

Invenția se referă la electronică, în particular la tehnologia confecționării materialelor pentru electronică și construcția de aparate, și anume la nanostructurile compozite sistematizate.

Se cunoaște o nanostructură, care conține o matrice dielectrică în formă de placă subțire sau de peliculă pe bază de SiO_2 sau Al_2O_3 cu o structură microporoasă, în care microporiile sunt umpluți cu bismut (Bi), care formează nanofire conducătoare, adică nanoconductori, având diametrul 8...100 nm. Acești nanoconductori împreună cu matricea dielectrică formează nanostructura, care prezintă proprietăți termoelectrice mai înalte în comparație cu materialele semiconductoare și semimetale masive, mai ales în ce privește coeficientul Seebeck și factorul de calitate termoelectric [1, 2].

Dezavantajele acestei nanostructuri rezultă din faptul că este inutilizabilă în practică, în special pentru confecționarea pe baza ei a microtermocuplurilor, generatoarelor termoelectrice, capetelor bolometrice, termoconvertizoarelor de măsurare și a altor dispozitive termoelectrice din cauza lungimii insuficiente a nanoconductoarelor, care nu depășește 0,1 mm. Nanostructura menționată a fost obținută doar în scopuri de cercetare, mai ales pentru studierea proprietăților termoelectrice.

Este cunoscut de asemenea un procedeu de confecționare a segmentelor extrafine de microconductoare în izolație de sticlă, cu firul din material electroconductor, mai ales Bi și aliajelor cu Sb prin crearea într-un microconductor obișnuit subțiri locale ale firului, care formează un nanofir solitar scurt cu diametrul de la 100, până la 30 nm. Această subțiere se creează prin încălzirea cu impulsuri de scurtă durată (de obicei cu ajutorul laserului) a segmentului de microconductor turnat cu întinderea lui concomitentă până la momentul de solidificare, totodată nanofirul menționat poate și să nu contacteze cu izolația de sticlă la locul diametrului minim al acestuia [3].

Procedeu sus-menționat este complicat și necesită un volum mare de muncă, el nu asigură o lungime suficientă a sectorului conducător de nanofir obținut, ceea ce limitează utilizarea lui practică. Construcția menționată obținută prin acest procedeu a urmărit de asemenea niște obiective pur științifice.

Cea mai apropiată soluție este un procedeu de confecționare a nanostructurii, care include formarea semifabricatului în formă de fascicul strâns împachetat de microfibre conducătoare în izolație dielectrică individuală, în special, din sticlă cu diametrul fascicului de 1...25 mm, amplasat în înveliș de sticlă comun, formând matricea inițială, încălzirea semifabricatului până la temperatura de topire și de înmuiere a componentelor lui, tragerea din semifabricat a unui singur microfir comun cu răcirea lui ulterioară. Totodată, tubul microcapilar de sticlă tras, este umplut cu microfasciculul în formare, alcătuit din tuburi nanocapilare care, la rândul lor, sunt umplute cu materialul conducător inițial formator de fir din metal, de exemplu, semimetal, semiconductor sau supraconductor. Ca urmare, după răcire firească sau forțată a tubului microcapilar de finisare tras, solidificarea tuturor componentelor sticloase și cristalizarea nanoconductorilor cristalini în formare, apare o structură legată din nanoconductori izolați reciproc într-o matrice comună și în înveliș de sticlă, care reprezintă o nanostructură filiformă. Nanostructura filiformă menționată se înfășoară pe bobina de recepție sau se așează în formă de segmente rectilinii separate [4].

Dezavantajul acestui procedeu constă în dificultatea formării semifabricatului, în special la utilizarea microfivelor vitrificate în formă de microconductor turnat, precum și la asigurarea paralelismului lor în fascicul.

Problema pe care o rezolvă invenția este înlăturarea neajunsurilor menționate ale procedurii cel mai apropiat de confecționare a unei nanostructuri.

Procedeu de confecționare a unei nanostructuri filiforme înlătură dezavantajele menționate mai sus prin aceea că include formarea unui semifabricat executat ca un toron de microfibre conductoare de curent strâns împachetate, de exemplu, din metal, semimetal, semiconductor sau supraconductor, fiecare microfir fiind în izolație dielectrică, de exemplu, de sticlă, care este amplasat într-un tub de sticlă, totodată diametrul toronului este de 1...25 mm, încălzirea semifabricatului până la temperatura de înmuiere și topire a componentelor lui, întinderea semifabricatului până la obținerea nanostructurii filiforme și răcirea ulterioară a acesteia. Formarea semifabricatului se efectuează prin confecționarea prealabilă a unui semifabricat inițial de formă alungită, compus din tuburi microcapilare cave de sticlă, plasate reciproc paralel, amplasat în tubul de sticlă. Apoi tuburile capilare se umplu cu material formator de microfibre conductoare de curent, scufundând semifabricatul inițial din partea capetelor deschise ale tuburilor microcapilare în topitura materialului formator de microfibre conductoare de curent și creând diferența pozitivă de presiune între suprafața liberă a topiturii menționate și cavitățile tuburilor microcapilare.

Spațiul dintre tuburile microcapilare ale semifabricatului se umple, concomitent sau după umplerea acestora, cu material din, de exemplu, metal pur, aliaj de metal, semiconductor, supraconductor, semimetal sau sticlă.

Spațiul dintre tuburile microcapilare ale semifabricatului se umple, înainte de umplerea acestora, cu, de exemplu, material din sticlă, metal, aliaj de metal, semiconductor, semimetal sau supraconductor la o temperatură ce nu depășește temperatura de înmuiere a tubului de sticlă și a pereților tuburilor microcapilare, totodată parametrii termofizici ai tubului de sticlă și ai tuburilor microcapilare sunt apropiați.

Semifabricatul inițial se formează în două sau mai multe etape, încălzindu-l, întinzându-l și subțindu-l succesiv până la obținerea diametrului interior necesar al tuburilor microcapilare.

Semifabricatul inițial se formează în formă de matrice din sticlă trasă, de exemplu, cilindrică, în care, de-a lungul lungimii acesteia, sunt executate găuri înfundate.

Procedura de încălzire, înmuiere și topire a componentelor semifabricatului și întinderea lui se efectuează mai mult decât o singură dată, repetându-le până la atingerea dimensiunilor nanometrice ale firelor conductoare.

Nanostructura, care în conformitate cu prezenta invenție se realizează cu ajutorul procedurii propus, corespunde celei mai apropiate soluții. Aceasta este executată în formă filiformă, mai ales cilindrică, în formă de microfascicul multifilar, în înveliș comun de sticlă, construit din nanoconductoare (nanofire) strâns împachetate în izolație

dielectrică individuală. Însă, spre deosebire de cea mai apropiată soluție, procedeul propus realizează varianta nanostructurii mai ales cu același material al firului tuturor nanoconductoarelor în orice combinație din seria: metalic, semimetalic, semiconductor, supraconductor, inclusiv cel magnetic. Diametrele firelor nanoconductoarelor, a căror obținere asigură procedeul propus de confecționare a nanostructurii, constituie de la 1 până la 500 nm, în condiția grosimilor izolației dielectrice (de obicei de sticlă) de la 1 până la 2000 nm. În secțiunea unei singure nanostructuri filiforme pot fi incluse de la mai multe mii până la mai multe sute de mii de nanofire în izolație dielectrică. Materialele firelor nanoconductoarelor, pe de o parte, și cavităților dintre izolația nanoconductoarelor, pe de altă parte, pot fi atât identice, cât și diferite.

Procedeul se realizează în felul următor.

Se confecționează tuburile capilare cave de sticlă, de exemplu din sticlă pirex, care se alege după diametrul inițial și lungimea prescrisă. Tuburile capilare se adună într-un fascicul strâns împachetat, care se introduce în interiorul tubului de sticlă cu diametrul de până la 20 mm, de obicei, la unul din capetele lui, cu toate că este posibilă utilizarea unui fascicul lung, care umple tubul pe toată lungimea lui. Lungimea tip a fasciculului de tuburi capilare este de la 20 până la 40 mm. La necesitate, în tub se adaugă tuburi capilare suplimentare sau microtije de sticlă pentru îndesarea fasciculului. În continuare, tubul de sticlă menționat cu tuburi microcapilare, care împreună reprezintă semifabricatul prealabil (inițial), se fixează în mecanismul de avans în așa fel, ca zona cu tuburi capilare să fie în partea de jos, în zona de încălzire. Încălzirea se realizează ori într-un cuptor tubular cu încălzitor spiralat (cu carcasă sau fără carcasă) sau în flacăra unui arzător de gaze special, de exemplu inelar. De asemenea, este posibilă încălzirea cu ajutorul unui jet de gaz fierbinte sau de plasmă. După înmuierea capătului semifabricatului cu tuburi capilare până la temperatura demarării curgerii vâscoase a sticlei (pentru sticla pirex, această temperatură este de circa 650...700°C) acesta se întinde, subțind semifabricatul inițial cu tuburi capilare, păstrând similitudinea formei inițiale, însă îndesând concomitent și fasciculul de tuburi capilare. Totodată, tubul cu ajutorul mecanismului de avans se deplasează fără întrerupere în zona de încălzire optimă. Această procedură se poate repeta de mai multe ori până la atingerea diametrului interior necesar al tuburilor microcapilare (mai ales de la 5 până la 30 μm). Înainte de a purcede la operațiile ulterioare, se formează capătul inferior al semifabricatului, asigurând planeitatea lui, de exemplu, retezând surplusurile tuburilor capilare cu ajutorul unui disc de diamant. Capătul superior al tuburilor microcapilare împreună cu tubul comun de sticlă se lipește, asigurându-le etanșetatea.

În continuare, semifabricatul obținut se fixează în instalația pentru umplerea tuburilor capilare înfundate, după cum a fost descris acest lucru în invenția precedentă, zona de lucru se etanșează, se evacuează prin pompă cu ajutorul pompei de vid, care face parte din instalație, se topește materialul formator de fire într-un recipient, amplasat sub capătul semifabricatului, după care în topitura formată se cufundă capătul acestui semifabricat. Totodată, în tuburile microcapilare se menține vidul. Pompând în cameră gaz inert (de exemplu, argon), se creează o diferență pozitivă de presiuni între suprafața topiturii și cavitatea tuburilor microcapilare, care de asemenea se află în zona de temperatură care, la rândul ei, depășește temperatura de topire a materialului formator de fire. Topitura se presează în aceste tuburi microcapilare, după care semifabricatul se răcește, de obicei de sus în jos, de exemplu, deplasând cuptorul exterior în jos sau asigurând în alt mod scăderea temperaturii semifabricatului în condiția direcționării respective a gradientului de temperaturi.

Umplerea tuburilor microcapilare ale semifabricatului este posibilă și fără vacuumarea cavității tuburilor microcapilare dintre ele, datorită doar presiunii excedentare (mai înalte decât cea atmosferică) a gazului inert deasupra suprafeței topiturii, însă vacuumarea prealabilă asigură protecția materialului formator de fire contra oxidării, ceea ce este important pentru nanostructuri din polimateriale, de exemplu, semiconductoare și semimetalice.

La umplerea tuburilor microcapilare ale semifabricatului inițial cu material formator de fire, se umple concomitent și spațiul dintre pereții tuburilor microcapilare învecinate. La necesitatea umplerii separate a tuburilor microcapilare și a spațiului dintre ele, de exemplu, când este necesar ca acestea să fie din diferite materiale (sticlă și material conducător, semiconductor și metal, etc.), procesul de umplere se efectuează în două etape. La început se asigură doar etanșetatea tuburilor microcapilare, lipind capetele lor și asigurând o derivație separată din tubul comun. Apoi, la umplerea acestor tuburi microcapilare, după pomparea gazului și producere efectului presiunii asupra suprafeței topiturii, în tub și în spațiul din interiorul lui prin urmare, și în spațiul dintre tuburile microcapilare se asigură aceeași presiune ca și deasupra topiturii. Din această cauză, cavitățile dintre tuburile microcapilare nu se umplu cu topitura materialului formator de fire. În etapa a doua, se lipește derivația de la tubul de sticlă și la repetarea procesului analogic, însă cu alt material, se umple spațiul dintre tuburile microcapilare. Bineînțeles, în acest caz temperatura procesului de umplere trebuie să fie mai scăzută decât temperatura de topire a firelor din microfibre ale semifabricatului. În experimentele de realizare a acestui proces în calitate de material formator de fire se utilizează *Ge* și materialul termoelectric semiconductor Bi_2Te_3 , iar în calitate de umplutură a spațiului dintre tuburile microcapilare *Bi*, la care temperatura de topire este cu mult mai scăzută decât la *Ge* și Bi_2Te_3 .

La realizarea variantei inverse a procedurii, când în primul rând se umple spațiul dintre tuburile microcapilare, iar apoi însăși tuburile microcapilare, semifabricatul inițial se realizează în așa fel ca capetele tuburilor microcapilare să depășească capătul inferior al tubului de sticlă. Atunci ele pot fi lipite (și ele nu vor fi pompate), iar după umplerea spațiului dintre tuburile microcapilare, ele se vor rețeza, iar procedura se va repeta, umplând în acest caz numai tuburile microcapilare cu material formator de fire. Aici este posibilă și varianta procedurii propus, adică fără lipirea capetelor tuburilor microcapilare. Pentru realizarea ei, tuburile microcapilare trebuie de asemenea să depășească nivelul inferior al tubului de sticlă comun, însă înainte de evacuare prin pompă semifabricatul inițial se

cufundă în topitura materialului destinat pentru umplerea spațiului dintre tuburile microcapilare, numai până la adâncimea la care se afundă capetele tuburilor microcapilare, iar capătul inferior al tubului rămâne deschis și se poate evacua prin pompare până la presiune vacuometrică. Atunci cavitățile tuburilor microcapilare vor fi închise și în ele se va menține acea presiune care se va înregistra înainte de evacuarea prin pompare. Apoi, semifabricatul se cufundă mai jos în așa fel ca capătul tubului să se afunde de asemenea în topitură până la umplere și, la acțiunea presiunii gazului inert asupra suprafeței acestei topituri, se umple numai spațiul dintre tuburile microcapilare și nicidecum cavitățile lor. Totodată presiunea gazului nu trebuie să depășească presiunea inițială din camera de lucru înainte de evacuare prin pompare. După încheierea acestei proceduri și răcirea semifabricatului, capetele proeminente ale tuburilor microcapilare se retează, asigurând posibilitatea de repetare a procedurii de umplere a semifabricatului cu topitură, însă în acest caz numai pentru însăși tuburile microcapilare. La realizarea acestei variante spațiul dintre tuburile microcapilare (diametrul interior – 30 μm , iar cel exterior – 60 μm) a fost umplut în prima serie de experiențe – cu sticlă ușor fuzibilă, iar în cea de-a doua serie – cu argint. Tuburile capilare și tubul comun au fost executate din sticlă, termorezistentă C 33-2. Firele din tuburi microcapilare au fost umplute cu aliajul $\text{Bi}_{0,88}\text{Sb}_{0,12}$.

O altă variantă de obținere a semifabricatului (final) pentru confecționarea nanostructurii filiforme se reduce la utilizarea unei matrice compacte de sticlă în formă de tijă cu găuri microcapilare, care de obicei se utilizează în calitate de filtre, de exemplu în cromatografie cu lichid și care se produc în serie. Lipind capătul superior al unei astfel de tije, aceasta se poate utiliza pentru umplerea cu material formator de fire cu ajutorul metodei descrise mai sus de umplere a tuburilor capilare înfundate. La necesitate, o astfel de tijă se poate alungi în prealabil de câteva ori la încălzire până la temperatura de înmuiere a sticlei (550-650°C) în scopul micșorării diametrului tuburilor microcapilare.

Au fost testate toate variantele de confecționare a semifabricatelor descrise mai sus. La confecționarea tuburilor capilare de sticlă și a tuburilor de sticlă au fost utilizate sticle de marca: pirex, nonex; de molibden ușor fuzibile, sticle greu fuzibile C 33-2 și de cuarț. În calitate de material formator de fire (pentru experimentele modelelor) s-au utilizat germaniul, cuprul, argintul, bismutul, telurura de bismut, stibiul, aliajul magnetic pe bază de cobalt. În calitate de material pentru umplerea spațiului dintre tuburile microcapilare din semifabricat s-au utilizat sticle ușor fuzibile, bismutul, staniul, aliajul staniu-argint.

Din toate semifabricatele finale obținute prin variantele descrise ale procedurii propus au fost confecționate nanostructuri filiforme conform tehnologiei descrise în soluția cea mai apropiată. Într-una din serii de experimente, încălzirea capătului inferior al semifabricatului se realizează în inductor de înaltă frecvență (frecvența 1760 kHz) și concomitent de la inelul de grafit salicilic, încins în câmpul de înaltă frecvență a aceluiași inductor. Semifabricatul era tras până la obținerea unui microfir cu diametrul comun de 45 microni în condiția diametrului nanoconductoarelor din germaniu și argint, care constituiau o nanostructură de la 50 până la 70 nm. În calitate de umplutură între microconductoare (adică tuburi microcapilare umplute) în semifabricat a fost utilizat bismutul.

În a doua serie de experimente încălzirea semifabricatului s-a efectuat în flacăra unui arzător inelar de gaze și a unui încălzitor spiralat de sârmă din nicrom, la temperatura de 1120°C. În calitatea de umplutură a spațiului dintre microconductoarele din semifabricat a servit sticla ușor fuzibilă și aliajul argint-staniu. În calitate de fire ale microconductoarelor în semifabricat a fost utilizat germaniul și aliajul magnetic pe bază de cobalt. Au fost obținute nanostructuri filiforme cu diametrele nanoconductoarelor de la 60 până la 90 nm.

A fost realizată varianta de subțiere succesivă a semifabricatului înainte de procedura finală de obținere a nanostructurii filiforme. Totodată, semifabricatul inițial umplut cu tuburi microcapilare cu argint în calitate de fir și cu aliaj argint-staniu în calitate de umplutură între tuburile microcapilare se subția la încălzire până la o temperatură mai înaltă decât temperatura de topire și de înmuiere a tuturor materialelor inițiale (1100°C), subțierea s-a efectuat în două etape de la diametrul exterior inițial de 1 mm până la diametrul final de 4 mm. După aceasta s-a purces la confecționarea nanostructurii filiforme conform procedurii din soluția cea mai apropiată. Diametrul minim atins al firelor nanoconductoarelor în nanostructură a constituit 30 nm.