سنتز نانوپودرها با استفاده از تکنیک پلاسما

صاحبعلی منافی

گروه مهندسی مواد، واحد شاهرود، دانشگاه آزاد اسلامی، شاهرود، ایران

چکیده: تنوع عظیمی از فرآیندهای پلاسمایی برای سنتز نانوپودرها وجود دارد که نسبت به دمای عملکرد که پارامتری ضروری برای ایجاد خواص در محصول است، دسته‌بندی می‌شوند. در نگاه صنعتی، بالاترین درجه در فرآیندهای دمای بالا تحت شرایط کاری محفظه یافت شده است. برای محصولاتی که خواص مناسبی دارند، فرآیندهای پلاسمایی میکروویو دمای پایین مناسب‌ترین روش است. به علاوه، این فرآیندها اجازه پوشش‌دهی ذرات محصول را حتی با فازهای آلی می‌دهد. دیگر فرآیندهایی مانند لیزر یا فرآیندهای شعله‌ای همراه با میدان الکتریکی، تا حدی پتانسیل بالا برای رشد اقتصادی را دارند.

کلمات کلیدی: نانوذرات، فرآیندهای پلاسمایی، فرآیندهای RF، سنتز میکروویو، سنتز لیزری، ذرات پوشش‌داده‌شده، نانوتکنولوژی، تولید نانو.



دکتر صاحبعلی منافی، نویسنده‌ی اول مقاله، دانشگاه آزاد اسلامی، شاهرود

ali_manafi2005@yahoo.com

۱- مقدمه

در این مقاله تلاش شده که توصیف منظمی از فرآیندهای پلاسمایی برای سنتز نانوپودرها صورت بگیرد. فرآیندهای پلاسمایی یکسری فرآیندهای گازی با مزایای ویژه هستند. مهمترین این مزایا، راندمان بالا نسبت به مصرف انرژی، انتخاب مناسب شرایط عملکردی و نیز توزیع اندازه ذرات بسیار باریک است. توزیع اندازه ذرات باریک به دلیل تشکیل ذرات در شرایط پلاسما به‌دست می‌آید. تعداد زیادی از فرآیندهای پلاسمایی توسعه پیدا کرده‌اند.

لانگمویر [۱] در سال ۱۹۲۸، فرآیند پلاسما را ثبت نمود. این فرآیند، حالت گازی ماده شامل ذرات باردار الکتریکی است که مجموع این بارها خنثی می‌باشد. ذرات باردار ممکن است الکترون‌ها، اتم‌ها یا مولکول‌های باردار و در مورد فرآیندهای سنتزی، نانوذرات باردار باشند. درجه یونیزه شدن، نسبت ذرات باردار به خنثی، می‌تواند بسیار کوچک باشد. به پلاسمایی که حاوی ذرات باشد "غبار پلاسمایی" گفته می‌شود. بنابراین، پلاسمایی که برای سنتز ذرات استفاده می‌شود، همیشه غباری است. برای گروه‌بندی فرآیندهای پلاسمایی، تفاوت بین پلاسمای تعادلی و غیر تعادلی ضروری است.

در پلاسمای تعادلی، انرژی همه ذرات باردار، اغلب دما نامیده می‌شود؛ در حالیکه در پلاسمای غیر تعادلی، الکترون‌ها بالاترین، یون‌های سنگین‌تر مقدار کمتر و ذرات خنثای الکتریکی کمترین انرژی را دارند. از نظر فرآیند سنتز پلاسمایی، این نقطه نیاز به بحث‌های جزئی‌تری دارد. فرآیندهای شعله‌ای به پلاسمایی با درجه یونیزاسیون کم و گاهی اوقات "پلاسمای نسبتاً کم دما" گفته می‌شود.

این مقاله، اولین مرور بر سنتز پلاسمایی نیست [۸-۲]. البته بر خلاف مقالات مروری قبلی، در این مقاله سعی شده که فرآیندهایی که تأثیر بر طراحی ابزار و شرایط عملکرد دارد، تشریح شود. نکته اصلی، شرایط رشد خود محدود کننده (self-limitating) ذرات است که منجر به تشکیل ذرات هم‌اندازه است. جدیدترین مطالب فنی را می‌توان در مقاله مروری ولاس (Vollath) و همکارانش یافت [۹].

۲- انتقال انرژی در پلاسما

میدان الکتریکی به ذرات باردار تبدیل می‌شود. ذراتی با بار Q و اختلاف پتانسیل الکتریکی V دارای انرژی می‌شوند:

$$E = QV \qquad (۱$$

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-17]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1397.4.56.3.3]

در میدان الکتریکی تناوبی با فرکانس f، انرژی E به ذرات باردار با جرم m منتقل می‌شوند:

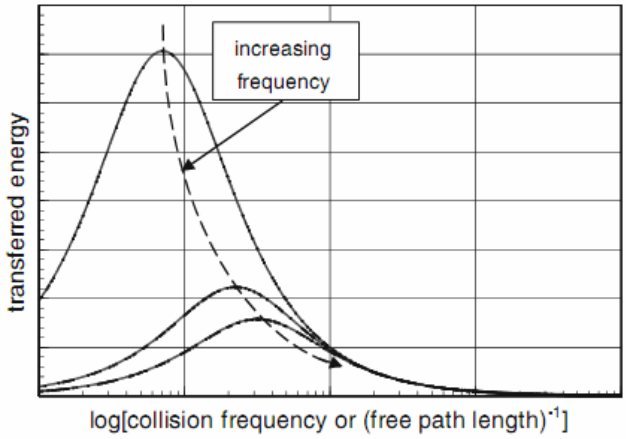
$$E \propto \frac{Q}{mf^2} \qquad (۲$$

معادله (۲) بیان می‌کند که انرژی منتقل شده نسبت مستقیم با بار و نسبت عکس با جرم ذرات و مربع فرکانس دارد. این نتایج زمانی که جرم یون‌ها چند ده هزار برابر بزرگتر از الکترون‌ها باشد اهمیت دارد. همچنین، میدان الکتریکی متناوب انرژی بیشتری را به الکترون‌ها نسبت به یون‌ها و نانوذرات باردار، منتقل می‌نماید. اختلاف جرم اجزاء پلاسما موجب افزایش پلاسما غیر تعادلی حرارتی می‌گردد. بنابراین، دمای الکترون‌ها بسیار بیشتر از یون‌ها یا ذرات خنثی است. بالاخره، در پلاسمای غیرتعادلی تعریف دما بی‌معنی است. دمای واکنش، مقداری متوسط دمایی است که در هنگام خروج از ناحیه پلاسما تعیین می‌شود. فرکانس در سیستم پلاسما از محدوده کیلوهرتز در فرکانس رادیویی (RF) تا گیگاهرتز در سیستم میکروویو نوسان دارد.

البته در پلاسما ذرات باردار ممکن نیست شانس به‌دست آوردن انرژی کامل پتانسیل الکتریکی را داشته باشند، به دلیل آنکه، آنها با ذرات دیگر پلاسما برخورد می‌کنند. بنابراین، انتقال انرژی بوسیله طول مسیر آزاد یا به عبارت دیگر، تعادل بوسیله فرکانس برخورد Z محدود می‌شود. فرکانس برخورد متناسب با فشار گاز است. انرژی منتقل شده در پلاسما عبارت برابر با [۱۰]:

$$E \propto \frac{Q}{m}\frac{z}{f^2+z^2} \qquad (۳$$

معادله (۳) نشان می‌دهد که کاهش انرژی بوسیله برخورد با دیگر ذرات خنثی، به ذرات باردار منتقل می‌شود. شکل ۱، ارتباط بین انرژی منتقل شده و فرکانس برخورد را نشان می‌دهد.



شکل ۱- انرژی منتقل شده در پلاسما به ذرات باردار با تابعی از فرکانس برخورد در گاز. با افزایش فرکانس میدان الکتریکی، ماکزیمم انتقال به فرکانس‌های بالاتر برخورد حرکت می‌کند.

انرژی منتقل شده، زمانی که فرکانس میدان الکتریکی مساوی فرکانس برخورد باشد منتقل می‌شود. در فرکانس‌های برخورد بالا، تأثیر فرکانس میدان الکتریکی از بین می‌رود. به‌طور تجربی، این مورد در فشار بالا مشاهده می‌گردد. به عبارت دیگر، از زمانی‌که فرکانس برخورد کوچکتر از فرکانس میدان الکتریکی می‌شود، ذرات باردار حداکثر انرژی را از میدان الکتریکی به‌دست می‌آورند. بنابراین، سه مورد باید نسبت به فرکانس برخورد تشخیص داده شود:

- $z<<f$: در این مورد، انرژی الکترون‌ها به اندازه کافی بالا است که ذرات تشکیل شده در پلاسما را یونیزه نماید. این شرایط در فشار گاز کم مشاهده شده است. همچنین در حفرات میکروویو تشدید شده که شدت میدان الکتریکی ممکن است بالای $۱۰^۳$ Vcm^{-1} باشد، الکترون‌ها انرژی کافی برای یونیزه کردن ذرات به‌دست می‌آورند. چون امکان ترکیب الکترون‌های پرانرژی با ذرات با بار مثبت یونیزه کم است. به دلیل آنکه همه ذرات بار مثبت دارند، همدیگر را دفع می‌نمایند. این پدیده از تجمع ذرات جلوگیری می‌نماید [۱۳-۱۱].

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-17]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1397.4.56.3.3]

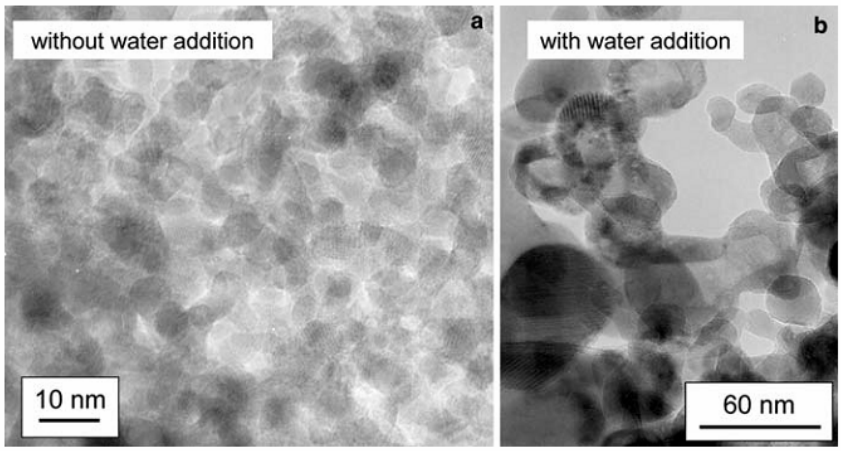
- $z \approx f$: این مورد میانی موجب می‌شود که ذرات هم بار مثبت و هم منفی داشته باشند. ذرات با بـار مخـالف همـدیگر را جذب می‌نمایند و باعث تجمع ذرات می‌گردند.
- $z>>f$: این شرایط انرژی الکترون‌ها را بالا می‌برد. انرژی الکترون‌ها به حدی کم است که موجب چسبیدن آنها به سطح ذرات می‌شوند. همه ذرات بار الکتریکی منفی دارند و از هم دفع می‌شوند. پدیده انـدازه محـدود (size-limiting) دوبـاره اتفاق می‌افتد [۱۴]. ماتسوئی (Matsui) [۱۵] با مدل محاسبه‌ای نشان داد که در این مورد انرژی الکترون‌هـا کـم و بـه اندازه ۳ eV می‌باشد.

محدودیت‌های دقیق بین این سه مورد وابسته به فشار گاز، فرکانس و شدت میدان الکتریکی می‌باشد. نتایج تأثیر بـار ذرات را بـر تجمع آنها ثابت می‌نماید. شکل ۲ مقایسه بین دو نوع ذره پودر زیرکونیا که در پلاسمای میکروویو در فشار کم سنتز شده را نشان می‌دهد. بر اساس توضیحات بالا، شرایط آزمایش طوری انتخاب شده که ذرات تنها بار مثبت داشته باشند. پـودری کـه در شـکل ۲a نشان داده شده از $ZrCl_4$ در محیط آرگون اکسیژن به‌دست آمده [۱۳]؛ ولی شکل ۲b، مربوط به پودری است که در آن آب بـه گاز واکنشی اضافه شده است. آب در پلاسما گسسته می‌شود و بنابراین واکنش زیر اتفاق می‌افتد:

$$H_2O \Rightarrow H^+ + (OH)^-$$

$$Particle^{n+} + n(OH)^- \Rightarrow (particle^{n+} + n(OH)^-)^{neutral} \qquad (۴$$

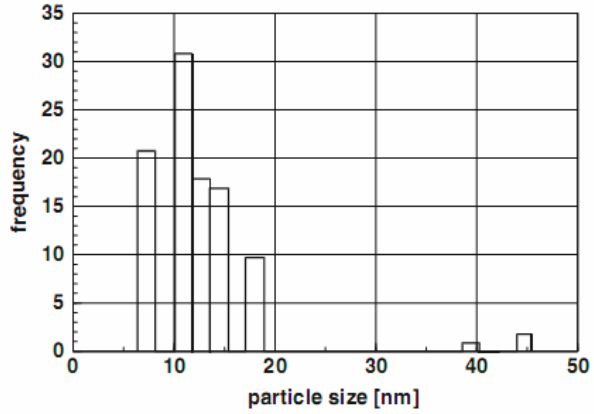
معادله (۴) به سادگی نشان می‌دهد که با اضافه نمودن آب به گاز حامل، بار ذرات مثبت بوسـیله برخـورد یـون‌هـای OH^- خنثـی می‌شود. به دلیل آنکه ذرات یکدیگر را خیلی دفع نمی‌کنند، بنابراین پودر درشت‌تر با توزیع اندازه گسترده به‌دست می‌آید.
پودری که در شکل ۲a نشان داده شده، توزیع ذرات باریکتر با متوسط اندازه حدوداً ۸ nm دارد. پـودری کـه بـا اضـافه شـدن آب به‌دست آمده در شکل ۲b نمایش داده شده و توزیع اندازه ذرات بین ۱۰ تا ۵۰ nm را دارد. به عنوان مثال، شـکل ۳ توزیـع انـدازه ذارت نانوذرات زیرکونیا را نشان می‌دهد که تحت شرایطی که تنها ذرات با بار مثبت دارند سنتز شده است. بجـز چنـد ذره کـه از بقیه جدا شده‌اند، توزیع اندازه ذرات نمایش داده شده در شکل ۳ بسیار باریک است. در پایان، این شکل نشان می‌دهند که بارهای الکتریکی همه ذرات مشابه هستند.



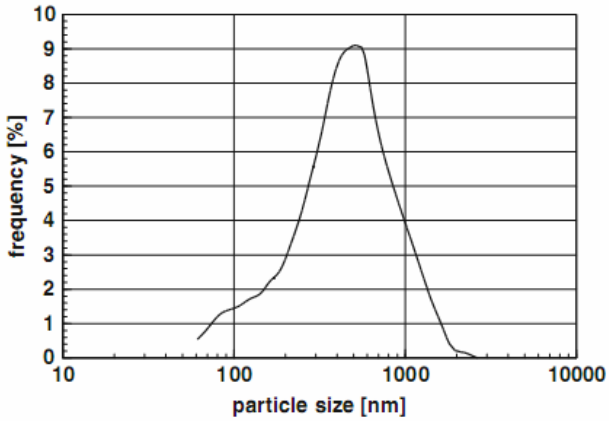
شکل ۲- توزیع اندازه ذرات زیرکونیای سنتز شده در پلاسمای میکروویو [۱۳]. (a) پودر در شرایطی به‌دست آمده که پدیده دفع بار فعال می‌شود. ذرات کوچک هستند و توزیع اندازه ذرات باریکی دارند. (b) پودر در شرایطی به‌دست آمده که بار الکتریکی ذرات با اضافه شدن آب خنثی می‌گردد. به دلیل آنکه ذرات باردار نیستند، توزیع اندازه ذرات بسیار گسترده است.

توزیع اندازه ذرات باریک همیشه یک مزیت نیست. در برخی کاربردها، مثلاً زینتر کردن یا در رنگدانه، توزیع اندازه ذرات گـسترده نسبت به باریک بهتر است. در شکل ۴ یک مثال از توزیع اندازه ذرات پودری که در پلاسمای میکروویو بدون پدیده دافعـه سـنتز شده نشان داده شده است. در این شکل نانوپودر آهن دو محدوده دارند. این اختلاف زیـاد بـا ویژگـی‌هـای پودرهـای مربـوط بـه شکل‌های ۲a و ۳ قابل مقایسه است.

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-17]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1397.4.56.3.3]



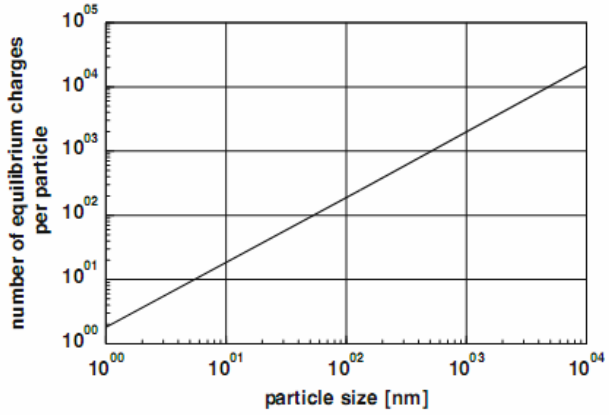
شکل ۳- توزیع اندازه ذرات زیرکونیای به‌دست آمده از زیرکونیوم بوتوکساید در یک پلاسمای شعله‌ای AC [۱۶].



شکل ۴- توزیع اندازه ذرات نانوپودر آهن سنتز شده در فشار اتمسفری در پلاسمای میکروویو [۱۷].

سؤال این است که آیا بار ذره‌ای به اندازه ذرات وابستگی دارد. در تحقیقات قبلی، زیمان (Ziemann) و همکارانش [۱۸] نشان دادند که در مورد ذرات کروی، بار الکتریکی به صورت خطی با قطر ذرات افزایش می‌یابد. انحراف معیار از حالت خطی وابسته به اختلاف زیاد شعاع انحنای سطحی است. آنها این آزمایش‌ها را با سه نانوذره اکسیدی مختلف و یکسری نمک‌های سدیم و پتاسیمی مختلف انجام دادند. در شکل ۵، بارهای ذره‌ای با تابعی از قطر ذرات برای FePt محاسبه شده است [۱۵]. ارتباط خطی زیمان در این شکل دوباره تأیید گردیده است.

ارتباط خطی بین بار و قطر ذرات به آسانی قابل فهم است. در نظر بگیرید که یک ذره کروی با قطر D دارای بار Q، بر اساس $V \propto Q/D$، پتانسیل الکتریکی V در سطح دارد. همچنان که بار Q ذرات به صورت خطی با قطر D زیاد می‌شود (شکل ۵ را ببینید)، پتانسیل الکتریکی در سطح ذرات مستقل از اندازه است و پارامتر Q/D در این سیستم ثابت می‌باشد.



شکل ۵- تعدادی از بارهای هر ذره FePt در طی سنتز پلاسمای RF.

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-17]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1397.4.56.3.3]

برای فهمیدن مکانیزم کاهش امکان تجمع ذرات، ولاث (Vollath) و سزابو (Szabó) [۱۳] یک مدل ساده را بر اساس برخورد تصادفی ابداع نمودند. برای ذرات خنثی، این مدول امکان برخورد p1-2 را برای دو ذره با قطرهای D1 و D2 محاسبه می‌نماید:

$$p_{1\text{-}2} \propto (D_1 D_2)^{0.5} \qquad (۵$$

که $(D_1D_2)^{0.5}$، "پارامتر برخورد" نامیده می‌شود که با زیاد شدن اندازه ذرات افزایش می‌یابد.

ذرات هم بار و هم علامت یکدیگر را دفع می‌کنند و نیروی دافعه متناسب با Q_1Q_2 می‌باشد. این نیروی دافعه موجب کاهش احتمال برخورد می‌گردد [۱۳]. از روی $Q \propto D$ به‌دست می‌آید:

$$\rho^*_{1-2} \propto (D_1 D_2)^{0.5} \frac{1}{D_1 D_2} = (D_1 D_2)^{-0.5} \qquad (۶$$

بر خلاف معادله ۵، اندازه ذرات در این معادله وابسته به پارامتر برخورد ذرات باردار $(D_1D_2)^{-0.5}$ است که با افزایش اندازه ذرات کاهش می‌یابد.

مقایسه معادله‌های ۵ و ۶، چگونگی طراحی سیستم سنتز فاز گازی را نسبت به توزیع بهینه اندازه ذرات نشان می‌دهد. معادله (۵)، برای ذرات بی‌بار صحیح است و گویای احتمال برخورد و در نتیجه تجمع ذرات است که با افزایش قطر ذرات زیاد می‌گردد. در نهایت، این خود دلیلی برای توزیع اندازه ذرات نامتناسب گسترده این ذرات است.

همچنان که بار الکتریکی با افزایش قطر ذرات زیاد می‌شود، در جاهایی که ذرات هر دو نوع بار الکتریکی مثبت و منفی را دارند تجمع افزایش می‌یابد. البته، در مواردی که ذرات بارهای هم علامت دارند، معادله (۶) نشان می‌دهد که احتمال برخورد با افزایش اندازه ذرات کاهش می‌یابد. این پدیده رشد ذره را در فرآیندهای پلاسما محدود می‌کند. به علاوه، این قضیه دلیل امکان‌پذیر نبودن تولید نانوپودرها با اندازه‌هایی خارج از محدوده توزیع اندازه ذرات باریک است، زمانی که ذرات بار الکتریکی مساوی و هم علامت دارند. در این موارد که تکه‌های پیش‌ماده بسیار یونیزه می‌شوند، هر ذره تشکیل شده خنثی می‌گردد.

در این زمینه، زیمان و همکارانش [۱۸] نیز امکان وابستگی اندازه ذره به بار الکتریکی را نشان داده‌اند:

$$D < D_c \rightarrow Q = 1$$

$$D > D_c \rightarrow Q = 1 + \alpha (D - D_c) \qquad (۷$$

مسلماً، معادله (۷) بر اساس طبیعت تئوری بارهای الکتریکی پایه‌ریزی شده است. به استناد این معادله، بالای قطر بحرانی ذره D_c احتمال برخورد افزایش می‌یابد، در حالیکه برای ذرات بزرگتر بر اساس معادله ۶ برخورد کاهش می‌یابد. پارامتر برخورد مقدار حداکثر را در قطر بحرانی ذره D_c نمایش می‌دهد. حتی زمانی که بارهای الکتریکی فرمول‌بندی می‌شوند، این مراحل به‌طور تجربی مشاهده نمی‌گردند.

۳- طراحی سیستم‌های پلاسمایی برای سنتز نانوذرات

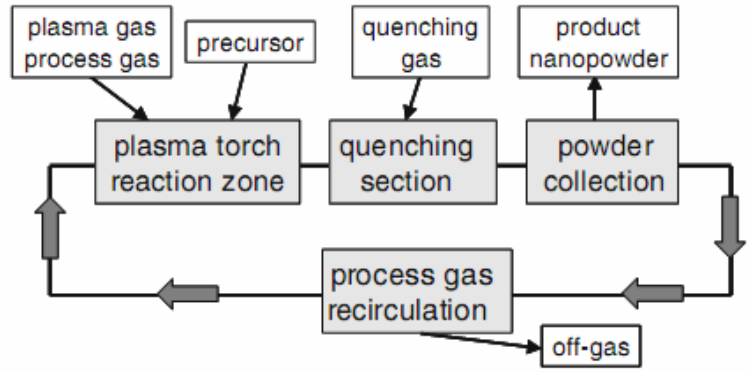
۳-۱- نکات کلی

دستگاه‌های مورد استفاده در سنتز پلاسمایی بوسیله دما، فشار گاز، فرکانس یا وجود یا عدم وجود الکترودها طبقه‌بندی می‌شوند. اساساً، یکی از این موارد دمای بالای فرآیند است. فرآیندهای دمای بالای ۱۰۰۰ K و فرآیندهای دمای کم، پایین ۱۰۰۰ K است. در اکثر موارد، فرآیندهای دمای بالا مربوط به فشار گازی بیشتر است در حالیکه فرآیندهای دمای پایین در فشار کم انجام می‌شود. بجز برخی از دستگاه‌های خیلی ویژه، دمای کم به کار گرفته نمی‌شود. شکل ۶ طراحی کلی سنتز پلاسمایی را نشان می‌دهد.

نکته مهم در فرآیند سنتز فاز گازی با استفاده از پلاسما مقدار کم سیال خروجی است. تنها محصولات واکنشی که سرمنشاء آنها گسسته شدن پیش‌ماده‌ها باشد باید از سیستم حذف گردند. در یک دستگاه صنعتی، تمام گازهای دیگر سیستم دوباره وارد چرخه می‌شوند. البته، این حالت تنها برای فرآیند سنتز صحیح است. این مسأله در موارد ویژه اهمیت دارد، مثلاً در سنتز نیتریدها که

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-17]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1397.4.56.3.3]

نیتروژن خالص یا مخلوط نیتروژن/آمونیاک به عنوان منبع نیتروژن بکار گرفته می‌شوند یا در سنتز کاربید فلزی گاز آرگون به عنوان حامل گازی استفاده می‌شود.

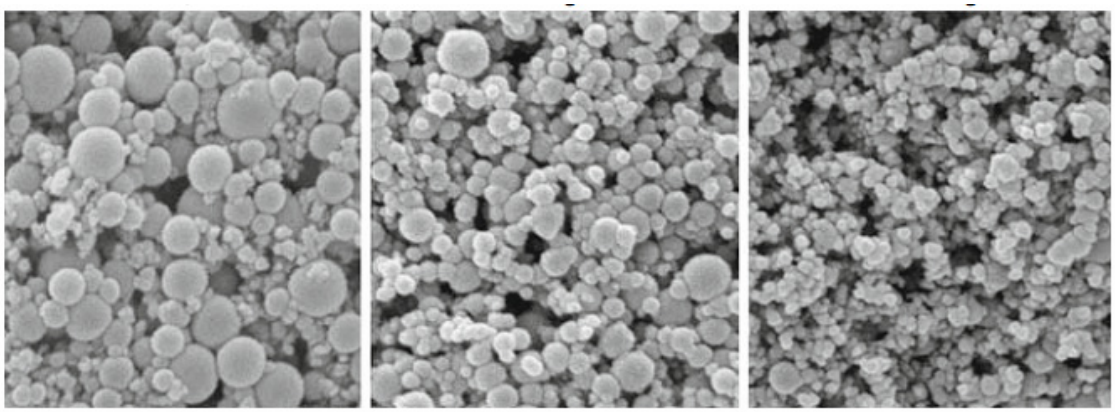


شکل ۶- طرح کلی یک سیستم پلاسمایی برای تولید پودر.

نکته مهم در فرآیند سنتز فاز گازی با استفاده از پلاسما مقدار کم سیال خروجی است. تنها محصولات واکنشی که سرمنشاء آنها گسسته شدن پیش‌ماده‌ها باشد باید از سیستم حذف گردند. در یک دستگاه صنعتی، تمام گازهای دیگر سیستم دوباره وارد چرخه می‌شوند. البته، این حالت تنها برای فرآیند سنتز صحیح است. این مسأله در موارد ویژه اهمیت دارد، مثلاً در سنتز نیتریدها که نیتروژن خالص یا مخلوط نیتروژن/آمونیاک به عنوان منبع نیتروژن بکار گرفته می‌شوند یا در سنتز کاربید فلزی گاز آرگون به عنوان حامل گازی استفاده می‌شود.

ذرات به‌طور تصادفی در محیط پلاسما حرکت می‌کنند. به علاوه، آنها یک جابجایی انحرافی در جهت بخار گاز دارند. بنابراین، احتمال زیادی برای برخورد ذرات در محیط پلاسما وجود دارد. این مسأله موجب تشکیل کلاستر و در نتیجه توزیع اندازه ذرات گسترده می‌گردد. این تأثیر بوسیله طراحی مناسب و سرد کردن سریع (quenching) بلافاصله پس از ناحیه پلاسما کاهش می‌یابد. گاز سرد کننده به صورت شعاعی یا محوری خلاف جهت جریان سیستم اعمال می‌گردد. سرد کردن تنها در فرآیندهای دمای بالا نیاز است و در فرآیندهای دمای پایین لازم نیست.

سرد کردن کیفیت محصول نهایی را به‌طور چشمگیری تحت تأثیر قرار می‌دهد. شکل ۷، مورفولوژی GeO سنتز شده در دستگاه پلاسمای RF و در شرایط سردکردن مختلف نشان می‌دهد [۱۹]. این تصاویر نشان می‌دهد که فقط با افزایش جریان گاز سردکننده، توزیع اندازه ذرات کاهش چشمگیری می‌کند. در شرایط جریان کم گاز سرد کننده که در تصویر چپ نشان داده شده، توزیع اندازه ذرات بین ۳۰ تا ۵۰۰ نانومتر است. در مورد حداکثر جریان گاز سردکننده، اندازه ذرات کاهش و توزیع آن در حدود ۳۰ تا ۱۰۰ nm باریکتر می‌گردد. این کاهش اندازه ذرات با افزایش سطح BET نیز مشاهده شده است. این مثال اهمیت انتخاب شرایط مناسب برای سرد کردن در فرآیندهای دمای بالا را نشان می‌دهد.



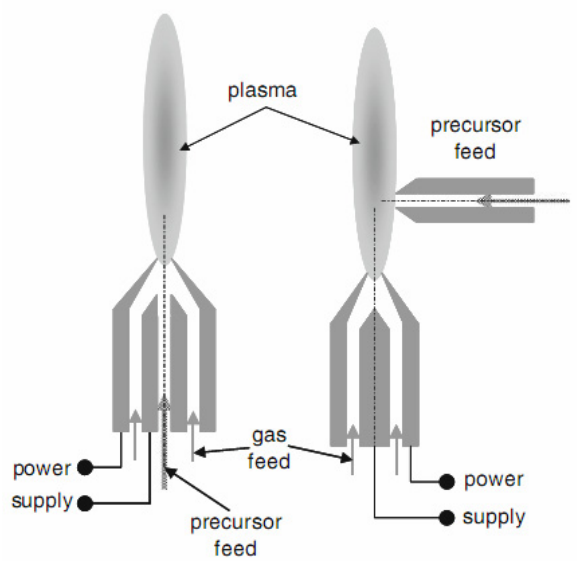
شکل ۷- پودر GeO سنتز شده در پلاسمای RF مشعلی. تصاویر تأثیر شرایط سردکردن را بر اندازه ذرات نمایش می‌دهد که بوسیله BET نیز تأیید می‌گردد [۱۹].

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-17]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1397.4.56.3.3]

در ادامه، فرآیندهای پلاسمایی بر اساس فرکانس انرژی الکتریکی منبع گروه‌بندی می‌شوند. بنابراین، لازم است سیستم‌های DC، AC و RF در ابتدا و سیستم‌های میکروویو در گروه دوم تشخیص داده شود.

۳-۱-۱- سیستم‌های DC، AC و RF

فرآیندهای پلاسمایی که انرژی الکتریکی خود را از منابع DC، AC و RF به‌دست می‌آورند، قدیمی‌ترین و عمومی‌ترین این فرآیندها هستند. در اکثر موارد، آنها در فشار اتمسفر به کار می‌روند؛ بنابراین، دمای عملیاتی بسیار بالا است. تحت این شرایط، پلاسما خیلی دور از حرارت تعادلی نیست. دمای زیاد این فرآیند، بالای K ۴۰۰۰ است [۲۱،۲۰]، به‌طوریکه همه فلزات و اکثر اکسیدهایی که به عنوان پیش‌مواد به کار می‌روند تبخیر یا حداقل ذوب می‌گردند. بنابراین، هیچ ارتباطی بین اندازه ذرات پیش‌ماده و توزیع اندازه ذرات محصول وجود ندارد. به دلیل اینکه این فرآیند در فشار اتمسفر انجام می‌شود، ذرات به صورت دوقطبی باردار در می‌آیند. لذا، باید انتظار توزیع اندازه ذرات نسبتاً گسترده محصول نهایی را داشته باشیم. در شکل ۸، دو نوع از مهمترین طرح‌های کلی با استفاده از الکترودها نمایش داده شده است.



شکل ۸- طراحی مشعل‌های پلاسما برای سنتز نانوپودر با استفاده از الکترودها. طراحی‌ها در منبع پیش‌ماده فرق می‌کنند. هر دو نوع طراحی اجازه استفاده از مایعات یا پودرها را به عنوان پیش‌ماده می‌دهد.

در این طرح‌ها، پلاسما بین دو الکترود موازی مشتعل می‌گردد. در فضای مرکزی بین الکترودها، جریان و گازهای حامل به سیستم اعمال می‌شوند. این بخار گازی قوی پلاسما را به خارج سیستم الکترودی می‌دمد و یک پلاسمای شعله‌ای را تشکیل می‌دهد. به علاوه، این گاز الکترودها را خنک می‌کند. البته، ممکن است لازم باشد که الکترودها را با آب نیز خنک نمود. پیش‌ماده‌ای که در سیستم مخلوط می‌شود نیز به صورت محوری در مرکز قطر داخلی الکترود مرکزی یا خارج سیستم الکترودی و عمود به مشعل پلاسما است. پیش‌ماده ممکن است جامد، مایع یا در موارد خاص گاز باشد. پیش‌مواد مایعی که به صورت سوسپانسیون، آبی یا آلی باشند، مقدار انرژی شعله پلاسما را بسیار زیاد افزایش می‌دهند.

در منبع محوری پیش‌مواد، رسوب‌گذاری محصولات واکنشی در روزنه منجر به بسته شدن آن می‌گردد که بوسیله بخار قوی گاز در فضای بین الکترودها و غلاف گاز پیرامون به بخش نازل کاهش می‌یابد. در بیشتر موارد، سیستم‌ها به روشی طراحی شده‌اند که پمپ‌های انتقال‌دهنده پیش‌ماده‌های زیادی را بسازند. منبع پیش‌ماده عمود به مشعل پلاسما است و اکثراً تنها برای پودرها بکار می‌رود. طراحی نازل نکته حیاتی در کیفیت محصولات است. طراحی نازل به صورت خیلی ساده تا بسیار پیچیده با سرعت مافوق صوت گاز می‌باشد [۲۱،۲۰].

به عنوان نمونه، محصولات به‌دست آمده از فرآیند پلاسمای نازلی بسیار توده‌ای شکل هستند [۲۷-۲۲]. انتخاب بسیار دقیق پارامترهای سنتز ممکن است منجر به تولید توزیع اندازه ذرات بسیار باریک گردد. کارتیکیان (Karthikeyan) و همکارانش [۱۶] نانوپودر زیرکونیا را با استفاده از ۲/۴٪ وزنی زیرکونیوم بوتوکساید حل‌شده در n- بوتانول به عنوان پیش‌ماده تولید نمودند.

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-17]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1397.4.56.3.3]

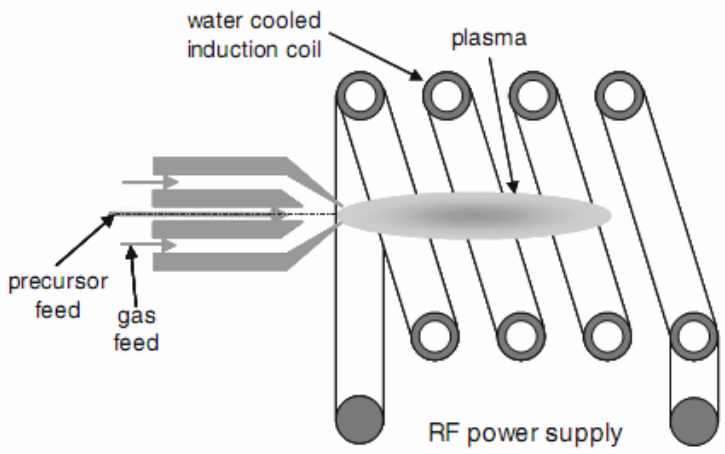
پیش‌ماده به‌طور شعاعی در مشعل پلاسما حل گردید. همانطور که در شکل ۳ نشان داده شده، متوسط اندازه ذرات این محصول در حدود ۱۲ nm است. گذشته از این، اکثریت ذرات اندازه تقریباً مساوی دارند و تنها تعداد کمی از ذرات بزرگتر از بقیه هستند. کیم (Kim) [۲۱] یک طرح ویژه را با استفاده از الکترودهای کندگی (ablating electrodes) ابداع نمود. این محقق AlN را با الکترودی از جنس آلومینیوم فلزی در یک اتمسفر ۵۰/۵۰ ٪ حجمی نیتروژن/آمونیاک تولید نمود. دمای پلاسمای بالای مورد مورد نیاز از منبع DC پالسی به‌دست آمد. خود نازل برای رسیدن به سرعت مافوق صوت گاز طراحی شد.

۳-۱-۲- سیستم‌های RF

۳-۱-۲-۱- *سیستم‌های جفت‌شده القائی (inductive coupled)*

سیستم‌های RF برای سنتز پلاسمایی نانوپودرها معمولاً بدون الکترودها طراحی می‌گردند. مزیت این سیستم‌ها این است که خطر تشکیل ناخالصی‌ها از الکترودها وجود ندارد. به عبارت دیگر، این سیستم مستثنی از الکترودهای مصرفی به عنوان پیش‌ماده هستند. محدوده فرکانس در چنین سیستم‌هایی بین ۵۰ تا ۱۰ MHz است. شکل ۹ طرح اولیه نوعی دستگاه پلاسمای RF برای سنتز نانوپودر را نمایش می‌دهد. این دستگاه شامل سیستم نازلی برای تأمین پیش‌ماده، گاز حامل و واکنشی است که مشابه با طراحی سیستم الکترودی است. اختلاف اصلی مربوط به پلاسمای جفت‌شده القائی است.

همانطور که در این شکل مشاهده می‌شود، در اکثر موارد پیش‌مواد به صورت محوری اعمال می‌شوند. در طراحی پیشرفته از یک جریان با جهتی مخالف گاز پلاسما و پیش‌ماده استفاده می‌گردد [۳۰-۲۸]. مزیت این نوع طراحی بر اساس گفته محققین، دوره زمانی طولانی است که پیش‌ماده و پلاسما در تماس با یکدیگر هستند. مسلماً، یکی از این مزایای این موارد این است که سرعت واکنش تشکیل ذرات بسیار کم است. همانطور که در سیستم‌های الکترودی الکترودی، سرد کردن سریع محصول بلافاصله پس از منطقه واکنشی کیفیت پودر را بهبود می‌بخشد.

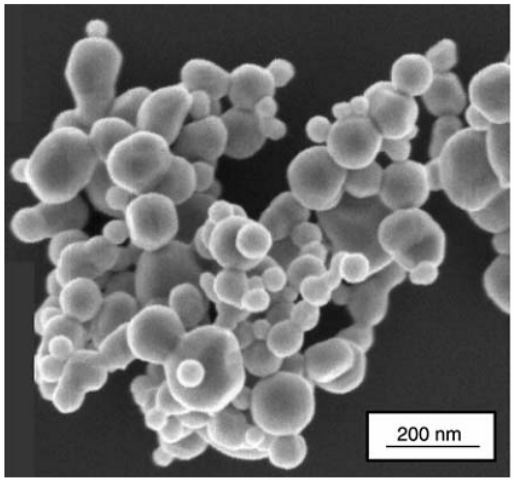


شکل ۹- طرح کلی دستگاه سنتز RF با پلاسمای جفت شده القائی.

همچنین، برای سنتز پودر در سیستم‌های بدون الکترود، سیستم‌های صنعتی مهم به سهولت فراهم هستند. ظرفیت این نوع سیستم‌ها به گرم تا کیلوگرم در هر ساعت می‌رسد [۱۹]. یک نمونه از این محصولات، ابزار صنعتی است که در شکل ۱۰ نشان داده شده است. شرکت تکنا پلاسما سیستم (Tekna Plasma Systems Inc) [۱۹]، پودر نیکل فلزی را با توزیع اندازه ذرات فوق‌العاده باریک به نمایش گذاشته است. برخی از این ذرات با اشکال غیر کروی به وضوح نشان داده‌اند که قبل از تجمع یافتن ذوب شده‌اند.

سیستم‌های صنعتی بسیار بهینه نانوپودرهای پرکیفیت با اندازه ذرات nm ۱۰۰> را تولید می‌کنند. حیطه محصولاتی که پوشش می‌دهند شامل فلزات، اکسیدها، کاربیدها و نیتریدها است. به جز اکسیدها و فلزات قیمتی، این پودرها ممکن است آتش‌زائی بالایی داشته باشند. بنابراین، توصیه می‌شود که این محصولات را در محیط گازی خنثی به کار ببریم.

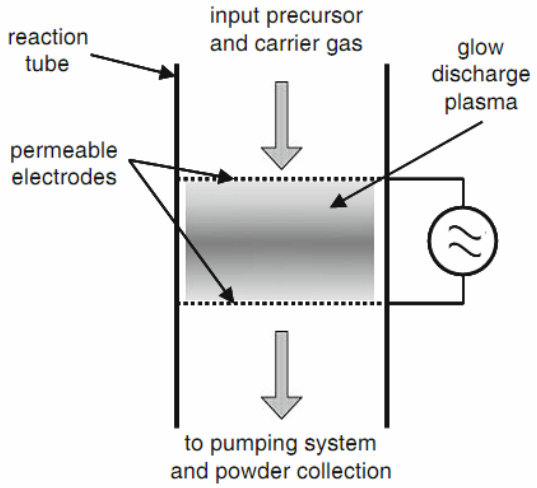
[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-17]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1397.4.56.3.3]



شکل ۱۰–پودر نیکل ساخته شده با فرآیند پلاسمای RF صنعتی [۱۹]. شکل توده‌ها به وضوح نشان می‌دهد که ذرات در طول تجمع یافتن ذوب شده‌اند.

۳-۱-۲-۲- سیستم‌های جفت‌شده خازنی (Capacitive Coupled)

یک سری از سیستم‌های جفت‌شده خازنی برای سنتز نانوپودرها ساخته شده‌اند. همچنین، در این مورد، سیستم‌های بدون الکترود و یا با الکترود طراحی می‌گردند. انواع مختلف طرح‌ها با پلاسمای RF پالسی با استفاده از یک نوع طراحی مشابه در شکل ۱۱ نمایش داده شده است [۱۵].



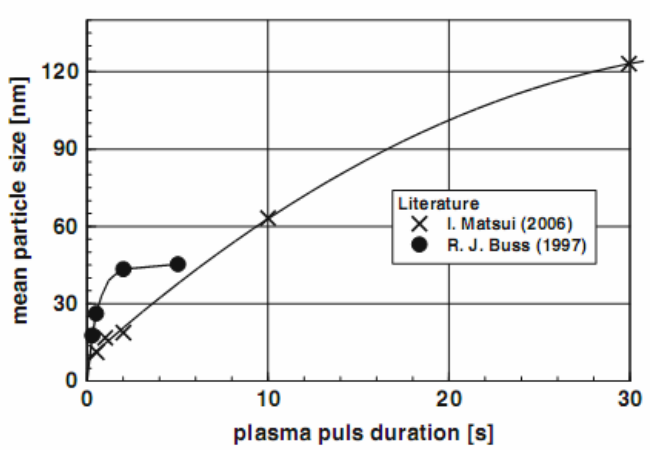
شکل ۱۱–سیستم RF جفت‌شده خازنی برای سنتز نانوپودرها با استفاده از منبع انرژی پالسی. در موقع روشن کردن، ذرات بین الکترودها قابل نفوذ هستند و جوانه‌زایی و رشد می‌کنند. در زمان خاموش کردن، ذرات به خارج منطقه واکنش منتقل می‌گردند [۱۵].

ممکن است که فشار گاز در مسیری که تنها ذرات باردار تک‌قطبی در سیستم وجود دارند تنظیم گردد [۱۵]. بنابراین، سنتز محصولات با توزیع اندازه ذرات کاملاً باریک امکان دارد. طول پالس برای این سیستم‌ها که در شکل ۱۱ نشان داده شده بین چند دهم [۳۱] تا ۳۰ ثانیه [۱۵] است. با افزایش زمان، اندازه متوسط ذرات زیاد می‌گردد. بوسیله تنظیم مناسب منبع پیش‌ماده، می‌توان اندازه ذرات را دقیقاً کنترل نمود. شکل ۱۲ مثال‌هایی از رشد ذرات را با طول پالس نمایش می‌دهد.

ماتسوئی (Matsui) سنتز FePt را با یک هارد مغناطیسی از ترکیبات بین‌فلزی انجام داد. یک جریان ثابت گازی از طریق منطقه واکنشی وجود داشت که در فضای بین دو الکترود نفوذی قرار داشت. موقعی که RF روشن می‌شود، ذرات در ناحیه واکنش باقی می‌مانند و رشد می‌کنند. پس از آنکه RF خاموش می‌گردد، ذرات از ناحیه واکنشی خارج و جمع می‌شوند. فشار و فرکانس گاز در روشی که ذرات تنها بار الکتریکی منفی دارند انتخاب می‌شود. بنابراین، توزیع اندازه ذرات نهایی باریک است. همانطور که در شکل ۵ نشان داده شده، بار الکتریکی به صورت خطی با قطر ذرات افزایش می‌یابد.

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-17]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1397.4.56.3.3]

سیستم‌های جفت‌شده خازنی، بدون الکترود نیز می‌توانند طراحی شوند. در شکل ۱۳ طرح کلی چنین سیستمی به نمایش در آمده است.



شکل ۱۲- تأثیر زمان روشن شدن، دوره پالس پلاسما در یک دستگاه بر اساس شکل ۱۱ برای متوسط اندازه ذرات محصول [۳۱،۱۵].

به منظور جلوگیری از دماهای بسیار بالا، لازم است که فشار گاز نسبتاً کم باشد. لذا، فشار گاز در محدوده ۰/۱ و ۱ mbar انتخاب می‌شود. این فشار گاز کم سرعت تولید را بسیار محدود می‌نماید. البته، چندین گزارش از سیستم‌هایی که برای مواد بسیار ویژه مناسب هستند وجود دارد. آندرسون (Anderson) و همکارانش [۳۲] اکسیدهای پیچیده مانند اسپینل یا فوق هادی‌های دمای بالا و نیترید سیلیکون را با موفقیت سنتز نمودند. به شرط آنکه از تراکم محصولات واکنش بر دیواره‌های مخزن واکنش جلوگیری گردد، تولید ذرات فلزی نیز ممکن می‌شود.

۳-۱-۳- سیستم‌های میکروویو

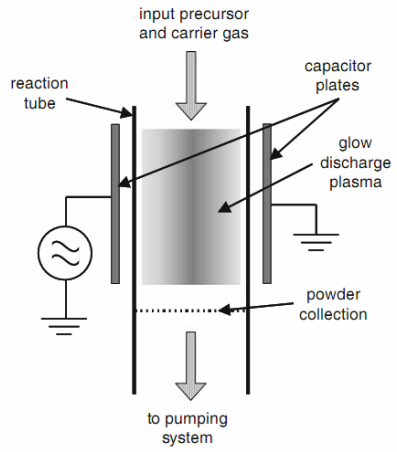
۳-۱-۳-۱- سیستم‌های کم فشار

سیستم‌های میکروویو تحت فشار کم کار می‌کنند. اولین سیستم موفق بوسیله ولاس (Vollath) و سیکافوس (Sickafus) [۱۱]، ولاس و سزابو (Szabó) [۱۲] طراحی گردید. شکل ۱۴ طرح پایه از سیستم میکروویو کم فشار را نشان می‌دهد.

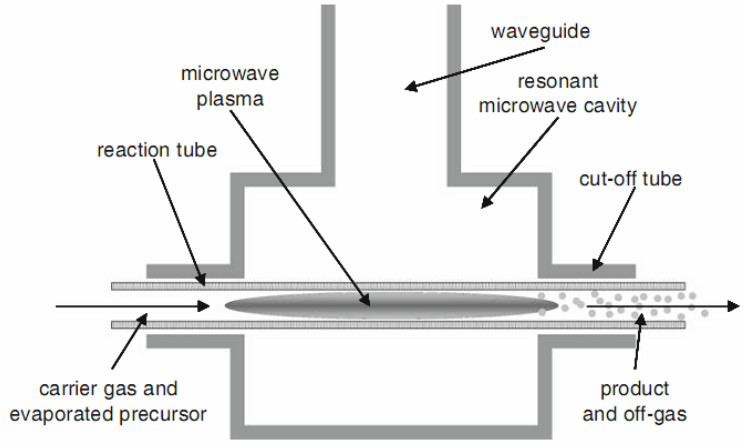
چنین سیستمی شامل یک محفظه میکروویو تشدید کننده است که مرتبط به یک موجبر برای ارسال سیستم با انرژی میکروویو است که در صنعت در فرکانس‌های ۰/۹۱۴ و ۲/۴۵ GHz انجام می‌شود. تجربه فرکانس‌های بالاتر موجب شد که منطقه پلاسما کوچکتر شود که مزیتی برای تولید محصولات بدون هدر رفتن آنها است [۱۳،۱۲]. این طرح در شکل ۱۴ نشان داده شده که بوسیله یک لوله واکنشی گذرکننده از محفظه تشدیدکننده میکروویو TE_{11} ویژگی پیدا می‌کند. در نقاط ورودی و خروجی محفظه، یک لوله جداکننده متصل می‌شود. این لوله شدت میکروویو را به حد متوسط کاهش می‌دهد. در طول سنتز، پیش‌ماده تبخیرشده، بوسیله گازهای حامل و واکنشی منتقل می‌شوند و از طریق لوله واکنشی جاری می‌گردند. مثلاً گاز واکنشی که مخلوطی از آرگون و اکسیژن است برای سنتز نیتروژن و آمونیاک برای سنتز نیترید بکار می‌رود. در فصل مشترک محفظه میکروویو و لوله واکنشی، پلاسما مشتعل می‌گردد. فشار گاز در سیستم می‌تواند به صورتی تنظیم شود که انرژی الکترون‌ها در حدود keV یا فقط چند eV باشد. موفق‌ترین حالت، انجام عملیات در فشار کم است که طول مسیر آزاد الکترون‌ها بزرگ است و بنابراین، انرژی الکترون‌ها بالاست. این الکترون‌های پرانرژی ذرات را یونیزه می‌نمایند. لذا، در طی سنتز همه ذراتی که بار مثبت دارند همدیگر را دفع می‌کنند. در نتیجه، ذرات در طول سنتز تجمع نمی‌یابند. این ذرات کاملاً جدا با اندازه تقریباً یکسان به وضوح در شکل ۲a قابل مشاهده هستند که مربوط به ذرات زیرکونیا است. نگه داشتن کوتاه مدت ذرات در پلاسما باعث بهبود ویژگی پودر می‌گردد. معمولاً، سرعت جریان گاز انتخاب می‌گردد تا زمان اقامت ذرات در ناحیه واکنش به ۵ تا ۱۰ ms محدود گردد.

نوعی نیترید که در پلاسمای میکروویو در فشار کم سنتز شده در شکل ۱۵ نمایش داده شده است [۳۳]. پودری که در این شکل نشان داده شده ذرات همگنی دارد که مخصوص این نوع محصول است. همچنین، شیمادا (Shimada) و همکارانش [۳۴] موفق به تولید GaN با استفاده از سیستم محفظه تشدیدکننده میکروویو شدند.

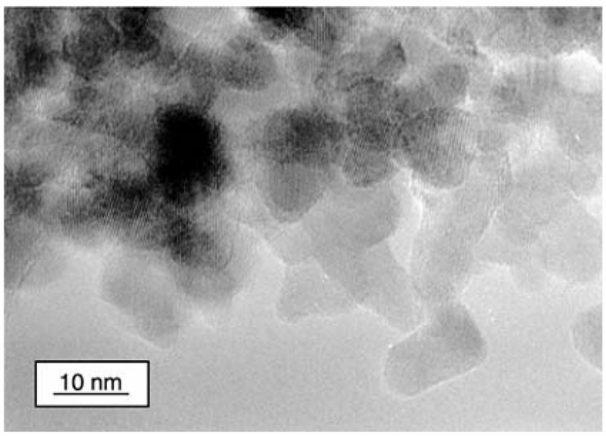
[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-17]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1397.4.56.3.3]



شکل ۱۳- طرح یک راکتور جفت شده خازنی بدون الکترود برای سنتز پودر با استفاده از منبع RF [۳۲].



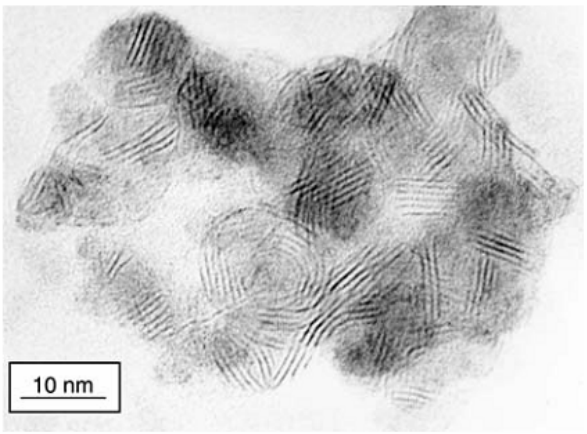
شکل ۱۴- سیستم پلاسمای میکروویو که در فشار کم کار می‌کند [۱۲،۱۱]. لوله جداکننده، یک مشخصه مهم در طرح میکروویو است که برای جلوگیری از نشت میکروویو به خارج محیط لازم است.



شکل ۱۵- پودر نیترید زیرکونیوم سنتز شده در دستگاه پلاسمای میکروویو. بدیهی است که محدودیت اندازه مربوط به بار ذره‌ای در سنتز نیترید است [۳۳].

به علاوه، محصولات تجاری مانند اکسیدها یا نیتریدها، ترکیباتی با ساختار لایه‌ای مانند سولفیدها یا سلنیدها نیز به این روش سنتز شده‌اند [۳۶،۳۵]. شکل ۱۶ نمونه‌ای از این نوع محصولات را نمایش می‌دهد. این شکل تصویر الکترونی سولفید تنگستن WS_2 را نشان می‌دهد. برای سنتز سولفیدها، H_2S به عنوان منبع گوگرد انتخاب شده است. به‌طور قابل توجه، به خاطر زمان اقامت کوتاه مدت در ناحیه واکنشی، اکثر ذرات اشکال فولرن‌مانند یا نانوتیوبی تشکیل نمی‌دهند. تشکیل این ساختار نیاز به زمان بیشتری دارد [۳۸،۳۷].

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-17]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1397.4.56.3.3]

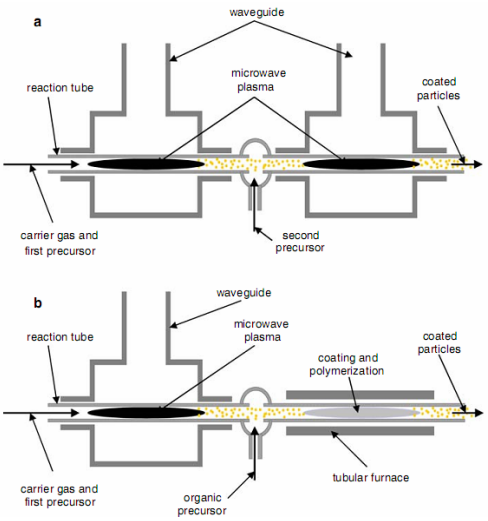


شکل ۱۶- سولفید تگنستن سنتز شده در دستگاه پلاسمای مایکروویو [۳۵].

احتمال بیشتری برای استفاده از پدیده دافعه ذراتی با بارهای هم علامت وجود دارد. در این زمینه، بیشتر کاربردها مربوط به سنتز ذرات پوشش‌دار است. پوشش‌دهی ذرات امکان به کارگیری را افزایش می‌دهد. پوشش می‌تواند یک ماده سرامیکی، پلیمری یا حتی دیگر ترکیبات آلی یا غیر آلی باشد.

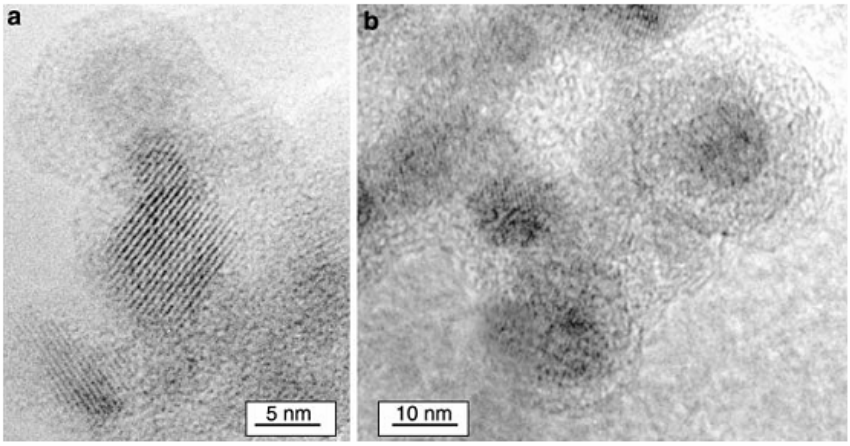
شکل ۱۷a، طرحی را برای سنتز ذرات با پوشش سرامیکی نمایش می‌دهد [۳۹]. دو محفظه میکروویو آبشاری همانند، اولی برای سنتز هسته و دومی برای پوشش مشخص هستند. طول لوله جداکننده اصولاً فاصله بین این دو محفظه را تعیین می‌کند. تنظیم سیستم میکروویو در یک جعبه کیپ از این مشکل جلوگیری می‌کند و کیفیت محصول را بهبود می‌بخشد. برای پوشش‌دهی مواد آلی، مرحله دوم ضرورتاً یک کوره تجاری است که در شکل ۱۷b نمایش داده شده است. در این مورد، در نظر گرفتن نسبت طول لوله جدا کننده صحیح است. باید ذکر گردد، سنتز ذرات پوشش‌دار محدود به یک لایه نیست. ابزاری برای سیستم‌های دولایه‌ای سرامیکی [۱۲] یا برای دو لایه از مواد آلی مانند لاموفور (lumophore) آلی در اولین لایه و یک پلیمر در دومین لایه [۳۶] وجود دارد.

شکل ۱۸a و ۱۸b مثال‌هایی از ذرات سرامیکی پوشش داده شده با یک فاز سرامیکی ثانویه (شکل ۱۸a) و یک فاز پلیمر (شکل ۱۸b) را نشان می‌دهد. برای کاربرد و به ویژه برای فرآیند تصادفی پوشش‌دهی که ضخامت پوشش برابر نقاط محدب سطح باشد.



شکل ۱۷- ترتیب ساخت نانوذرات پوشش‌دار. (a) دستگاه برای تولید ذرات سرامیکی پوشش‌دار [۳۹]. (b) دستگاه برای ساخت پلیمر پوشش‌داده شده بر ذرات سرامیکی [۴۰]. به علاوه، امکان استفاده از ترکیبات آلی مانند لاموفورز (lumophores) به عنوان پوشش وجود دارد [۴۱].

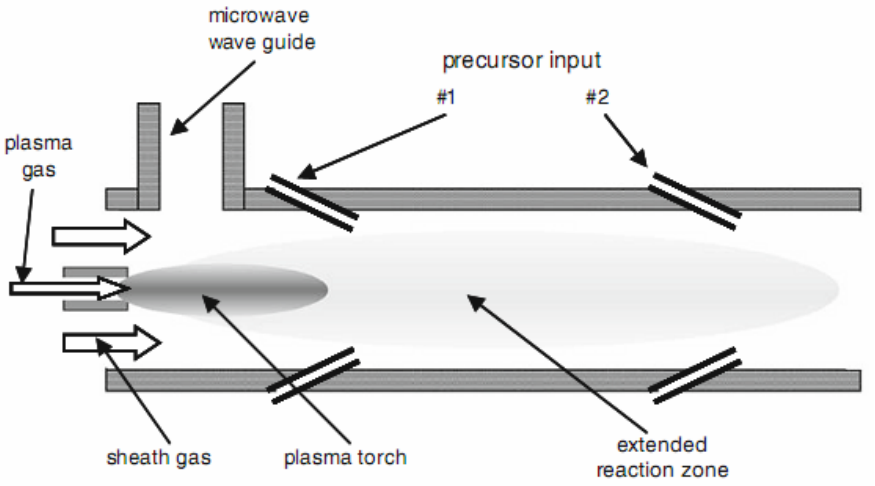
[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-17]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1397.4.56.3.3]



شکل ۱۸- نمونه‌ای از نانوذرات پوشش‌داده شده در پلاسمای میکروویو تحت فشار کم [۴۰،۳۹]. (a) ذرات زیرکونیا با آلومینا پوشش داده شده‌اند. (b) ذرات اکسید آهن با PMMA پوشش‌داده شده‌اند.

۳-۱-۳-۲- سیستم‌های عملیاتی در فشار محفظه

معمولاً، فرآیندهایی که در فشار کم کار می‌کنند نسبت به فشار محفظه گران‌تر هستند. به‌ویژه، به خاطر فشار ناچیز در سیستم‌های فیلتری، جمع‌آوری ذرات در سیستم‌های کم‌فشار مشکل‌تر است. دلیل مهمی برای توسعه فرآیندهایی که در فشار محفظه کار می‌کنند وجود دارد. البته، در سیستم‌های میکروویو برای سنتز پودر، دما نسبت به سیستم‌های کم فشار بالاتر است. نوعی طراحی برای سیستم میکروویو که در فشار محفظه کار می‌کند در شکل ۱۹ نشان داده شده است [۴۵-۴۲،۱۷].



شکل ۱۹- کار کردن در سیستم پلاسمای میکروویو تحت فشار محفظه. دو ورودی پی در پی برای پیش‌مواد موجب سنتز در دماهای مختلف یا تولید چیزی مثل نانوذرات پوشش‌دار می‌گردد.

این طرح مربوط به یک پلاسمای مشعلی میکروویو است. در یک فاصله ویژه پس از مشعل پلاسما، پیش‌ماده‌ها وارد سیستم می‌شوند. دمای واکنش بوسیله فاصله پیش‌ماده ورودی انتهای مشعل پلاسما تنظیم می‌گردد؛ با افزایش فاصله، دما کمتر می‌شود. به علاوه، چند ورودی برای پیش‌ماده اجازه تولید چیزی مثل نانوذرات پوشش‌دار را می‌دهد [۴۵]. در چنین سیستم‌هایی کار کردن در فشار اتمسفری، متوسط طول مسیر آزاد الکترون‌ها کوچک و بنابراین در ناحیه واکنشی، پس از مشعل پلاسما، تعداد و انرژی الکترون‌های باقیمانده کم است. در نتیجه بار ذره‌ای و دافعه ضعیف است. مانند دیگر فرآیندها، کار کردن در شرایط محفظه موجب تجمع بیشتر ذرات و توزیع گسترده اندازه آنها می‌گردد [۴۵]. توزیع اندازه این نوع محصول برای نانوذرات آهن در شکل ۴ نشان داد شده است [۱۷].

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-17]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1397.4.56.3.3]

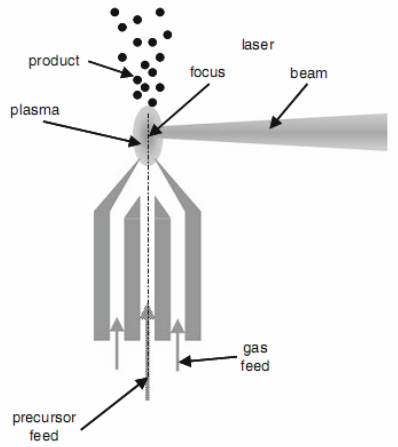
۴- دیگر فرآیندهای پلاسمایی

۴-۱- فرآیندهای لیزری

برای دستیابی به محصولاتی با تجمع کمتر، لازم است که محصول با سرعت از ناحیه واکنشی خارج گردد. فرآیندهای لیزری به دو گروه اصلی تقسیم می‌شوند:

- فرآیندهای لیزری با هدف‌های گازی
- فرآیندهای کندگی لیزری با هدف‌های جامد

همانطور که در شکل ۲۰ نشان داده شده، طراحی موفق سنتز لیزر گازی با تمرکز مستقیم لیزر بالای روزنه ویژگی پیدا می‌کند. بالای روزنه، در کانون لیزر، پلاسما تشکیل می‌گردد. در این پلاسما، غلظت واکنش‌دهنده‌ها بسیار بالا است. لذا، تمایل به تشکیل تجمعات ذره‌ای وجود دارد. معمولاً، محصول واکنش بسیار تجمع یافته است [۴۶]. در صورت لزوم، یک حامل گازی برای حذف محصولات واکنشی با سرعت خارج ناحیه واکنشی اضافه شود. شکل ۲۰ طرح کلی یک سیستم لیزری با یک هدف گازی را نشان می‌دهد.



شکل ۲۰- سیستم سنتز نانوذره با استفاده از پلاسمای لیزری با هدف گازی.

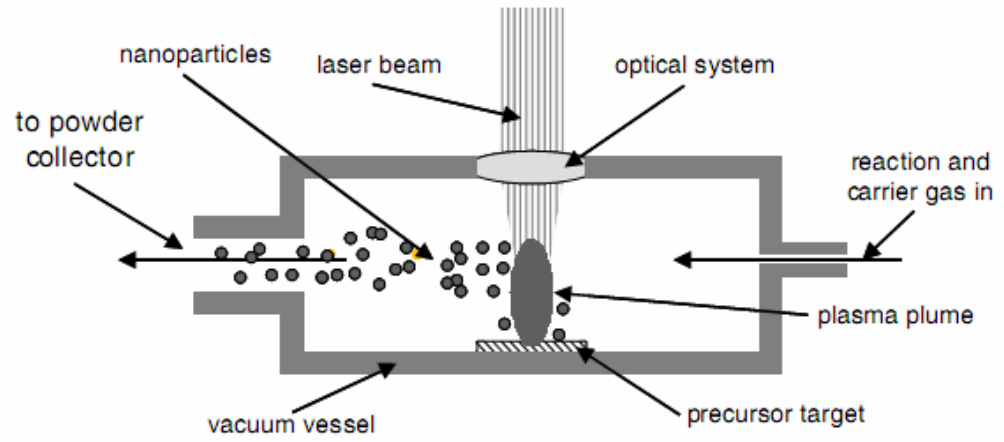
اضافه نمودن حساس‌کننده SF_6 (sensitizer) ممکن است منجر به تشکیل فلورایدها ناخواسته گردد [۴۷]. علاوه بر آن، این واکنش‌های اجتناب‌ناپذیر ممکن است برای دستیابی به محصولات ویژه لازم باشد. دیوید (David) و همکارانش [۴۸]، ذرات α-Fe جا گرفته در گرافیت را با استفاده از پیش‌ماده $Fe(CO)_5$، حامل گازی C_2H_2 و حساس‌کننده SF_6 انجام دادند. اگرچه، لازم به توضیح است که این محصول کاملاً متفاوت با ذرات پوشش داده شده است. کربن مورد نیاز برای وارد کردن گرافیت از C_2H_2 به‌دست می‌آید که در پلاسمای لیزری جدا می‌شود.

دومین نوع لیزر برای هدف‌های جامد بکار می‌رود. در این مورد، فرآیند کندگی، شدت کانون بسیار زیاد است به‌طوری که هدف جامد را تبخیر و گاز خارج شده یونیزه می‌گردد. این پلاسما مسئول پیشرفت بیشتر واکنش است که موجب سنتز ذرات می‌گردد. از بین سیستم‌های زیادی که در مقاله توصیف شده، چندین طرح ویژه در شکل ۲۱ نمایش داده شده است.

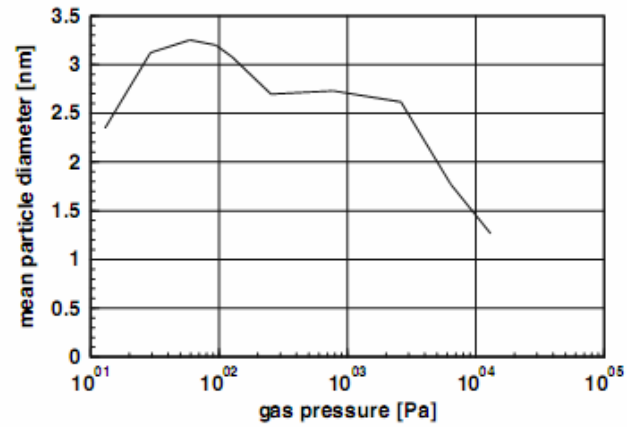
هدف لیزر یعنی پیش‌ماده می‌تواند فلزی، سرامیکی یا هر مخلوط پیچیده‌ای باشد. به دلیل دانسیته انرژی بالای در کانون لیزر، هر ماده‌ای در کانون لیزر فوراً تبخیر می‌گردد؛ بنابراین، در هدف‌های پیچیده نیز استوکیومتری هدف حفظ می‌شود. فرآیندهای کانون لیزر بسیار پیچیده هستند. ماده تبخیر شده سطح هدف را به صورت عمودی در یک پلوم (plume) ترک می‌کند. شدت میدان الکتریکی لیزر، ماده را در پلوم یونیزه می‌کند. دمای پلوم به ۳۸۰۰ K [۴۹] یا بیشتر می‌رسد. با گسترش آدیاباتیک پلوم، دما کاهش می‌یابد. پس از کاهش دما که به سطح فوق اشباع می‌رسد، جوانه‌ها تشکیل و ذرات شروع به رشد می‌کنند. سرعت گسترش پلوم با کاهش فشار گاز در سیستم کاهش می‌یابد. گسترش پلوم رشد ذرات را محدود می‌نماید. از این‌رو، یکی از مواردی که انتظار می‌رود کاهش اندازه ذرات با کم شدن فشار گاز است. به عبارت دیگر، در فشارهای گاز زیاد، انتظار داریم که اندازه ذرات با افزایش فشار کاهش یابد. به دلیل گسترش آهسته‌تر پلوم، فوق اشباع مدت طولانی‌ترین باقی می‌ماند و شانس

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-17]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1397.4.56.3.3]

برای تشکیل تعداد زیادی جوانه به وجود می‌آید. هر دو این پدیده‌ها مشاهده می‌شوند. در واقع یک برهمکنش متقابل از هر دو مکانیزم، موجب عدم وابستگی اندازه متوسط ذرات از فشار گاز می‌شود. شکل ۲۲ وابستگی متوسط اندازه ذرات Co_3O_4 ساخته شده از یک هدف دوار با ترکیب مشابه در اتمسفر آرگون نشان می‌دهد. یک لیزر اکسایمر ArF با طول پالس ۱۷ ns به عنوان منبع انرژی به کار گرفته شد [۵۰].



شکل ۲۱- طرح کلی یک دستگاه تجربی برای سنتز پودر با استفاده از کندگی لیزری. اشعه لیزر پالسی در سطح پیش‌ماده، هدف، فلز یا اکسید متمرکز می‌گردد و آن را بخار می‌کند. پلوم، یک جریان شدید بسیار یونی از ماده بخار شده است که به صورت عمودی از سطح هدف خارج می‌گردد.

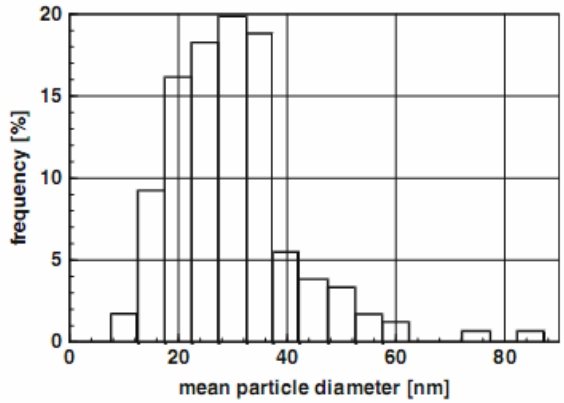


شکل ۲۲- قطر متوسط ذرات Co_3O_4 تولید شده از یک هدف با ترکیب مشابه در اتمسفر گازی به وسیله فرآیند کندگی لیزری. کوچکترین اندازه ذرات در کمترین و بیشترین فشارهای گازی مشاهده شده است. یک لیزر اکسایمر ArF به عنوان منبع انرژی به کار می‌رود [۵۰].

نتایج تجربی که در شکل ۲۲ نشان داده شده جوانه‌زایی و رشد ذرات را با تابعی از فشار گاز تأیید می‌کند. در حقیقت، یکی از نکات دستیابی به کوچکترین ذرات در پایین‌ترین و بالاترین فشار گاز است. انتخاب شرایط صحیح فرآیند، اجازه می‌دهد که درجه تجمع ذرات کاهش یابد.

تشکیل و رشد ذرات در پلوم فرآیندی تصادفی است؛ بنابراین، توزیع گسترده اندازه ذرات نامتناسب انتظار می‌رود و به‌طور تجربی نیز یافت شده است. شکل ۲۳، چنین توزیع اندازه ذراتی را برای γ-Fe_2O_3 نشان می‌دهد [۵۱]. در فشاری حدوداً بالای Pa ۲×۱۰^{۵}، نیز این محققین کاهش اندازه ذرات را با افزایش فشار گاز یافته‌اند.

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-17]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1397.4.56.3.3]

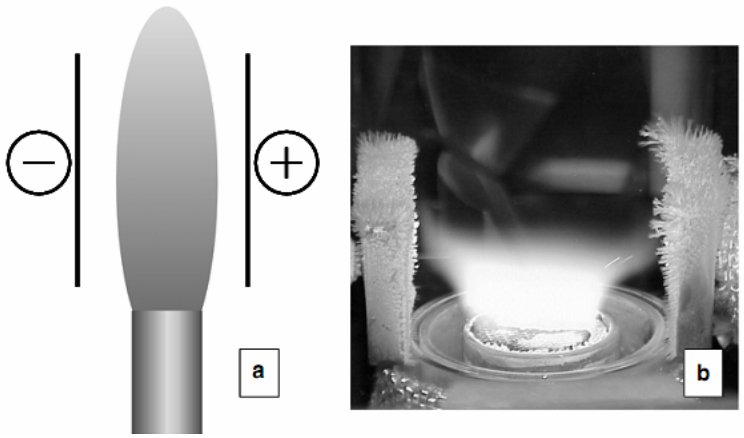


شکل ۲۳-ذرات Fe_2O_3 تولید شده با فرآیند کندگی لیزری. لطفاً به توزیع نسبی اندازه ذرات توجه کنید که نمونه‌ای برای فرآیندهای کندگی لیزری تحت فشار محفظه است [۵۱].

۴-۲-فرآیندهای شعله‌ای (Flame process)

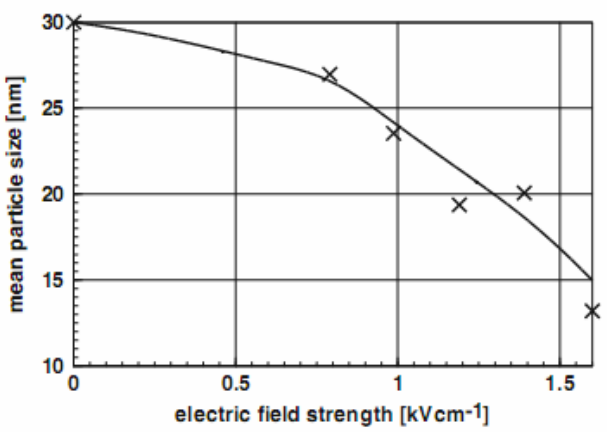
شعله‌ها اغلب به عنوان "پلاسمای ناتمام" در نظر گرفته می‌شوند که به دلیل یونیزه شدن حرارتی، شعله‌ها شامل مقداری معین یون‌ها و الکترون‌های آزاد هستند. امکانات زیاد برای استفاده از این پدیده وجود دارد. ممکن است دمای شعله با میکروویو افزایش یابد یا می‌توان بار حامل‌ها را با استفاده از میدان DC در عرض شعله جدا نمود. تا به حال، تنها یک گروه سعی نمودند که با روش معین از این خاصیت شعله استفاده نمایند. پراتسینیس (Pratsinis) [۵۲] و کاملر (Kammler) [۵۳] یک میدان الکتریکی را به عرض شعله اضافه نمودند و تأثیر آن را بر محصولات مورد مطالعه قرار دادند. شکل ۲۴a شماتیکی از این طرح، شامل دو صفحه مرتبط به ولتاژ DC و مستقیماً بالای روزنه سیستم مشعل را نشان می‌دهد.

شکل ۲۴b به وضوح نشان می‌دهد که میدان الکتریکی کمتر از $kVcm^{-1}$، شعله را دو نیم می‌کند و ذرات را به خارج آن می‌کشد. این ذرات روی هر دو الکترود رسوب می‌کنند که نشان‌دهنده این است که ذرات بار الکتریکی هم علامت دارند. مقدار ذرات هم‌علامت تقریباً یکسان است. بیرون کشیدن ذرات با میدان الکتریکی به خارج شعله دو مزیت دارد: (۱) تجمع ذرات بسیار زیاد کاهش می‌یابد، به‌طوریکه در ذرات هم علامت احتمال تجمع ذرات کاهش می‌یابد و (۲) زمان ماندگاری ذرات در شعله و نیز رشد و تجمع ذرات کاهش می‌یابد. این پیش‌بینی بوسیله نتایج تجربی تأیید می‌گردد. شکل ۲۵ متوسط اندازه ذرات تیتانیا سنتز شده در یک شعله با میدان الکتریکی عرضی نشان می‌دهد. تأثیر کاهش اندازه بوسیله میدان الکتریکی قابل مشاهده است. در این آزمایش‌ها، استحکام میدان الکتریکی پایین $۲\ kVcm^{-1}$ می‌باشد. این میدان به حدی کم است که یونیزه شدن بوسیله میدان الکتریکی غیر ممکن می‌گردد.



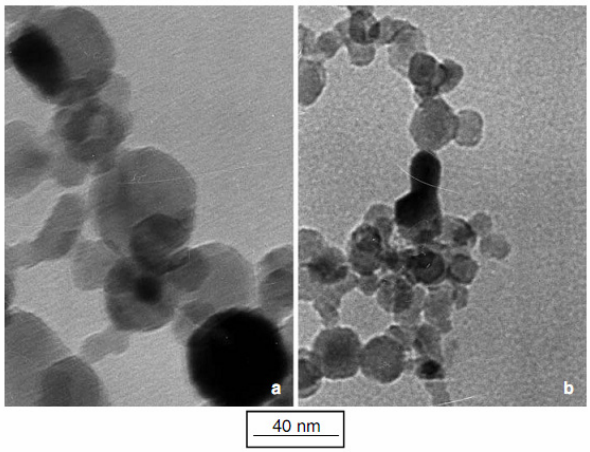
شکل ۲۴-ساخت آزمایشی برای سنتز نانوپودرها در شعله با استفاده از خاصیت پلاسمای ناتمام در میدان الکتریکی بین صفحات الکترودی که به صورت اریب با شعله قرار گرفته است. (a) طرح آزمایشی. (b) درک تجربی از طرحی که در شکل ۲۵a نشان داده شده است. این شکل تولید TiO_2 ex $TiCl_4$ در شعله متان–اکسیژن با میدان الکتریکی عرضی کمتر از $۲\ kVcm^{-1}$ را نشان می‌دهد. میدان الکتریکی، شعله را به دو نیم تقسیم می‌کند. بار الکتریکی ذرات بوسیله صفحات الکترودی با بار مخالف جذب و رسوب می‌کنند [۵۲].

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-17]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1397.4.56.3.3]



شکل ۲۵- متوسط اندازه ذره TiO_2 ex $TiCl_4$ که در شعله متان– اکسیژن با میدان الکتریکی عرضی سنتز شده است [۵۳،۵۲].

در شعله متان– اکسیژن، دماهای بالای K ۲۵۰۰ بوجود می‌آید [۵۴]. در این دماها، به احتمال زیاد یونیزه شدن حرارتی مولکول‌های گازی یا ذرات اتفاق خواهد افتاد. به علاوه، یونیزه شدن ذرات با الکترون‌ها، ممکن است در میدان الکتریکی شتاب پیدا کند. البته، موقعی که شعله در فشار اتمسفری به کار می‌رود، طول متوسط آزاد الکترون‌های آزاد کوتاه می‌گردد؛ بنابراین، انرژی آن نسبتاً کم می‌شود که دلیل چسبیدن الکترون‌های آزاد در سطح ذرات بی‌بار نیز ممکن می‌گردد. این فرآیندها منجر به این می‌شود که ذرات باردار هم علامتی که در میدان الکتریکی جدا شده‌اند به سمت الکترودهای مخالف حرکت نمایند. در نتیجه، تمایل به توده‌ای شدن ذرات کاهش می‌یابد. به دلیل زمان ماندگاری کوتاه آن در شعله، شانس توده‌ای شدن ذرات کاهش می‌یابند. بنابراین توزیع اندازه ذرات باریکتر می‌شود. این شرایط به خوبی در تصاویر الکترونی شکل ۲۶ مشاهده می‌گردد که مربوط به TiO_2 ex $TiCl_4$ سنتزی در شعله متان – اکسیژن پیش‌آمیخته (شکل ۲۶a) بدون و با میدان الکتریکی عرضی است. محصول به‌دست آمده از میدان الکتریکی عرضی ذرات کوچکتر و توزیع اندازه باریکتر را نشان می‌دهد.



شکل ۲۶- ذرات TiO_2 ex $TiCl_4$ در شعله متان – اکسیژن پیش‌آمیخته. (a) مواد تولید شده بدون میدان الکتریکی. (b) محصول به‌دست آمده از میدان الکتریکی عرضی $kVcm^{-1}$ ۱/۶. کاهش اندازه ذرات به خوبی قابل مشاهده است. به علاوه، توزیع اندازه این ذرات بسیار باریکتر است.

۵- نتیجه‌گیری

فرآیندهای پلاسمایی متنوعی برای سنتز نانوپودرها بکار می‌رود. ویژگی‌های این محصولات و رشد صنعتی‌شان بسیار گسترده است. در انتها، فرآیندهای پلاسمایی به سه گروه تقسیم می‌گردند:

- فرآیندهایی که در فشار محفظه کار می‌شوند. به نسبت کاربرد صنعتی، این فرآیندها بالاترین درجه رشد را نشان می‌دهند. به علاوه، در اکثر موارد، تجمع زیادی مشاهده می‌گردد. معمولاً، این فرآیندها در دماهای بالا انجام می‌شوند.

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-17]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1397.4.56.3.3]

- فرآیندهایی که در فشار کم و دماهای کم انجام می‌شوند. با انتخاب شرایط مناسب برای سنتز، محصولاتی کـه از ایـن فرآیندها تهیه می‌شوند توزیع اندازه باریکی دارند. به علاوه، باید ذکر شود که این فرآیندها اجازه سنتز کوچکترین ذرات در حد ۳-۲ nm را می‌دهد. میکروویو به عنوان منبع توان به کار می‌رود. فرآیندهای میکروویو در شرایط کم فشار بکـار می‌رود که توانایی پوشش‌دهی ذرات را دارد.
- برخی فرآیندهای ویژه در این مراحل هستند. در این گروه، فرآیندهای شـعله‌ای بـا میـدان الکتریکـی عرضـی ترکیـب می‌شود که موجب تولید ذراتی با توزیع اندازه باریک می‌گردد. فرآیندهای شعله‌ای پتانسیل مناسـبی بـرای تولیـد انبـوه دارد.

در نهایت، لازم است این حقیقت عنـوان شـود کـه در کمتـرین محـدوده تـوان حـدوداً ۵ kW، منبـع انـرژی و سـاخت تکنیکـی سیستم‌های میکروویو بسیار ارزان‌تر از دستگاه‌های RF است. برای رسیدن به محصول بهتر، سنتز میکروویـو پلاسـمایی بهتـرین انتخاب برای تولید در مقیاس کوچک است. برای مقایسه، سیستم‌های میکروویو کوچک ارزان‌تر از کوره‌های لوله‌ای هستند.

۶- سپاسگزاری

این اثر ترجمه مقاله آقای Dieter Vollath تحت عنوان "Plasma synthesis of nanopowders" چاپ شده در مجله Journal of Nanoparticle Research بوده که امید است مورد توجه محققین در پژوهش‌های مرتبط دانشگاهی و صنعتی قرار گیرد.

مراجع

[1] Langmuir I (1928) Oscillations in ionized gases. Proc Natl Acad Sci USA 14:627–637.
[2] Szekely J (1984) An overview of plasma processing. In: Szekely J, Apelian D (eds) Plasma processing and synthesis of materials symposium. North-Holland, New York, NY, USA, pp 1–11.
[3] Boulos MI (1984) Modelling of plasma processes. In: Szekely J, Apelian D (eds) Plasma processing and synthesis of materials symposium. North-Holland, New York, NY, USA, pp 53–60.
[4] Heberlein JVR (1989) Plasma technology in materials processing. Cryst Prop Prep 22–25:707–726.
[5] Taylor PR, Vidal EE (1999) Thermal plasma synthesis of ceramic powders. In: Marquis EDS (ed) Powder materials: current research and industrial practices. Proceedings of symposium held during 1999 TMS fall meeting. TMS Miner Metals & Mater Soc, Warrendale, PA, USA, pp 173–185.
[6] Manolache S, Denes F (2000) Synthesis of nanoparticles under cold-plasma conditions. J Photopolym Sci Technol 13:51–62.
[7] Kaneko T, Odaka Y, Tada E, Hatakeyama R (2002) Generation and control of field-aligned flow velocity shear in a fully ionized collisionless plasma. Rev Sci Instrum 73:4218–4222.
[8] Vissokov G, Grancharov I, Tsvetanov T (2003) On the plasmachemical synthesis of nanopowders. Plasma Sci Technol 5(6):2039–2050.
[9] Vollath D (2007) Plasma synthesis of nanoparticles. Kona 25:39–55.
[10] MacDonald AD (1966) Microwave breakdown in gases. Wiley& Sons, New York.
[11] Vollath D, Sickafus KE (1992) Synthesis of nanosized ceramic powders by microwave plasma reactions. Nanostruct Mater 1:427–437.
[12] Vollath D, Szabó DV (2002) Synthesis of nanopowders by the microwave plasma process—basic considerations and perspectives for scaling-up. In: Choy KL (ed) Innovative processing of films and nanocrystalline powders. Imperial College Press, London.
[13] Vollath D, Szabó DV (2006) The microwave plasma process—a versatile process to synthesise nanoparticulate materials. J Nanopart Res 8:417–418.
[14] Mangolini L, Jurbergs D, Rogojina E, Kortshagen U (2006) Plasma synthesis and liquid-phase surface passivation of brightly luminescent Si nanocrystals. Phys Stat Sol (c) 3:3975–3978.
[15] Matsui I (2006) Preparation of magnetic nanoparticles by pulsed plasma chemical vapor synthesis. J Nanopart Res 8:429–443.
[16] Karthikeyan J, Berndt CC, Tikkanen J, Reddy S, Herman H (1997) Plasma spray synthesis of nanomaterial powders and deposits. Mater Sci Eng A238:275–286.
[17] Kalyanaraman R, Yoo S, Krupshankara MS, Sudarshan TS, Dowding RJ (1998) Synthesis and consolidation of iron nanopowders. Nanostruct Mater 10:1379–1392.
[18] Ziemann PJ, Kittelson DB, McMurry PH (1996) Effects of particle shape and chemical composition on the electron impact charging properties of submicron inorganic particles. J Aerosol Sci 27:587–606.
[19] Tekna Plasma Systems Inc (2007) Canada. http://www.tekna.com.
[20] NP, Girshick SL, McMurrey PH, Heberlein JVR (1999) US-patent #5,874,134.
[21] Kim K (2005) Plasma synthesis and characterization of nanocrystalline aluminum nitride particles by aluminum plasma jet discharge. J Cryst Growth 283:540–546.
[22] Cruden BA, Cassell AM, Ye Q, Meyyappan M (2003) Reactor design considerations in the hot

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-17]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1397.4.56.3.3]

filament/direct current plasma synthesis of carbon nanofibers. J Appl Phys 94:4070–4078.
[23] Cota-Sanchez G, Soucy G, Huczko A, Lange H (2005) Induction plasma synthesis of fullerenes and nanotubes using carbon black-nickel particles. Carbon 43:3153–3166.
[24] Marzik JV, Suplinskas RJ, Wilke RHT, Canfield PC, Finnemore DK, Rindfleisch M, Margolies J, Hannahs ST (2005) Plasma synthesized doped B powders for MgB2 superconductors. Physica C 423:83–88.
[25] Tong L, Reddy RG (2005) Synthesis of titanium carbide nano-powders by thermal plasma. Scripta Materialia 52:1253–1258.
[26] Wang Y, Qin Y, Li G, Cui Z, Zhang Z (2005) One-step synthesis and optical properties of blue titanium suboxide nanoparticles. J Cryst Growth 282:402–406.
[27] Ko TS, Yang S, Hsu HC, Chu CP, Lin HF, Liao SC, Lu TC, Kuo HC, Hsieh WF, Wang SC (2006) ZnO nanopowders fabricated by dc thermal plasma synthesis. Mater Sci Eng B 134:54–58.
[28] Schulz O, Hausner H (1987) Plasmasynthese keramischer Sinterpulver für Hochleistungskeramik. Elektrowarme, Int Edt 45:174–182.
[29] Schulz O, Hausner H (1992) Plasma synthesis of silicon nitride powders. Ceram Int 18:177–183.
[30] Goortani BM, Mendoza N, Proulx N (2006) Synthesis of SiO2 nanoparticles in RF plasma reactors: effect of feed rate and quench gas injection. Int J Chem React Eng 4: Article A33.
[31] Buss RJ (1997) Rf-plasma synthesis of nanosize silicon carbide and nitride, SAND97–0039.
[32] Anderson H, Kodas T, Smith DT (1989) Vapor phase processing of powders: plasma synthesis and aerosol decomposition. Ceram Bull 68:996–1000.
[33] Vollath D, Sickafus KE (1993) Synthesis of nanosized ceramic nitride powders by micro-wave supported plasma reactions. Nanostruct Mater 2:451–456.
[34] Shimada M, Azuma Y, Okuyama Y, Hayashi Y, Tanabe E (2006) Plasma synthesis of light emitting gallium nitride nanoparticles using a novel microwave-resonant cavity. Jpn J Appl Phys 45:328–332.
[35] Vollath D, Szabó DV (1998) Synthesis of nanocrystalline MoS2 and WS2 in microwave plasma. Mater Lett 35:236–244.
[36] Vollath D, Szabó VS (2000) Nanoparticles from compounds with layered structures. Acta Materialia 48:953–967.
[37] Feldman Y, Frey GL, Homyonfer M, Lyakhovitskaya V, Margulis M, Cohen H, Hodes G, Hutchison JL, Tenne R (1996) Bulk synthesis of inorganic fullerene-like MS2 from the respective trioxides and the reaction mechanism. J Am Chem Soc 118:5362–5367.
[38] Zak A, Feldman Y, Alperovich V, Rosentsveig R, Tenne R (2000) Growth mechanism of MoS2 fullerene-like nanoparticles by gas-phase synthesis. J Am Chem Soc 122:11108–11116.
[39] Vollath D, Szabo´ DV (1994) Nanocoated particles: a special type of ceramic powder. Nanostruct Mater 8:927–938.
[40] Vollath D, Szabo´ DV, Fuchs J (1999) Synthesis and properties of ceramic-polymer composites. Nanostruct Mater 12:433–438.
[41] Vollath D, Szabo´ DV (2004) Synthesis and properties of nanocomposites. Adv Eng Mater 6:117–127.
[42] Brenner JR, Harkness JBL, Knickelbein MB, Krumdick GK, Marshall CL (1997) Microwave plasma synthesis of carbon-supported ultrafine metal particles. Nanostruct Mater 8:1–17.
[43] Troitskiy VN, Domashnev IA, Kurkin EN, Grebtsova OM, Berestenko VI, Balikhin IL, Gurov SV (2003) Synthesis and characteristics of ultra-fine superconducting powders in the Nb–N, Nb–N–C, Nb–Ti–N–C systems. J Nanopart Res 5:521–528.
[44] Chau JLH, Hsu MK, Hsie CC, Kao CC (2005) Microwave plasma synthesis of silver nanopowders. Mater Lett 59:905–908.
[45] Chau CLH, Hsu MK, Kao CC (2006) Microwave plasma synthesis of Co and SiC-coated Co nanopowders. Mater Lett 60:947–951.
[46] Morjan I, Alexandrescu R, Soare I, Dumitrache F, Sandu I, Voicu I, Crunteanu A, Vasile E, Ciupina V, Martelli S (2003) Nanoscale powders of different iron oxide phases prepared by continuous laser irradiation of iron pentacarbonyl-containing gas precursors. Mater Sci Eng C 23:211–216.
[47] He Y, Li X, Swihart MT (2005) Laser-driven aerosol synthesis of nickel nanoparticles. Chem Mater 17:1017–1026.
[48] David B, Pizu´rova´ N, Schneeweiss O, Bezdicka P, Morjan I, Alexandrescu R (2004) Preparation of iron/graphite coreshell structured nanoparticles. J Alloy Compd 378:112–116.
[49] Puretzky AA, Geohegan DB, Fan X, Pennycook SJ (2000) Dynamics of single-wall carbon nanotube synthesis by laser vaporization. Appl Phys A70:153–160.
[50] Li Q, Sasaki T, Koshizaki N (1999) Pressure dependence of the morphology and size of cobalt (II, III) oxide nanoparticles prepared by pulsed-laser ablation. Appl Phys A69:115–118.
[51] Wang Z, Liu Y, Zeng X (2006) One-step synthesis of γ-Fe2O3 nanoparticles by laser ablation. Powder Technol 161:65–68.
[52] Pratsinis SE (1998) Flame aerosol synthesis of ceramic powders. Prog Energy Combust Sci 24:197–219.
[53] Kammler H (2002) Synthesis of oxide nanoparticles with closely controlled characteristics. PhD thesis, ETH Zürich #14622.
[54] Kammler HK, Mädler L, Pratsinis SE (2001) Flame synthesis of nanoparticles. Chem Eng Technol 24:583–596.

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-17]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1397.4.56.3.3]