



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

ali_manafi2005@yahoo.com

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 محافظه 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، نانو تکنولوژی، تولید نانو.

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 [۲-۸]. 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 و لاس (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:

$$E = QV \quad (1)$$

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

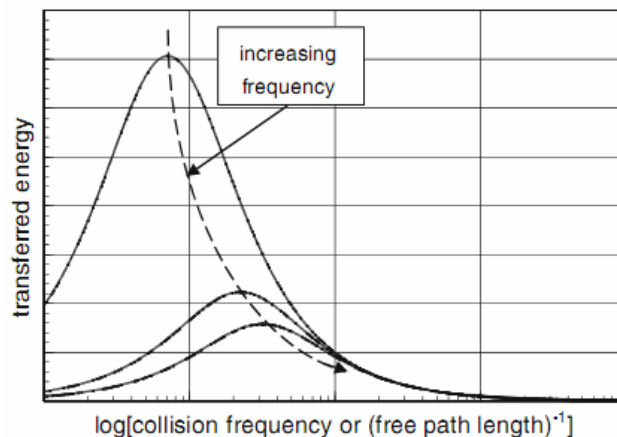
$$E \propto \frac{Q}{mf^2} \quad (2)$$

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 پلاسما غیر تعادلی 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 به دست 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]:

$$E \propto \frac{Q}{m f^2 + z^2} \quad (3)$$

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.

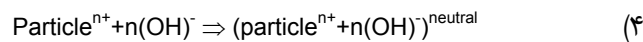
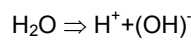
انرژی منتقل شده، زمانی که فرکانس میدان الکتریکی مساوی فرکانس برخورد باشد منتقل می‌شود. در فرکانس‌های برخورد بالا، تأثیر فرکانس میدان الکتریکی از بین می‌رود. به‌طور تجربی، این مورد در فشار بالا مشاهده می‌گردد. به عبارت دیگر، از زمانی که فرکانس برخورد کوچکتر از فرکانس میدان الکتریکی می‌شود، ذرات باردار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

- $z \ll f$: 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 10^3 Vcm^{-1} باشد، الکترون‌ها انرژی کافی برای یونیزه کردن ذرات به دست 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 [۱۱-۱۳].

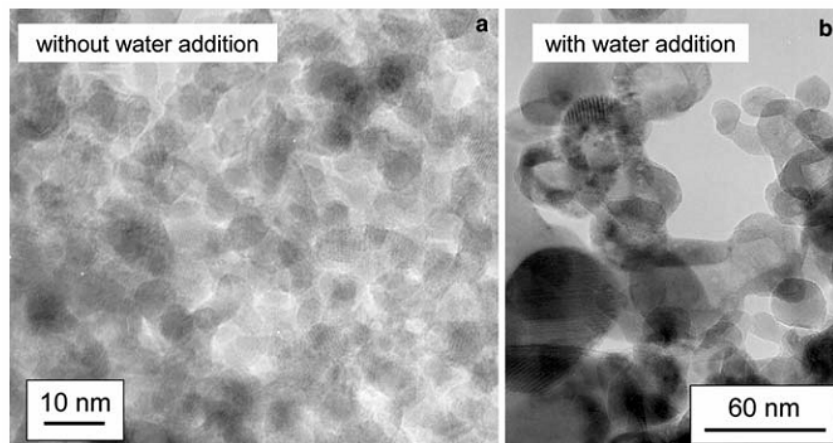
- $z \approx f$: این مورد میانی موجب می‌شود که ذرات هم بار مثبت و هم منفی داشته باشند. ذرات با بار مخالف همدیگر را جذب می‌نمایند و باعث تجمع ذرات می‌گردند.

- $z \gg f$: 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 اندازه محدود (size-limiting) دوباره اتفاق می‌افتد [۱۴]. ماتسوئی (Matsui) [۱۵] با مدل محاسبه‌ای نشان داد که در این مورد انرژی الکترون‌ها کم و به اندازه 3 eV می‌باشد.

محدودیت‌های دقیق بین این سه مورد وابسته به فشار گاز، فرکانس و شدت میدان الکتریکی می‌باشد. نتایج تأثیر بار ذرات را بر 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. پودری که در شکل 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 به گاز واکنشی اضافه شده است. آب در پلازما گسسته می‌شود و بنابراین واکنش زیر اتفاق می‌افتد:

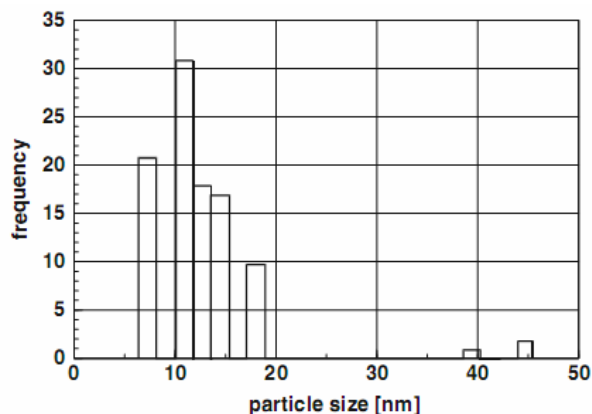


معادله (۴) به سادگی نشان می‌دهد که با اضافه نمودن آب به گاز حامل، بار ذرات مثبت بوسیله برخورد یون‌های OH^- خنثی می‌شود. به دلیل آنکه ذرات یکدیگر را خیلی دفع نمی‌کنند، بنابراین پودر درشت‌تر با توزیع اندازه گسترده به‌دست می‌آید. پودری که در شکل ۲a نشان داده شده، توزیع ذرات باریکتر با متوسط اندازه حدوداً 8 nm دارد. پودری که با اضافه شدن آب به‌دست آمده در شکل ۲b نمایش داده شده و توزیع اندازه ذرات بین 10 nm تا 50 nm را دارد. به عنوان مثال، شکل ۳ توزیع اندازه ذرات نانوذرات زیرکونیا را نشان می‌دهد که تحت شرایطی که تنها ذرات با بار مثبت دارند سنتز شده است. بجز چند ذره که 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.

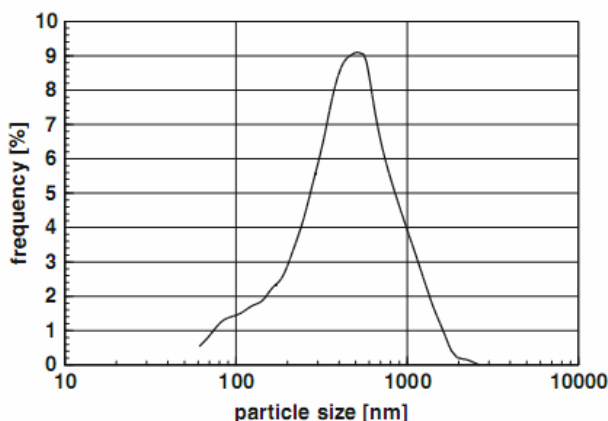


شکل ۲- توزیع اندازه ذرات زیرکونیایی سنتز شده در پلاسمای میکروویو [۱۳]. (a) پودر در شرایطی به‌دست آمده که پدیده دفع بار فعال می‌شود. ذرات کوچک هستند و توزیع اندازه ذرات باریکی دارند. (b) پودر در شرایطی به‌دست آمده که بار الکتریکی ذرات با اضافه شدن آب خنثی می‌گردد. به دلیل آنکه ذرات باردار نیستند، توزیع 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 گسترده نسبت به باریک بهتر است. در شکل ۴ یک مثال از توزیع اندازه ذرات پودری که در پلاسمای میکروویو بدون پدیده دافعه سنتز شده نشان داده شده است. در این شکل نانوپودر آهن دو محدوده دارند. این اختلاف زیاد با ویژگی‌های پودرهای مربوط به شکل‌های ۲a و ۳ قابل مقایسه است.



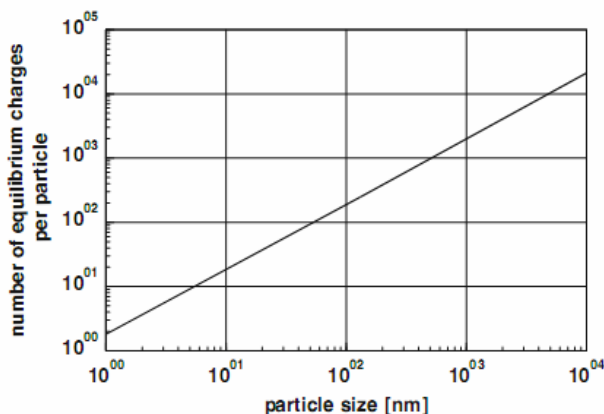
شکل ۳- توزیع اندازه ذرات زیرکونیایی به دست آمده از زیرکونیوم بوتوکساید در یک پلاسمای شعله‌ای AC [۱۶].



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 پتاسیم 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.

برای فهمیدن مکانیزم کاهش امکان تجمع ذرات، ولات (Vollath) و سزابو (Szabó) [۱۳] یک مدل ساده را بر اساس برخورد تصادفی ابداع نمودند. برای ذرات خنثی، این مدل امکان برخورد 1-2 را برای دو ذره با قطرهای D_1 و D_2 محاسبه می‌نماید:

$$\rho_{1-2} \propto (D_1 D_2)^{0.5} \quad (5)$$

که $(D_1 D_2)^{0.5}$ ، "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 $Q_1 Q_2$ می‌باشد. این نیروی دافعه موجب کاهش احتمال برخورد می‌گردد [۱۳]. از روی $Q \propto D$ به دست می‌آید:

$$\rho_{1-2}^* \propto (D_1 D_2)^{0.5} \frac{1}{D_1 D_2} = (D_1 D_2)^{-0.5} \quad (6)$$

بر خلاف معادله ۵، اندازه ذرات در این معادله وابسته به پارامتر برخورد ذرات باردار $(D_1 D_2)^{-0.5}$ 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:

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

$$D > D_c \rightarrow Q = 1 + \alpha (D - D_c) \quad (7)$$

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.

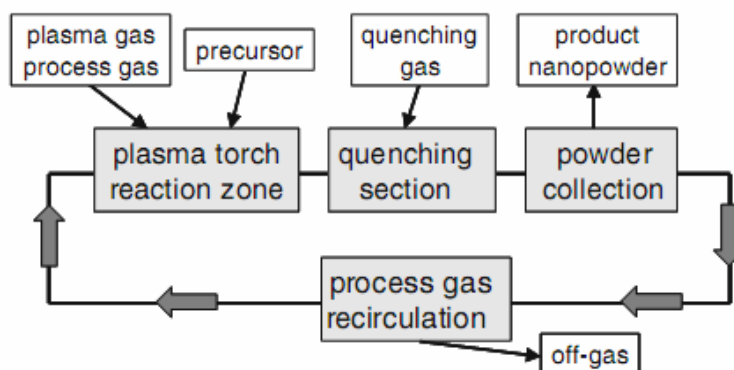
۳- طراحی سیستم‌های پلاسمایی برای سنتز نانوذرات

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 1000 K و فرآیندهای دمای کم، پایین 1000 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 نیتريدها 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.

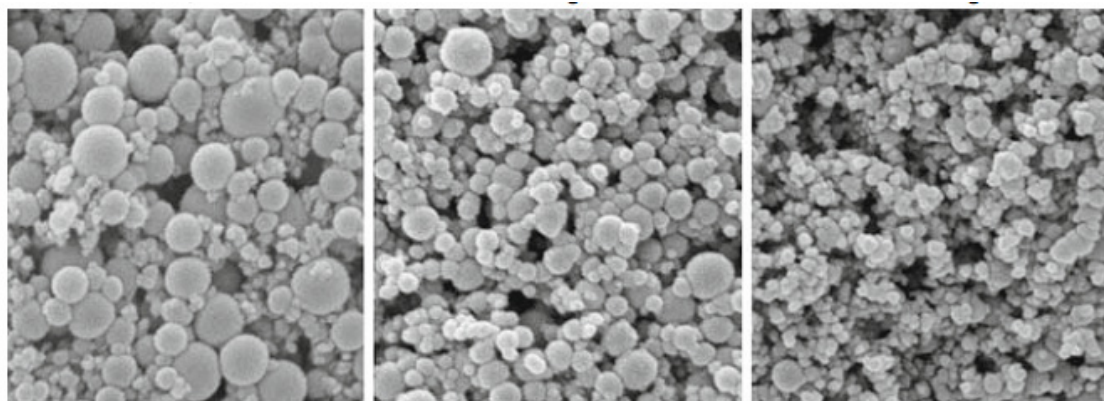


شکل ۶- طرح کلی یک سیستم پلاسمایی برای تولید پودر.

نکته مهم در فرآیند سنتز فاز گازی با استفاده از پلازما 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 نیتrideها 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 پلازما حرکت می‌کنند. به علاوه، آنها یک جابجایی انحرافی در جهت بخار گاز دارند. بنابراین، احتمال زیادی برای برخورد ذرات در محیط پلازما 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 پلازما 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 GeO₂ سنتز شده در دستگاه پلاسمای RF و در شرایط سرد کردن 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.

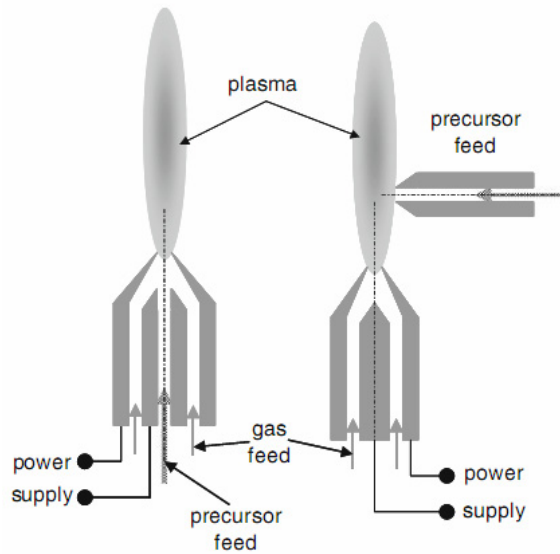


شکل ۷- پودر GeO₂ سنتز شده در پلاسمای RF مشعلی. تصاویر تأثیر شرایط سرد کردن را بر اندازه ذرات نمایش می‌دهد که بوسیله BET نیز تأیید می‌گردد [۱۹].

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 به دست 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، پلازما خیلی دور از حرارت تعادلی نیست. دمای زیاد این فرآیند، بالای 4000 K است [۲۱، ۲۰]. به‌طوریکه همه فلزات و اکثر اکسیدهایی که به عنوان پیش‌ماده 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 پلازما 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، پلازما بین دو الکتروود موازی مشتعل می‌گردد. در فضای مرکزی بین الکترودها، جریان و گازهای حامل به سیستم اعمال می‌شوند. این بخار گازی قوی پلازما را به خارج سیستم الکتروودی 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 الکتروود مرکزی یا خارج سیستم الکتروودی و عمود به مشعل پلازما است. پیش‌ماده ممکن است جامد، مایع یا در موارد خاص گاز باشد. پیش‌ماده مایعی که به صورت سوسپانسیون، آبی یا آلی باشند، مقدار انرژی شعله پلازما را بسیار زیاد افزایش می‌دهند.

در منبع محوری پیش‌ماده، 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 پلازما 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 به دست 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 (Karthyayan) و همکارانش [۱۶] نانوپودر زیر کونیا را با استفاده از $2/4\%$ وزنی زیر کونیوم بوتوکساید حل شده در n - بوتانول به عنوان پیش‌ماده تولید نمودند.

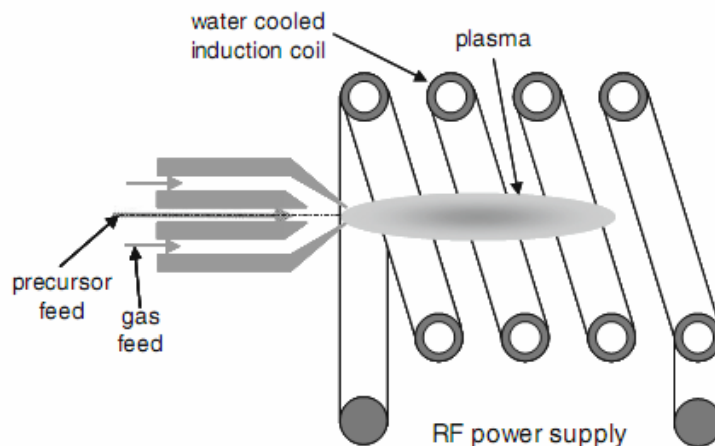
پیش‌ماده به‌طور شعاعی در مشعل پلاسما حل گردید. همانطور که در شکل ۳ نشان داده شده، متوسط اندازه ذرات این محصول در حدود ۱۲ nm است. گذشته از این، اکثریت ذرات اندازه تقریباً مساوی دارند و تنها تعداد کمی از ذرات بزرگتر از بقیه هستند. کیم (Kim) [۲۱] یک طرح ویژه را با استفاده از الکترودهای کندگی (ablating electrodes) 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 القایی (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 القایی است.

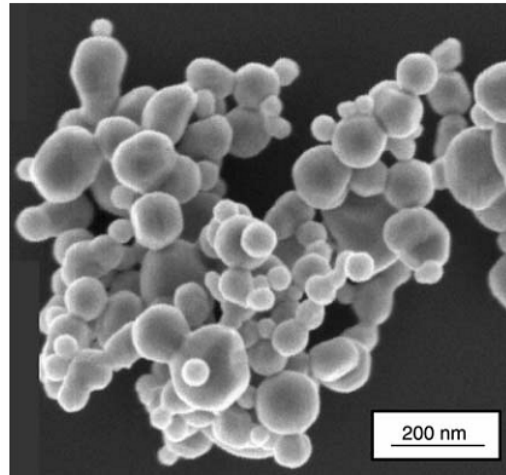
همانطور که در این شکل مشاهده می‌شود، در اکثر موارد پیش‌مواد به صورت محوری اعمال می‌شوند. در طراحی پیشرفته از یک جریان با جهت مخالف گاز پلاسما و پیش‌ماده استفاده می‌گردد [۳۰-۲۸]. مزیت این نوع طراحی بر اساس گفته محققین، دوره زمانی طولانی است که پیش‌ماده و پلاسما در تماس با یکدیگر هستند. مسلماً، یکی از 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 جفت‌شده القایی.

همچنین، برای سنتز پودر در سیستم‌های بدون الکترودها، 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.

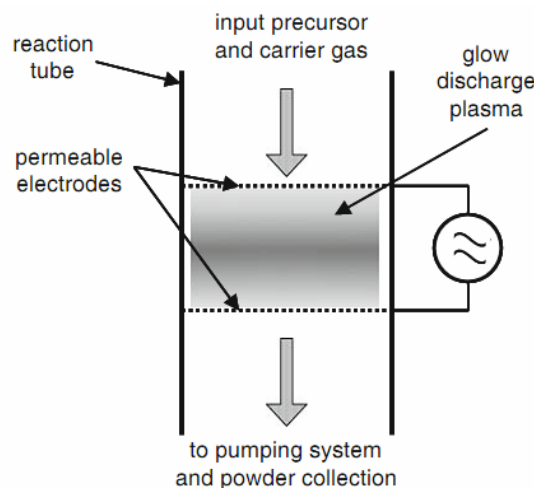
سیستم‌های صنعتی بسیار بهینه نانوپودرهای پرکیفیت با اندازه ذرات < 100 nm را تولید می‌کنند. حیطة محصولات که پوشش می‌دهند شامل فلزات، اکسیدها، کاربیدها و نیتريد‌ها است. به جز اکسیدها و فلزات قیمتی، این پودرها ممکن است آتش‌زایی بالایی داشته باشند. بنابراین، توصیه می‌شود که این محصولات را در محیط گازی خنثی به کار ببریم.



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.

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

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

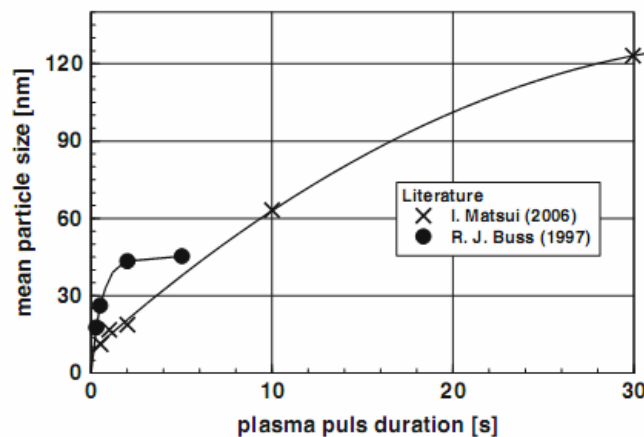


شکل ۱۱- سیستم RF جفت‌شده خازنی برای سنتز نانوپودرها با استفاده از منبع انرژی پالسی. در موقع روشن کردن، ذرات بین الکتروودها قابل نفوذ هستند و جوانه‌زایی و رشد می‌کنند. در زمان خاموش کردن، ذرات به خارج منطقه واکنش منتقل می‌گردند [۱۵].

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 الکتروود 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.

سیستم‌های جفت‌شده خازنی، بدون الکتروود 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].

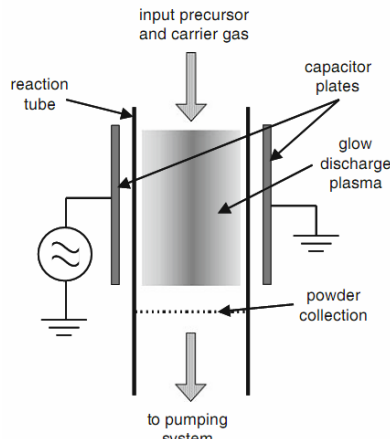
به منظور جلوگیری از دماهای بسیار بالا، لازم است که فشار گاز نسبتاً کم باشد. لذا، فشار گاز در محدوده ۰/۱ و ۱ mbar انتخاب می‌شود. این فشار گاز کم سرعت تولید را بسیار محدود می‌نماید. البته، چندین گزارش از سیستم‌هایی که برای مواد بسیار ویژه مناسب هستند وجود دارد. آندرسون (Anderson) و همکارانش [۳۲] اکسیدهای پیچیده مانند اسپینل یا فوق هادی‌های دمای بالا و نیتريد سيليكون 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

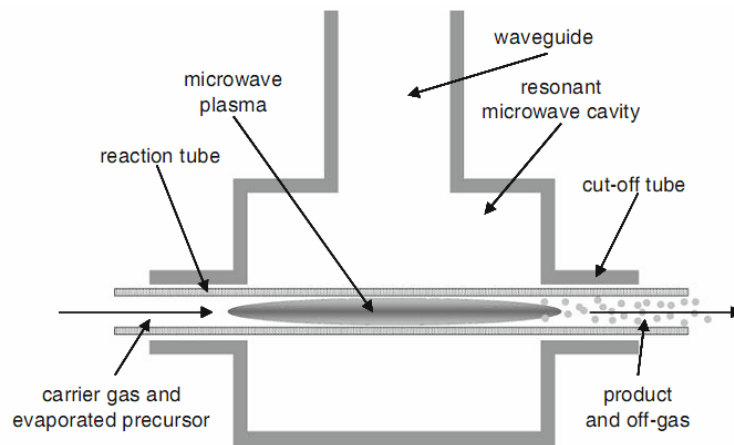
۳-۱-۳-۱ سیستم‌های کم فشار

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 TE₁₁ 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 تبخیر شده، 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 نیتريد 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.

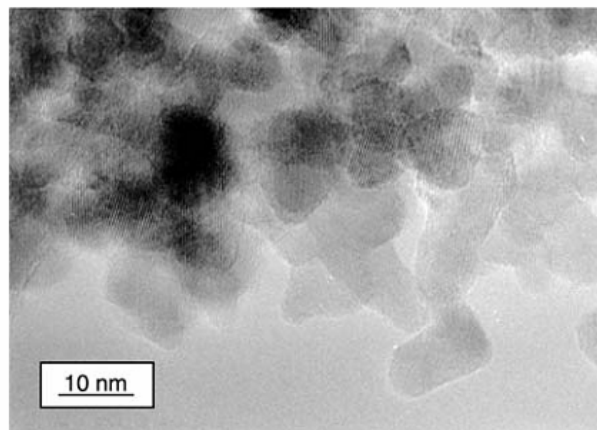
نوعی نیتريد که در پلاسما میکروویو در فشار کم سنتز شده در شکل ۱۵ نمایش داده شده است [۳۳]. پودری که در این شکل نشان داده شده ذرات همگنی دارد که مخصوص این نوع محصول است. همچنین، شیمادا (Shimada) و همکارانش [۳۴] موفق به تولید GaN با استفاده از سیستم محفظه تشدیدکننده میکروویو شدند.



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

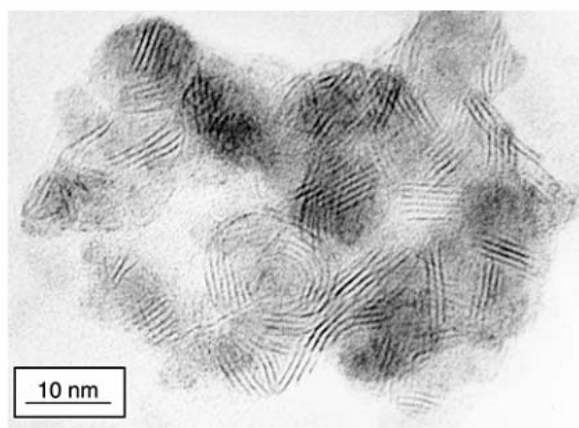


شکل ۱۴- سیستم پلاسمای میکروویو که در فشار کم کار می‌کند [۱۲،۱۱]. لوله جداکننده، یک مشخصه مهم در طرح میکروویو است که برای جلوگیری از نشست میکروویو به خارج محیط لازم است.



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

به علاوه، محصولات تجاری مانند اکسیدها یا نیتريد‌ها، 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 فولرن مانند یا نانوتیوبی تشکیل نمی‌دهند. تشکیل این ساختار نیاز به زمان بیشتری دارد [۳۸،۳۷].

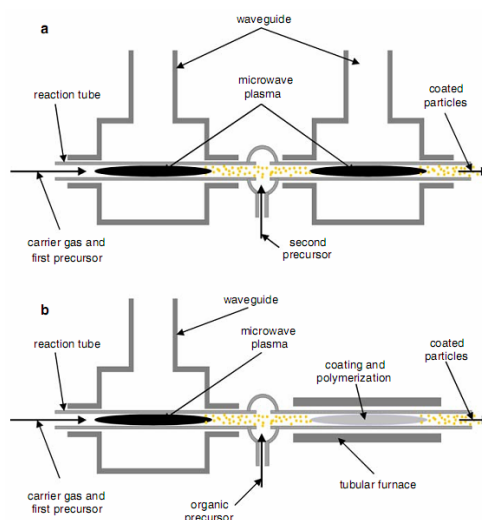


شکل ۱۶- سولفید تگنستن سنتز شده در دستگاه پلاسمای میکروویو [۳۵].

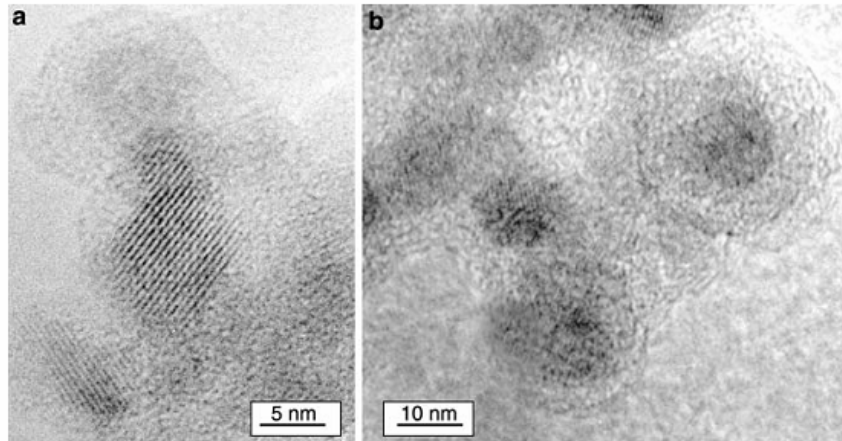
احتمال بیشتری برای استفاده از پدیده دافعه ذراتی با بارهای هم علامت وجود دارد. در این زمینه، بیشتر کاربردها مربوط به سنتز ذرات پوشش دار است. پوشش دهی ذرات امکان به کارگیری را افزایش می دهد. پوشش می تواند یک ماده سرامیکی، پلیمری یا حتی دیگر ترکیبات آلی یا غیر آلی باشد.

شکل ۱۷a، طرحی را برای سنتز ذرات با پوشش سرامیکی نمایش می دهد [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 می کند. تنظیم سیستم میکروویو در یک جعبه کیپ از این مشکل جلوگیری می کند و کیفیت محصول را بهبود می بخشد. برای پوشش دهی 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 پوشش دار محدود به یک لایه نیست. ابزاری برای سیستم های دولایه ای 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 مثال هایی از ذرات سرامیکی پوشش داده شده با یک فاز سرامیکی ثانویه (شکل ۱۸a) و یک فاز پلیمر (شکل ۱۸b) را نشان می دهد. برای کاربرد و به ویژه برای فرآیند تصادفی پوشش دهی که ضخامت پوشش برابر نقاط محدب سطح باشد.



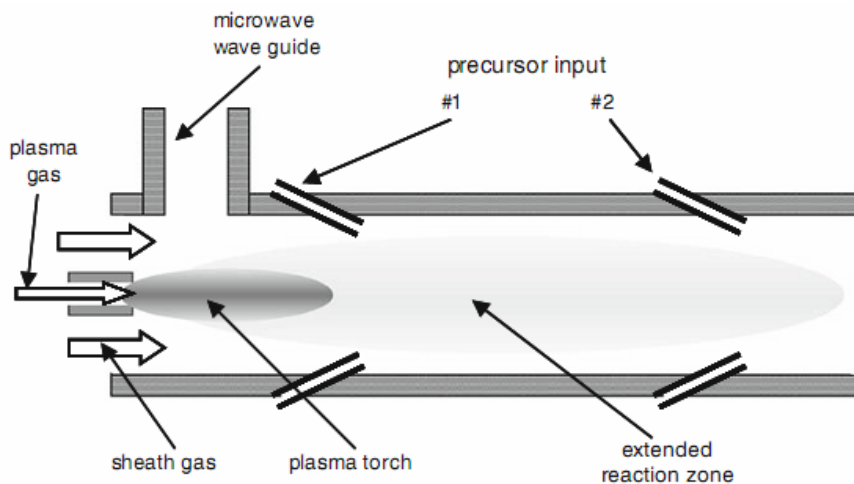
شکل ۱۷- ترتیب ساخت نانوذرات پوشش دار. (a) دستگاه برای تولید ذرات سرامیکی پوشش دار [۳۹]. (b) دستگاه برای ساخت پلیمر پوشش داده شده بر ذرات سرامیکی [۴۰]. به علاوه، امکان استفاده از ترکیبات آلی مانند لاموفورز (lumophores) به عنوان پوشش وجود دارد [۴۱].



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 پوشش داده شده‌اند.

۳-۱-۳- 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 کم‌فشار بالاتر است. نوعی طراحی برای سیستم میکروویو که در فشار محفظه کار می‌کند در شکل ۱۹ نشان داده شده است [۴۲،۱۷-۴۵].



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 پلاسمای، پیش‌ماده‌ها وارد سیستم می‌شوند. دمای واکنش بوسیله فاصله پیش‌ماده ورودی انتهای مشعل پلاسمای 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 پلاسمای، 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 داده شده است [۱۷].

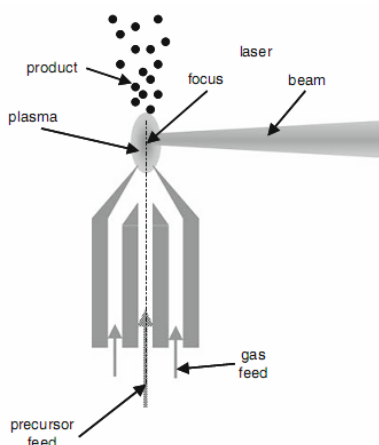
۴- دیگر فرآیندهای پلاسمایی

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، پلازما تشکیل می‌گردد. در این پلازما، 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.



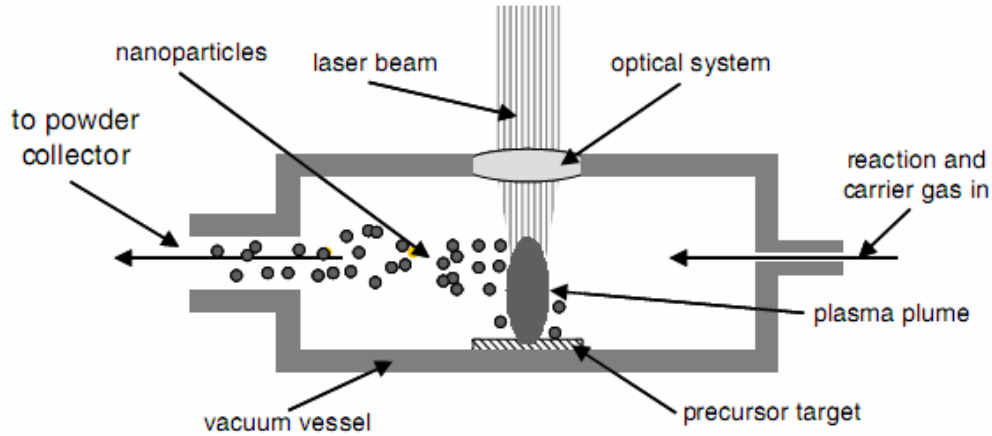
شکل ۲۰- سیستم سنتز نانوذره با استفاده از پلاسمای لیزری با هدف گازی.

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 $\alpha-Fe$ 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.

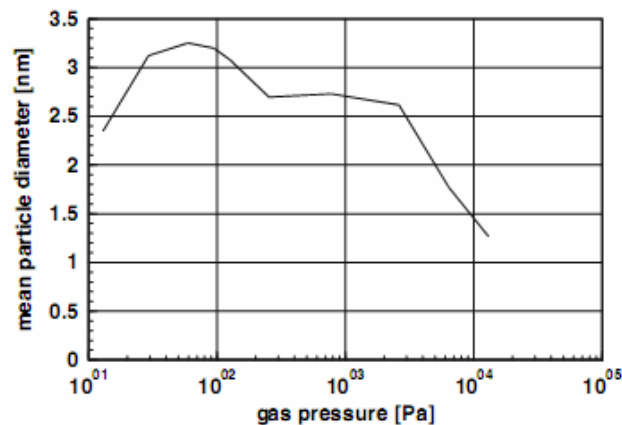
دومین نوع لیزر برای هدف‌های جامد بکار می‌رود. در این مورد، فرآیند کندگی، شدت کانون بسیار زیاد است به طوری که هدف جامد را تبخیر و گاز خارج شده یونیزه می‌گردد. این پلازما مسئول پیشرفت بیشتر واکنش است که موجب سنتز ذرات می‌گردد. از بین سیستم‌های زیادی که در مقاله توصیف شده، چندین طرح ویژه در شکل ۲۱ نمایش 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 3800 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

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].



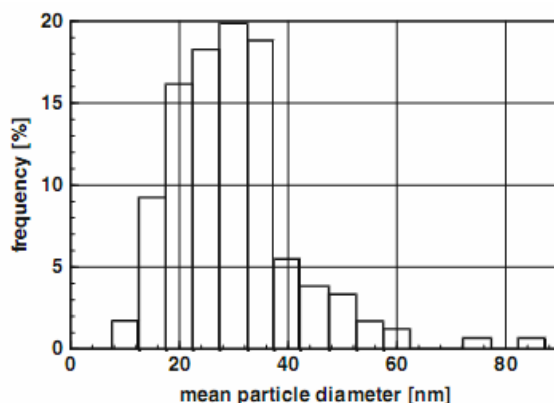
شکل ۲۱- طرح کلی یک دستگاه تجربی برای سنتز پودر با استفاده از کندگی لیزری. اشعه لیزر پالسی در سطح پیش‌ماده، هدف، فلز یا اکسید متمرکز می‌گردد و آن را بخار می‌کند. پلوم، یک جریان شدید بسیار یونی از ماده بخار شده است که به صورت عمودی از سطح هدف خارج می‌گردد.



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 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ نشان می‌دهد [۵۱]. در فشاری حدوداً بالای Pa 2×10^5 ، نیز این محققین کاهش اندازه ذرات را با افزایش فشار گاز یافته‌اند.

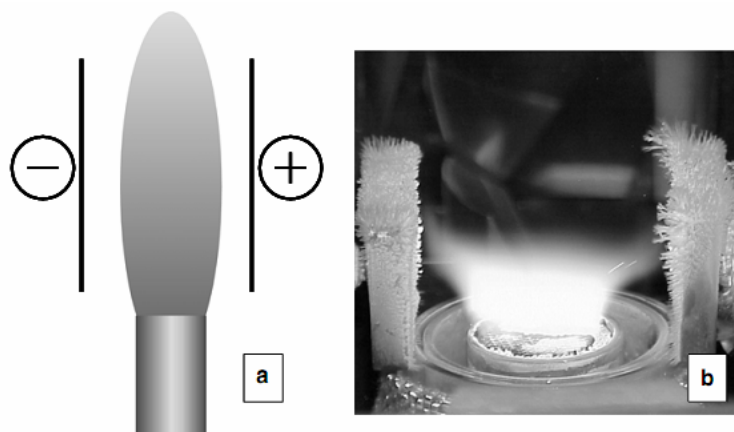


شکل ۲۳- ذرات Fe_2O_3 تولید شده با فرآیند کندگی لیزری. لطفاً به توزیع نسبی اندازه ذرات توجه کنید که نمونه‌ای برای فرآیندهای کندگی لیزری تحت فشار محفظه است [۵۱].

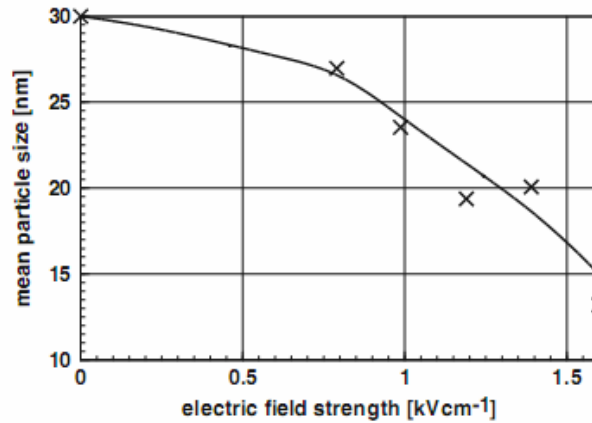
۲-۴- فرآیندهای شعله‌ای (Flame process)

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 1 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 هم علامت تقریباً یکسان است. بیرون کشیدن ذرات با میدان الکتریکی به خارج شعله دو مزیت دارد: (۱) تجمع ذرات بسیار زیاد کاهش می‌یابد، به طوری که 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 2 kVcm^{-1} می‌باشد. این میدان به حدی کم است که یونیزه شدن بوسیله میدان الکتریکی غیر ممکن می‌گردد.

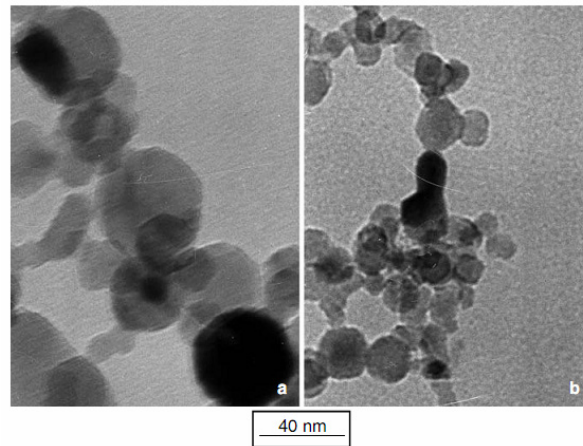


شکل ۲۴- ساخت آزمایشی برای سنتز نانوپودرها در شعله با استفاده از خاصیت پلاسمای ناتمام در میدان الکتریکی بین صفحات الکترودی که به صورت اریب با شعله قرار گرفته است. (a) طرح آزمایشی. (b) درک تجربی از طرحی که در شکل ۲۵a نشان داده شده است. این شکل تولید $\text{TiO}_2 \text{ ex TiCl}_4$ در شعله متان-اکسیژن با میدان الکتریکی عرضی کمتر از 2 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].



شکل ۲۵- متوسط اندازه ذره $\text{TiO}_2 \text{ ex TiCl}_4$ که در شعله متان-اکسیژن با میدان الکتریکی عرضی سنتز شده است [۵۲، ۵۳].

در شعله متان-اکسیژن، دماهای بالای 2500 K وجود 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 می‌یابد. بنابراین توزیع اندازه ذرات باریکتر می‌شود. این شرایط به خوبی در تصاویر الکترونی شکل ۲۶ مشاهده می‌گردد که مربوط به $\text{TiO}_2 \text{ ex TiCl}_4$ 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 $\text{TiO}_2 \text{ ex TiCl}_4$ در شعله متان - اکسیژن پیش‌آمیخته. (a) مواد تولید شده بدون میدان الکتریکی. (b) محصول به‌دست آمده از میدان الکتریکی عرضی $1/6 \text{ kVcm}^{-1}$. کاهش اندازه ذرات به خوبی قابل مشاهده است. به علاوه، توزیع اندازه این ذرات بسیار باریکتر است.

۵- نتیجه گیری

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.

- فرآیندهایی که در فشار کم و دماهای کم انجام می‌شوند. با انتخاب شرایط مناسب برای سنتز، محصولاتی که از این 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 بکار می‌رود که توانایی پوشش‌دهی ذرات را دارد.
- برخی فرآیندهای ویژه در این مراحل هستند. در این گروه، فرآیندهای شعله‌ای با میدان الکتریکی عرضی ترکیب می‌شود که موجب تولید ذراتی با توزیع اندازه باریک می‌گردد. فرآیندهای شعله‌ای پتانسیل مناسبی برای تولید انبوه دارد.

در نهایت، لازم است این حقیقت عنوان شود که در کمترین محدوده توان حدوداً ۵ kW، منبع انرژی و ساخت تکنیکی سیستم‌های میکروویو بسیار ارزان‌تر از دستگاه‌های RF است. برای رسیدن به محصول بهتر، سنتز میکروویو پلاسمايي بهترین 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, McMurry 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

- 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, Kudas 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, Szabó DV (1994) Nanocoated particles: a special type of ceramic powder. *Nanostruct Mater* 8:927–938.
- [40] Vollath D, Szabó DV, Fuchs J (1999) Synthesis and properties of ceramic-polymer composites. *Nanostruct Mater* 12:433–438.
- [41] Vollath D, Szabó DV (2004) Synthesis and properties of nanocomposites. *Adv Eng Mater* 6:117–127.
- [42] Brenner JR, Harkness JBL, Knickerbein 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.