

Invenția se referă la electronică, în particular la tehnologia materialelor pentru electronică și construcția de mașini, și anume la nanostructurile (NS) compozite sistematizate.

Se cunoaște nanostructura, numită uneori nanocompoziție, alcătuită din matrice prelucrată special sub formă de placă subțire sau peliculă pe bază de SiO_2 sau Al_2O_3 cu structură microporoasă, în care microporii sunt umpluți cu bismut (Bi), care formează nanofire conductoare, adică nanoconductoare, având diametrul de la 8 până la 100 nm [1,2]. Aceste nanoconductoare împreună cu matricea dielectrică, care le înconjoară, formează o nanostructură cu proprietăți termoelectrice mai înalte în raport cu materialele semiconductoare și semimetalice masive, în special coeficientul Seebeck (forței termoelectromotoare) și factorul termoelectric de calitate (coeficientul Z). Construcția descrisă în [2] servește ca cea mai apropiată soluție pentru nanostructura (NS) propusă.

Totuși nanostructura cunoscută este improprie pentru multe aplicări practice, în special pentru confecționarea pe baza ei a microtermocuplurilor, generatoarelor termoelectrice, capetelor bolometrice, termoconvertoarelor de măsură și a altor dispozitive termoelectrice din cauza lungimii insuficiente a nanoconductoarelor, care nu depășește 0,1 mm. Nanostructura menționată a fost obținută în scopuri de cercetare, în special pentru studierea proprietăților termoelectrice ale acesteia.

Este cunoscut procedeul de confecționare a nanostructurilor menționate prin umplerea porilor în matricea dielectrică cu topitură de bismut (sau de alt material conductor) sub acțiunea unei presiuni înalte aplicate la topitura de bismut, care acoperă suprafața matricei poroase [1]. Acest procedeu dă posibilitatea să se obțină pe baza matricei dielectrice nanostructuri cu nanoconductoare, având diametrul de 20...100 nm și lungimea până la 100 μm .

Totuși, la necesitatea reducerii diametrului sub 50 nm sau majorarea lungimii nanoconductoarelor, acest procedeu implică ridicarea considerabilă a presiunii (până la sute de mii de atmosfere). Toate acestea provoacă dificultăți tehnice mari la crearea de materiale pentru dispozitive termoelectrice, și pentru studierea proprietăților lor electrofizice. În afară de aceasta, ameliorarea calitativă a caracteristicilor electrofizice, în special celor termoelectrice, se revelează mai ales la nanostructuri, având diametrul firelor conductoare sub 30 nm, care la umplerea porilor cu topitură sub presiune este foarte dificil de obținut, iar pentru materiale cu tensiune superficială înaltă este în genere imposibil de realizat.

De asemenea este cunoscut procedeul de obținere a nanostructurilor descrise mai sus cu fire mai subțiri de Bi (circa 10 nm), care se reduce la umplerea porilor din matricea inițială cu o substanță aflată în faza gazoasă de vapori cu degajarea ulterioară sau condensarea ei în interiorul acestor pori și tratarea termică suplimentară pentru omogenizarea nanofirelor (nanoconductoarelor) obținute în matrice [2].

Neajunsul acestui procedeu este legat de temperaturi înalte de evaporare a unui șir de elemente și substanțe chimice, care în aceste condiții se descompun. Acest fapt complică tehnologia confecționării și limitează posibilitatea creării nanostructurilor cu nanofire din multe materiale, în special a combinațiilor semiconductoare și a unui șir de supraconductoare.

Mai este cunoscut conductorul subțire în izolație de sticlă cu firul dintr-un material conductor, mai ales din Bi și aliajele lui cu Sb, în care este creată o subțiere locală a firului, care formează un nanofir singular scurt, având diametrul de la 30 până la 100 nm și care poate să nu vină în atingere cu izolația de sticlă pe locul diametrului minim [3].

Procedeul de confecționare a acestui nanofir se reduce la încălzirea locală de scurtă durată, mai ales prin impulsuri, a segmentului de microconductor turnat cu întinderea lui concomitentă până la momentul solidificării [3].

Totuși această construcție nu reprezintă o nanostructură, iar procedeul propus de obținere a acesteia este foarte complicat și cere un volum mare de muncă, nu asigură lungimea suficientă a sectorului conductor al nanofirului obținut, care în realitate nu depășește 1 mm, ceea ce limitează aplicarea lui practică. Construcția menționată se utilizează în scopuri pur științifice.

După tehnologia de confecționare a NS cel mai apropiat este procedeul de confecționare a microconductorului turnat în izolație de sticlă cu umplutură metalică dintr-o picătură de metal, amplasată într-un tub de sticlă și topită în câmpul de înaltă frecvență al inductorului, totodată tubul capilar se trage din partea înmuiață a tubului de sticlă cu topitura de metal, care reprezintă materialul de formare a firelor [4].

Totuși acest procedeu nu realizează NS și nu asigură obținerea nanoconductoarelor singulare, având diametrul firului sub 300 nm.

Un alt dezavantaj, comun pentru nanostructurile propuse, este faptul că toate nanoconductoarele din structura cunoscută sunt executate din același material, deoarece procedeele cunoscute nu permit să se realizeze nanoconductoare eterogene într-o singură NS. Acest fapt restrânge posibilitățile funcționale și intervalele temperaturilor de lucru ale acestora, în special dispozitivelor termoelectrice și galvanomagnetice.

Problema pe care o soluționează prezenta invenție este înlăturarea dezavantajelor menționate mai sus și crearea unei nanostructuri de lungime sporită cu caracteristici geometrice și funcționale mai bune și posibilități de utilizare mai mari. Nanostructura, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate prin aceea că este executată filiformă, mai ales cilindrică, sub formă de microtoron multifilar în înveliș comun de sticlă, alcătuit din nanoconductoare (nanofire) strâns împachetate în izolație dielectrică individuală, cu fire din materiale din rândul celor: semiconductoare, semimetalice, supraconductoare, metalice, inclusiv cele magnetice în orice combinație, având diametrele firelor de la 1 până la 500 nm și grosimile izolației dielectrice menționate de la 1 până la 2000 nm. În secțiunea unei NS filiforme pot fi incluse de la câteva mii până la câteva sute de mii de nanoconductoare în izolație dielectrică.

În afară de aceasta, pentru extinderea posibilităților funcționale ale NS (de exemplu, mărirea intervalului temperaturilor de lucru ale instalațiilor termoelectrice) și de creare a microtermocuplurilor supersensibile firele conductoare de curent sunt executate din mai multe grupuri de materiale eterogene. De preferință se utilizează materiale semiconductoare și/sau semimetalice pe bază de aliaje din Bi, Sb, Te, Se, Ge cu valori optime ale factorului termoelectric de calitate Z,

aflate în diferite intervale de temperaturi cuprinse între 100...120oC. Asemenea materiale sunt, în special Bi, Sb și aliajele Bi1-x-Sbx, Bi₂Te₃, Sb₂Te₃, Bi₂Te₃-Sb₂Te₃, AgSbTe₂, (AgSbTe₂)_{0,90}-(GeTe)_{0,10}, CoSb₃ ș.a.

Pentru asigurarea compactității și atribuirii NS a unor proprietăți utile suplimentare, spațiul dintre izolațiile dielectrice ale nanofirelor în interiorul microtoronului este umplut cu unul din materialele: metal, semimetal, semiconductor, supraconductor, dielectric (mai ales sticla) cu temperaturi de înmuiere sau de topire care nu depășesc mai mult decât cu 300oC temperatura maximă de topire sau de înmuiere a nanofirelor izolate între ele.

În caz general, NS filiforme, conform acestei invenții, sunt executate sub formă de microtoroane vitrificate alcătuite din nanoconductoare în izolație dielectrică de exemplu de sticlă, având diametrul microtoronului, până la 200 μm, diametrul învelișului comun de sticlă de la 5 până la 400 μm și lungimea segmentelor conductoare de la 0,005 până la 100 m (în funcție de componența și construcția NS), fiind posibile și alte dimensiuni geometrice. În caz de umplere a spațiului dintre nanofire în interiorul microtoronului cu material electroconductor sau dielectric sticlos (amorf), acesta este umplut cu un gaz sau cu un amestec de gaze.

Avantajul NS filiforme propuse constă în aceea că suprafața totală a secțiunii firelor conductoare de curent a NS poate atinge 25% din suprafața microtoronului acesteia, ceea ce permite de a reduce considerabil intensitatea curentului prin NS în raport cu nanoconductoarele solitare. Acest fapt este important în cazul utilizărilor energetice (inclusiv pentru microculere) și pentru sporirea sensibilității convertoarelor de măsură pe baza NS. În afară de aceasta, construcția propusă prezintă un grad de tehnicitate mult mai înalt decât la soluțiile cunoscute, mai ales pentru aplicarea în construcții de aparate.

Pentru realizarea NS se propune un procedeu care include formarea semifabricatului, care conține un tub de sticlă și un miez formator de fir sub formă de un toron strâns împachetat cu diametrul comun de la 1 până la 25 mm apropiat de diametrul tubului de sticlă, încălzirea semifabricatului în zona de amplasare a toronului până la temperatura de topire și înmuiere a miezului formator de fir, adică a fiecărui microfir și a izolației dielectrice a acestuia, și înmuierea până la curgere viscoasă a tubului de sticlă. În continuare din semifabricatul descris, și anume din zona tubului încălzit și înmuiat cu toronul încălzit și amplasat acolo, de microfibre conductoare de curent în izolație dielectrică, se trage (de exemplu, la înfășurarea pe o bobină cu diametrul admisibil) tubul capilar de sticlă, care totodată se umple concomitent cu microtoronul în formare, alcătuit din tuburi nanocapilare care la rândul lor sunt umplute cu material inițial de formare a firelor - metal, semimetal, semiconductor sau supraconductor. Ca urmare, după răcirea naturală sau forțată a tubului microcapilar tras, solidificarea tuturor componentelor sticloase și cristalizarea nanoconductoarelor în formare se formează o structură coerentă din nanoconductoare izolate între ele într-un înveliș comun de sticlă, care reprezintă NS propusă.

Trebuie de menționat că în cazul unei viteze mari de răcire (până la 107 K/s), care poate fi realizată în acest proces, unele aliaje metalice (în special, cele magnetice) și semiconductoare pot prezenta o structură amorfă, adică sticloasă și revela datorită acestui fapt proprietăți utile suplimentare.

Microfirele inițiale în izolație de sticlă pot fi obținute nu numai pe baza tehnologiei de turnare a microconductorului, dar și prin metoda de umplere a tuburilor capilare înfundate cave. În acest caz toronul de tuburi microcapilare de sticlă (diametrul lor interior este de la câteva unități până la câteva zeci de micrometri) se cufundă cu capătul deschis în topitura de material de formare a firelor (procesul are loc în vid), de exemplu în material semiconductor sau semimetalic; se aplică presiunea pe suprafața topiturii, care datorită diferenței presiunilor din exterior și din interiorul tubului capilar se presează în acest tub capilar. Apoi se realizează cristalizarea direcționată a firelor în interiorul tuburilor microcapilare, reducând temperatura la gradientul ei de-a lungul toronului.

Încălzirea semifabricatului sub formă de toron de microfibre în tub se realizează în zona de înmuiere cu ajutorul unui singur sau unui număr mare de surse de energie termică. Acestea pot fi, de exemplu, inductoare de înaltă frecvență, care funcționează concomitent la diferite frecvențe și care asigură în totalitate pătrunderea câmpurilor electromagnetice în toronul de microfibre la o adâncime de cel mult $\frac{3}{4}$ din diametrul acestui toron. După topirea și înmuierea semifabricatului pentru tragerea NS, puterea totală a câmpului electromagnetic al inductoarelor se modifică în funcție de sensul modificării conductibilității electrice a acestora: se reduce – la creștere și se sporește la micșorare.

Totodată nu se exclude și o încălzire suplimentară a semifabricatului (tubului de sticlă cu toron de microconductoare) cu ajutorul radiației provenite de la un inel incandescent din grafit silicificat, care de asemenea se încălzește în câmpul inductorului de înaltă frecvență. De asemenea sunt posibile și alte surse suplimentare de încălzire a semifabricatului inițial, de exemplu, în flacăra unui arzător, după cum s-a menționat anterior, cu ajutorul unui jet de gaz incandescent sau cu ajutorul plasmotronului.

Pentru realizarea variantei de construcție a NS cu umplerea spațiului între izolația nanofirelor cu materiale conductoare de curent sau cu sticlă se propune o variantă a procedurii, la care după formarea în tubul de sticlă a toronului din microfibre inițiale în izolație dielectrică, mai ales din microconductoare turnate, spațiul între izolația acestor fire se umple cu material a cărui temperatură de topire sau de înmuiere nu depășește cu cel mult 300oC temperatura de topire a microfibrelelor utilizate, de exemplu cu sticlă sau cu un material conductor de curent. În acest caz este preferabilă utilizarea materialelor cu valori ale coeficientului de dilatație termică (CDT), aflate în intervalul, ale cărui limite nu diferă mai mult decât cu 50% de valorile CDT ale firelor și izolațiilor dielectrice ale microfibrelelor (de exemplu, ale microfibrelelor turnate în izolație de sticlă) din toronul inițial.

În scopul umplerii se cufundă capătul deschis al tubului de sticlă cu toron de microfibre în topitura materialului de umplere; se creează diferența pozitivă de presiuni între suprafața topiturii și cavitatea interioară a tubului, iar după umplerea spațiului menționat cu topitură aceasta se răcește până la solidificare, asigurând o structură compactă a

semifabricatului inițial înainte de încălzirea combinată a acestuia și tragerea din el a tubului microcapilar pentru obținerea unei NS filiforme descrise mai sus.

Invenția se explică prin desenele din fig.1, fig.2 și fig.3, care reprezintă (fără respectarea dimensiunilor):

- fig.1, secțiunea nanostructurii filiforme, aspect general;

- fig. 2, fragment al secțiunii NS filiforme (mărită);

- fig. 3, schema de realizare a procedurii de confecționare a NS filiforme.

Nanostructura filiformă (fig. 1 și fig. 2) conține microtoronul strâns împachetat 1 alcătuit din nanofire 2 în izolație de sticlă 3, care este înconjurat de învelișul comun de sticlă 4. Spațiul 5 între izolația nanofirelor este umplut cu material conductor de curent sau cu sticlă.

Schema de realizare a procedurii de confecționare a nanostructurii filiforme conține un toron strâns împachetat de microfibre inițiale 6; și un tub de sticlă 7 care formează semifabricatul menționat anterior; un inductor de înaltă frecvență (ÎF) 8; o NS filiformă 9; un canal pentru răcire cu apă a inductorului de ÎF 10; un mecanism cu avans 11; un inel de grafit silicificat 12; un arzător de gaze 13; o bobină de recepție 14; un jet de lichid de cristalizare 15; o manta de protecție pentru suflarea cu argon a zonei de încălzire a tubului de sticlă al semifabricatului inițial 16; un tub subțire pentru suflarea toronului de microfibre inițiale cu gaz inert din interiorul tubului de sticlă.

Trebuie de menționat că valorile optime ale diametrelor nanofirelor în NS filiformă propusă diferă în funcție de destinație și de materialul firelor. În continuare sunt prezentate unele exemple de realizare a NS filiforme propuse cu compoziția și destinația diferite, care ilustrează variantele și posibilitățile principale ale acestora.

NS, destinate pentru dispozitive termoelectrice, sunt executate sub formă de microtoroane din nanofire în înveliș (izolație) comun de sticlă, având diametrul de la 12 până la 140 μm . Diametrul microtoronului în interiorul învelișului se află pentru majoritatea modelelor în limitele de la 1 până la 110 μm ; raportul optim (din punctul de vedere al gradului de tehnicitate) dintre diametrul microtoronului și diametrul comun al NS filiforme constituie, pornind de la experimentele efectuate, aproximativ 2/3. Lungimea segmentelor conductoare, unor astfel de NS variază în limite largi de la 0,005 până la 100 m. În fiecare toron de acest fel pot fi amplasate de la 2000 până la 150000 de nanoconductoare, în funcție de semifabricatul inițial.

În exemplele realizate cu nanoconductoare de două tipuri (cu fire din Bi și din aliaj de Bi_{0,88}-Sb_{0,12}) într-o NS filiformă erau 2000 de microfibre (câte 1000 de fiecare tip), 18000 de microfibre (câte 9000 de fiecare tip), 52000 (30000 din Bi și 22000 din Bi_{0,88}-Sb_{0,12}) și 125000 de nanofire (numai din Bi_{0,88}-Sb_{0,12}). Aceste modele nu au umpluturi în spațiul dintre izolațiile nanoconductoarelor din microtoron. Pentru modelele conductoare de curent lungi ($L > 0,1$ m) ale NS filiforme cu un număr mare de nanoconductoare ($N = 52000$ și 125000), pornind de la măsurări, se poate presupune că cel puțin 75% din toate nanoconductoarele din microtoron sunt conductoare de curent, însă din cauza dificultăților de contactare concomitent pentru toate nanoconductoarele NS, această valoare poate fi chiar și micșorată.

Efectul creșterii coeficientului forței termoelectromotoare pe modelele NS filiforme se observă la diametrul nanoconductoarelor din Bi și aliajelor lui, egal cu cel mult 12 nm. Totodată coeficientul forței termoelectromotoare la temperatura camerei depășește 200 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$. Pe măsura reducerii diametrului firelor nanoconductoarelor (până la 5...8 nm) acest coeficient conform [2] se mărește până la 2000 $\mu\text{V}/\text{K}$. Pentru NS pe bază de alte materiale aceste efecte se revelează la nanoconductoare cu diametrul mai mare, însă într-o măsură mai mică. Modelele lungi (peste 0,3 m) de NS sunt destinate pentru microtermocupluri, utilizate în medicină pentru diagnosticarea vaselor sanguine și altor organe ale organismului. Pentru confecționarea microculerelor, capetelor de bolometre, termoconvertoarelor de măsură pentru curent de înaltă frecvență, traductoarelor de umiditate și a unei serii de alte aparate sunt suficiente segmente conductoare de NS filiforme, având lungimea de la 5 până la 15 mm.

Pentru aprecierea posibilităților tehnologice de obținere a unor NS complexe cu nanoconductoare de mai multe tipuri din materiale cu diferite temperaturi de topire (pentru utilizarea unor astfel de NS în generatoare termoelectrice și în microculere cu un interval extins al temperaturilor de lucru sau în microtermocupluri) a fost realizată o NS filiformă cu nanoconductoare din 6 tipuri de materiale semiconductoare și semimetalice, și anume: Bi, Bi_{0,88}-Sb_{0,12}, Bi₂Te₃, Sb₂Te₃, GeTe, (Bi₂Te₃)_{0,90}-Ge_{0,10}. Diametrele nanoconductoarelor în această NS sunt de asemenea diferite (de la 8 până la 50 nm), chiar pentru nanoconductoare din materiale identice. Acest lucru se asigură prin utilizarea microconductoarelor turnate cu raporturi corespunzătoare ale diametrelor firelor în toronul de microfibre al semifabricatului inițial. Distribuția nanoconductoarelor eterogene prin secțiunea NS era arbitrară, însă pe cât e posibil uniformă. O astfel de construcție a NS filiforme demonstrează posibilități largi de variație a compoziției și parametrilor geometrici ai NS propuse în raport cu nanostructuri cunoscute și cu microconductoare obișnuite. Pentru astfel de modele este caracteristică distribuția relativ uniformă a valorilor coeficientului forței termoelectromotoare și factorului termoelectric de calitate într-un interval larg de temperaturi (de exemplu, în cazul dat 100 ... 120°C). Totodată valoarea coeficientului forței termoelectromotoare a NS indicate este de cel puțin 300 $\mu\text{V}/\text{K}$ pentru întregul interval de temperaturi indicat.

Modelele de NS filiforme pe bază de nanoconductoare cu fire din materiale semiconductoare de tipul InSb_{1-x}-Bix, InSb_{1-x}-InBix, InSb_{1-x-y}-Bix-Gey și ale unui șir de alte materiale sunt confecționate în scopul determinării proprietăților lor galvanomagnetice și aplicărilor posibile ale acestora. Totodată, pentru modele dintr-o anumită compoziție (în special InSb_{1-x}-Bix) cu diametrele firelor nanoconductoarelor 20...150 nm, în urma extinderii zonei de solubilitate reciprocă a componentilor și efectelor dimensionale cuantice, care au loc în cazul unor astfel de diametre, se observă dependența liniară a magnetorezistenței de câmpul magnetic, pornind în mod practic de la valori nule ale inducției câmpului magnetic și până la 0,7 T, ceea ce în semiconductori masivi și în nanostructuri cunoscute nu se observă. Acest fapt extinde substanțial posibilitatea de utilizare a unor astfel de NS filiforme în construcții de aparate.

Unul din modelele NS în acest context include cca 1200 de nanoconductoare cu diametrele firelor de aproximativ 500 nm, totodată cavitățile din interiorul microtoronului sunt umplute cu bismut pur. Lungimea segmentelor conductoare de astfel de NS constituie de la 5 până la 1000 nm (totodată lungimea microtoronului în izolație constituie peste 10 m). În afară de aceasta a fost confecționată o NS filiformă cu firele nanoconductoarelor din trei materiale, deosebite ca compoziție: $\text{InSb}_{0,90}\text{-InBi}_{0,10}$, $\text{InSb}_{0,93}\text{-Bi}_{0,07}$, $\text{InSb}_{0,83}\text{-Bi}_{0,12}\text{-Ge}_{0,5}$ în scopul aprecierii proprietății galvanomagnetice ale acesteia. Elementele alcătuite pe baza lor au demonstrat o sensibilitate și liniaritate a caracteristicilor de lucru mai înaltă în raport cu soluțiile apropiate.

De asemenea au fost confecționate modele de NS pe bază de microconductoare turnate din Ge cu un nivel de aliere diferit, diametrele firelor nanoconductoarelor fiind de 25, 50, 230 și cca 500 nm. Pe două modele s-a realizat umplerea spațiului dintre izolațiile nanoconductoarelor cu sticlă plumb-silicatică ușor fuzibilă. Pentru confecționarea a două modele au fost formate semifabricate inițiale cu microconductoare cu diametrul și nivelul de aliere diferite ale firelor, totodată microconductoarele de mică rezistență și cu diametrul firului mare erau amplasate în partea centrală a semifabricatului pentru asigurarea unui grad de tehnicitate a topirii firelor și a procesului de tragere mai mare. În mod similar pot fi confecționate și NS filiforme din alte materiale.

Pentru perfectarea tehnologiei de obținere a NS filiforme, au fost de asemenea utilizate microconductoare turnate inițiale cu firul din aliaje amorfice magnetice dure și moi pe bază de Fe și Co, care includ de asemenea Ni, Mn, C, Ge. NS filiforme obținute cu un număr de nanoconductoare de 78000, 25000 și 2600 cu diametrul 50, 100 și 400 nm respectiv prezintă caracteristici magnetice ameliorate, în special, saltul mare al lui Brockhaus considerabil mai pronunțat pentru nanoconductoare cu firul magnetic dur și o lungime mai mare a domeniilor magnetice (până la 45 μm). Acest lucru va da posibilitatea să se elaboreze pe baza unor astfel de NS elemente magnetice de prag mai eficiente, cum ar fi broaște codificate, elemente Wigand pentru sisteme de aprindere electronică a motoarelor, traductoare ale mărimilor neelectrice etc. Totodată este preferabilă umplerea cavităților din interiorul microtoronului în NS cu un aliaj magnetic moale pe bază de fier. NS filiforme din materiale amorfice magnetice moi cu numărul de nanoconductoare de la 5000 până la 60000 și diametrele firelor până la 200 nm au un coeficient de absorbție a radiațiilor în gama radiofrecvențelor mai înalt, inclusiv în gama 15...25 Mz, ceea ce își poate găsi aplicarea atât în tehnica militară, cât și în cea de uz casnic.

La NS filiforme cu nanoconductoare din compoziții semiconductoare In_3SbTe_2 și In_4SbTe_2 , s-a constatat superconductibilitatea la temperaturi joase. Deja la diametrele firelor de 15...30 nm și ale izolației de sticlă 8...10 nm, care au fost obținute pe modelele de NS din 45000 și 98000 de nanoconductoare (fără umplerea interstițiilor (spațiilor) din microtoron), valorile curentului critic și câmpului magnetic critic admisibil cresc de 1,5 ... 2 ori. Se presupune că în microtoronul de NS filiform, având o astfel de construcție, are loc așa-numita colectivizare a electronilor, ceea ce contribuie la ridicarea parametrilor critici ai superconductibilității. La valori mai reduse ale diametrelor firelor este deja posibilă ridicarea temperaturii critice de trecere la superconductibilitate înainte de a atinge o temperatură, care depășește substanțial 30 K.

Construcția descrisă a NS filiforme în combinații cu proprietățile semiconductoare ale nanofirelor (la temperaturi mai înalte) oferă posibilitatea să se creeze receptoare extrem de sensibile de radiație infraroșie.

În cazul utilizării materialului conductor de curent pentru umplerea cavităților dintre nanofire, în microtoron se formează o matrice suplimentară nestructurată cu dimensiunea transversală comună egală cu diametrul interior al învelișului de sticlă al NS și cu dimensiunile geometrice caracteristice transversale ale neomogenităților, comensurabile cu razele izolației nanoconductoarelor. La împachetarea destul de compactă a nanoconductoarelor cu diametrul de aproximativ 30 nm în microtoron, aceste dimensiuni caracteristice constituie 12...14 nm. Această structură suplimentară cu nanodimensiuni datorită efectelor dimensionare cuantice contribuie la ameliorarea caracteristicilor funcționale și cantitative ale NS filiforme propuse.

Una din variantele acestei construcții poate fi umplerea spațiului dintre nanoconductoare cu ceramică supraconductoare pentru temperaturi înalte, de exemplu, pe bază de bismut. Regimurile tehnice de realizare a acestei variante de construcție trebuie să se determine în mod experimental.

Procedeele de confecționare, include mai multe procese:

Primul proces include confecționarea microfiredelor inițiale, în special a microconductoarelor turnate în izolație de sticlă cu fire de semiconductori, semimetale și ale unui șir de aliaje metalice (inclusiv termoelectrice, amorfice, magnetice dure și magnetice moi, precum și celor supraconductoare).

Tehnologia de obținere a unor astfel de microconductoare este cunoscută și se execută pe o instalație standard de turnare a microconductorului, de exemplu ALM5-1, care este modernizată pentru posibilitatea turnării materialelor semiconductoare și semimetale. În special, este asigurată posibilitatea de încălzire prealabilă a materialelor cu rezistență specifică înaltă cu ajutorul unei surse suplimentare de încălzire, protecția microbăii contra oxidării prin suflarea ei cu argon din exteriorul și din interiorul tubului de sticlă, din care se trage microconductorul. Turnarea microconductoarelor din metale se execută conform tehnologiei standard, și anume cu răcirea forțată a tubului capilar tras, folosind un jet de lichid de răcire, de exemplu de apă.

Suspensia se topește în interiorul tubului de sticlă în câmpul inductorului de înaltă frecvență. Capătul încălzit al tubului de sticlă înfășoară topitura de material formator de fire, care datorită forțelor ponderomotrice ale câmpului electromagnetic se menține în stare de suspensie sub formă de picătură deasupra inductorului de înaltă frecvență. Din tubul de sticlă încălzit se trage tubul capilar, care se umple continuu cu materialul formator de fire, formând în felul acesta microconductorul turnat. Pentru acest proces se aplică de obicei frecvențe de 440 sau 880 MHz. Tuburile pentru turnarea microconductorului se utilizează de obicei din diferite sticle cu temperatura de înmuiere de la 600 până la 900°C, însă mai frecvent se utilizează sticle de borosilicați și alumoborosilicați (pirex, nonex, cuarțoidale, cu molibden).

Viteza de tragere a microconductorului se află în intervale foarte largi, mai preferabil de la 3 până la 10 m/s; pentru un șir de materiale se aplică și viteze în interval mai larg. Tubul de sticlă se deplasează în zona inductorului cu viteza acordată cu viteza de tragere a tubului capilar.

Microfirele inițiale în izolație dielectrică se obțin conform tehnologiei de turnare a microconductorului a metodei lui Ulitovsky mai sus menționată și prin metoda de umplere a tuburilor capilare înfundate cave. Totodată toronul de tuburi microcapilare înfundate de sticlă (diametrul lor interior variază de la câteva unități până la câteva zeci de microni) se cufundă (operația decurge în vid) cu capătul deschis în topitura de material formator de fire, de exemplu material semiconductor sau semimetalic, apoi se aplică presiunea pe suprafața topiturii, care datorită diferenței de presiuni din exteriorul și din interiorul tubului capilar se presează în acest tub capilar. Apoi se realizează cristalizarea direcționată a firelor în interiorul tuburilor microcapilare, reducând temperatura cu asigurarea gradientului de temperatură de-a lungul toronului de aceste tuburi capilare și formând în felul acesta segmente de microfire în izolație de sticlă.

Al doilea proces include alegerea microfirelor inițiale și separarea lor pe segmente de lungime prescrisă cu asamblarea lor ulterioară într-un toron strâns în interiorul tubului de sticlă.

Tăierea microconductorilor turnate cu fire din materiale flexibile se execută într-un dispozitiv simplu de tipul ghilotinei, iar pentru materiale monocristaline fragile (în general cele semiconductoare și semimetalice) a fost elaborat un dispozitiv special, care asigură obținerea segmentelor de lungime prescrisă. În conformitate cu datele experimentale, lungimea optimă a toronului de microfire în izolație de sticlă trebuie să fie de cel puțin 30 mm la diametrul de 8...15 mm. A fost verificată și posibilitatea de confecționare a toroanelor, având diametrul egal cu 1...25 mm, care sunt optime pentru un șir de materiale cu valoarea înaltă și, respectiv, joasă a constantei capilare.

Asamblarea segmentelor de microconductor în toron de diametrul presupus se efectuează cu ajutorul unui dispozitiv semiautomat special cu utilizarea unor ventuze pneumatice sau șabloane dimensionale. După introducerea toronului în tubul de sticlă (în apropierea unuia din capete) pentru asigurarea amplasării compacte se utilizează tuburi capilare suplimentare de sticlă sau fibre cu rigiditate sporită, având diametrul de la 50 până la 200 μm , care se introduc de asemenea în tub într-un număr necesar pentru reținerea toronului în tub datorită forțelor de frecare (de obicei 1...5 buc.). Pentru sporirea gradului de tehnicitate se utilizează tuburi de sticlă cu temperatura de înmuiere și viscozitatea nu mai redusă decât a izolației microconductorilor din toron. De obicei se utilizează sticla pirex sau alte sticle numite „lungi”, la care intervalul de temperaturi cu valori de lucru ale coeficientului de viscozitate (1000...7000 Pa·s), necesare pentru tragerea tubului capilar de dimensiuni micrometrice, se găsește între 600...1300°C. Pentru materiale cu temperatura înaltă de topire (Ni, Co, Pt etc.) se utilizează sticle mai „scurte”, de exemplu cele cuarțoidale.

În cazul obținerii microfirelor inițiale prin metoda umplerii tuburilor capilare înfundate de sticlă segmentele cu lungimea prescrisă se pot forma nemijlocit la confecționarea lor.

Al treilea proces include încălzirea combinată a semifabricatului inițial alcătuit din toronul 6 de microconductor în tubul de sticlă 7, pregătit în modul descris mai sus, în câmpul inductorului de înaltă frecvență 8 și concomitent cu ajutorul unei surse de încălzire suplimentare până la topirea firelor microconductorilor, înmuierea izolației lor dielectrice și tubului de sticlă 7 și întinderea acestui tub împreună cu toronul 6 de microconductor până la formarea NS filiforme 9, constituite din mii de nanoconductor (nanofire). Totodată temperatura de încălzire se menține de obicei cu 100...500°C mai înaltă decât temperatura de topire a firelor microconductorilor, pentru unele materiale, de exemplu Bi, această supraîncălzire poate atinge 900...1000°C. În general, temperatura de încălzire a semifabricatului inițial este determinată de viscozitatea tubului de sticlă 7, umplut cu toronul 6 de microconductor, și de viscozitatea izolației lor. Pentru sticla pirex temperatura preferabilă de încălzire este de 1100...1800°C, iar viscozitatea ei se află în limitele de la 1500 până la 4000 Pa·s, care este optimă pentru orice fel de sticle la tragerea tuburilor capilare de dimensiuni micrometrice. Pentru a preveni supraîncălzirea inductorului 8 de înaltă frecvență în acesta este executat un canal 10, prin care circulă lichidul de răcire, de exemplu apa.

Operația tehnologică indicată se efectuează la o instalație specială creată pe baza instalației standard pentru turnarea microconductorilor în izolație de sticlă tip ALM5-1M, ale cărei subansambluri principale sunt prezentate în fig. 3. Tubul 7 cu toronul 6 compact împachetat din microfire inițiale, de preferență microconductor turnate, se fixează în mecanismul de avans 11. Încălzirea elementelor conductoare de curent, adică a firelor microconductorilor inițiale și a materialului conductor de curent în interstițiile dintre microconductor (în cazul existenței acestora), se efectuează în câmpul electromagnetic al inductorului 8 de înaltă frecvență și cu ajutorul surselor suplimentare de încălzire.

În special, se utilizează radiația inelului incandescent 12 din grafit silicificat, care se autoîncălzește în câmpul inductorului de înaltă frecvență. Mai este aplicată și varianta de încălzire suplimentară cu ajutorul mai multor jeturi de flăcări 13 de la un arzător inelar de gaze special, combinat cu inductorul 8. Încălzirea suplimentară asigură, în primul rând, încălzirea tubului exterior de sticlă 7 și contribuie la încălzirea altor materiale dielectrice din semifabricat, cu toate că la încălzirea firelor microconductorilor din toron cu ajutorul câmpului electromagnetic izolațiile lor se încălzesc și datorită conductibilității termice de la aceste fire. În caz de putere insuficientă, degajată în materialele conductoare de curent ale semifabricatului inițial încălzirea exterioară suplimentară contribuie de asemenea la topirea microconductorilor. Pentru semifabricate subțiri și materiale de înaltă rezistență se poate utiliza pentru încălzirea și topirea firelor numai o singură sursă, de exemplu flacăra unui arzător de gaz, jetul de gaz incandescent sau de plasmă.

Gama de frecvențe a inductorului de înaltă frecvență poate fi de la 60 kHz până la 3,5 MHz. Este preferabilă utilizarea inductorului cu două frecvențe sau două inductoare (de exemplu, amplasate unul deasupra altuia, totodată cel de-al doilea poate fi utilizat atât în prezența inelului 12 din grafit silicificat, cât și în locul lui) de la două generatoare separate. Este de dorit să se utilizeze generatoare cu frecvență variabilă, cu toate că realizarea procedurii este posibilă și la frecvențe fixe.

După cum se știe, adâncimea Δ de pătrundere a câmpului electromagnetic în materialul conductor este funcție de rezistența specifică, permeabilitatea magnetică și frecvența acestuia. În afară de aceasta, se va lua în considerare că din cauza necompacității materialului încălzit conductor de curent, prezentat sub formă de microfibre izolate, de exemplu fibrele microconductoarelor turnate, în cazul dat pentru calcularea acestei adâncimi se acceptă valorile efective ρ și μ , care sunt funcție de coeficientul de umplere a tubului de sticlă inițial. Conform calculelor adâncimea Δ de pătrundere a câmpului electromagnetic la frecvența prescrisă în prima aproximație se estimează folosind relația:

$$\Delta = 375 \cdot (n_2 D_2 / d) \cdot [\rho / (\mu_0 \mu f)]^{1/2},$$

în care ρ este rezistența specială la frecvența prescrisă a materialului,

μ - permeabilitatea magnetică relativă a materialului,

μ - permeabilitatea magnetică a vidului,

f - frecvența câmpului electromagnetic,

D - diametrul interior al tubului de sticlă,

d - diametrul mediu al fibrelor microconductoarelor inițiale din toron în interiorul tubului,

n - numărul de microfibre din toron.

În cazul dat, din cauza necesității de a încălzi pe cât e posibil în mod uniform, prin secțiuni, toronul din tubul de sticlă (adică toronul de microfibre izolate), nu este rațional să ne limităm la o singură frecvență, deoarece microfibrele exterioare ale toronului vor ecrana cele interioare, dacă frecvența câmpului electromagnetic este destul de înaltă (440...880 kHz pentru metale sau 880...1760 kHz pentru semiconductori). În acest caz adâncimea de pătrundere Δ este comensurabilă cu diametrele individuale ale fibrelor microconductoarelor izolate din toronul inițial. De aceea pentru încălzire se cere să se utilizeze suplimentar un câmp electromagnetic cu frecvența mai joasă (de exemplu, 220 kHz și valori mai joase), care pătrunde în adâncul toronului și contribuie la încălzirea fibrelor din microconductoare.

Totuși, luând în considerare faptul că numai unele frecvențe discrete sunt permise a fi folosite în instalații industriale, la realizarea procedurii pentru diferite materiale și diametre ale microconductoarelor sunt utilizate frecvențele 220, 440, 880 și 1760 kHz. Numai cu aceste frecvențe procedeul propus de confecționare a NS filiforme nu se epuizează, deoarece asigurând principiul ecranării totale a încăperii de lucru se poate realiza încălzirea semifabricatului inițial pentru obținerea NS filiforme la orice frecvență, totodată asigurând protecția mediului exterior contra perturbațiilor radiofonice industriale.

Trebuie de menționat că la confecționarea NS filiforme din materiale cu rezistență mare, în special semiconductoare, încălzirea suplimentară a semifabricatului inițial este necesară pentru reducerea rezistenței specifice a fibrelor microconductoarelor izolate, fără care ele vor rămâne transparente pentru câmpul electromagnetic al inductorului de înaltă frecvență și nu se vor putea încălzi și topi.

După cum s-a menționat mai sus, pentru încălzirea suplimentară a semifabricatului prin utilizarea unei flăcări este folosit un inductor combinat cu un arzător de gaze, este executat cu găuri-ajutaje, repartizate uniform în jurul găurii centrale și orientate spre centru, adică în direcția capătului inferior al semifabricatului inițial (tubului de sticlă cu microconductoare), care se încălzește pentru tragerea tubului capilar din el. În cazul cel mai simplu, este posibilă utilizarea gazului obișnuit pentru uz casnic cu suflarea aerului de la un compresor. Pentru ridicarea temperaturii flăcării se utilizează suflarea oxigenului dintr-o butelie. Încă mai mult se poate ridica temperatura prin arderea acetilenei, care este rațional să fie utilizată numai pentru materiale cu temperatura înaltă de topire și sticle cuarțoidale. Încălzirea suplimentară la flacără poate fi combinată cu alte procedee de încălzire a semifabricatului inițial, atât în cursul întregului proces de tragere a NS, cât și numai la o anumită etapă a acestuia. Acest lucru depinde de materialele din care se obțin NS și, respectiv, de temperatura necesară. Este posibilă tragerea NS filiforme la încălzirea semifabricatului numai cu o singură sursă termică fără inductor de înaltă frecvență, de exemplu, cu arzător de gaz, laser sau plasmotron.

Inductoarele utilizate sunt de obicei executate cu diametrul găurii centrale mai mare decât diametrul tubului de sticlă 7 ceea ce permite să se topească semifabricatul, adică tubul cu microconductoare inițiale, și să se formeze o zonă topită și înmuiată de tragere și subțiere a acestui semifabricat inițial în NS filiformă 9. Totuși, formarea găturii la capătul tubului de sticlă cu toron de microfibre poate fi îndeplinită din timp, de exemplu cu ajutorul numai al unui singur arzător de gaze. Tragerea tubului capilar, în care se formează NS filiformă se efectuează prin orice procedeu cunoscut, de exemplu prin înfășurare pe bobina de recepție 14, după cum este arătat în exemplul de realizare a procedurii (vezi fig. 3), sau sub formă de segmente rectilinii cu ajutorul unui dispozitiv special pe baza a două benzi de strângere verticale de transportor. Viteza de tragere se reglează, după cum s-a menționat mai sus, în limite largi (0,1...50 m/s) în funcție de materiale, de diametrele necesare ale nanoconductoarelor și de proprietățile electrofizice ale NS. Pentru obținerea NS filiforme din materiale termoelectrice standard se aplică viteze de tragere de 5...10 m/s. Pentru NS din aliaje (Bi_2Te_3)_{0,90} - Ge_{0,10} și din Ge au fost aplicate atât viteza minimă de tragere egală cu 0,1 m/s (pentru obținerea unei structuri perfecte a fibrelor), cât și viteza maximă (60 m/s) pentru obținerea fazei amorfe sau microstructurale a germaniului. NS din toron de microconductoare feromagnetice amorfe se obțin la viteze medii de 10...15 m/s și la viteze reduse de tragere de 5 m/s, ceea ce asigură valori înalte ale magnetorezistenței gigante și impedanța magnetică gigantă.

Viteza de tragere și răcirea supraînaltă a nanoconductoarelor (până la 107 K/s) extinde considerabil limitele solubilității reciproce a componentelor semiconductoare și supraconductoare, utilizate la formarea lor în raport cu cristalele obișnuite masive. Soluțiile metastabile solide noi sau amestecurile omogene din elemente inițiale nemiscibile, care s-au format, inclusiv cele în stare amorfă, prezintă proprietăți noi. În special acest fapt se relevă la NS din semiconductoare pentru elemente galvanomagnetice.

Viteza de avans a semifabricatului inițial în zona de încălzire se menține în limitele de la 10 până la 200 $\mu\text{m/s}$, totuși este posibilă aplicarea oricăror alte viteze de avans, care asigură continuitate procesului de tragere. NS filiformă trasă se

răcește în mod natural în aer, totuși pentru materiale cu temperaturi înalte este indicată răcirea forțată cu ajutorul jetului de lichid 15. Pentru protecția zonei de întindere contra oxidării se aplică suflarea cu gaz inert, mai ales cu argon. În acest scop instalația este dotată cu o manta de protecție 16 din sticlă de cuarț (suflarea exterioară) și cu un tub subțire 17, care se introduce de sus în tubul de sticlă 7 al semifabricatului inițial (pentru suflarea din interior). Procesul cu argon demarează înainte de începerea încălzirii semifabricatului și se menține în cursul întregului proces de obținere a NS filiforme. La confecționarea NS pe bază de materiale metalice (cositor, plumb, aliaje de nichel ș.a.) suflarea zonei de încălzire cu gaz inert poate fi exclusă, dacă protecția microfiredor datorită izolației ei dielectrice la încălzire și la topire este suficientă pentru obținerea proprietăților necesare ale NS.

Trebuie de menționat că toate regimurile tehnologice enumerate concrete reprezintă numai ilustrarea procedurii de obținere propusă a NS filiforme, însă nu epuizează în întregime toate posibilitățile sale.

Tehnologia descrisă asigură subțierea fiecărui microfibr inițial, mai ales a microconductorului turnat, de 100...2000 ori. Raportul diametrelor microfiredor inițiale față de diametrele nanofiredor obținute în NS filiformă este funcție de viscozitatea sticlei în zona de întindere (și prin urmare și de temperatura în această zonă) și de viteza de tragere a tubului capilar. Controlul și menținerea temperaturii prescrise la tragerea NS se menține în mod automat prin reglarea tensiunii pe inductor la semnalul pirometrului electronic. Reglarea vitezei de tragere a NS se asigură prin schimbarea vitezei de rotație a bobinei de recepție 14.

Umplerea spațiului dintre segmente de microfiredor în toron cu sticlă sau cu alte materiale, în special cu cele analogice din punct de vedere al compoziției, cu firele microconductorilor izolate în toron, datorită cărui fapt se asigură compacitatea semifabricatului inițial și în primul rând a toronului reprezintă precizarea procedurii principale propuse de obținere a NS și îndeplinirea ei nu este obligatorie pentru toate variantele de construcție a NS. Totuși pentru multe materiale ale firelor nanoconductorilor obținerea unei nanostructuri neregulate suplimentare, după cum s-a indicat anterior, sporește proprietățile electrofizice și caracteristicile de exploatare ale acestora, inclusiv rezistența. În afară de aceasta, în cazul utilizării materialelor conductoare, care asigură compacitatea toronului în semifabricatul inițial, se simplifică substanțial procedura de încălzire a tuturor componentelor toronului menționat în câmpul electromagnetic de înaltă frecvență al inductorului, de topire a acestora și de înmuiere a sticlei.

Umplerea spațiului dintre segmentele de microfiredor, de exemplu de microconductorii turnate, în toron (semifabricat) se realizează în mod analogic cu metoda menționată mai sus de umplere a tuburilor capilare înfundate. Însă în cazul de față în topitura materialului de umplere se introduce capătul deschis al tubului de sticlă cu toronul strâns împachetat, iar al doilea capăt de sus al tubului se lipește în prealabil. Operația se efectuează în vid, în interiorul camerei de lucru tubulară (de obicei de cuarț), racordată la sistemul de vid și la sistemul de alimentare cu gaz inert în condiția presiunii controlate. În primul rând din camera de lucru se îndepărtează aerul prin pompare până la un vid de cel puțin 10-3 mm Hg, camera se spală cu argon pur și apoi se îndepărtează gazul din nou prin pompare până la același nivel sau un nivel mai înalt de vid, după care cuptorul tubular se încălzește până la o temperatură cu 10...20°C mai înaltă decât temperatura de topire (sau de înmuiere suficientă, în caz de sticlă) a materialului de umplere. În continuare tubul inițial cu toron de microfiredor izolate se introduce cu capătul deschis în topitură (de obicei la o adâncime de 5...10 mm) și se pompează în camera de lucru argon pur.

În funcție de construcția dispozitivului utilizat valoarea absolută a presiunii argonului pompat se reglează de la 20 până la 200 kPa. Cu cât microconductorii inițiali sunt mai subțiri, cu atât mai mică este secțiunea fantelor dintre ele, și cu atât mai mare trebuie să fie valoarea acestei presiuni. O mare însemnătate o are de asemenea viscozitatea topiturii materialului de umplere și adeziunea lui la izolația de sticlă din toron. Lungimea părții de umplere a tubului se poate regla cu ajutorul presiunii argonului, însă pentru fiecare fel de material această valoare se determină în mod experimental.

Pentru umplerea interstițiilor dintre izolația microfiredor (microconductorilor turnate) din toronul inițial cu materialul din cuvetă, tubul cu toron se menține sub presiune la temperatură constantă timp de 20...30 min pentru topiturile materialelor conductoare și 40...60 min pentru sticle ușor fuzibile. În continuare deplasând în jos față de camera de lucru cuptorul tubular cu o viteză de 0,02...3 mm/min se provoacă solidificarea materialului de umplere. După răcirea deplină a tubului de sticlă inițial, camera se deschide, tubul de sticlă se extrage și se retează capătul lui de sticlă, inclusiv (lipit) de sus.

De exemplu, la umplerea cu bismut a tubului cu toronul inițial de microconductorii pe bază de aliaj InSb_{1-x-y} – Bi_x – Ge_y se menține presiunea argonului în camera de lucru la cca 80 kPa, temperatura de la 350 până la 450°C, viteza de cristalizare fiind de 0,05 mm/min.