

Invenția se referă la tehnologia materialelor destinată pentru electronică și construcții de aparate, și anume la nanostructuri compozite orânduite, mai ales din dielectrici, semiconductori, semimetale, metale și superconductori. Este cunoscută nanostructura, denumită uneori nanocompoziție, alcătuită din matrice special prelucrată în formă de placă subțire sau de peliculă pe bază de  $\text{SiO}_2$  sau  $\text{Al}_2\text{O}_3$  cu structură microporoasă, în care microporiile sunt umplute cu bismut (bi), care formează nanofire conducătoare, adică nanoconductori, cu diametrul de la 8 până la 100 nm [1, 2]. Acești nanoconductori împreună cu matricea dielectrică care îi înconjoară formează o nanostructură, care posedă proprietăți termoelectrice mai înalte în comparație cu materialele semiconductoare masive și semimetalice, în special coeficientul Seebeck (coeficientul tensiunii electromotoare termice) și factorul termoelectric de calitate (coeficientul Z).

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

Este cunoscut procedeul de confecționare a nanostructurii, care include formarea unui semifabricat sub formă de fascicul strâns împachetat de microfibre conducătoare în izolație dielectrică individuală, mai ales de sticlă (de exemplu, microconductoarelor turnate) cu diametrul fasciculului 1...25 mm, amplasat în înveliș de sticlă comun, formând matricea inițială, încălzirea semifabricatului până la temperatura de topire și înmuierea componentelor ei, tragerea din semifabricat al unui microfibră comun cu răcirea lui ulterioară [3]. Totodată, microcapilarul de sticlă tras, umplut de microfascicul în formare, alcătuit din nanocapilare, care la rândul lor sunt umplute cu material formator devine conducător inițial - metal, semimetal sau supraconductor. Ca urmare, după răcire naturală sau forțată a microcapilarului final tras, solidificarea tuturor componentelor sticloase și cristalizarea nanoconductoarelor de cristal în formare se constituie o structură legată din nanoconductoarele izolate între ele în matrice comună și înveliș de sticlă, care reprezintă o nanostructură filiformă, de preferință sub formă de segmente rectilinii.

Procedeul descris este analogul cel mai apropiat al invenției propuse.

Neajunsul procedurii cunoscut este un procent înalt al microrupturilor în firele nanoconductoarelor, mai ales din materialele ușor fuzibile (la care temperatura de topire este inferioară temperaturii de începere a înmuierii sticlei) și din materialele care își măresc densitatea la topire (Bi, Sb, Ge,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ș.a.). Acestui fapt îi contribuie, așa - numita sfericitate a materialului formator devine în interiorul capilarului învelișului de sticlă din cauza forțelor tragerii superficiale ale topiturii în procesul de confecționare a NSF.

Problema, pe care o rezolvă prezenta invenție suplimentară, este înlăturarea neajunsurilor indicate ale procedurii cunoscut de confecționare a nanostructurii filiforme și asigurarea continuității firelor nanoconductoarelor în nanostructuri filiforme.

Natura invenției se reduce la următoarele. Procesul de confecționare a NSF include asamblarea fasciculului segmentelor de microconductoare în izolație de sticlă, amplasarea lui în interiorul unei fiole, vacuumarea, adică vidarea vacuumetrică a acestei fiole, ermetizarea ei, mai ales prin lipire cu flacăra unui arzător, strângerea fasciculului la încălzire până la temperatura de înmuiere a pereților fiolei și subțierea ulterioară a semifabricatului obținut în acest fel din fir la o temperatură mai înaltă decât temperatura de înmuiere a tuturor componentelor de sticlă și celor conducătoare ale semifabricatului (adică topirea firelor de microconductoare) în zona de lucru de formare a firului, până la atingerea dimensiunilor transversale nanometrice ale firelor, nanoconductoarelor obținute în componența firului tras, care formează NSF. Însă spre deosebire de procedeul cunoscut subțierea semifabricatului se îndeplinește pe etape din mai multe cicluri, cu formarea firelor - semifabricate intermediare și se subțiază consecutiv aceste fire - semifabricate, obținute la fiecare întindere succesivă, totodată fiecare astfel de întindere în cursul unui ciclu se efectuează sub acțiunea unei forțe constante și unei temperaturi constante, în așa fel ca raportul acestei forțe față de vâscozitatea sticlei în zona de lucru de încălzire a semifabricatului să se micșoreze pas cu pas de la ciclu la ciclu proporțional cu pătratul diametrului firului tras.

În afară de aceasta, se propun precizările și modificările următoare ale procedurii propus. Conform primului din ele în zona de lucru de încălzire a semifabricatului și de formare a firului se creează un gradient pozitiv de temperatură în direcția de tragere a semifabricatului de sus în jos cu o temperatură maximă în capătul inferior al zonei de lucru.

Acest lucru se asigură prin faptul, că încălzirea semifabricatului inițial și celor intermediare se realizează într-un încălzitor tubular inelar din material electroconductor, de exemplu din grafit silicificat, situat în câmpul unui inductor de înaltă frecvență deasupra lui. Principial este posibil de realizat de asemenea un astfel de gradient de temperaturi cu ajutorul unui cuptor tubular cu mai multe secții de încălzire electrică directă a conductoarelor sau spiralelor, dar anume utilizarea încălzirii prin înaltă frecvență în îmbinare cu inel din grafit silicificat, situat deasupra inductorului de înaltă frecvență asigură mai simplu și mai fiabil câmpul de temperatură necesar pentru formarea microfirului cu nanoconductoare.

Se mai propune de asemenea înălțimea zonei de încălzire a semifabricatului și de formare a firului să se mențină în gama de la 1,5 până la 5 din diametrul exterior al semifabricatului.

Succesiunea fazelor tehnologice principale cu al căror ajutor se realizează procedeul propus de confecționare a nanostructurii filiforme descrise, include mai multe proceduri, descrise mai jos. Ele ilustrează posibilitățile practice și posibilitățile realizării invenției propuse.

Faza 1. Obținerea microfirelor în înveliș de sticlă.

Astfel de microfibre sub formă de microconductor turnat în izolație de sticlă se pot obține prin metoda Taylor sau metoda Taylor - Ulitovski. Cea din urmă este un proces industrial standard și în prezent nu reprezintă dificultăți. Cu toate că trebuie de menționat, că turnarea microconductorilor semiconductoare și semimetalice prezintă anumite particularități, legate atât cu proprietăți metalurgice ale acestor materiale, cât și cu cerințele de asigurare a purității semiconductoare a firelor. Noi, pentru obținerea microconductorilor turnate, ne-am folosit de metoda Taylor-Ulitovski. În afară de procedeul menționat, au fost obținute microfibre în înveliș de sticlă prin metoda de umplere a capilarelor înfundate. În acest caz se creează diferența pozitivă a presiunilor dintre suprafața topiturii, în care se cufundă capetele deschise ale capilarelor de sticlă și volumul interior al acestor capilare. După umplerea capilarelor cu topitura materialului formator devine fasciculul de capilare cu topitură în interior se răcește orientat, obținând fibre vitrificate. În felul acesta au fost obținute fibre din bismut cu diametrul 40-60  $\mu\text{m}$  în înveliș de sticlă, din sticlă pîrex.

Faza 2. Confecționarea semifabricatului inițial.

Semifabricatul inițial se obține, adunând segmente de microconductor de lungime prescrisă (de obicei de la 30 până la 200 mm, cu toate că lungimea poate fi arbitrară) într-un fascicul unic (după posibilitate strâns împachetat), care se amplasează în interiorul tubului de sticlă - unei fiole. Fiola se cuplează cu capătul liber la pompa vacuumetrică și se evacuează prin pompare până la presiunea de ordinul a 10-3 Tori, se spală cu argon și se evacuează prin pompare din nou până la vidul indicat. De obicei, este suficient să se utilizeze o pompă cu vid preliminar, însă în caz de necesitate de asigurare a unei purități sporite a materialelor, se utilizează sistemul vacuumetric cu pompă de difuziune, care asigură un nivel mai înalt de vid (până la  $1 \cdot 10^{-5}$  Tori). Apoi fiola se amplasează într-un cuptor cilindric și, continuând evacuarea prin pompare, acesta se încălzește până la temperatura de înmuiere a sticlei și se asigură strângerea fasciculului de microconductor a pereților ampulei de sticlă în interiorul ei. În continuare tubul - fiolă se lipește, de exemplu în flacăra unui arzător de gaze (propan și oxigen). Se admite să se efectueze lipirea fiolei înainte de strângerea fasciculului. În acest caz strângerea fasciculului se execută într-o fiolă vacuumetrică cu microconductor, indiferent de sistemul vacuumetric. În ultimul caz, pentru îmbunătățirea degazării fasciculului de microconductor inițial, evacuarea fiolei înainte de lipirea ei se face în condiția unei temperaturi înalte în zona de amplasare a fasciculului, însă la o temperatură mai redusă de înmuiere a sticlei (de ordinul a 20-300°C).

Faza 3. Întinderea și subțierea semifabricatului inițial și celor intermediare.

La realizarea acestei faze semifabricatul se fixează în mecanismul de avans cu viteză reglabilă în așa fel, ca capătul inferior al fasciculului strâns împachetat de microconductor în înveliș de sticlă să se amplaseze în zona de încălzire a cuptorului tubular sau a încălzitorului inelar. Cele mai bune rezultate au fost obținute la utilizarea încălzitorului inelar din material conductor rezistent la temperatură înaltă (grafit silicificat), încins în câmpul inductorului de înaltă frecvență. Avantajul unui astfel de încălzitor se reduce la posibilitatea de inerție scăzută a acestuia (constanta de timp de 3-10 s în funcție de dimensiuni și de temperatură) în raport cu cuptorul, care utilizează elementele încălzirii electrice directe, precum și în posibilitatea de a realiza gradientul necesar de temperaturi de sus în jos cu temperatură maximă în capătul inferior al încălzitorului. Anume aici se situează zona principală de lucru pentru formarea firului tras. Temperatura în această zonă se menține mai înaltă decât temperatura de înmuiere a tuturor componentelor de sticlă și temperatura de topire a firelor de microconductor în semifabricatul inițial. Tragerea și subțierea acestui semifabricat se efectuează, aplicând efortul de tragere la capătul inferior al acestuia. Coeficientul de subțiere și viteza de tragere a firului în formare se determină mai ales de vîscozitatea sticlei, care depinde exponențial de temperatură, și de forța de întindere  $F$  a semifabricatului. Valoarea acestei forțe se alege în funcție de diametrul semifabricatului și de vîscozitatea sticlei în zona de formare a firului tras, care în ciclurile ulterioare de subțiere servește el însuși în calitate de semifabricat intermediar. În acest scop, semifabricatul intermediar se fixează în mecanismul de avans și se amplasează în zona de încălzire în mod analogic cu semifabricatul inițial. După aceasta, ciclul de încălzire cu tragere se repetă, subțind consecutiv firele intermediare obținute la tragerea următoare a semifabricatului până la dimensiunile nanometrice necesare ale firului. Numărul de cicluri de subțiere se găsește de obicei în limitele de la 2 până la 6, cu toate că aceste cifre pot fi schimbate în orice parte în funcție de regimuri reglabile ale procesului (forței de tragere și temperaturi de încălzire), de proprietățile materialelor inițiale și parametrii finali necesari ai nanostructurii filiforme. În cursul fiecărui ciclu forța de tragere și temperatura în zona de lucru de formare a firului tras (și prin urmare și vîscozitate componentelor de sticlă ale semifabricatului) se mențin constante. Însă totodată,  $F$  și  $\eta$  se propun a fi modificate de la ciclu la ciclu în așa fel ca raportul forței de întindere față de vîscozitate ( $F/\eta$ ) în fiecare ciclu următor să se micșoreze pas cu pas proporțional cu micșorarea pătratului diametrului  $D$  al semifabricatului subțiat. Adică, dacă în timpul ciclului  $i$  diametrul semifabricatului (inițial sau intermediar era  $D_i$ ), iar după acest ciclu firul tras, care servește în calitate de semifabricat pentru ciclul următor de subțiere, are deja diametrul  $D_{i+1} < D_i$ , atunci raportul  $(F/\eta)_{i+1}$  trebuie să fie micșorat în comparație cu valoarea anterioară  $(F/\eta)_i$ , de  $(D_i/D_{i+1})^2$  ori.

Esența invenției, a cărei nouitate se referă în general la această fază, se explică cu ajutorul fig. 1, unde este prezentată una din variantele schemei de realizare a procedurii propus de confecționare a nanostructurii filiforme în faza a 3-a a procesului tehnologic, și anume primul ciclu de subțiere (încălzirea și întinderea semifabricatului inițial). Aici:

- 1 - semifabricat sub formă de fiolă de sticlă lipită cu microconductor strâns împachetate în izolație de sticlă;
- 2 - cuptor tubular sub formă de inel de grafit silicificat;
- 3 - inductor de înaltă frecvență;
- 4 - firul supus tragerii cu microconductor subțiate.

După cum au demonstrat experimentele, cea mai bună variantă a regimului tehnologic este cea la care înălțimea zonei de încălzire și de formare a firului subțiat stă în limitele de la 1,5 până la 5 diametre exterioare ale semifabricatului subțiat. Adică, este de dorit ca să se schimbe înălțimea încălzitorului (și să micșoreze diametrul interior al acestuia) de la ciclu la ciclu. Totuși acest fapt complică procesul și altfel de variantă este preferabil să se realizeze în caz de producție în serie, când pentru fiecare ciclu de subțiere se utilizează instalații separate. Forța de întindere se schimbă de la ciclu la ciclu pentru diverse materiale utilizate și diametre inițiale ale semifabricatelor de la cea maximă, de ordinul a 2000 N, până la - 0,4 N. Vâscozitatea sticlelor se afla în limitele  $10^{-2} \dots 10^{-3}$  kg/m-s) și se calculează în funcție de temperatură, conform datelor tehnice ale producătorului. De exemplu, pentru sticlă pirex dependența vâscozității  $\eta$  de temperatura T se descrie prin următoarea relație empirică:

$$\eta = \exp(25,32 - 0,01245 T).$$

Aceasta permite să se calculeze vâscozitatea inițială a sticlei pentru primul ciclu după temperatura măsurată a cuptorului tubular, precum și să mențină raportul necesar  $(F/\eta)_i$  pentru ciclurile ulterioare de subțiere, pornind de la valorile diametrului semifabricatelor intermediare pentru două de astfel de cicluri succesive.

La executarea lucrărilor experimentale conform încercărilor după metoda propusă au fost obținute nanostructuri filiforme cu fire de nanoconductoare din Bi, Sb, Ge, aliaj de  $Bi_{0,88}Sb_{0,12}$ , precum și aliajele pe baza Sn și Pb cu Ag. Toate microconductoarele inițiale în izolație de sticlă au fost obținute conform tehnologiei standard după Taylor - Ulitovski, însă pentru semimetale și germaniu s-a utilizat protecția microbării cu gaz inert (argon), atât în interiorul tubului de sticlă, cât și din exterior. Turnarea se efectua în tuburi de sticlă marca „pirex” și „simax”, iar pentru germaniu era utilizată sticlă de înaltă temperatură C33-2. Pentru metale și aliaje temperatura de topire depășea  $1200^{\circ}C$ , era necesară utilizarea tuburilor de sticlă din sticlă de cuarț, de exemplu tip „vicor”.

Tuburile-fiole erau confecționate din sticle de acelrași mărci, ca și izolația de sticlă a microconductoarelor. Acest fapt se efectua pentru reducerea tensiunilor termice în semifabricatul inițial și cele intermediare, precum și în produsul final - nanostructura filiformă. Gama temperaturilor de regim în zona de încălzire și de formare a firului tras cu fire din toate materialele încercate, în afară de Ge, se afla în limitele de la  $700$  până la  $950^{\circ}C$ . Pentru obținerea nanostructurilor din germaniu această temperatură atingea  $1050^{\circ}C$ . Întinderea și subțierea semifabricatelor se efectuează în cursul unui număr de cicluri, care asigură realizarea diametrului necesar de nanoconductoare în firul tras, care în cicluri finale este deja nanostructură filiformă. Totuși, din punctul de vedere tehnologic este nedorită, pentru ca diametrul comun al unei astfel de nanostructuri să fie mai mic  $150 \mu m$ . Dacă numărul de microconductoare inițial în semifabricat este insuficient pentru nanostructura confecționată diametrul ei comun după un șir de subțieri devine inferior valorii de  $200 \mu m$ , iar diametrele nanoconductoarelor nu au atins dimensiunile necesare, atunci se utilizează metoda asamblării repetate a semifabricatelor intermediare obținute și încălzirea și întinderea lor repetată.

Numărul de microconductoare inițiale în semifabricat și, respectiv, de nanoconductoare în nanostructura filiformă finală varia în experimentele noastre de la 5 până la 50 mii. Cu toate că aceste limite pot fi extinse. Diametrul comun al structurilor obținute se află în limitele de la  $100$  până la  $500 \mu m$ . În fig. 2 și fig. 3 sunt prezentate fotografii obținute la microscopul electronic, pentru diverse secțiuni ale nanostructurilor filiforme, din bismut, și respectiv, din germaniu.

După cum se vede din fotografiile diametrele nanoconductoarelor în structura obținută se află în limitele de la  $100$  până la  $400$  nanometri.

În afară de aceasta, a fost realizată varianta menționată mai sus a procedurii propus, în care nanostructurile filiforme deja obținute se adunau din nou în fascicul strâns împachetat (de obicei cu diametrul de  $3-5$  mm), erau amplasate într-un tub-fiolă comun, care era evacuată prin pompare, se strângea la încălzire și se lipea, ca la pregătirea semifabricatului inițial dintr-un fascicul de microconductoare.

În continuare, procedura subțierii succesive în cursul a mai multor cicluri se repeta din nou, în conformitate cu faza 3, și ca rezultat au fost obținute nanostructuri filiforme de tip mai complicat, care conțineau până la 1 milion de nanoconductoare cu diametrul de la câteva zeci până la  $200$  nanometri.

În fig. 4 este prezentată microfotografia uneia din astfel de nanostructuri filiforme cu fire din bismut. În mod analogic se obțin și nanostructuri filiforme combinate din alte materiale.