.788 (0.7)	0	71.2 (1)
	425	2.48 (0.2)	3 (2500)	33 (300)	0.644 (50)	123 (30)	74 (90)
450	1.28 (0.6)						
4.5 (4)	275	365 (0.8)	58.1 (7)	5.02 (15)	0.811 (1.7)	133 (27)	62.5 (0.9)
	300	132 (0.5)	31.0 (7)	5.81 (14)	0.798 (1.4)	93 (30)	62.4 (0.8)
	325	51.9 (0.2)	19.0 (6)	3.59 (10)	0.834 (1)	80 (25)	63.1 (0.8)
	350	22.7 (0.2)	16.1 (6)	0.94 (15)	0.925 (1)	93 (22)	65.6 (0.9)
	375	10.6 (0.09)	11.6 (6)	2.06 (12)	0.878 (1)	101 (16)	67.5 (0.9)
	400	5.35 (0.07)	3.97 (42)	6.66 (10)	0.789 (1)	0	61.8 (7)
	425	2.94 (0.07)	3,07 (400)	4,06 (100)	0.800 (19)	48 (300)	64,6 (50)
450	1.54 (0.4)						

Литература/References

23. E. Barsoukov, J. R. Macdonald. Impedance spectroscopy: theory, experiment and application. Wiley, Interscience (2005) 606 p. [Crossref](#)
24. N. A. Sekushin. Proceedings of the Komi Science Centre Ural Branch RAS. 37, 128 (2019). (in Russian) [Н. А. Секушин. Известия Коми НЦ УрО РАН. 37, 128 (2019).]
25. N. A. Sekushin, M. S. Koroleva. Russ. J. Electrochem. 54, 818 (2018). (in Russian) [Н. А. Секушин. Электрохимия. 54, 714 (2018).] [Crossref](#)
26. A. Lasia. Electrochemical impedance spectroscopy and its applications. New York: Springer Science+Business Media. (2014) 369 p. [Crossref](#)