

УДК 541.64:537.2

АНОМАЛИИ И ПРЕДЕЛЫ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ В ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫХ ПРОЗРАЧНЫХ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ ПЛЕНКАХ¹

© 2011 г. Д. В. Власов, Л. А. Апресян, Т. В. Власова, В. И. Крыштоб

Учреждение Российской академии наук

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН

119991 Москва, ул. Вавилова, 38

Поступила в редакцию 22.09.2010 г.

Принята в печать 02.12.2010 г.

Экспериментально исследованы аномалии электропроводности прозрачных пластифицированных поливинилхлоридных пленок при напряженности поля как вблизи порога пробоя и выше, так и значительно меньше этого порога. Впервые обнаружены эффекты сильной нелинейности, релаксационные дрейфы, а также спонтанные обратимые переходы между состояниями с низкой и высокой проводимостью в “толстых” (20–100 мкм) пластифицированных прозрачных поливинилхлоридных пленках. Обнаружено также, что при превышении некоторого порога в исследуемом образце могут возбуждаться релаксационные колебания, частота которых пропорциональна прикладываемому напряжению. Показано, что при “мягком” пробое пленка полимера переходит в состояние высокой проводимости (ток увеличивается на четыре порядка и более), идентичное состояниям, наблюдаемым при переходах при небольшом напряжении. Предложена простая качественная модель, объясняющая аномальный характер проводимости пластифицированных поливинилхлоридных пленок.

ВВЕДЕНИЕ

В большинстве публикаций по исследованию свойств ПВХ-пластиков, применяемых для создания элементов электроизоляции, средств защиты и антистатических покрытий, важнейшим технологическим параметром материала является статическая электропроводность [1–3], для измерения которой существуют установленные ГОСТами правила, аппаратура и соответствующие методики [4]. Кроме того, имеется достаточное количество оригинальных и обзорных статей, в которых описаны многочисленные аномальные (т.е. отличные от линейного закона Ома) эффекты, наблюдаемые в тонких полимерных пленках [5–8]. В частности, речь идет о сильной нелинейности электропроводности, а также наличии устойчивых проводящих состояний, в которых соответствующие сопротивления могут различаться на несколько порядков. С практической точки зрения наличие таких состояний в настоящее время особенно актуально в связи с перспективами создания полимерных элементов памяти [6, 7].

В литературе неоднократно отмечалось, что аномальные эффекты связаны именно с наноразмерной толщиной пленки, так что для многих аномалий тонких пленок можно ввести критическую толщину, при превышении которой аномальные эффекты пропадают. Согласно работе [5], для эффекта электронного переключения характерная толщина составляет 50 нм, для электроформовки 500 нм, фриттинга (т.е. возникновения мостиков проводимости при электрическом пробое в твердотельных пленках) 2 мкм. Еще одной причиной, способной потенциально исказить результаты измерений электропроводности в тонких полимерных пленках, является также часто отмечаемое в литературе влияние состояния поверхности полимерного объекта и материала электродов [5–8].

В большинстве оригинальных статей и обзоров, посвященных описанию перечисленных аномальных явлений, как правило, в качестве объекта исследования используются проводящие полимеры, содержащие в своем химическом составе сопряженные двойные связи и обладающие электронным характером проводимости [8]; в случае широкозонных полимеров проявление аномальных свойств напрямую зависит от толщины полимерных пленок, лежащей в нанометровом диапазоне [5]. Изучение механизмов электропроводности полимеров, не относящихся к

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 09-08-00625a).

E-mail: lesa@nsc.gpi.ru (Власов Дмитрий Васильевич).

двум указанным классам, должно представлять, на наш взгляд, самостоятельный научный и практический интерес [9].

В первую очередь сказанное относится к пластифицированным ПВХ-материалам (типичным и широко распространенным в приложениях диэлектрикам), где электропроводящие свойства могут реализовываться как минимум по двум механизмам. Первый из них связан с введением в ПВХ-матрицу различных электропроводящих гетерофазных наполнителей и имеет перколяционный характер, что приводит к возникновению хорошо известного порога протекания [10]. Другой, пока мало изученный, механизм проводимости обусловлен введением в ПВХ-матрицу пластификатора, гомогенно распределяемого на молекулярном уровне, когда изменение проводимости в зависимости от концентрации введенного пластификатора носит монотонный характер [9]. Экспериментальное исследование некоторых особенностей этого случая является целью данной работы.

В нашей предыдущей работе [9] исследовали аномалии проводимости в пластифицированных ПВХ-пленках при напряжении менее 2 В/мкм, что значительно ниже порога пробоя для ПВХ. Пластификатором служил модификатор типа А, разработанный на базе патента [11] и представляющий собой многокомпонентную гомогенную смесь высококипящих сложных и простых эфиров органических и неорганических кислот, спиртов и их производных², который заметно превосходил по эффективности традиционные пластификаторы фталатного и фосфатного типов.

Такой пластификатор был выбран не только потому, что при прочих равных условиях он способствовал значительно более сильному изменению температуры стеклования и хрупкости полимерной матрицы, но и, самое главное, потому, что он обеспечивал наиболее высокий уровень изменения ее электропроводящих свойств. При этом были обнаружены как спонтанные, так и управляемые импульсами подаваемого напряжения переходы между обычным состоянием и состоянием высокой проводимости (СВП), которые отсутствовали при использовании менее эффективных традиционных пластификаторов. В настоящей работе результаты работы [9] дополняются изучением аналогичных явлений для области, близкой к порогу пробоя, и более широкого класса традиционных пластификаторов, что особенно важно для практического применения изоляторов из ПВХ.

Возможность исследования электрических свойств в области как ниже, так и выше порога

пробоя связана с использованием относительно большого балластного сопротивления. При этом показано, что переходы в состояние высокой проводимости (которые можно назвать “мягким пробоем”) носят полностью обратимый характер как в измерениях при небольшом напряжении, так и вблизи пробойных напряжений, не приводят к разрушению полимерной пленки и могут наблюдаться многократно.

Полученные экспериментальные результаты частично интерпретированы в рамках предложенной в работе [9] простой качественной модели электропроводности пластифицированных ПВХ-материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили различные образцы прозрачных пластифицированных ПВХ-пленок толщиной 20–100 мкм. Использовали пластификаторы как традиционного типа – фталатные (диоктилфталат, ДОФ), фосфатные (дифенил-*n*-трет-бутил-фенилфосфат, ДФБФ), так и пластификаторы нового класса – модификаторы типа А) [11].

Выбор пластификатора типа А наряду с указанными выше причинами объяснялся также более явной (чем для ДОФ и других стандартных пластификаторов) способностью монотонно, по мере повышения концентрации пластификатора, увеличивать электропроводность и эластичность ПВХ-матрицы, обеспечивая в то же время прозрачность пленки [9]. Отметим, что для выбранного класса ПВХ-пластикатов попытки проведения детальных исследований электропроводности и исследования ее аномалий авторам на сегодня не известны.

Пластифицированные пленки изготавливали методом полива на стеклянной плоской подложке из 4%-ного раствора ПВХ с тем или иным видом пластификатора в ТГФ при массовом соотношении ПВХ : пластификатор, равном 100 : (50–80). Экспериментальные исследования для возможной систематизации аномалий электропроводности полученных полимерных образцов осуществляли как при напряженности поля значительно меньше уровня пробоя, так и при напряженности вблизи порога пробоя и выше. При этом отсчет токов и напряжений на образце снимали через равные промежутки времени (порядка нескольких секунд) в течение длительного периода, что позволяло в реальном масштабе времени отслеживать динамические изменения состояния сильно нелинейной системы.

Схема измерительной установки показана на рис. 1.

Для определения объемного сопротивления использовали электроды Р1 и Р2, в этом случае электрод Р3 для экранирования высокоомных

² См. также ТУ 2494-001-45907714-98. Модификаторы типа А. Москва, 1998 г.

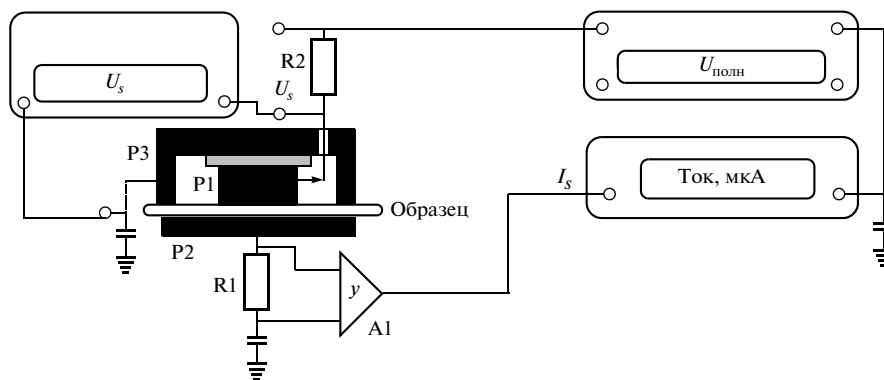


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для измерений электрофизических параметров полимерных пленок в кольцевой ячейке, состоящей из трех электродов. P1 – центральный электрод диаметром 25 мм, P2 – общий электрод, P3 – электрод для измерения поверхностного сопротивления.

элементов схемы заземляется. Все измерительные схемы построены на микропроцессорах, как и генератор сигнала пробного напряжения, который выдает программно задаваемые эпюры напряжения типа “пилы”, “ступеньки” и т.д. Усилитель A1, программно управляемый с высокоомным “полевым” входом, измеряет падение напряжения на прецизионном сопротивлении R1. Для ограничения тока в цепи в схеме присутствует сопротивление R2, которое обычно существенно меньше сопротивления образца в исходном состоянии, однако при переходе образца в СВП все прикладываемое напряжение “садится” на R2.

В схеме можно выделить следующие значимые измеряемые параметры: полное напряжение U_n , напряжение на образце U_s , ток в цепи I_s . Для качественного анализа параметры индицируются на цифровых табло блоков, для количественных измерений – передаются в ЭВМ. При отслеживании генерационных процессов цифровой осциллограф подключался к клемме U_s .

В ходе всех экспериментов для получения отсчетов напряжения и тока в качестве держателя образца использовали стандартную кольцевую ячейку с латунными полированными электродами и диаметром внутреннего электрода 25 мм от прибора Е6-13 для определения электропроводности пленочных материалов. Измерительную часть прибора дополняли автоматизированным измерительным комплексом на базе микропроцессора С8051F120 со встроенным 12-разрядным АЦП и программно управляемым предусилителем при быстрейшем действии ядра микропроцессора до 100 МГц.

Часть измерений выполняли при сравнительно низком напряжении – более чем на порядок ниже табличных значений порога пробоя для ПВХ [1–3], когда напряжение на образце не превышало 60 В, а соответствующая напряженность поля в полимере – 2 В/мкм. При этом характер-

ный интервал времени получения отсчета тока и напряжения составлял 1–2 мин и превосходил все характерные времена установления ($1/RC$) в схеме с кольцевой ячейкой, что позволяло детально отслеживать зависимость изменения электропроводности от времени в процессе снятия вольт-амперных характеристик и наблюдать как релаксационные процессы, так и нелинейные явления, в частности, спонтанные и стимулированные переходы в состояние высокой проводимости.

В другой серии экспериментов приложенное поле можно было программно изменять в широких пределах – от 5 В до 2.5 кВ, т.е. в диапазоне напряжения вблизи порогов пробоя и выше анализируемых ПВХ-пленок. Специфика исследования электрических свойств ПВХ-пленок в этой области связана с использованием относительно большого балластного сопротивления (от 2 до 470 МОм). Программно перестраиваемый источник напряжения в диапазоне 5–2500 В позволял с требуемой скоростью сканировать напряжение, подаваемое на образец, и последовательно включенное балластное сопротивление, а также одновременно измерять ток, протекающий через образец. Напряжение собственно на образце контролировали цифровым осциллографом или автоматизированным высокоомным вольтметром. При пробое образца в описанной схеме разрушения полимерной пленки не наблюдалось, что обеспечивало возможность многократного воспроизведения условий пробоя.

В отличие от измерений электропроводности при низких значениях напряженности поля (менее 1 В/мкм, т.е. существенно ниже порога пробоя) в этом случае исследовали предпороговые изменения проводимости и собственно сам “мягкий” пробой, т.е. пробой в цепи с последовательно включенным балластным сопротивлением. В режиме “мягкого” пробоя значения тока не превышали ~1 мкА, что гарантировало отсутствие

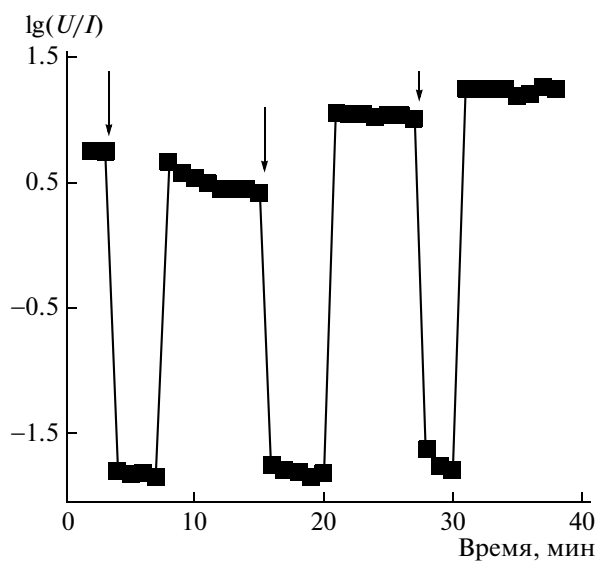


Рис. 2. Зависимость отношения напряжения к току образца (в логарифмическом масштабе) от времени при переключениях в СВП короткими импульсами обратной полярности на фоне постоянного приложенного напряжения. Стрелками показаны точки приложения импульсных перепадов напряжения.

видимых разрушений и возникновения дефектов в образце.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наиболее интересный результат измерений электросопротивления пластифицированных ПВХ-пленок связан с обнаружением перехода образцов в состояние высокой проводимости с удельным сопротивлением на четыре порядка и более ниже, чем в исходном состоянии. Такие переходы в СВП в наших экспериментах удалось наблюдать лишь для образцов, приготовленных с использованием наиболее эффективного по сравнению с традиционными пластификаторами модификатора А, позволившего существенно повысить проводимость исходного образца. При этом “перескоки” в устойчивое СВП и обратно происходили как в результате небольших изменений приложенного напряжения, так и спонтанно, при фиксированном напряжении на образце [9].

В экспериментах с низким напряжением удалось стимулировать переходы образца в СВП (рис. 2) посредством подачи на образец программируемым генератором коротких импульсов противоположной приложенному напряжению полярности. Тем не менее процесс перехода в СВП носил статистический характер, т.е. не каждый поданный на образец импульс вызывал переключение состояний проводимости. Вероятностный характер перехода в СВП в полимерных пленках

отмечали ранее в работе [12], где исследовали спектр флуктуаций токового шума вблизи такого перехода.

Необходимо подчеркнуть, что импульсный перепад напряжения, подаваемый в этих экспериментах, уменьшал приложенное напряжение, и, таким образом, наблюдаемый переход в СВП не связан с предпробойными эффектами или приближением прикладываемого напряжения к порогу пробоя. Отсюда можно заключить, что в описываемых экспериментах переключение инициируется именно перепадом напряжения, а не его величиной.

Как следует из рис. 2, СВП оказывается квазиустойчивым — время жизни СВП-состояния для данной пленки ПВХ(А) не превышает 10 мин, по истечении этого времени образец спонтанно переходит в исходное состояние. Кроме того, в ходе экспериментов было показано (см. ниже), что СВП сохраняется достаточно длительное время даже после снятия напряжения — от минут до нескольких суток.

Независимый контроль расчетных абсолютных значений измеряемого сопротивления образца осуществляли методом эквивалентного сопротивления, т.е. вместо образца в измерительную цепь включалось обычное сопротивление с известным номиналом. Расчетные значения сопротивления образца практически совпадают с прямыми контрольными измерениями методом эквивалентного сопротивления и составляют 2 кОм в состоянии высокой проводимости и 2.5–11.0 МОм в состоянии низкой проводимости, т.е. в исходном состоянии. Запаздывающая релаксация и нелинейность проводимости более явно проявляются в состоянии низкой проводимости, в то время как в СВП в пределах погрешности измерений релаксация и стабилизация тока отсутствуют [9], и значение сопротивления образца для данного напряжения может быть определено с более высокой точностью.

В другой серии экспериментов приложенное к образцу напряжение программно изменялось в широких пределах (5–2500 В). Исследования электрических свойств образцов полимерных пленок в этой области проводили с использованием относительно большого балластного сопротивления (от 2 до 470 МОм), причем пробой образца носил полностью обратимый характер, не приводил к разрушению полимерной пленки и мог наблюдаться многократно при практически одинаковых пороговых значениях напряженности электрического поля. Такой “мягкий” пробой эквивалентен переходу в СВП, тем более, что образец после пробоя мог сохранять СВП в течение длительного времени. При этом образец в СВП можно было извлекать из измерительной ячейки и даже успешно измерять сопротивление обычным тестером. В данных измерениях нам удалось

подтвердить известный результат о высокой неоднородности распределения проводимости, поскольку проводящие каналы разного уровня проводимости можно было определить непосредственно шупами тестера.

В описываемых экспериментах в исходном состоянии образцов практически все подаваемое источником напряжение приложено к полимерной пленке (сопротивление которой единицы – десятки гигаом). При “мягком” пробое, как и при переходе в СВП, ситуация обратная – сопротивление образца может быть менее 1 кОм [9] и ток ограничивается балластным сопротивлением R2, на котором падает основная часть напряжения источника.

Процесс возврата из СВП (как и при низковольтных измерениях) происходил спонтанно, хотя время жизни в СВП могло измеряться как сутками, так и долями секунды, так что образец практически мгновенно мог вернуться в исходное состояние, где все его электрические параметры и их зависимости от прикладываемого напряжения достаточно хорошо воспроизводились. Обнаружено, что при напряженности поля порядка 5–10 В/мкм в зависимости от типа пластика с достаточно хорошей воспроизводимостью порога происходил “мягкий пробой”, т.е. “гарантированное” переключение всех типов пластифицированной ПВХ пленки в СВП³.

Среди результатов измерений порогов перехода образцов пластифицированных ПВХ-пленок разной толщины в СВП следует отметить, что в отличие от низковольтных аномалий проводимости измеренные пороги “мягкого” пробоя слабо коррелируют с толщиной пленки и даже мало зависят от типа пластификатора. Напротив, вблизи пороговых напряжений для наших образцов и конфигурации измерительной установки разброс пороговых напряжений достаточно широкий – от 500 до 850 В, причем наблюдалась зависимость от времени нахождения образца под напряжением вблизи порога пробоя. Таким образом, переход в СВП или “мягкий” пробой мог запаздывать, т.е. происходить при более низком напряжении, но со случайной временной задержкой. В результате точно и воспроизводимо зафиксировать напряжение пробоя для исследованных образцов не удалось, хотя заведомо при любой скорости увеличения напряжения при достижении напряженности порядка 10 В/мкм практически все образцы, включая ПВХ-пластикаты с пластификатором

³ Было однозначно установлено, что возврат в нормальное состояние можно реализовать посредством быстрого охлаждения образца до температур порядка температуры жидкого азота, причем переход в исходное состояние при охлаждении образца носил опять-таки “гарантированный” неотвратимый характер; однако подробное изложение исследований температурных зависимостей электрофизических параметров выходит за рамки данной работы.

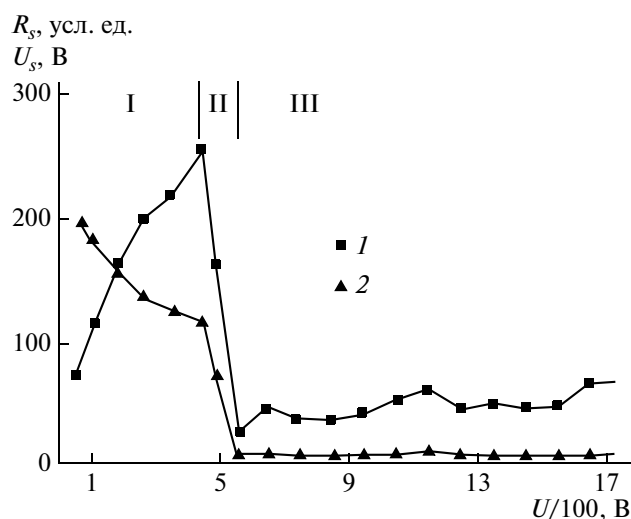


Рис. 3. Зависимость отношения напряжения к току образца R_s (1) и напряжения на пленке ПВХ U_s (2) от общего напряжения на ячейке.

типа А, фталатным (ДОФ) и фосфатным (ДФБФ), при толщине пленок 20–100 мкм однозначно переходили в СВП. Тенденция повышения порога пробоя как при увеличении толщины пленки, так и при уменьшении ее эластопластических свойств вследствие уменьшения концентрации пластификатора А наблюдались постоянно в процессе измерений, однако, как отмечалось выше, точные цифры порогов “мягкого пробоя” измеряются с высоким разбросом порядка 20%.

При напряжениях, близких к порогу пробоя, имеет место существенное отклонение электропроводности от линейного закона Ома. Так, на рис. 3 приведена зависимость напряжения непосредственно на образце и отношения напряжения к току (в линейной системе эквивалентного сопротивления) от общего приложенного к системе напряжения программного источника в диапазоне ниже и выше порога “мягкого” пробоя для пластифицированной ПВХ пленки толщиной 100 мкм.

На рис. 3 можно выделить три характерных участка общей зависимости параметров образца от напряжения источника.

1. Область I плавного уменьшения сопротивления образца (от 0 до точки 5, которая соответствует напряжению источника ~500 В). В данной области напряжение на образце по порядку величины “отслеживает” напряжение источника, но эффективное сопротивление образца нелинейно зависит от приложенного напряжения. Характер этой зависимости может меняться согласно величине и скорости изменения напряжения вследствие отчетливо наблюдаемых релаксационных явлений.

2. Область II перехода в СВП или область “мягкого” пробоя, в которой сопротивление образца становится существенно меньше балластного сопротивления и напряжение на образце падает, поскольку приложенное к ячейке напряжение источника практически полностью “садится” на балластном сопротивлении.

3. Область III СВП, в которой могут наблюдаться сильные флуктуации напряжения на образце, или “запробойная” область, где при определенных условиях могла возникать устойчивая релаксационная генерация с частотой, зависящей от уровня превышения прикладываемого напряжения над пороговым.

Как отмечалось выше, образец мог находиться в СВП достаточно длительное время. Кроме того, возврат в исходное состояние мог происходить практически без задержки, как только напряжение на образце падало до значений, близких к нулю, так что исходные характеристики могли восстанавливаться именно на перепаде напряжения. При этом полимерная пленка в измерительной ячейке выступала как простейший релаксационный генератор — аналог генератора на лавинном транзисторе. В частности, выбирая балластное сопротивление R_2 достаточно большим, можно задавать на источнике напряжение как ниже, так и выше пробойного, проходить точку пробоя многократно и воспроизводимо (рис. 3). В зоне выше порога перехода в СВП при соответствующем выборе R_2 устойчиво наблюдается генерация со следующим циклом: переход в СВП—падение напряжения на образце практически до нуля при возрастании падения напряжения на R_2 —в отсутствие приложенного поля переход в исходное состояние с высоким сопротивлением—повышение напряжения на образце до перехода в проводящее состояние—снова переход в СВП. Частота этой генерации определяется постоянной времени заряда/разряда емкости, образованной электродами измерительной ячейки и сопротивлением образца в СВП, а также избыточным напряжением над порогом перехода пленки в СВП. В таком генераторе при повышении напряжения частота релаксационных колебаний увеличивается. Возникающие релаксационные колебания напряжения приводили к формированию достаточно громкого звукового сигнала, вполне различимого на слух, частота которого возрастала с увеличением прикладываемого напряжения. Как было установлено экспериментально, источник звука в данных условиях был локализован в полимерной пленке образца, однако механизм достаточно громкого “звучания” не является тривиальным, поскольку пленка зажата между электродами и совершать колебания по типу мембраны репродуктора или наушника не может.

Для иллюстрации “до-” и “над-” порогового поведения полимерного образца измерения на-

пряжения на образце в процессе последовательных сканирований внешнего напряжения на ячейке от 0 до 2.5 кВ осуществляли цифровым осциллографом. Характерные осциллограммы напряжения на ПВХ-пленке при нескольких последовательных циклах программного сканирования напряжения источника приведены на рис. 4.

Выбор длительности записи и временного разрешения связан с желанием отследить несколько циклов программного сканирования напряжения источника. Такое временное разрешение не позволяет детально отследить по времени циклические колебания напряжения на образце, которые отчетливо видны при более высоком временном разрешении. Перепады напряжения на образце в процессе генерации реализуются в диапазоне от 0 В до порогового напряжения $U_{пор}$, причем форма колебаний далека от синусоидальной и характеризуется случайными сбоями генерации вследствие задержки возврата образца из СВП в непроводящее состояние. В частности, на рис. 4 на втором фрагменте осциллограммы видно, что переход в СВП реализуется многократно и обратно в области “высоких” приложенных напряжений, однако на шестом цикле сканирования наблюдается переход в СВП, время жизни которого существенно больше временных масштабов сканирования.

Для объяснения описанных явлений можно привлечь простую качественную модель проводимости пластифицированного ПВХ, развитую в работе [9], согласно которой в объеме пластика существуют зоны (молекулярные кластеры) более высокой проводимости, а на краях тонких изолирующих областей скапливается заряд, пропорциональный приложенному внешнему полю. В данном случае эту простую модель можно привлечь для качественного объяснения процесса генерации звуковых колебаний низкой частоты в плотно зажаты между двумя электродами полимерной пленке. Так, в рамках рассматриваемой модели локальные области повышенного давления создаются за счет силы притяжения между обкладками заряженных “микроконденсаторов”, а при резком снятии напряжения при переходе в СВП происходит одновременная разгрузка точечных по сравнению с длиной волны звука зон повышенного давления и возникает отчетливо слышимая волна низкой частоты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе на качественном и количественном уровне исследованы аномалии электропроводности полимерных пластифицированных относительно “толстых” (20–100 мкм) прозрачных ПВХ-пленок при напряженности поля как выше, так и значительно ниже порога пробоя. Для таких пленок впервые обнаружены спонтан-

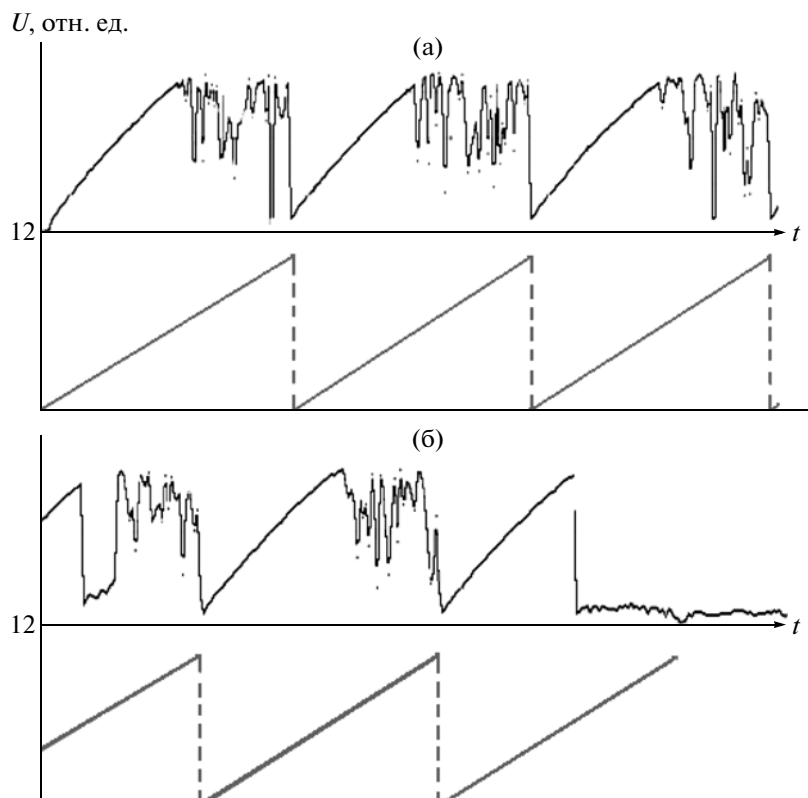


Рис. 4. Последовательные осциллограммы напряжения на образце в циклах сканирования напряжения, приложенного к измерительной ячейке (пилообразные импульсы показаны в нижней части рисунков).

ные обратимые переходы между двумя состояниями, отличающимися по проводимости на четыре порядка и более.

В ходе экспериментов установлено наличие эффекта “памяти”, т.е. сохранения СВП при снятии внешнего поля, а также обратимый и вероятностный характер переходов в СВП и обратно. Идентичность указанных явлений, возникающих при “мягком” пробое (при высоких напряжениях) и при низковольтных переходах в СВП, а также близость соответствующих значений сопротивлений образцов позволяют сделать предположение об идентичности состояний высокой проводимости. Таким образом, зарегистрированные в работе переходы при небольшом напряжении в СВП по аналогии могут быть названы “статистическим мягким низковольтным пробоем”.

Полученные нами результаты ставят знак равенства между переходом в СВП и “мягким” пробоем, т.е. фактически любой пробой начинается с перехода в СВП. Если же ток в цепи велик и энергии выделяется достаточно, то имеет место обычный пробой, т.е. происходят необратимые процессы разложения полимера с образованием каверн, трещин и т.д. И обратимость процессов радикально разрушается.

Обнаружено также, что при превышении некоторого порога в исследуемом образце возбуждается непрерывная последовательность переходов в СВП и обратно, что приводит к возбуждению релаксационных колебаний в измерительной схеме, частота которых пропорциональна прикладываемому напряжению. Генерация может внезапно прерываться с “зависанием” образца в СВП.

Обнаружено, что любой из исследованных пластиков можно детерминировано перевести в СВП увеличением напряженности поля в образце до порога пробоя, т.е. уровня порядка 10 В/мкм.

Очевидно, что описанные выше “аномалии” проводимости образцов пластиков ПВХ существенно ограничивают применимость понятий сопротивление образца и, особенно, удельное сопротивление, которые предполагают справедливость линейного закона Ома. В описываемых экспериментах с ПВХ-пластикатами однозначно показано, что вследствие сильной нелинейности и возможных спонтанных переходов в СВП эффективное измеряемое по ГОСТу сопротивление образца может быть достоверно измерено лишь с точностью не более трех-четырех порядков. Действительно, поскольку по ГОСТу [4] рекомендуется применять напряжение 100 В, а толщина

пленки не оговаривается, можно при использовании пленки толщиной 10 мкм попасть в область частых переключений образца в СВП или даже генерации, что значительно снизит реальную точность измерений. Еще меньше смысла в расчетах удельной объемной проводимости (или сопротивления), поскольку вследствие сильной нелинейности, наблюдаемой даже в области небольшого напряжения, сопротивление образца существенно нелинейно зависит от толщины образца и от приложенного напряжения, что естественно противоречит закону Ома. Тем не менее на основании полученных результатов можно предложить изменения/дополнения к ГОСТу с целью существенного повышения точности измерения сопротивления образца и получения оценок удельного сопротивления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Блайт Э.Р., Блур Д.* Электрические свойства полимеров. М.: Физматлит, 2008.
2. Энциклопедия полимеров / Под ред. В.А. Кабанова. М.: Советская энциклопедия, 1977. Т. 2.
3. *Уилки Ч.* Поливинилхлорид. СПб.: Профессия, 2007.
4. ГОСТ 50499-93 (ASTM D257-07).
5. *Лачинов А.Н., Воробьева Н.В.* // Успехи физ. наук. 2006. Т. 176. № 12. С. 1249.
6. *Yang Y., Ouyang J., Ma L., Tseng R.J.-H., Chu Ch.-W.* // Adv. Funct. Mater. 2006. V. 16. P. 1001.
7. *Scott J.C., Bozano L.D.* // Adv. Mater. 2007. V. 19. P. 1452.
8. *Ванников А. В.* // Высокомолек. соед. А. 2009. Т. 51. № 4. С. 547.
9. *Власов Д.В., Апресян Л.А., Власова Т.В., Крыштоб В.И.* // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. № 19. С. 100.
10. *Шкловский Б.И., Эфрос А.П.* // Успехи физ. наук. 1975. Т. 117. С. 401.
11. *Крыштоб В.И.* Пат. 5.576.383 США. 1996.
12. *Скалдин О.А., Селезнева О.А.* // Письма в ЖЭТФ. 1992. Т. 56. № 1. С. 31.