

۲-۱۲. مراجع:

- 1- El-Eskandarany, M.S.E, *Mechanical Alloying for Fabrication of Advanced Engineering Materials*, William Andrew Publications, 2001.
- 2- Wang, Z.L, Liu. Y, Zhag.Z, *Handbook of Nanophase and Nanostructured Materials*, Kluwer Academic/ Plenum Publishers Tsinghua University Press.
- 3- Kong LB, Ma J, Huang HT, Zhu W, Tan OK. *Mater Lett*.2001,50,129.
- 4- Kong, L.B. Zhang, T.S. Ma b, J and Boey F. *Progress in Materials Science*.2008,53,207-322.

- ۵- عطائی ابولقاسم، شیبانی سعید، خیاطی غلامرضا، اسدی کوهنجانی سعید، آلیاژسازی و فعال سازی مکانیکی فناوری تهیه نانومواد، سازمان انتشارات جهاد دانشگاهی شعبه واحد تهران، ۱۳۸۵
- ۶- عنایتی محمدحسین، مواد نانو ساختار، جهاد دانشگاهی واحد صنعتی اصفهان، ۱۳۸۶.
- ۵- کریم زاده فتح اله، قاسمعلی احسان، سالمی زاده سامان، نانومواد خواص، تولید و کاربرد، جهاد دانشگاهی واحد صنعتی اصفهان، ۱۳۸۴.

8- www.ifw-dresden.de

9- www.pauloabbe.com

10- www.Ball MillBall Mill For SaleBall MillingGrinding Ball Mills-Zenith.htm

11- www.malvern.co.uk

12- www.nature.com

13- ww.anu.edu.au

14- www.ilpi.com

فصل سوم:

ساخت نانومواد به روش‌های فیزیکی

در این فصل سعی شده است تا انواع متداول روش‌های فیزیکی ساخت نانومواد را هر چند به طور خلاصه توضیح داده شود. این فصل شامل پنج قسمت اصلی است. که عبارتند از:

✦ نشست بخار شیمیایی

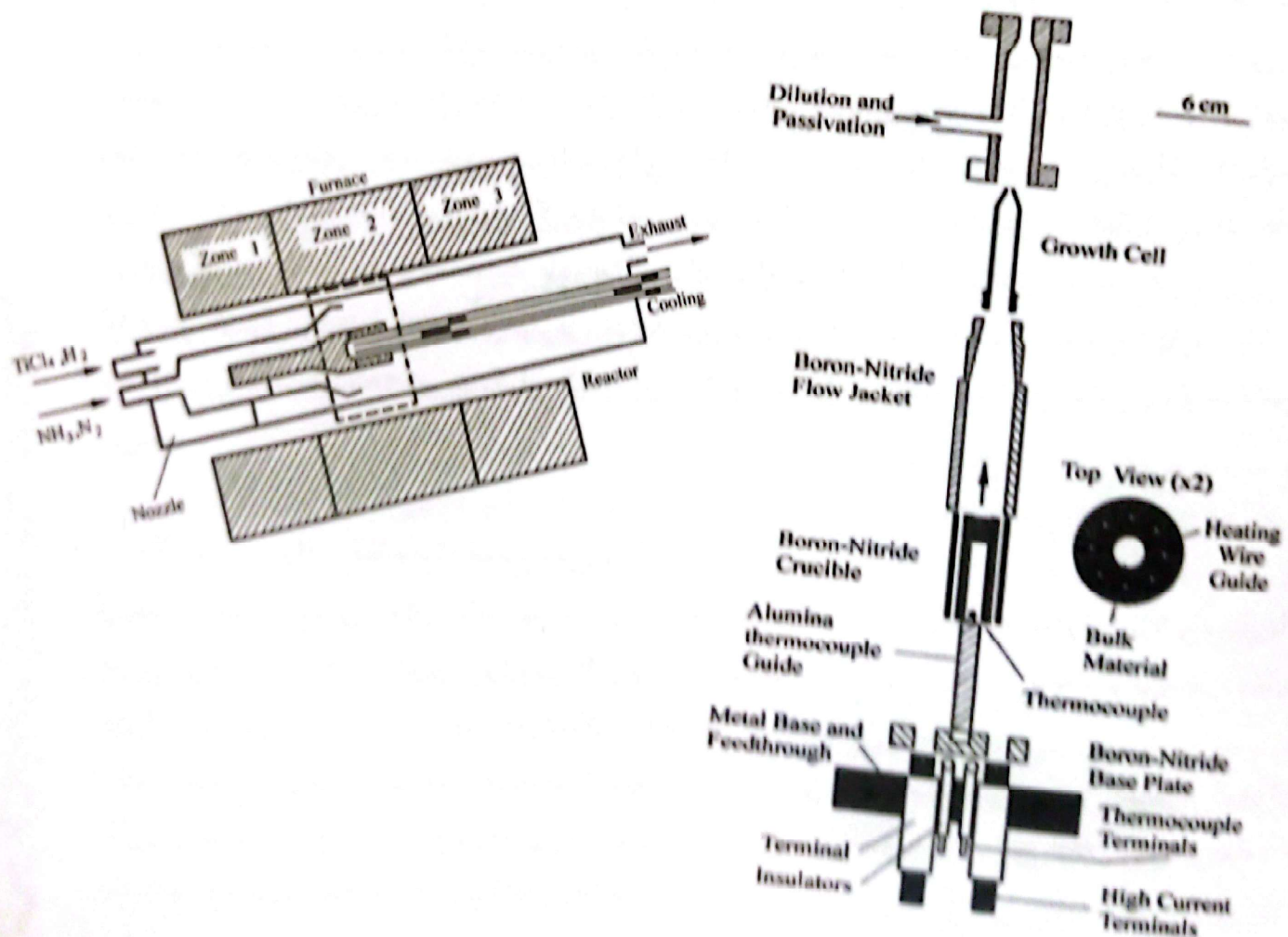
✦ نشست فیزیکی بخار

✦ آئروسول

✦ کندوپاش

✦ سایش لیزری

در هر قسمت مبانی و نیز انواع روش‌های هر یک از آن‌ها بازگو خواهد شد. تا خواننده علاوه بر آشنایی با انواع روش‌ها، مبانی هر یک از آن‌ها (که پایه و اساس روش‌ها است) را بیاموزد.^۱



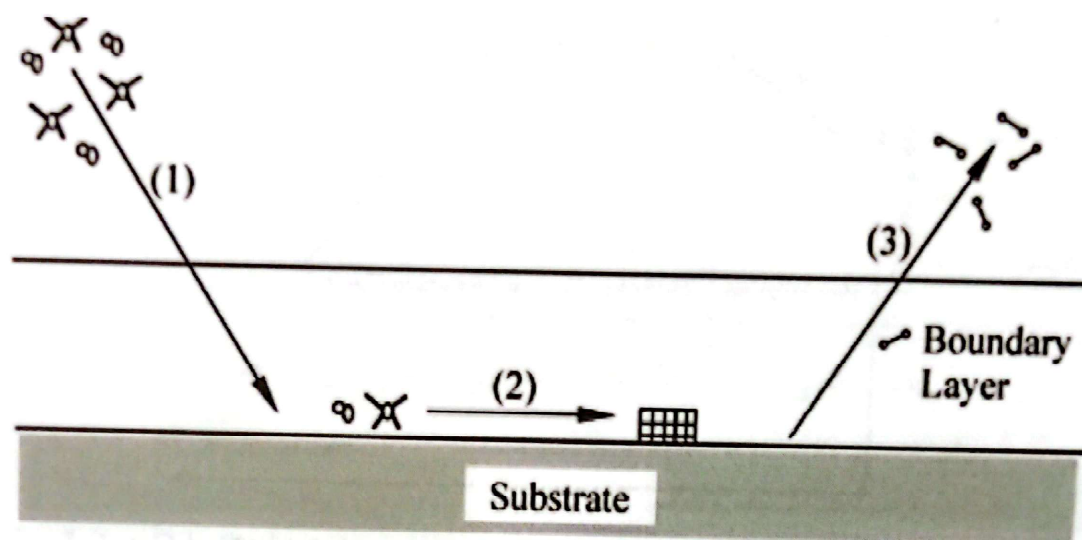
۳-۱. نشست بخار شیمیایی

در نشست شیمیایی بخار (CVD^۱) پیش‌ماده‌ها تبخیر شده و وارد راکتور CVD می‌شوند. در این راکتور مولکول‌های پیش‌ماده جذب سطحی بستر می‌شوند. معمولاً دمای بستر در محدوده خاصی تنظیم می‌شود. مولکول‌های جذب شده تخریب حرارتی شده و یا اینکه با گازها و یا بخارات دیگر واکنش داده و فیلم جامدی را بر روی بستر تشکیل می‌دهند. واکنش‌های که بر روی سطح بستر انجام می‌شود، واکنش‌های ناهمگن^۲ می‌نامند. به دلیل برخی از واکنش‌های که در فرایند CVD انجام می‌شود، این فرایند از انعطاف پذیری بالایی برخوردار است و می‌توان آن را برای ساخت بسیاری از مواد مانند فلزات، مواد نیمه‌رسانا و نیز سرامیک‌ها به کار برد. فیلم‌های جامد تهیه شده می‌تواند آمورف، پلی کریستال و یا تک کریستال باشد. همچنین می‌توان با تنظیم شرایط رشد، فیلم‌های جامد با خواص منحصر به فردی تهیه کرد. معمولاً باید از تشکیل ذرات جامد در فاز گازی اجتناب شود، زیرا نه فقط مواد اولیه از بین می‌رود، بلکه فیلم‌های ایجاد شده ضخامت‌های متفاوتی خواهند داشت. همچنین ذرات ناخواسته نیز در فیلم جامد ایجاد می‌شود. اگرچه تحت شرایط آزمایشگاهی مشخصی تشکیل ذرات جامد در فاز گاز می‌تواند مفید باشد. به طور مثال برای ساخت نانوذرات و یا نانوپودرها، هسته‌زایی فاز گازی و کنترل رشد ذرات از مهم‌ترین جنبه‌های فرایندهای رشد است. محدوده اندازه ذرات به وسیله‌ی تعداد هسته‌های تشکیل شده در راکتور و نیز سرعت متراکم شدن ذرات، کنترل می‌شود.

۳-۱-۱. مبانی نشست شیمیایی بخار

از نظر ترمودینامیکی روش نشست شیمیایی بخار در غالب سیستم‌ها به دماهای بالا و فشارهای پایین نیاز دارد. تحت چنین شرایطی انرژی آزاد گیبس سیستم شیمیایی، به سرعت به کم‌ترین مقدار خود می‌رسد و در نتیجه محصولات جامدی تشکیل می‌شود. اولین مرحله برای درک این فرایند، استفاده از مفاهیم ترمودینامیکی و نیز مفاهیم انتقالات گازی، سینتیک واکنش، هسته‌زایی و رشد ذرات نشانده شده، است. این اطلاعات می‌تواند در انتخاب سیستم مناسب برای انجام واکنش، بسیار بالارزش باشد. فرایند نشست شیمیایی بخار، شامل سه مرحله است (شکل ۳-۱):

- ۱- انتقال واکنش دهنده‌ها به سطح بستر از طریق یک لایه مرزی با استفاده از فرایند نفوذ.
- ۲- انجام واکنش‌های شیمیایی بر روی سطح بستر و ترکیب شدن محصولات جدید با مواد رشد یافته قبلی و در نتیجه تشکیل فاز جامد.
- ۳- حذف محصولات گازی فرایند از روی بستر.



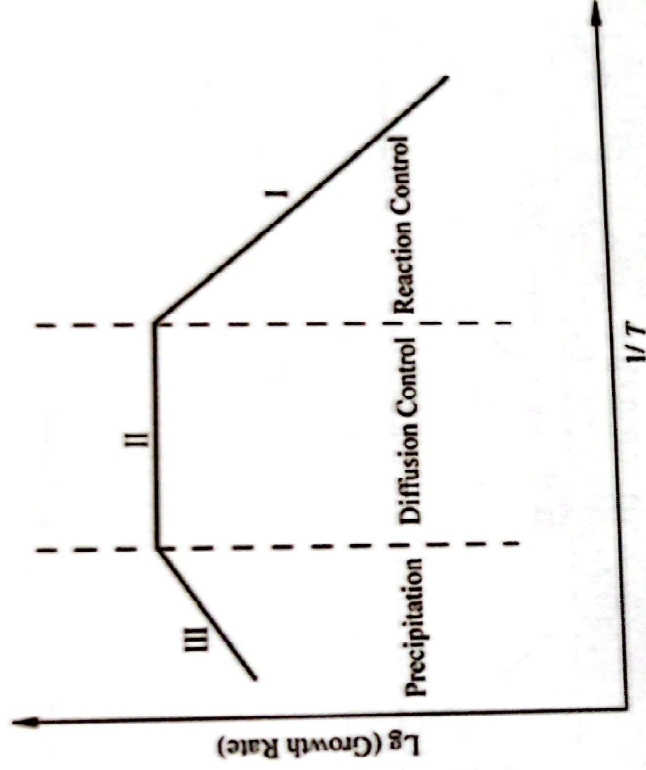
شکل ۱-۳. طرح شماتیکی فرایند نشست شیمیایی بخار

مرحله اول و سوم عموماً وابسته به یکدیگر هستند. زیرا سرعت نفوذ واکنش دهنده‌ها بر روی سرعت نفوذ محصولات جانبی موثر می‌باشد. این دو مرحله از طریق روابط استوکیومتری واکنش با یکدیگر در ارتباط‌اند. مرحله دوم بسیار پیچیده است و ممکن است شامل واکنش‌های سطحی و یا گازی، جذب و واجذب به طور هم‌زمان (جذب شیمیایی و واجذب فیزیکی) و فرایندهای هسته‌زایی باشد. آهسته‌ترین مرحله، سرعت واکنش کلی را تعیین می‌کند. اگر دمای بستر در دمای بسیار بالاتر از دمای تجزیه‌ی واکنش دهنده‌ها نگه داشته شود. سرعت تجزیه مواد، اولیه بر روی بستر افزایش می‌یابد و سرعت رشد توسط سرعت انتقال جرم واکنش دهنده‌ها بر روی سطح کنترل می‌شود.

مفهوم مقاومت لایه‌ی مرزی در برابر نفوذ اولین بار توسط نویز^۱ و ویتنی^۲ بیان شده است و در سال‌های بعد توسط نرنست^۳ گسترش یافت. ضخامت لایه مرزی با زمان تغییر چندانی نمی‌کند. به دلیل اینکه در سیستم‌های فشار بالا، ضخامت این لایه سرعت نفوذ مناسبی را ایجاد کند، توسط سیستم‌های تجربی تغییر داده می‌شود. عموماً اگر سرعت انتقال جرم بسیار بیشتر از ثابت سرعت سینتیکی محصولات و فشار سیستم باشد، گفته می‌شود که واکنش از طریق سینتیکی کنترل می‌شود. اما اگر برعکس باشد، واکنش از طریق نفوذ کنترل می‌شود. اگر محدودیت ترمودینامیکی وجود نداشته باشد، همیشه برای کنترل سینتیکی فرایند نشست شیمیایی بخار باید از دماهای پایین و در کنترل نفوذی از دماهای بالا استفاده شود. زیرا ثابت

1- Noyes
2- Whitney
3- Nernst

سرعت واکنش با دما رابطه نمایی دارد. شکل (۲-۳) اهمیت ارتباط فاکتورهای سینتیک و نفوذی در طی نشست شیمیایی بخار را نشان می‌دهد.

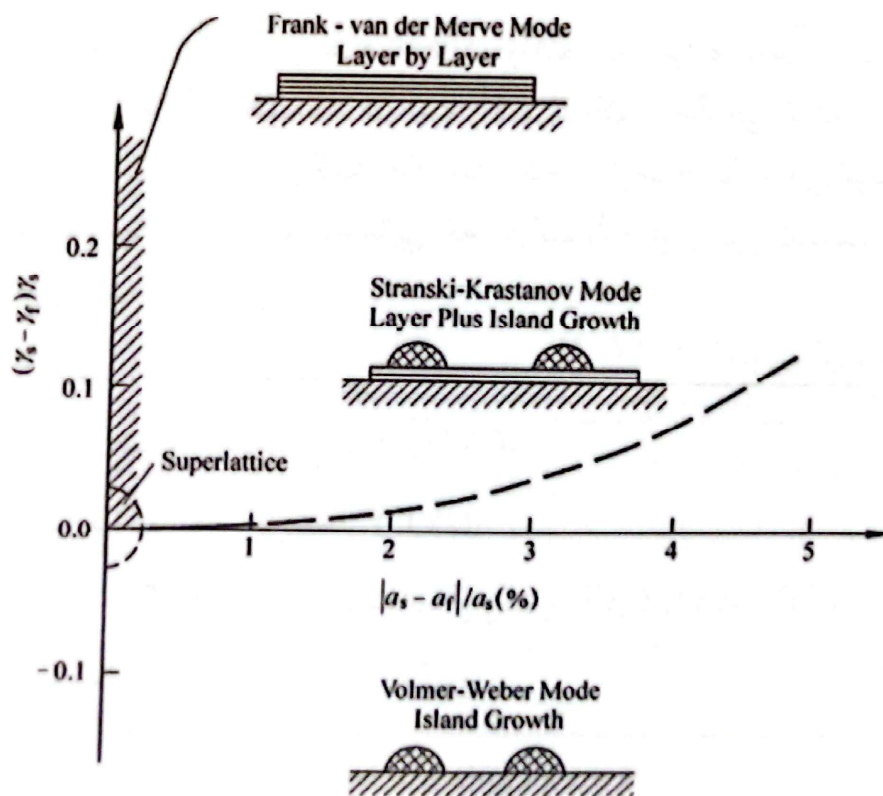


شکل ۲-۳. دیاگرام تاثیرات دما بر روی سرعت رشد فیلم جامد در فرایند نشست شیمیایی بخار

در دماهای پایین سرعت واکنش به وسیله وابستگی شدید سرعت واکنش هسته‌زایی ناهمگن با دما و نیز تاثیرات واجذبی و سینتیکی، محدود می‌شود. بنابراین سرعت واکنش اولیه از طریق سنتیکی کنترل می‌شود. در این نوع، سرعت رشد به جز برای جریان‌های کم مواد اولیه، به سرعت جریان مواد اولیه حساس نیست. اما با دما رابطه نمایی دارد. در دماهای بالاتر که سرعت واکنش زیاد است، نفوذ مواد اولیه و محصولات گازی در لایه مرزی، فاکتور تعیین‌کننده سرعت است. در نتیجه سرعت اولیه از طریق نفوذ کنترل می‌شود. در این روش سرعت واکنش به دما وابسته نیست اما وابستگی شدیدی به سرعت جریان مواد اولیه و یا لایه مرزی دارد. در دماهای بسیار بالا که درصد فوق اشباعی زیاد است و گازهای واکنش دهنده بسیار گرم‌اند، واکنش هسته‌زایی به صورت همگن انجام می‌شود و در نتیجه ذرات جامد رسوب می‌کنند. به دلیل کاهش مواد اولیه (از طریق رسوبگذاری ذرات جامد)، سرعت رشد بر روی سطح بستر کاهش می‌یابد به طوری که دمای رشد افزایش می‌یابد.

تغییرات مشابهی در مکانیسم سیستم دمای ثابت و فشار متغیر رخ می‌دهد. در شرایط غیر طبیعی انتقال جرم مناسب مستقل از فشار است، اما معمولاً سرعت واکنش شیمیایی با افزایش فشار سیستم، افزایش می‌یابد. بنابراین در فشارهای پایین، مرحله واکنش می‌تواند محدود باشد، در حالی که در فشارهای بالاتر مرحله نفوذ می‌تواند کنترل شود. در دماهایی که برای تخریب حرارتی مواد مناسب است. هسته‌زایی همگن ذرات جامد در فاز گاز در راکتورهای با دیواره گرم، در فشارهای بالا، نسبت به فشارهای پایین راحت‌تر انجام می‌شود. که به دلیل طول پویش آزاد کوتاه رادیکال‌های واکنش در فشارهای بالاست.

هسته‌زایی در فاز گاز به صورت همگن است. در حالی که هسته‌زایی بر روی بستر به صورت ناهمگن است. به نظر می‌رسد که فرایند هسته‌زایی شامل تشکیل خوشه‌های با اندازه‌ی بحرانی (هسته‌ها) است که در مرحله بعد بلورهای پایدار تشکیل می‌شود. سه حالت اصلی برای فرایند رشد در نظر گرفته می‌شود که در شکل (۳-۳) نشان داده شده است. همچنین در این شکل نمودار انرژی پتانسیل نسبی بستر نسبت به فیلم در برابر ناهمگنی شبکه رسم شده است. تحت شرایط ویژه‌ای می‌توان رشد لایه به لایه (مدل فرانک - وان درمر) ^۱ را بدست آورد. اگر تناسب بین شبکه بستر و فیلم بسیار زیاد باشد به صورتی که میزان ناهمگنی بسیار زیاد باشد، کلاسترهای سه بعدی در مد والمر - وبر ^۲ تشکیل می‌شود. با افزایش ناهمگنی بین شبکه‌های بستر و فیلم، کلاسترهای سه بعدی تا هنگامی که انرژی پتانسیل نسبی بیشتر از صفر است، هنوز انرژی مطلوبی دارند. در نتیجه فیلم‌ها به صورت میانه با نام استرانسکی - کراستانو ^۳ ایجاد می‌شوند. در ابتدا تعداد کمی از تک لایه‌ها ایجاد می‌شود و سپس خوشه‌ها تشکیل می‌شود. در هنگامی که انرژی بین وجوه فیلم - بستر کاهش یابد، فیلم از روی بستر جدا شود و خوشه‌ها بر روی اولین تک لایه نشانده شده، تشکیل می‌شود.



شکل ۳-۳. نمودار انرژی سطحی نسبی سطح $(\gamma_s - \lambda_f) / \gamma_s$ در برابر ناهمگنی شبکه و مدهای اصلی فرایند رشد. γ_s و γ_f به ترتیب انرژی آزاد سطح بستر و فیلم است.

- 1- Frank - van dermerve
- 2- Valmer - Weber
- 3- Stranski - Krastanov

ژئومتری، شکل و ترکیب بستر، نوع فرایند نشست، طبیعت مواد نشانده شده و فاکتورهای اقتصادی بر روی طراحی سیستم CVD موثر است. پیش‌ماده مایع یا جامد از طریق تبخیر کننده حباب - بطری^۱ (که تبخیر کننده جوشان نامیده می‌شود) تبخیر شده و به حالت گاز در می‌آید، سپس گاز تولیدی به درون راکتور رانده می‌شود. هنگامی که ضخامت ویزهای از فیلم یا آلیاژ یا ترکیب چندتایی با نسبت مولی خاص مورد نظر باشد، باید سرعت تبخیر کنترل شود. در سیستم‌های پیشرفته CVD، معمولاً از کنترل‌کننده‌های دیجیتال جریان و یا کنترل‌کننده‌های فشار / جریان استفاده می‌شود. پیش‌ماده‌های مایع راحت‌تر از جامد استفاده می‌شود. زیرا انتقال گرما و سطح در دسترس ماده جامد کمتر از مایع است.

۳-۱-۲. انواع روش‌های نشست شیمیایی بخار

روش‌های مختلفی برای طراحی راکتور فرایند CVD وجود دارد. که مهم‌ترین آن‌ها عبارتند از: راکتور با دیواره سرد^۲ در این راکتور بستر گرم نگه داشته می‌شود، بدون اینکه دیواره‌های راکتور گرم شود. طراحی این گونه راکتور به دلیل سرد بودن دیواره‌ها، از هدر رفتن مواد اولیه جلوگیری می‌کند.

راکتور دیگری که کاربرد زیادی در صنعت دارد، راکتور با دیواره گرم^۳ است. در این راکتور علاوه بر بستر دیواره‌ها نیز گرم می‌شود. در این راکتور از کوره خارجی استفاده می‌شود و برای سیستم‌های تبخیر - نشستی که واکنش‌های فاز گازی ترجیح داده می‌شود (مانند ساخت نانوپودرها)، مناسب است. انواع سیستم‌هایی که با استفاده از روش نشست شیمیایی بخار، نانومواد را تهیه می‌کنند عبارتند از:

(الف) نشست شیمیایی بخار (CVD)

(ب) تراکم شیمیایی بخار (CVC)

(ج) رسوبگیری ذرات با استفاده از روش CVD (PP-CVD)

(د) نشست شیمیایی بخار کاتالیزوری

(الف) نشست شیمیایی بخار (CVD)

CVD می‌تواند تحت خلا و یا فشارهای پایین انجام شود. اگر از فشارهای پایین استفاده شود، سیستم نشست شیمیایی بخار فشار پایین (LP - CVD)^۱ نامیده می‌شود. معمولاً در این نوع

1- Bubble - bottle vapriize

2- Cold - wall reactor

3- Hot - wall reactor

سیستم هسته‌زایی فاز گازی کاهش می‌یابد و بنابراین برای ساخت فیلم جامد بر روی بستر و بدون ذرات ناخواسته، مناسب است. فیلم جامد می‌تواند به صورت آمورف، چند بلوری و یا تک بلور با خواص ویژه بر روی بستر مناسب تهیه شود. راکتور CVD می‌تواند به دو صورت افقی و یا عمودی ساخته شود. در صورتی که راکتور به صورت افقی باشد، جریان گاز به صورت موازی با سطح بستر است و اگر راکتور عمودی باشد، جریان گاز عمود بر سطح بستر است. اخیراً با استفاده از پیش ماده‌های آلی - فلزی، دماهای رشد کاهش می‌یابد و بنابراین می‌توان فیلم‌های نازک با کیفیت بهتری تهیه کرد. این روش به نشست شیمیایی بخار آلی - فلزی (MOCUD)^۱ معروف است. می‌توان از منابع پر انرژی مثل پلاسما و یا نور فرابنفش نیز در این روش استفاده کرد که در این صورت به ترتیب نشست شیمیایی بخار پلاسما (PE CVD)^۲ و نشست شیمیایی بخار فوتونی (Photo - CVD) نامیده می‌شود.

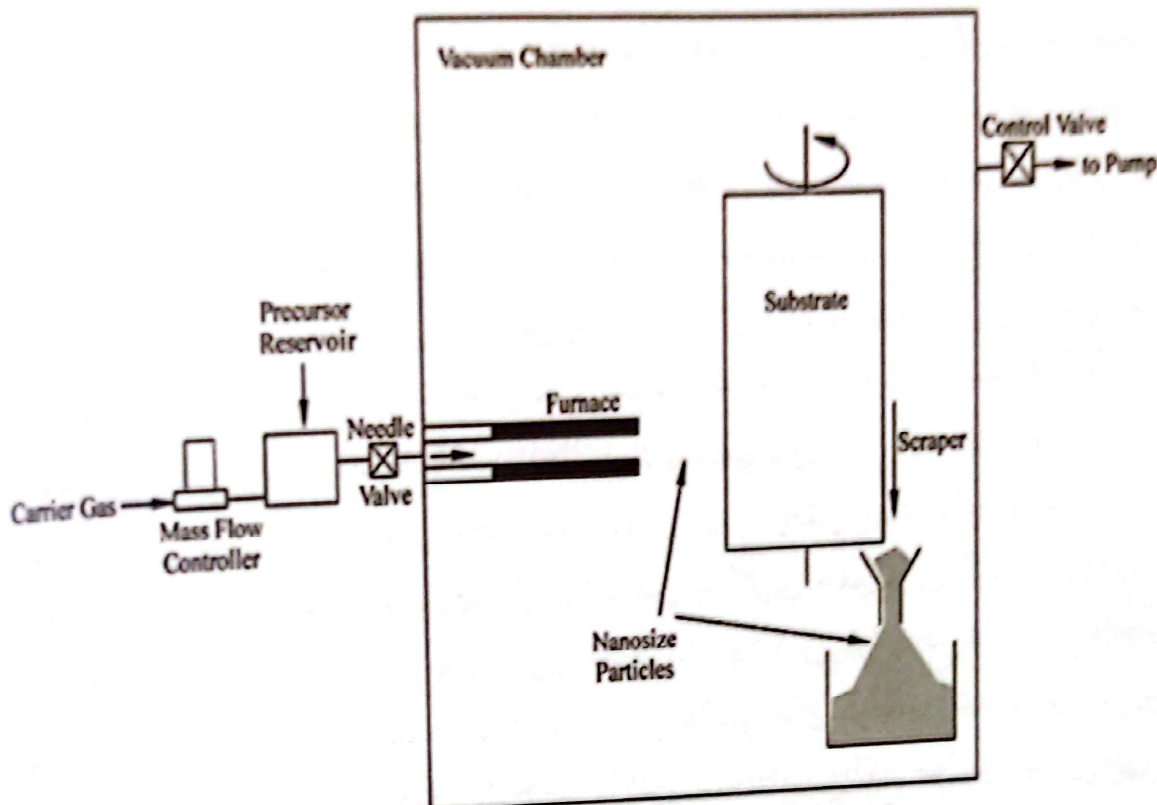
در اکثر فرایندهای نشست شیمیایی بخار، به دلیل از بین رفتن مواد اولیه و نیز ایجاد ذرات ناخواسته در فیلم ایجاد شده، باید از تشکیل ذرات در فاز گازی جلوگیری کرد. اگر تحت شرایط آزمایشی مشخصی مانند ساخت نانوپودرها و یا نانوذرات، تشکیل ذرات در فاز گاز مطلوب است. هسته‌زایی در فاز گاز و کنترل رشد ذرات از مهم‌ترین فاکتورهای فرایند رشد است. توزیع اندازه ذرات توسط تعداد هسته‌های تشکیل شده در راکتور و غلظت تراکم مواد، کنترل می‌شود. به وسیله‌ی افزایش دما و فشار کلی، کاهش سرعت جریان کلی و ترکیب محلی فاز گاز به نظر می‌رسد می‌توان تعادلات فاز گازی همگن را بدست آورد. این یکی از ویژگی‌های راکتور با دیواره گرم است. تحت این شرایط، حالت فوق اشباع در فاز گاز بدست می‌آید.

ب) تراکم شیمیایی بخار (CVC)^۳

می‌توان نانوذرات را با استفاده از سیستم بهینه شده CVD، که تراکم شیمیایی بخار (CVC) نامیده می‌شود، تهیه کرد. اصول کلی این روش بر پایه‌ی هسته‌زایی فاز گاز (هسته‌زایی همگن) است. طرح شماتیکی این دستگاه در شکل (۳-۴) نشان داده شده است. معمولاً از ترکیبات آلی - فلزی به عنوان پیش‌ماده‌های این فرایند استفاده می‌شود. چرا که این ترکیبات در دسترس بوده و در دماهای پایین گرما گرفت^۴ می‌شوند. ابتدا گاز حامل با پیش ماده موردنظر در دمای اتاق مخلوط می‌شود. بخار مورد نظر با سرعت مشخصی، وارد محفظه تحت خلا (10^{-2} Pa) × (۱-۱۰) می‌شود. سپس ترکیبات آلی - فلزی از یک لوله گرم عبور داده می‌شود. در طی زمان اقامت کوتاه مولکول‌های پیش ماده درون لوله، مولکول‌ها به صورت انفرادی تخریب می‌شوند و سپس برای تشکیل خوشه‌ها و ذرات کوچک به یکدیگر می‌چسبند. با خروج از لوله گرم شده، انبساط سریع خوشه‌ها و یا ذرات، رشد و به یکدیگر چسبیدن آن‌ها را کاهش می‌دهد. در نهایت

- 1- Metal organic chemical vapor deposition
- 2- Plasma - enhanced CVD
- 3- Chemical Vapor Condensation
- 4- Pyrolysis

ذرات بر روی بستر گردان متراکم می‌شود. این در حالی است که بستر توسط نیتروژن مایع سرد نگه داشته می‌شود.

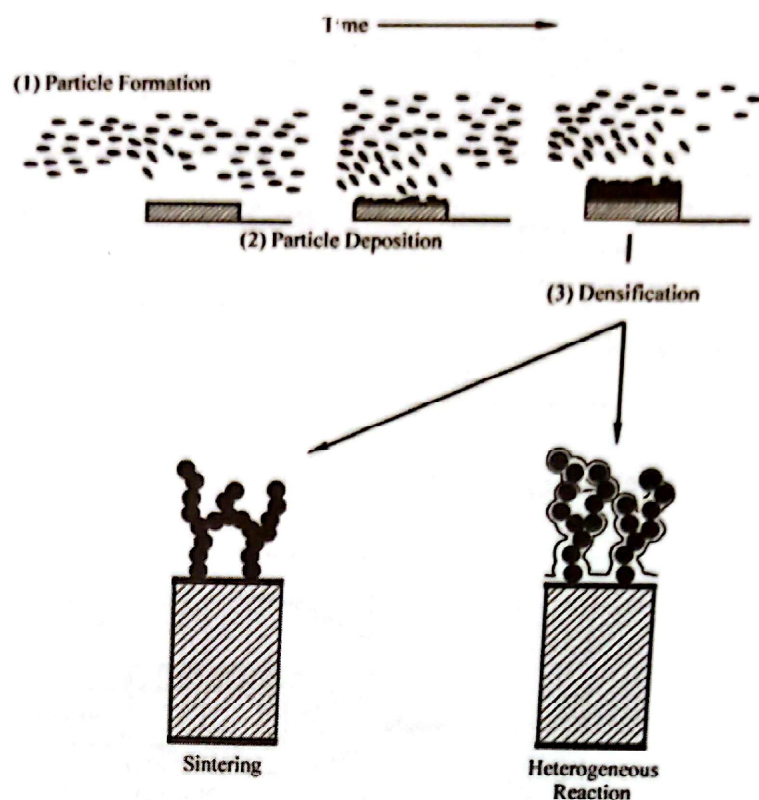


شکل ۳-۴. طرح شماتیکی از دستگاه معمولی CVC

ج) رسوبگیری ذرات با استفاده از روش CVD (PP-CVD)^۱

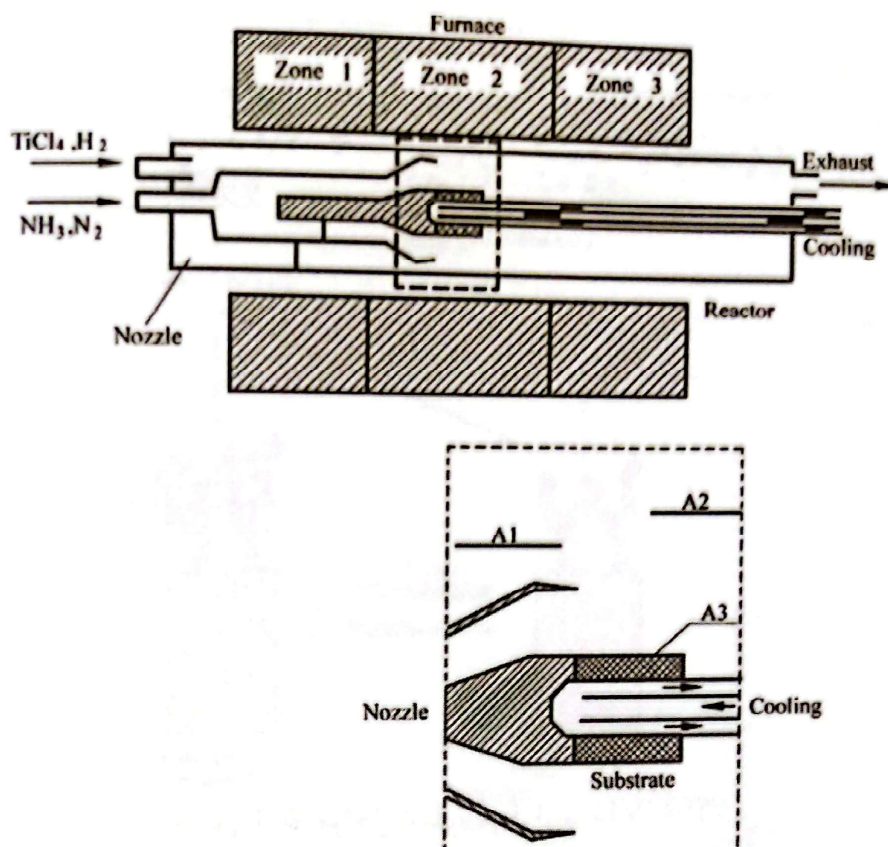
نانوذرات سرامیکی مختلفی به وسیله رسوبگیری ذرات با استفاده از روش نشست شیمیایی بخار (PP-CVD) تهیه شده اند. این روش ابتدا توسط کومی‌یاما^۲ طراحی شد. در روش رسوبگیری ذرات با استفاده از نشست شیمیایی بخار، در دماهای بالا، آئروسل ایجاد می‌شود. ذرات رسوب داده شده، با استفاده از نیروی خارجی بر روی بستر قرار می‌گیرد. ذرات سست نشاندۀ شده بر روی بستر می‌تواند تحت فرایند تفجوشی قرار بگیرد تا لایه متخلخلی ایجاد شود و یا اینکه به طور همزمان واکنش ناهمگنی بر روی ذرات انجام شود که این فرایند منجر به تشکیل پیوندهای بین ذرات می‌شود.

فرایند PP-CVD تحت سه مرحله انجام می‌شود: تشکیل ذرات، نشست ذرات و تشکیل پیوند بین ذرات و یا تفجوشی آن‌ها. شکل (۳-۵) طرح شماتیکی مراحل مختلف این فرایند را نشان می‌دهد. با استفاده از این تکنیک می‌توان فیلم‌های متخلخل را با استفاده از نانوذرات، متراکم‌تر کرد که می‌توان کاربردهای بسیار متنوعی برای این گونه فیلم‌ها، در نظر گرفت. به عنوان مثال محافظت کاتالیزوری، غشاهای سرامیکی و یا الکترودهای متخلخل.



شکل ۳-۵. مراحل اصلی در فرایند PP-CVD

ساختار نهایی به وسیله ترکیب ذرات نشانده شده، فرایند تفجوشی و یا واکنش‌های ناهمگن کنترل می‌شود. به دلیل تشکیل ذرات در فاز گاز، ضخامت فیلم غیریکنواخت است. اما اگر دو فرایند مهم تشکیل ذرات و واکنش‌های ناهمگن از یکدیگر جدا شوند می‌توان فیلم‌های با کیفیت مطلوب‌تری تهیه کرد. از دستگاه نشان داده شده در شکل (۳-۶) برای تهیه مواد متخلخل TiN استفاده می‌شود. نازل^۱ برای جداسازی واکنش دهنده‌ها استفاده می‌شود (مثلاً TiCl_4/H_2 و NH_3/N_2). NH_3 از طریق قسمت درونی نازل و TiCl_4 از طریق قسمت درونی آن به راکتور وارد می‌شود. بستر به وسیله‌ی جریان هوا سرد نگه‌داشته می‌شود که سرعت عبور جریان هوا، دمای بستر را کنترل می‌کند. تفاوت دما بین بستر و فاز گازی نشست ذرات را بر روی بستر فراهم می‌کند. تفاوت دمایی خیلی کم بین بستر و فاز گاز اثر قابل ملاحظه‌ای بر روی میکروساختارهای نشانده شده دارد. به علاوه افزایش گرادیان دمایی، سرعت نشست ذرات را افزایش می‌دهد. همچنین تحت این شرایط سرعت واکنش‌های ناهمگن به اندازه کافی بالاست. تفاوت دمایی بیشتر از ۲۰ درجه سانتی‌گراد، منجر به نشست ذرات سست می‌شود.



شکل ۳-۶. طرح شماتیکی دستگاه معمولی PP-CVD

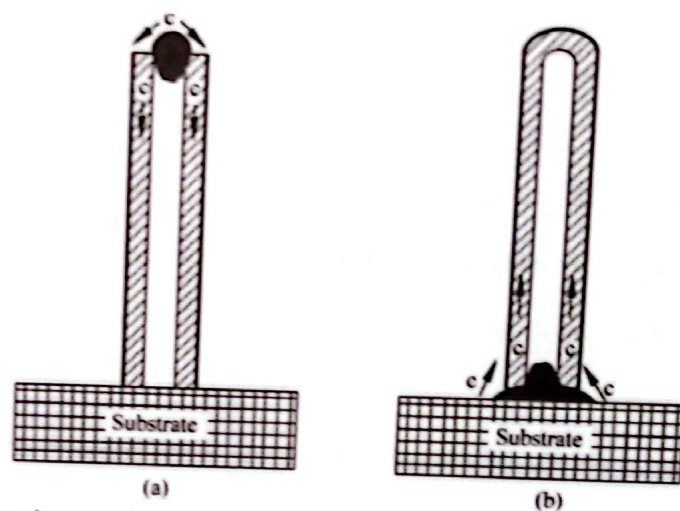
می‌توان از لیزر CO_2 نیز برای ساخت نانوساختارهای سرامیکی استفاده کرد. به دلیل توانایی جذب لیزر CO_2 توسط ترکیبات آلی - فلزی، در این روش باید از این ترکیبات بهره برد. بنابراین پیش‌ماده‌های گازی مستقیماً از طریق جذب لیزر گرم شده و تخریب می‌شوند تا در نهایت نانوذرات سرامیکی را ایجاد کنند. سپس ذرات تحت تأثیر گرادیان دمایی، بر روی بستر جذب می‌شوند. به دلیل وجود گرادیان دمایی طبیعی بین منطقه واکنش گرم شده توسط باریکه لیزر و بستر، آرایش ذرات نشانده شده بهتر انجام می‌شود. به علاوه می‌توان واکنش‌های ناهمگن را مستقل از واکنش‌های فاز گاز، کنترل کرد.

(د) نشست شیمیایی بخار کاتالیزوری^۱

در روش نشست شیمیایی بخار کاتالیزوری، معمولاً از ذرات فلزات عناصر واسطه (مانند آهن، نیکل و کبالت) به عنوان کاتالیزور استفاده می‌شود. در این روش فلزات، در واکنش تخریب کاتالیزوری هیدروکربن‌های مختلف شرکت می‌کند و نانولوله‌های کربنی و یا فیبرهای کربنی را ایجاد می‌کند. برخی از این مدل‌ها برای ساخت صنعتی نانولوله‌های کربنی گسترش یافته‌اند. اولین مرحله این فرایند شامل تخریب مولکول‌های هیدروکربن بر روی سطوح ذرات کاتالیزور است. در ادامه کربن در ذرات کاتالیزور نفوذ می‌کند. پیشنهاد می‌شود که نیروی لازم برای نفوذ

کربن به ذرات کاتالیزور از طریق گرادیان دمایی حاصل از واکنش گرمازای^۱ تخریب مولکول‌های هیدروکربنی تامین می‌شود.

افزایش کربن بر روی وجوه کاتالیزورها باعث می‌شود تا در اطراف سطوح کاتالیزورها پوسته‌های گرافیتی ایجاد شود. اگر ذرات کاتالیزوری به بستر سست چسبیده باشد، ذرات کاتالیزور بر روی نوک نانولوله رشد یافته قرار می‌گیرند، در حالی که اگر به بستر بسیار محکم چسبیده باشد، ذرات در انتهای نانولوله رشد یافته قرار گرفته و اتم‌های کربن از پایین نانولوله به آن متصل می‌شوند. در شکل (۷-۳) تفاوت بین این دو روش نشان داده شده است.



شکل ۷-۳. (a) رشد راسی^۲: اگر ذرات کاتالیزور به طور ضعیف به بستر چسبیده باشند، در طی فرایند از نانولوله بالا می‌روند (b) رشد پایه‌ای^۳: اگر ذرات کاتالیزور پیوند قوی با بستر داشته باشد.

۳-۱-۳. مزایا و معایب

با استفاده از این روش می‌توان نانوساختارهای متنوعی را ساخت، به طور مثال نقاط کوانتومی، نانوساختارهای سرامیکی، کربیدها، نانولوله‌های کربنی و حتی الماس که یکی از نقاط قوت این روش محسوب می‌شود. به دلیل سرعت بالای این روش، می‌توان با استفاده از آن، نانوساختارهای مختلف را به صورت صنعتی تهیه کرد. به طوری که حتی نانولوله‌های تک دیواره را به صورت صنعتی از این روش بدست می‌آورند. به دلیل دمای بالای واکنش، می‌توان از پیش ماده‌های متنوعی استفاده کرد. یکی دیگر از مزایای این روش، عدم وجود محصولات جانبی زیاد است که عموماً نیز گازی شکل‌اند. بنابراین به راحتی می‌توان محصولات اصلی را از محصولات جانبی جدا کرد. اگر از مواد اولیه بسیار خالص استفاده شود، محصولات خالصی نیز بدست خواهد آمد. به گونه‌ای که محصولات جانبی تشکیل شده کم بوده و به راحتی از محیط واکنش خارج می‌شود در نتیجه محصول اصلی از مواد جانبی و مواد اولیه به راحتی جدا می‌شود. اگر هدف تهیه مواد اکسیدی باشد می‌توان واکنش را در اتمسفر هوا انجام داد و در

1- Exothermic
2- Tip growth
3- Base growth

نتیجه دستگاه ساده‌تر و ارزان‌تری لازم خواهد بود. می‌توان با تغییر بستر واکنش، ساختار، شکل و ترکیب محصولات مورد نظر را کنترل کرد.

البته با توجه به اینکه از دماهای بسیار بالا در این روش استفاده می‌شود، ایجاد و کنترل دما مشکل به نظر می‌رسد. همچنین انرژی مصرفی در این روش بسیار زیاد است. به دلیل گرادیان دمایی در این روش، کنترل شکل و ساختار ذرات و یا فیلم تهیه شده، مشکل خواهد بود. همچنین فیلم‌های ایجاد شده در این روش از کیفیت مطلوبی برخوردار نیستند، مگر اینکه از تدابیر مختلفی مانند استفاده از لیزر به عنوان منبع حرارتی، تنظیم گرادیان دمایی مناسب، جلوگیری از واکنش‌های فاز گازی ناخواسته و غیره استفاده شود.

۳-۲. نشست فیزیکی بخار^۱

از روش نشست فیزیکی بخار بیشتر برای تولید فیلم‌های نازک^۲ استفاده می‌شود. فیلم نازک اغلب برای پوشش‌های با ضخامت کمتر از 100 nm استفاده می‌شود. اخیراً از این روش برای تولید نانوذرات نیز استفاده شده است. در این روش ماده موردنظر تبخیر شده و بر روی بستری نشاند می‌شود.

نشست فیلم‌ها و پوشش‌های مختلف یعنی تبخیر اتم‌ها، مولکول‌ها و یا خوشه‌های اتمی ترکیبات موردنظر از سطح با استفاده از روش‌های مختلف تبخیر و نشاندن آن‌ها بر روی بستر است. منبع اتم‌ها و مولکول‌ها می‌تواند به صورت گازی، مایع و یا جامد باشد. تبخیر اتم‌ها و مولکول‌ها از هدف^۳ به وسیله منابع حرارتی انجام می‌شود برای این منظور باید ماده‌ی اولیه تا رسیدن به فشار بخار مشخصی حرارت داده شوند. همچنین می‌توان از باریک‌های پر انرژی مانند الکترون‌ها و فوتون‌ها برای تبخیر مواد اولیه استفاده کرد. این روش‌ها را نشست فیزیکی بخار می‌نامند. PVD با روش CVD متفاوت است. در این روش با استفاده از منابع بخار و یا مایع، اتم‌ها و مولکول‌های واکنش‌دهنده را به وجود می‌آورند. همچنین این روش بر پایه واکنش‌های فیزیکی است.

به یکباره اتم‌های تولید شده از منبع به سمت بستر حرکت می‌کنند. انتقال آن‌ها به سطح بستر، به فشار درونی محفظه نشست بستگی دارد. میانگین پویش آزاد^۴ به معنی میانگین فاصله‌ای است که اتم‌ها و یا مولکول‌ها قبل از برخورد به اتم یا مولکول گازی دیگر، طی می‌کنند. این فاصله با سطح مقطع برخورد اتمی و غلظت مولکول‌های گاز رابطه عکس دارد. بنابراین میانگین پویش آزاد با فشار رابطه عکس دارد. اگر فاصله‌ی بین منبع و بستر L باشد، مقدار عدد کوندسن^۵ ($K_n = 1/L$) نحوه انجام واکنش‌ها را در حین فرایند نشان می‌دهد.

1- Physical vapour deposition

2- Thin film

اگر $K_n < 0.1$ باشد، به این معناست که فرایند نشست به آرامی انجام شده است. در $K_n < 1$ سرعت نشست مطلوب بوده و فرایند نشست به راحتی انجام می‌شود. $K_n > 1$ ، اتم‌ها و مولکول‌های گازی، به سرعت با یکدیگر و با دیواره‌های محفظه برخورد کرده و قبل از نشست بر روی بستر موردنظر، بر روی دیواره‌های محفظه می‌نشینند. سرعت نشست و یکنواخت فیلم نازک تشکیل شده، به سرعت جریان بخار ایجاد شده بستگی دارد.

۳-۲-۱. مراحل تشکیل نانومواد

معمولاً فرایند نشست طی مراحل زیر انجام می‌شود.

۱- جذب اتم‌ها و یا مولکول‌ها بر روی سطح بستر

۲- نفوذ افقی مواد جذب شده بر روی سطح

۳- تشکیل پیوند با یکدیگر و نیز با اتم‌های بستر

۴- هسته‌زایی اتم‌ها و متراکم شدن آن‌ها

۵- ایجاد ساختارهای بلوری توسعه یافته و تشکیل میکروساختارها

در مرحله (۱) می‌تواند جذب بخار به صورت فیزیکی و یا شیمیایی صورت بگیرد. فیلم ایجاد شده، چسبندگی قابل توجهی دارد. چسبندگی و مقاومت فیلم ایجاد شده به وسیله PVD بیشتر از روش‌های CVD و فرایندهای محلول است.

یکی از محدودیت‌های روش PVD این است که برای ایجاد فیلم یکنواخت، باید سطح بستر مسطح باشد. زیرا فرایند نشست، در سطح کاملاً صاف انجام می‌شود. نفوذ سطحی گونه‌های جذب شده در مرحله (۲) اجازه می‌دهد تا در مرحله (۳) جایگاه مناسبی را برای ترکیب با پیرامون خود، پیدا کند. بنابراین ساختار فیلم ایجاد شده از پایداری و استحکام زیادی برخوردار است.

در هنگامی که اتم‌های فیلم با اتم‌های بستر پیوند مناسبی نداشته باشند، هسته‌های سه بعدی ایجاد می‌شود. تحرک این هسته‌ها و فرایند استوالد، هسته‌های بزرگتری را ایجاد می‌کند. در نتیجه دانسیته فیلم نهایی کاهش می‌یابد. در مواردی که از سرعت‌های زیاد نشست استفاده می‌شود، باید مراقبت‌های ویژه‌ای صورت گیرد تا فیلم یکنواخت و صافی ایجاد شود. برای تشکیل فیلم یکنواخت باید از هسته‌زایی و فرایندهای لخته شدن جلوگیری به عمل آید. برای این کار از بسترهای با دمای پایین استفاده می‌کنند تا از نفوذ سطحی جلوگیری کنند.

T_h برابر با نسبت دمای بستر و نقطه ذوب فیلم ایجاد شده است. رشد فیلم با ساختار و مورفولوژی‌های مختلف بستگی به دمای رشد فیلم دارد.

اگر $T_h \leq 0.3$ و نفوذ سطحی ناچیز باشد، ساختارهای ستونی شکل (با قطر ده‌ها نانومتر) ایجاد می‌شود.

$0.5 < T_h < 0.3$ قطر ساختارهای ستونی افزایش می‌یابد. همچنین به دلیل افزایش نفوذ سطحی پیوندهای محکمی بین آن‌ها ایجاد می‌شود.
 $T_h > 0.5$ فیلم یکنواختی تشکیل می‌شود.

۳-۲-۲. انواع روش‌های PVD

فرایند PVD می‌تواند با استفاده از دو تکنیک انجام شود:

☑ تبخیر

☑ کندوپاش.

روش‌های بسیار زیادی برای این منظور استفاده می‌شود. ساده‌ترین روش تبخیری، استفاده از گرمایش مقاومتی است. در این روش منبع، گرم‌تر از بستر است و مواد از منبع تبخیر شده و بر روی بستر سردتر متراکم می‌شوند. تجهیزات این سیستم عبارتند از:

- ۱- ماده‌ی اولیه باید به فشار بخار مطلوبی برسد.

۲- ترکیب بخار تولید شده باید طبق فرمول شیمیایی ترکیب نشانده شده بر روی بستر، تنظیم شود.

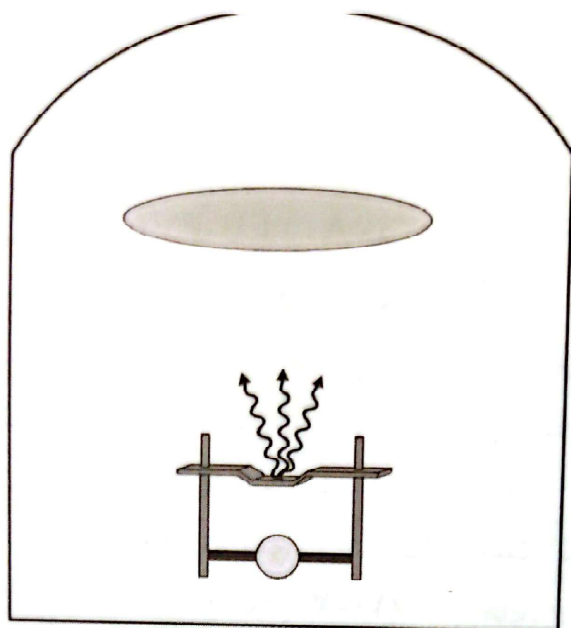
۳- بخار تولید شده بر روی بستر بچسبد.

شکل (۳-۸) طرح ساده‌ای از شماتیک دستگاه PVD است. صفحه‌ای با قطر ۲۰ cm تقریباً در ۲۰ cm منبع تبخیر قرار دارد. سرعت رشد فیلم نازک از فرمول زیر بدست می‌آید:

$$G = \frac{m}{\pi \rho r^2} \cos \phi \cos \theta \quad (1-3)$$

که m سرعت تبخیر (g/s)، ρ چگالی بخار، r فاصله بستر از منبع (cm)، Φ زاویه‌ی منبع تا خط عمود بر بستر و θ زاویه‌ی بخار ورودی تا خط عمود بر بستر. اگر تحت چنین شرایطی فیلم نازکی با ضخامت $10 \mu\text{m}$ نشانده شود، ضخامت لبه‌های فیلم $9 \mu\text{m}$ است.

در واقع فیلم غیریکنواختی ایجاد می‌شود. این پدیده ناشی از هندسه دستگاه به کار برده است. می‌توان برای تهیه فیلم یکنواخت، سطح فیلم موردنظر را به صورت کره‌ای بزرگ تغییر داد. در این صورت کسینوس معادله‌ی (۳-۱)، به جمله $r/2r_0$ تغییر می‌کند که در آن r_0 برابر با شعاع کره است. همچنین برای تهیه فیلم یکنواخت‌تر، می‌توان از بستر چرخان استفاده کرد.

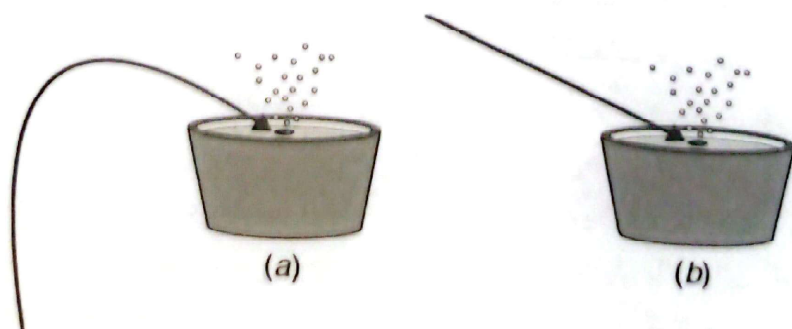


شکل ۳-۸. طرح ساده‌ای از شماتیک دستگاه PVD با سیستم گرمایشی مقاومتی

به دلیل ساده بودن این روش، هنوز نیز به عنوان یک روش معمولی مورد استفاده قرار می‌گیرد. از مزایای دیگر این روش می‌توان به سرعت بالای نشست و نیز سرد بودن بستر اشاره کرد. به دلیل سرد بودن بستر می‌توان فیلم نازک را بر روی بستر پلیمری آلی نشانند. فرایند متراکم کردن باید در خلا بالا انجام شود تا از انجام واکنش شیمیایی جلوگیری شود. در این شرایط

فیلمی با درصد خلوص بالاتری ایجاد می‌شود. اگر نتوان با استفاده از روش گرمایش مقاومتی ماده‌ی موردنظر را تبخیر کرد، می‌توان از منابع گرمایی دیگر مانند باریکه‌ی الکترونی استفاده کرد. در نشست فیزیکی بخار با استفاده از باریکه‌ی الکترونی (EB-PVD) به‌طور مستقیم یک باریکه‌ی پر قدرت الکترونی ($\sim 20\text{ kV}$)، $\sim 500\text{ mA}$ به عنوان منبع گرمایی استفاده می‌شود.

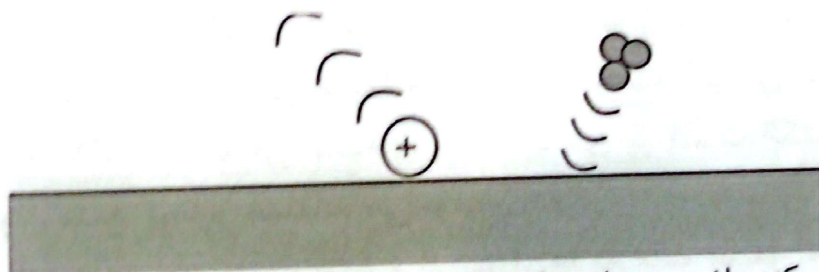
الکترون‌ها توسط ماده مورد نظر جذب شده و انرژی آن‌ها به ماده منتقل می‌شود. در نتیجه ماده‌ی اولیه به صورت منطقه‌ای ذوب می‌شود. بنابراین در این روش تمام ماده گرم نمی‌شود، بلکه فقط منطقه‌ای که باریکه الکترونی به آن می‌تابد، گرم می‌شود.



شکل ۳-۹. دو نوع آرایش باریکه الکترونی نسبت به نمونه. (a) خمیده و (b) مستقیم.

باریکه الکترونی عموماً به یکی از دو روش نشان داده شده در شکل (۳-۹) استفاده می‌شود. به صورت خمیده و مستقیم. به دلیل اینکه ذرات تحت باریکه‌ی الکترونی باردار می‌شوند، در نتیجه می‌توانند به وسیله‌ی صفحات ولتاژ بالا و یا مغناطیسی هدایت، متمرکز و یا دستکاری شوند. سرعت نشست فیلم در روش EB-PVP از $10 \text{ \AA}$ تا 0.1 mm در هر دقیقه متغیر است. به دلیل اینکه الکترون‌ها نیز همراه ماده مورد نظر بر روی سطح فیلم قرار می‌گیرند، در نتیجه باید بستر هادی جریان الکترونی باشد. فلز مس بهترین گزینه به عنوان بستر می‌باشد.

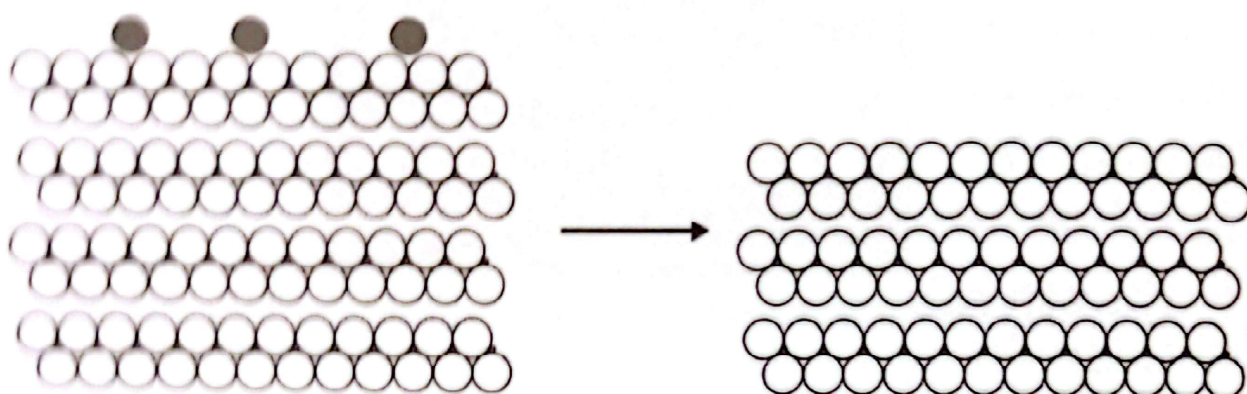
متداول‌ترین سیستم نشست فیزیکی بخار در مقیاس صنعتی، کندوپاش است. اصول روش کندوپاش متفاوت از سایر روش‌های PVD است. در کندوپاش بخار ماده به وسیله گرما تولید نمی‌شود. بلکه کندن اتم‌ها از روی سطح به صورت مکانیکی است. نیروی جنبشی مورد نیاز از طریق یون‌های پر انرژی تأمین می‌شود (شکل ۳-۱۰). یون‌های پر انرژی به وسیله تخلیه الکتریکی تولید شده و با سرعت زیادی به سطح ماده اولیه برخورد می‌کند. عموماً از گاز آرگون برای تهیه یون‌های پرانرژی استفاده می‌شود. این یون‌ها در منطقه تخلیه تابان یونیزه می‌شوند. یکی از مشکلات این روش، ایجاد قطعات بزرگ در طی عمل کندوپاش است. برای جلوگیری از رسیدن این قطعات به بستر، می‌توان از تکنیکی موسوم به نشست قوس خلا، فیلتر شده استفاده کرد. در این روش پلاسمایی ایجاد شده به وسیله میدان مغناطیسی، ذرات بخار را از قطعات بزرگ‌تر جدا می‌کنند.



شکل ۳-۱۰. مکانیسم کندوپاش. یون‌های پرانرژی پرتاب شده بر روی سطح، انتقال مومنتوم به بستر و خروج خوشه‌های اتمی بستر از روی آن.

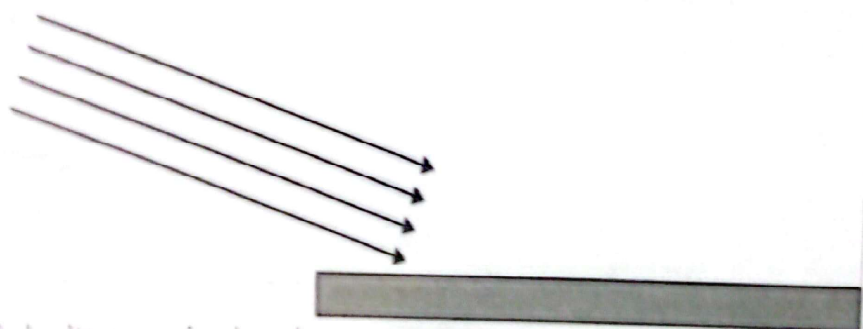
می‌توان تکنیک کندوپاش را با روش نشست فیزیکی بخار با استفاده از باریکه الکترونی اتصال داد. به گونه‌ای که در روش EB-DVD از تفنگ الکترونی استفاده می‌شود، اما در این تکنیک می‌توان گاز آرگون را در محفظه خلا وارد کرد و سپس آن را یونیزه نمود. یون‌های تولید شده بستر را کندوپاش می‌کنند. این روش یکی از مهم‌ترین روش‌ها برای تمیز کردن سطح بستر است. سطوح تمیزتر، فیلم بهتری را نیز ایجاد می‌کند. روش دیگری که برای تولید سطوح تک بلوری با کیفیت بسیار بالا استفاده می‌شود، بهره‌گیری از خلا بسیار بالا برای کندن مواد از روی سطح است. برای این کار بیشتر از موادی با ساختار لایه لایه مانند گرافیت، میکا و سولفیدهای فلزات واسطه، استفاده می‌شود زیرا کندن اتم‌ها از سطح این مواد و ایجاد سطح صاف، تمیز و بدون نقص آسان است. این روش در شکل (۳-۱۱) نشان داده شده است. روش سومی که برای

تمیز کردن سطوح استفاده می‌شود، بهره‌گیری از دمای بالا برای از بین بردن مواد آلی روی سطوح است.



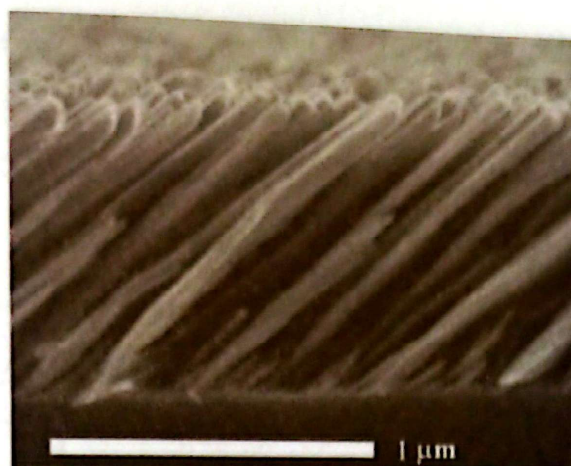
شکل ۱۱-۳. تمیز کردن سطح بستر لایه‌ای با استفاده از حذف یک لایه از روی سطح. دایره‌های سیاه ناخالصی‌های سطح است.

بخار تولید شده صرفه نظر از نحوه‌ی تولید آن، باید در نهایت بر روی بستری نشاندۀ شود. عموماً ضخامت فیلم‌های تشکیل شده غیر یکنواخت‌اند. مخصوصاً اگر ضخامت فیلم بسیار زیاد باشد. برای تولید فیلمی با ضخامت یکنواخت می‌توان از بستر چرخان استفاده کرد. روش دیگر طراحی ویژه دستگاه نشست است. به گونه‌ای که بخار تولیدی و بستر مورد نظر در یک ستون قرار نگیرند. این روش نشست با زاویه متحرک نامیده می‌شود که طرحی از آن در شکل (۱۲-۳) مشاهده می‌شود.

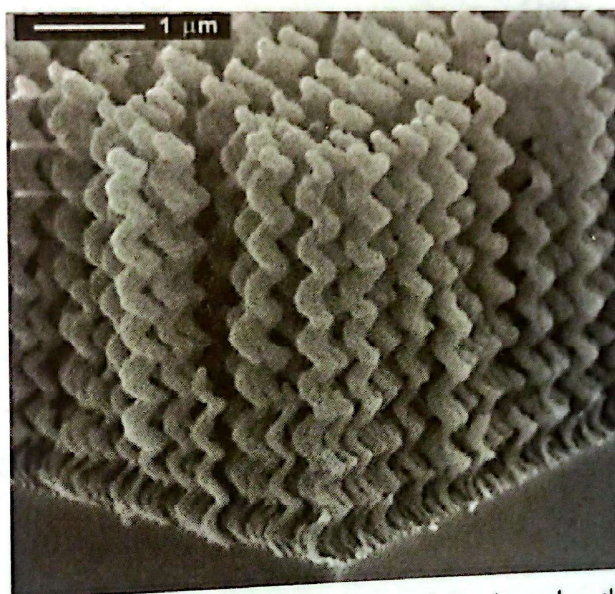


شکل ۱۲-۳. نشست با زاویه‌ی متحرک. اتم‌های بخار اغلب مسیر موازی با سطح مورد نظر را طی می‌کنند.

در این روش بستر با توجه به جهت بخار ورودی کج می‌شود. شکل (۱۳-۳) در نهایت با استفاده از این روش می‌توان موفق‌ولوژی جالبی را بر روی سطح طراحی کرد که در شکل (۱۴-۳) نشان داده شده است. این فیلم‌ها برای سطوح متخلخل و آنیزوتروپیک مورد استفاده قرار می‌گیرند.



شکل ۳-۱۳. رشد نانوسیم‌هایی با موفولوژی کج نسبت به بستر در روش نشست با زاویه متحرک



شکل ۳-۱۴. رشد نانوموادی با موفولوژی مارپیچی با استفاده از روش نشست با زاویه متحرک

۳-۳. آئروسول^۱

آئروسول، روشی برای ساخت نانومواد است که از اوایل دهه‌ی ۱۹۳۰ به کار گرفته شده است. این روش اولین بار برای تهیه بیسموت و روی به کار برده شد. فلز روی و بیسموت در فشار پایین و تحت اتمسفر هوا، تبخیر می‌شوند و ساختارهای شبه ریشه‌ای فلز روی سیاه و ذرات بیسموت تهیه شد. برای اولین بار در اوایل دهه ۱۹۴۰، از گازهای بی‌اثر به عنوان محیط محفظه تبخیر استفاده شد. اما در آن زمان این روش برای ساخت لایه نازک به کار برده شده است.

تحقیقات بر روی چگونگی رشد نانومواد در فاز بخار، توسط کیکوچی^۲، مایاکی^۳ و آیدا^۴ دنبال شد. پس از ساخت دستگاه TEM، کیموتو^۵ توانست برای اولین بار در سال ۱۹۶۳، رشد

- 1- Aerosol
- 2- Kikuchi
- 3- Miyaki
- 4- Uyeda
- 5- Kimoto

نانومواد را در فاز بخار به صورت درجا مطالعه کند. همچنین این تجربه اولین تحقیق در مورد روش ساخت چگالش گاز بی‌اثر (IGC)^۱، محسوب می‌شود. در این روش با تغییر فشار گاز بی‌اثر در محفظه‌ی خلاء از ۱ mmHg تا ۳۰ mmHg ($1 \text{ mmHg} = 133/322 \text{ Pa}$)، نانوذرات به ترتیب با اندازه‌ی ۱۰ تا ۱۰۰ nm تهیه شد. در دهه‌های ۱۹۷۰ و ۱۹۸۰، مطالعات بر روی نانومواد و روش‌های ساخت آن‌ها ادامه یافت.

پیشگامان روش IGC را می‌توان گرانکوویست^۲ و بارمن^۳ دانست. آن‌ها اثر فشار گاز بی‌اثر و نیز نوع آن (He, Ar, Xe) را بر روی توزیع اندازه‌ی نانوذرات در روش IGC بررسی کردند. همانطور که کیموتو دریافته بود، آن‌ها نیز دریافتند که با افزایش فشار گاز بی‌اثر، اندازه ذرات نیز افزایش می‌یابد. همچنین بر طبق گزارشات این گروه، افزایش وزن گاز بی‌اثر، افزایش اندازه ذرات را در پی دارد. آن‌ها نشان دادند که ذراتی با قطر کمتر و یا مساوی ۲۰ nm، توزیع اندازه بسیار خوبی دارند. لگاریتم قطر ذرات به صورت تابع گوسی است. این پدیده می‌تواند به محققان برای بدست آوردن متوسط اندازه صحیح و یافتن توزیع اندازه مناسب، کمک کند. این پدیده با استفاده از هسته گذاری همگن قابل توضیح است. بعد از تحقیقات گرانکوویست و بارمن، تحقیقات بسیاری بر روی روش IGC انجام شد و سیستم‌های بهینه شده IGC ساخته و مورد استفاده قرار گرفت. بهینه‌سازی این روش از طریق تغییر نوع گاز بی‌اثر مورد استفاده، فشار محفظه و فشار بخار مواد اولیه و نحوه تبخیر ماده اولیه انجام می‌شود.

تحقیق بر روی این روش از سال ۱۹۶۰ شروع شد و بهینه سازی و تصحیح آن تا اواخر دهه ۱۹۹۰ ادامه یافت. در این سال‌ها فرضیات تئوری بسیاری در ارتباط با نحوه تشکیل نانومواد از فاز بخار مطرح شد و از طریق آزمایش و کارهای تجربی درستی آن بررسی شد. این مطالعات تأثیر بسزایی بر درک نحوه‌ی ساخت نانومواد از فاز بخار، داشت.

نتایج مهم حاصل از این فرضیات نشان می‌دهد که فرایند رشد نانوبلورها از فاز بخار در طی دو مرحله صورت می‌گیرد. مرحله اول تراکم بلورهای کوچک (حاوی تعداد اندکی مونومر) از طریق برخورد با گاز بی‌اثر و برخوردهای بیشتر با مونومرهای بخار است. در مرحله بعد هسته‌های اولیه نانوبلورها به یکدیگر متصل می‌شوند و ذرات اولیه را ایجاد می‌کنند. اطلاعات در مورد چگونگی تراکم مولکول‌ها با اتم‌های بخار در مرحله اول بسیار کم است. زیرا ذرات تشکیل شده در این مرحله کم‌تر یا مساوی ۱ نانومتر قطر دارند. فقط می‌توان گفت که ذرات بخار به صورت هسته‌های بسیار کوچک متراکم می‌شود. چگونگی تشکیل ذرات نهایی، شکل، قطر و نحوه انعقاد آن‌ها، به شرایط آزمایش بستگی دارد. بیشتر تحقیقات بر روی فاکتورهای اثرگذار در این روش، انجام می‌شود تا در مورد نحوه شکل‌گیری و رشد ذرات.

به طور کلی فرایند ساخت نانوذرات از طریق روش آئروسول، شامل سه قسمت است:

۱. تبخیر مواد از ماده‌ی توده‌ای

- 1- Inert gas Condensation
- 2- Granqvist
- 3- Buhrman

۲. انتقال بخار تشکیل شده توسط گاز حامل بی‌اثر

۳. تراکم بخار تشکیل شده و رقیق شدن گاز حامل

تمام مراحل بالا در حضور گرادیان دمایی انجام می‌شود. بیشترین تغییرات در آخرین مرحله رخ می‌دهد و آن شامل سرد کردن نهایی نانومواد بلوری در گرادیان دمایی بین منبع و جایگاه پایانی و یا در طی فرایند تابکاری است. در پایان نانومواد معمولاً توسط یک سطح سرد شده، جمع‌آوری می‌شود.

تبخیر مواد اولیه معمولاً از طریق گرمای حاصل از مقاومت الکتریکی در یک بوته مخصوص و یا با استفاده از قوس الکتریکی انجام می‌شود. در روش قوس الکتریکی می‌توان از الکترودها برای تبخیر جزیی و یا کلی مواد استفاده کرد و یا اینکه قوس الکتریکی را فقط برای گرم کردن بوته‌ی حاوی ماده‌ی اولیه به کار برد. همچنین می‌توان برای تبخیر مواد اولیه از باریکه‌های پر انرژی، مانند باریکه‌ی یون پرانرژی استفاده کرد.

مرحله تراکم و انعقاد روش IGC مهم‌ترین مرحله فرایند است. مرحله پایانی در روش IGC، شامل فرایندهای اصلاحی (مانند تابکاری) و جمع‌آوری نانومواد است. این مرحله مشکلات بسیاری را در پی دارد؛ مانند تغییر ذرات در یک محیط محدود، تفجوشی و انعقاد ذرات تولید شده، عمل‌آوری و بررسی محصولات نهایی. برای غلبه بر این مشکلات می‌توان از مواد مناسبی برای پوشش سطح نانوذرات استفاده کرد. این مواد می‌تواند در حین فرایند جمع‌آوری و یا بعد از آن مورد استفاده قرار گیرند. این مواد به طور قابل توجهی از انعقاد نانومواد جلوگیری می‌کند.

این روش خود به چند روش دیگر تقسیم‌بندی می‌شود که عبارتند از: IGC، تبخیر توسط جرقه و یا قوس الکتریکی، واکنش فاز گاز در جت آزاد، سایش لیزری و کندوپاش.

۳-۳-۱. چگالش گاز بی‌اثر IGC

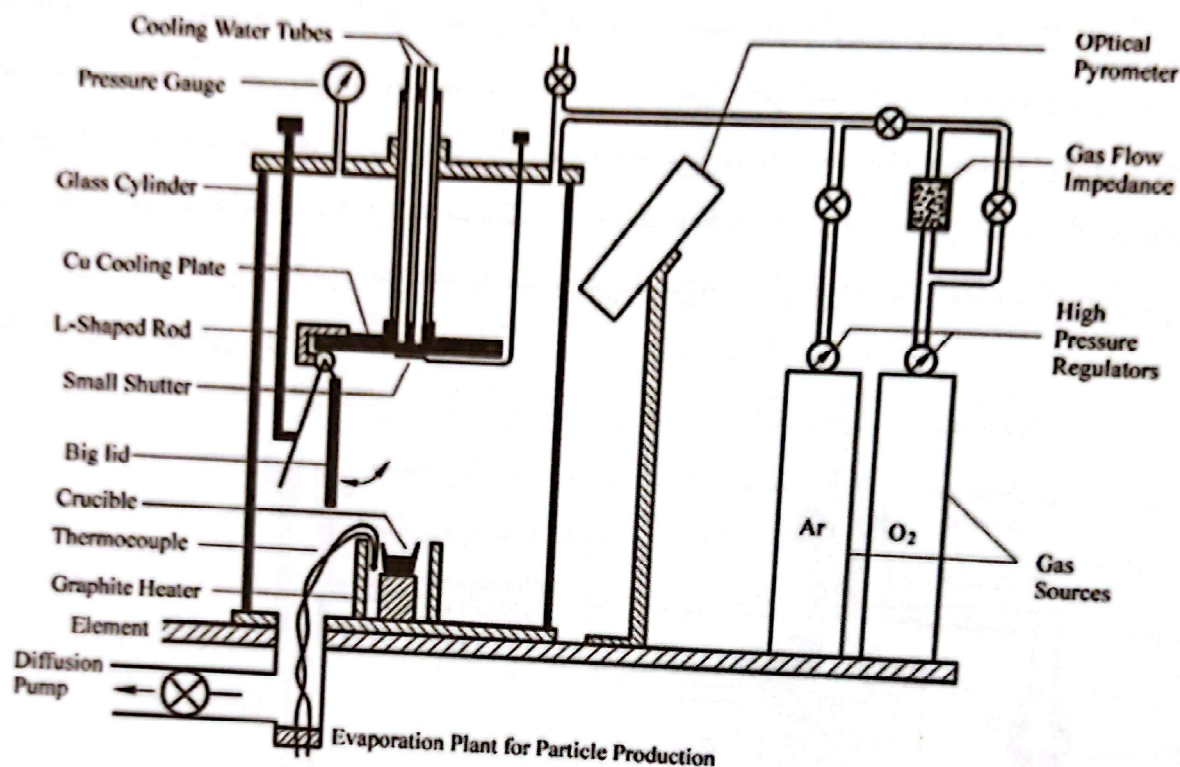
الف) روش اولیه

ایده اولیه ساخت نانوبلورها در محیط گاز بی‌اثر فشار پایین توسط گروه ژاپنی به سرپرستی کیموتو در اوایل دهه ۱۹۶۰ بوجود آمد. دستگاه مورد استفاده این گروه با استانداردهای امروزی بسیار متفاوت است. فیلامنت تنگستن مواد توده‌ای (مانند Ni , Co , Fe , Mn , Cr , Al , Mg , Cu , Ag , Cd , Sn , Au , Pb , Bi) تبخیر شده و به محیط گاز آرگون فشار پایین (۱-۳۰ تور) وارد می‌شدند.

ب) روش IGC بنیادی

ایده اولیه، در سال‌های بعد (۱۹۷۶) توسط گرانکوویست و بارمن بهینه شد. این کار از طریق کنترل دما و طراحی سیستم در طی جمع‌آوری نمونه‌ها انجام شد. جمع‌آوری ذرات در دمای ثابت به وسیله صفحه فلزی که به وسیله آب سرد، خنک نگه داشته می‌شد، انجام می‌گرفت.

تبخیر همچنین تعدادی از جایگاه‌های نمونه‌گیری TEM در این صفحه تعبیه شد، تا اندازه و نحوه تشکیل ذرات را مطالعه کنند. طرح شماتیکی دستگاه مورد استفاده گرانکوویست و بارمن در شکل (۳-۱۵) نشان داده شده است.



شکل ۳-۱۵. طرح شماتیکی دستگاه گرانکوویست و بارمن

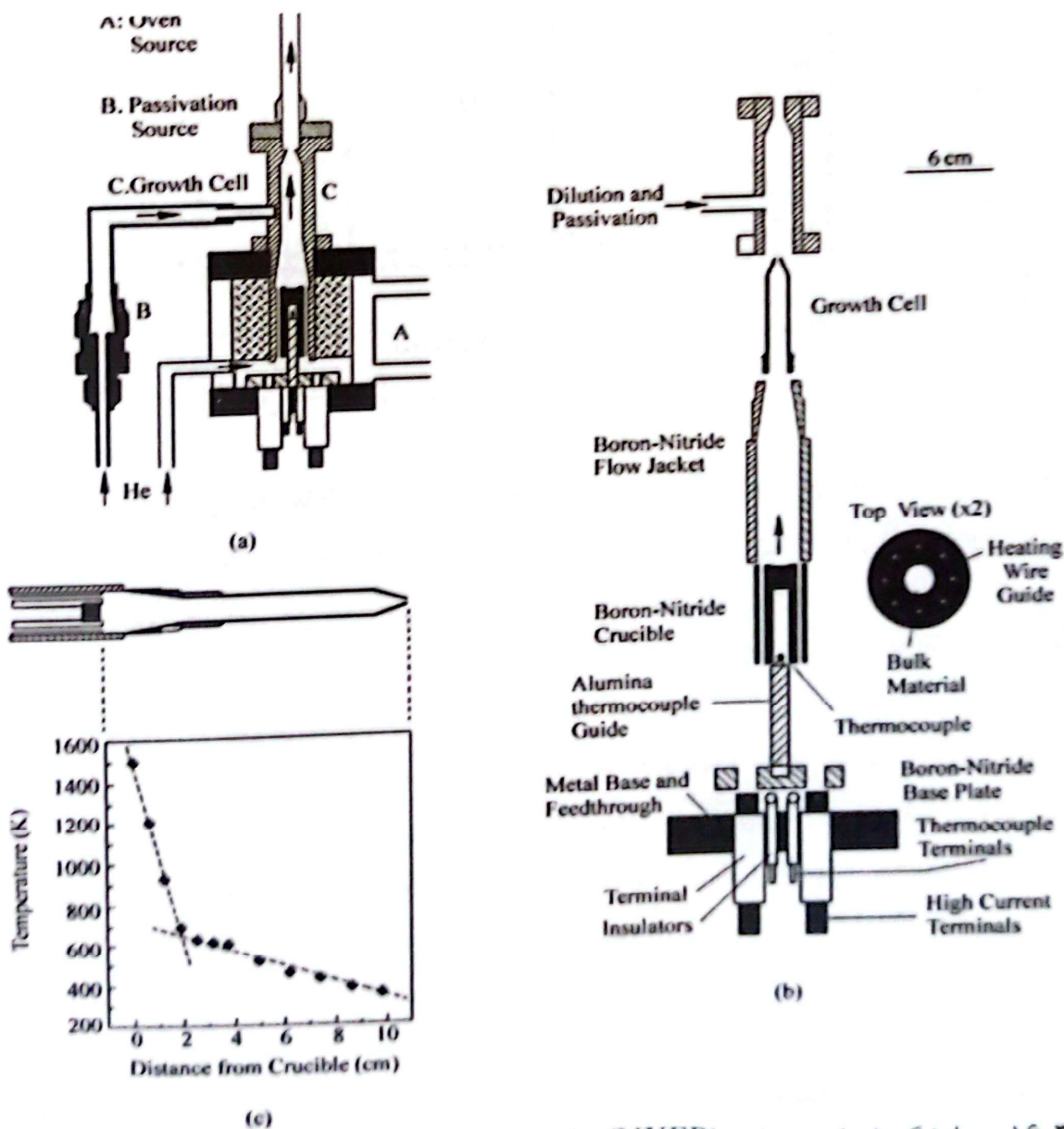
استوانه شیشه‌ای بزرگی به عنوان محفظه تبخیر مورد استفاده قرار می‌گیرد. این محفظه باید خلا $10^{-6} \times 2$ تور را تحمل کند. ماده توده‌ای موردنظر در درون ظرفی از جنس آلومینیوم نوبلوری شده بسیار خالص گذاشته می‌شود. سپس ماده موردنظر توسط المنتی از جنس کربن (بیشینه ولتاژ ۲۰ کیلو وات) گرم می‌شود. دما به وسیله یک ترموکوپل ثبت می‌شود. در دماهای بالاتر از ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد، از پیرومتر نوری^۱ استفاده می‌شود. این روش یکی از آسان‌ترین روش‌ها، برای ساخت صنعتی نانوبلورها است. با استفاده از این روش نانوبلورهای Mg، Zn و Sn تهیه شده‌اند. همچنین با بهینه کردن فیلامنت تنگستن می‌توان نانوذرات Cr، Fe، Co، Ni، Cu و Ga را نیز تهیه کرد. با افزودن مقدار کمی اکسیژن ($\sim 2 \text{ cm}^3/\text{min}$) در طی تبخیر ذرات آلومینیوم، می‌توان پوششی از Al_2O_3 را بر روی ذرات نشان داد که به طور الکتریکی ذرات از یکدیگر جدا می‌شوند.

ج) راکتور نانوبلور جریان تحت فشار^۲

منبع نانوبلور ترکیب شده با جریان تحت فشار توسط آوارز^۱ و همکارانش بوجود آمد. طرح شماتیکی پردازشگر جریان نانوبلور (NXFP)^۲ در شکل (۳-۱۶) نشان داده شده است. در

1- Optical pyrometer
2- Forced Flow Nanocrystal Reactor

دستگاه NXFP جریان تحت فشار هلیوم، از مسیر نشان داده شده در شکل عبور می کند. شکل (۳-۱۶-b) این دستگاه را با جزئیات بیشتری نشان می دهد. ظرف حاوی مواد اولیه از جنس نیتريد بور است که توسط فیلامنت تنگستی گرم می شود. فیلامنت های تنگستی به صورت میله های محوری در سوراخ های اطراف، بوته استوانه ای شکل حاوی مواد اولیه قرار دارند. سطح مقطع این استوانه در شکل نشان داده شده است. از طریق این سوراخ ها، گاز هلیوم با خلوص بسیار بالا از پایین وارد راکتور می شود. در حین حرکت بخار ماده اولیه را نیز با خود حمل کرده و به بالا می آورد. به دلیل اختلاف دمایی شدید جایگاه ماده اولیه و دیگر نقاط راکتور، گاز هلیوم با فشار بسیاری به سمت بالا حرکت خواهد کرد. با دور شدن از جایگاه ماده اولیه، دمای گاز حامل کاهش خواهد یافت و در نتیجه بخار ماده به صورت ذراتی در بالای استوانه جمع آوری می شود.



شکل ۳-۱۶. پردازشگر نانوپلور جریانی (NXFP) (a) سطح مقطع دستگاه NXFP (b) بزرگ شده قسمت (I) نمودار دمای استوانه در طول سلول رشد دستگاه NXFP (c)

قسمت (a) این شکل نشان می‌دهد که استوانه نیتريد بور (A) توسط فیلامنت تنگستن گرم می‌شود. جریانی از هلیوم بسیار خالص از طریق سوراخ‌های تعبیه شده در زیر محفظه ماده اولیه وارد قسمت استوانه‌ای می‌شود. گاز هلیوم قبل از تماس با نمونه تا حدود ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد گرم می‌شود. جریان دومی از گاز هلیوم که حاوی بخار سورفکتانت است از قسمت (B) وارد محفظه می‌شود. سورفکتانت از لخته شدن و به یکدیگر چسبیدن ذرات به یکدیگر جلوگیری می‌کند. سپس دو جریان از قسمت (C) عبور می‌کنند. در این محل هسته‌زایی و انعقاد نانوبلورها انجام می‌شود. قسمت سوم (c) نمودار دمای استوانه در طول سلول رشد دستگاه NXFP را نمایش می‌دهد. این نمودار دو گرادیان دمایی مجزا را نشان می‌دهد. گرادیان دمایی خط اول در حدود $40^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ است که مربوط به فرایند هسته‌زایی بخار است و خط دوم با گرادیان دمایی $40^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ نشان‌دهنده فرایند رشد و انعقاد است. سرعت جریان گاز هلیوم از ۵-۱۰ دقیقه متغیر است. تغییرات سرعت گاز هلیوم باعث ایجاد زمان اقامت 0.1 S تا 0.11 S در مرحله اول و 0.4 S - 0.04 S در مرحله دوم می‌شود. در نهایت ذرات بر روی یک انگشتانه سرد جمع آوری می‌شود. این انگشتانه به وسیله نیتروژن مایع سرد می‌شود. ذرات جمع آوری شده می‌تواند در حلال مناسبی مانند تولوئن، پراکنده شده و برای مصرف ذخیره سازی شود.

۳-۳-۲. تبخیر توسط قوس و یا جرقه الکتریکی

الف) روش قوس کربنی کراسچر^۱

بعد از کشف C_{60} توسط کراسچر، دستگاه این گروه برای ساخت نانوذرات به کار گرفته شد. این گروه از قوس الکتریکی ایجاد شده در بین دو الکترود گرافیتی در اتمسفری از هلیوم (با فشار ۱۰۰ تور)، استفاده کردند. آنالیز مواد تشکیل شده نشان می‌دهد که علاوه بر تشکیل فولرن، نانوذرات کربین نیز تشکیل شده است. ساختار نانوذرات ایجاد شده، توخالی است و اندازه آن‌ها در حدود ۵۰-۲۰ نانومتر است. اگر فلزات مناسبی جایگزین یک و یا هر دو الکترود شود، نانوذرات فلز مورد نظر تهیه خواهد شد. با استفاده از این روش می‌توان نانوبلور کربید فلزات مختلف را تهیه کرد.

ب) راکتور قوس تابان گاز

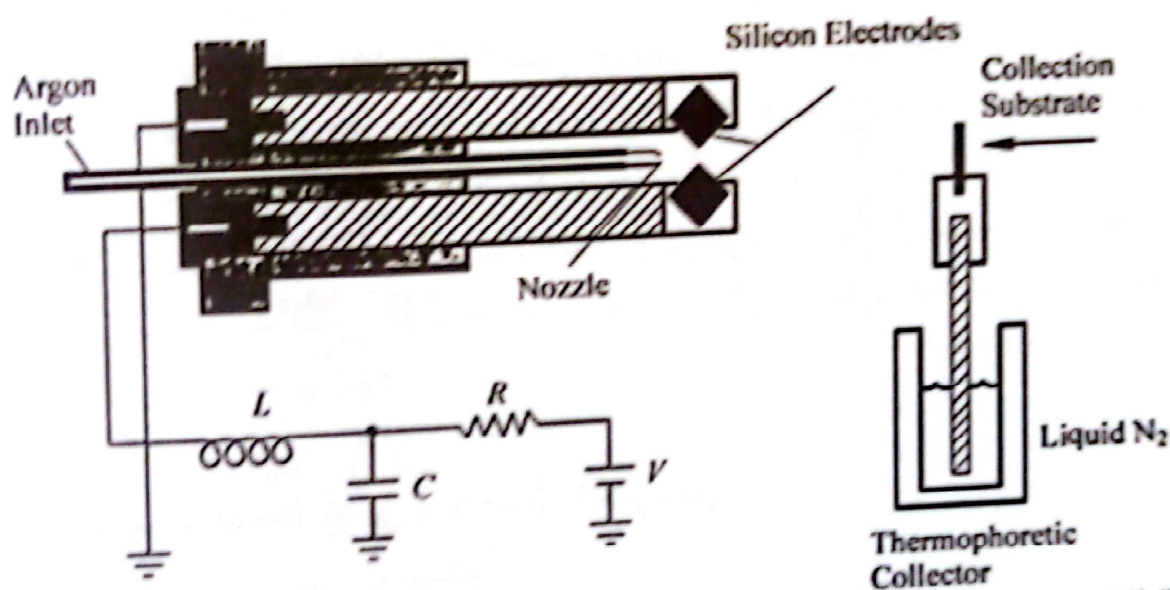
یکی از مشکلات استفاده از قوس الکتریکی، تشکیل نانوبلورهای با اندازه بزرگ (۲۵-۲۰ nm) است. اندازه بزرگ نانوذرات به دلیل غلظت بالای بخار در نزدیک قوس است. روش‌های متفاوتی برای حل این مشکل ارائه شده است. به طور مثال استفاده از گاز بی‌اثر به عنوان گاز حامل، غلظت بخار نزدیک قوس را کاهش می‌دهد. در نتیجه زمان رشد کاهش می‌یابد. بنابراین نانوبلورهای کوچکتری تشکیل می‌شود. با استفاده از این روش نانوبلورهای نیکل با اندازه ۲۵ تا

۹ نانومتر از طریق تغییر جریان هلیوم از صفر به ۵۶ متر بر ثانیه، تهیه شده‌اند. برای تهیه این نانوذرات از نیکل به عنوان آند و تنگستن به عنوان کاتد استفاده شده است.

ج) سایش از طریق جرقه‌ی الکتریکی^۱

شکل (۳-۱۷) یکی از دستگاه‌های بهینه‌شده کراسچر است. این دستگاه برای ساخت نانوبلورهای سیلیکون استفاده می‌شود. دو الکترود سیلیکونی برای ایجاد جرقه‌ای با انرژی ۱۵۰-۵۰ میلی‌ژول استفاده می‌شود.

در فضای دو الکترود توخالی قوس الکتریکی ایجاد می‌شود. فضای بین دو الکترود به عنوان دریچه‌ای برای ورود بخارات ماده مورد نظر، به منطقه رشد نیز استفاده می‌شود. گاز آرگون به عنوان گاز حامل، از قسمت زیرین جایگاه نمونه به سمت بالای دستگاه در حرکت است.



شکل ۳-۱۷. منبع سایش از طریق جرقه الکتریکی برای تولید نانوبلورهای سیلیکونی. دو الکترود سیلیکونی تفنگی را در نزدیکی منبع گاز آرگون ایجاد می‌کند. پلاسمای سیلیکونی، در منطقه گاز آرگون و قبل از ناحیه جمع‌آوری نانوذرات بر روی بستر، ایجاد می‌شود.

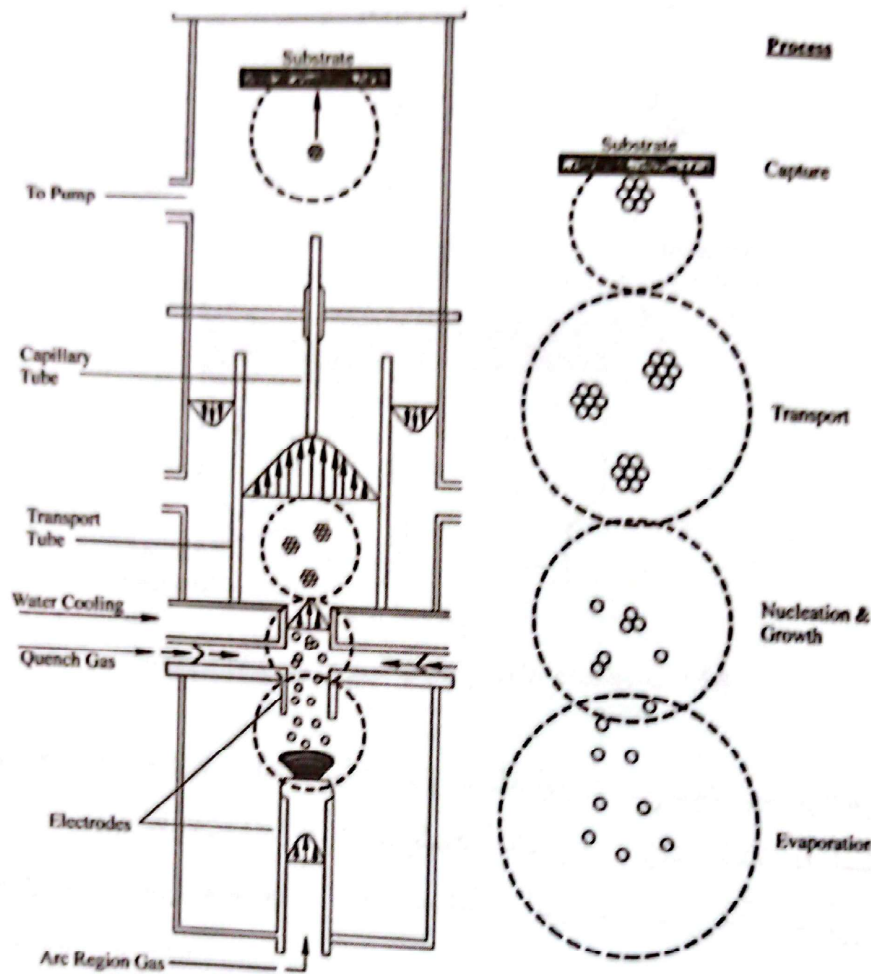
د) منبع کلاستر تبخیر شده از طریق قوس الکتریکی

شاید مهم‌ترین پیشرفت در زمینه ساخت نانوبلورها با استفاده از قوس الکتریکی، ساخت دستگاه منبع کلاستر تبخیر شده از طریق قوس الکتریکی (AECS)^۲ باشد. در این دستگاه نیز از گاز بی‌اثر آرگون به عنوان گاز حامل مواد تبخیر شده از منبع تا منطقه هسته‌زایی رشد، استفاده می‌شود. طرح شماتیکی این دستگاه در شکل (۳-۱۸) نشان داده شده است.

نانوذرات ایندیم تولید شده به این روش از ۱۲ تا ۶۵ نانومتر به ترتیب در زمان‌های رشد ۲۲ تا ۴۴ میلی‌ثانیه بدست می‌آید. نتایج مشابهی در ساخت نانوذرات Cu, Ag, Ti مشاهده شده

1- Spark ablation
2- Arc Evaporated Cluster Source

است. این نتایج نشان می‌دهد که با افزایش زمان رشد نانوذرات، اندازه آن‌ها بزرگ‌تر می‌شود. زمان رشد نانوذرات را می‌توان با استفاده از تغییر سرعت گاز حامل تنظیم کرد.



۱۸-۳. طرح شماتیکی منبع کلاستر تبخیر شده از طریق قوس الکتریکی

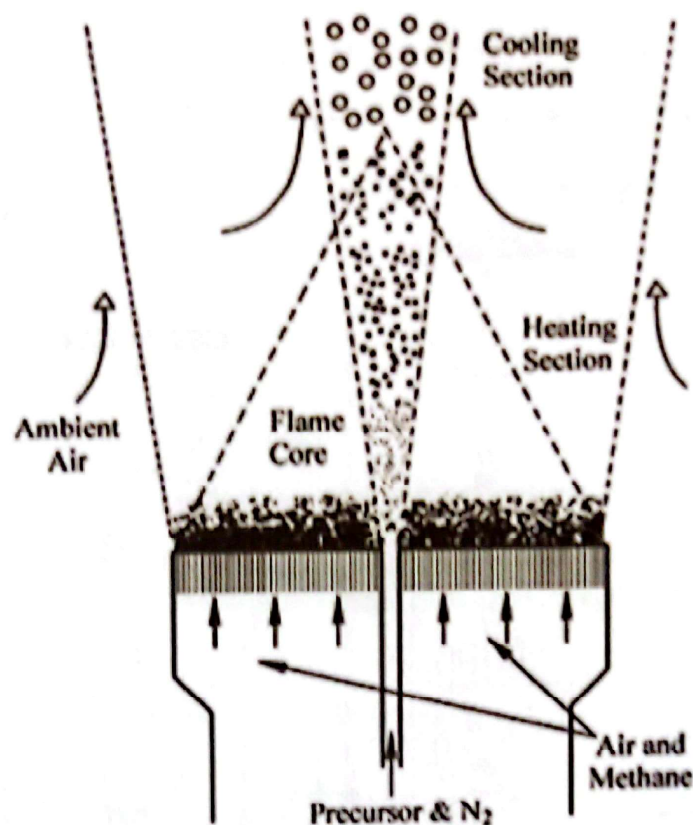
۳-۳-۳. واکنش فاز گاز در جت آزاد

در این دستگاه گاز نیتروژن از بخارات پیش‌ماده اشباع می‌شود. در ادامه جریان گاز نیتروژن دومی به جریان گاز اولیه در طی مسیر افزوده می‌شود تا جریان گاز اولیه را رقیق سازد. همچنین کنترل سرعت جریان گاز نیتروژن سرعت جت خروجی را کنترل می‌کند. برای همگن سازی و از بین بردن گرادیان غلظت در طی مسیر رسیدن به منطقه هسته‌زایی از فیلتر و مخلوط کن استفاده می‌شود. بخار حاوی پیش ماده از طریق یک لوله فولادی ضد زنگ به بالای

شعله انتقال می‌یابد.

برای ایجاد شعله، ابتدا هوا و متان با هم مخلوط شده و سپس در شعله‌ای با پهنای ۳/۷ میلی‌متر می‌سوزد. سرعت سوختن در شعله را، دمای جت تعیین می‌کند. شکل (۱۹-۳) طرح

شماتیکی از شعله دستگاه AECS را نشان می‌دهد. جت حاوی پیش‌ماده از طریق لوله مرکزی وارد شعله می‌شود. در اطراف این لوله مرکزی هوا و متان وارد شعله می‌شود.



شکل ۳-۱۹. طرح شماتیکی از شعله دستگاه AECS

بیشترین گرمای جت در حدود ۱۰-۳ سانتی متر شعله ایجاد می شود. بعد از این فاصله مناطق اطراف به وسیله هوای اطراف آن سرد می شود. نانوذرات تهیه شده با استفاده از پروپ نمونه گیری، جمع آوری می شوند و به طور مستقیم آئروسول روی مش مسی برای آنالیز به دستگاه TEM منتقل می شود.

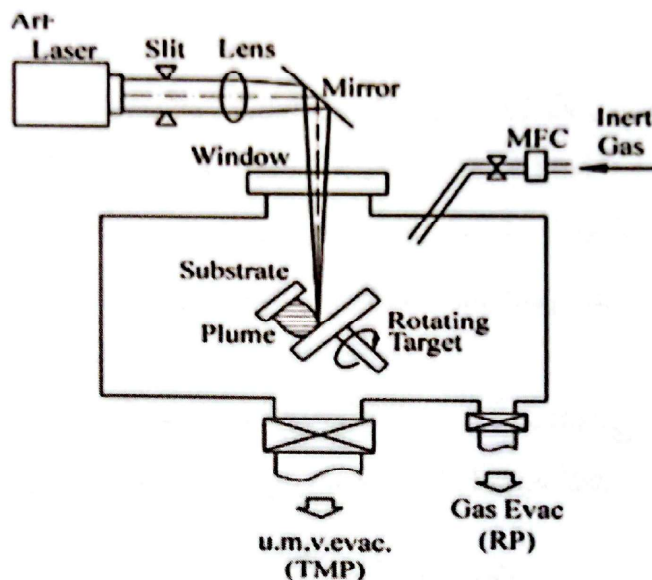
انتخاب پیش ماده از اهمیت زیادی برخوردار است. معمولاً از پیش ماده هایی استفاده می شود که فشار بخار بالا و دمای تبخیر پایین داشته باشند. به طور مثال برای تولید ذرات آلومینیوم از پیش ماده ی تری متیل آلومینیوم استفاده می شود. این ماده در ۲۱ درجه سانتی گراد دارای فشار بخار ۱۰/۰ میلی متر جیوه است. پیش ماده مورد استفاده برای ساخت نانوذرات تیتانیم، تتراکلرید تیتانیم است. فشار بخار این ماده در دمای اتاق ۱۰/۰ میلی متر جیوه است. از نیوبیوم پنتافلورید، به عنوان ماده اولیه نانوذرات نیوبیوم اکسید استفاده می شود. این ماده در دمای ۱۱۵ درجه سانتی گراد فشار بخار ۱۴/۵ میلی متر جیوه را ایجاد می کند. شرایط واکنش از طریق دما، حجم گاز ورودی و سرعت خروجی جت کنترل می شود.

۳-۳-۴. سایش لیزری و واکنش شیمیایی تحریک شده با لیزر

لیزرها یکی از موثرترین منابع سایش و تبخیر مواد توده ای است و یا می تواند در انجام واکنش شیمیایی پیش ماده های به کار رود که به وسیله جذب لیزر پاکسی پرانرژی انجام می شود. امروزه استفاده از تبخیر کننده های نیرو برای تولید باریک های خوشه های اتمی، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. برخی از دستگاه های که از لیزر به عنوان تبخیر کننده استفاده شده است عبارتند از:

الف) سایش لیزری

استفاده از لیزرها برای تولید نانوبلورها در یک محیط کنترل شده، یک راه منطقی است. غشا خارجی محفظه ناشی از چشمه لیزر، به صفر برسد. شکل (۳-۲۰) طرح کلی از دستگاه سایش لیزری نشان می‌دهد. این دستگاه توسط گروه یوشیدا^۱ ساخته شده است.



شکل ۳-۲۰. طرح شماتیکی از دستگاه لیزر و سایشی ساخته شده توسط گروه یوشیدا برای ساخت نانوذرات. عموماً پالس لیزر، هدفی که در محیط گاز بی‌اثر قرار دارد را گرم کرده و تبخیر می‌کند. بخار ایجاد شده قبل از رسیدن به بستر سرد شده و متراکم می‌شود.

این دستگاه انعکاسی از اکثر تکنیک‌های سایش لیزری است. منبع لیزر از نوع ArF Excimer است، که روبروی هدف چرخانی قرار گرفته است. در درون محفظه گاز هلیوم با فشار ثابت قرار دارد. با استفاده از این دستگاه نانوبلورهای سیلیکون تشکیل شده است. پالس لیزر هدف سیلیکون را که با سرعت تقریبی ۸ دور بر دقیقه می‌چرخد، گرم می‌کند.

ب) دستگاه با محفظه ابر نفوذی^۲

یکی از جدیدترین و مفیدترین دستگاه‌های ساخت نانوذرات اکسیدی، نیتريد فلزات، کربید فلزی و دیگر مواد کربن - فلز با استفاده از مواد توده‌ای، دستگاه با محفظه ابر نفوذی (DCC) است. تحقیقات قبلی نشان داده است که DCC، تکنیک مفیدی برای ساخت همگن نانوذرات با استفاده از حلال‌های مختلف (اتانول، متانول، هگزان و آب) و آلکان‌های نرمال مختلف (n - هگزان، n - هپتان، n - اکتان و n - نونان) است.

شکل (۳-۲۱) دستگاه ساخت ال‌شال^۳ را نشان می‌دهد. در این دستگاه باریکه‌ی لیزری به صفحه گرم (هدف) برخورد کرده و ماده‌ی توده‌ای را تبخیر می‌کند. بخار تشکیل شده بر روی صفحه سرد بالایی صفحه گرم جمع‌آوری می‌شود. می‌توان در این محیط از پیش‌ماده گازی

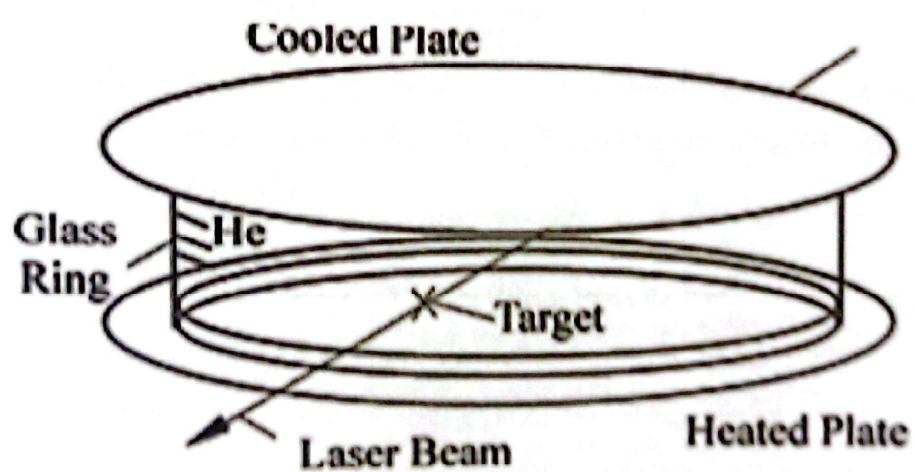
1- Yashida

2- Diffusion cloud chamber

3- El-Shall

شکل دیگری نیز استفاده کرد. تا بخار ایجاد شده با لیزر، در طی واکنش با این گاز محصول جدیدی ایجاد کند. دو صفحه‌ی دایره‌ای شکل افقی از جنس فولاد ضد زنگ است و به وسیله حلقه‌ای شیشه‌ای از هم جدا شده است. فلز مورد نظر بر روی صفحه‌ی پایینی قرار می‌گیرد و محفظه، از گاز بی‌اثر حاصل (مانند آرگون و یا هلیوم) پر می‌شود. همچنین با توجه به نوع ترکیب محصول گازهایی مانند O_2 برای اکسیدها، N_2 برای نیتrideها و CH_2 یا C_2H_4 برای نانوبلورهای کربیدی استفاده می‌شود. صفحه‌ی بالایی سطح نیتروژن مایع تا دمای ۱۲۰ کلوین سرد می‌شود. با استفاده از این دستگاه نانوبلورهای اکسیدی Bi_2O_3 ، Fe_2O_3 ، SiO_2 ، ZnO ، MgO و V_2O_5 ، SnO ، In_2O_3 ، CuO ، Al_2O_3 ، ZrO_2 ، TeO ، AgO ، NiO ، PbO شرایط واکنش به صورت زیر است: استفاده از لیزر هارمونیک Nd : YAG (۵۳۲ نانومتر) با انرژی ۱۵-۵۰ mJ/pulse و ۱۰ هرتز به مدت ۱-۲ ساعت، فشار کلی و گاز حامل بی‌اثر و گاز پیش ماده تقریباً ۸۰۰ تور است.

گروه اِل شال توانسته است که با استفاده از باریکه لیزر و هسته‌زایی همگن مواد توده‌ای در محیط گازی بخارات پیش‌ماده و گازهای بی‌اثر، نانوبلورها را تهیه کند.



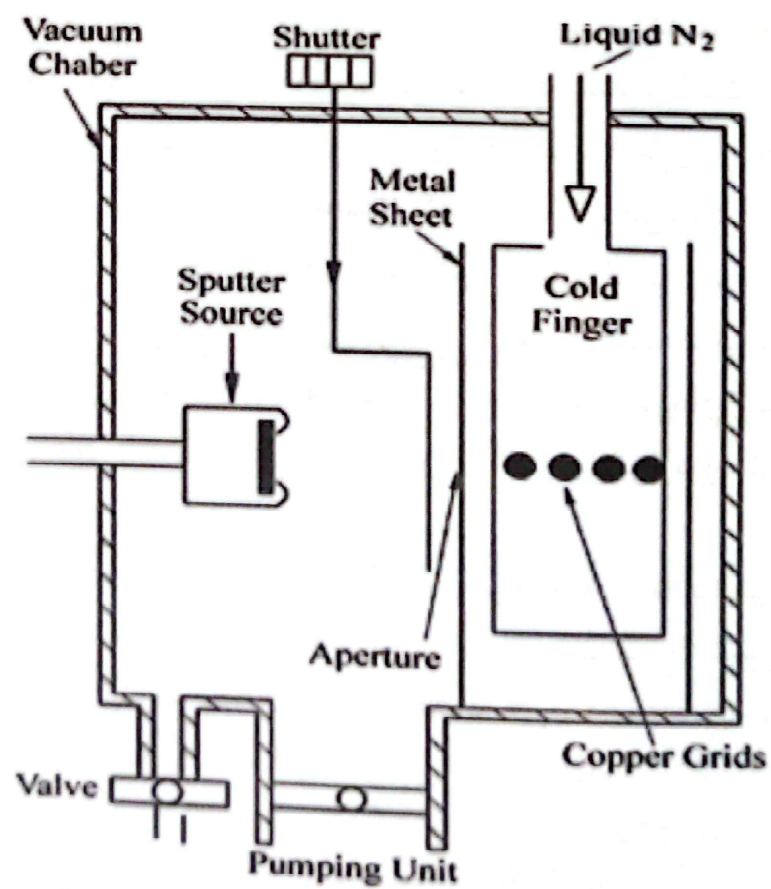
۲۱-۳. دستگاه با محفظه ابر نفوذی.

۵-۳-۳. کندوپاش

ساده‌ترین تحقیق انجام شده برای ساخت نانوساختارها، در اواسط دهه‌ی ۱۹۸۰ توسط یاتسویا صورت گرفته است. در این تحقیق برای کندوپاش از دو نوع شرایط آزمایشی استفاده شده است. در روش اول برای منبع کندوپاش از تخلیه الکتریکی بین دو الکترود استفاده شده است. اولی هدف مورد نظر توسط فیلامنت تنگستن گرم می‌شود و دومی به عنوان آند است. از اتمسفر آرگون (فشار ۵/۰ تا ۱۰۰ تور) استفاده می‌شود. همچنین ولتاژ DC، از ۱۰ تا چند صد ولت برای یونیزه کردن اتم‌های آرگون به کار برده می‌شود. در روش دوم، از دو صفحه‌ی موازی به عنوان الکترود استفاده می‌شود. ولتاژ DC بین دو الکترود در حدود چند ولت است همچنین فشار گاز آرگون در حدود ۲-۰/۲ تور تنظیم می‌شود.

به در هر دو روش مواد کندوپاش شده به دلیل جریان‌ات تبدیل گاز بی‌اثر دورتر از منبع کندوپاش قرار می‌گیرد. نانوبلورهای تنگستن، مس و نقره به وسیله این روش تهیه شده‌اند که در حدود ۱۰-۱۶ نانومتر قطر دارند. همچنین آلیاژهای کربن/تنگستن به وسیله گاز CH_4 تهیه شده‌اند. تحقیقات بیشتر نشان داده است که با افزایش فشار، بازده کندوپاش کاهش می‌یابد. زیرا انرژی هر یون آرگون با افزایش فشار گاز آرگون کاهش می‌یابد.

شکل (۳-۲۲) منبع کندوپاش مورد استفاده در تحقیق هاس^۱ و بیرینگر^۲ را نشان می‌دهد. منبع کندوپاش در محفظه با خلا بسیار زیاد قرار دارد. منبع کندوپاش، داخل محفظه گاز آرگون قرار می‌گیرد. گاز آرگون علاوه بر اتمسفر درون محفظه به عنوان منبع یون، در طی واکنش کندوپاش نیز استفاده می‌شود. صفحه فلزی روبروی منبع کندوپاش به عنوان جمع‌کننده ذرات تشکیل شده عمل می‌کند. شاتر اجازه می‌دهد تا نانوذرات در شرایط دلخواه تهیه شود. صفحه فلزی، دریچه کوچکی دارد که نشست نانوبلورها را بر روی صفحه‌ی سرد شده با نیتروژن مایع، کنترل می‌کند. تغییرات عمومی که می‌تواند بر روی شکل‌گیری نانوذرات تاثیرگذار باشد، عبارتند از: افزایش فاصله بین منبع و صفحه جمع‌کننده، کاهش فشار و افزایش قدرت کندوپاش.



۳-۲۲. طرح شماتیکی دستگاه کندوپاش، طراحی شده توسط هاس و بیرینگر در سال ۱۹۹۲.

1- Haas
2- Birringer

قدرت کندوپاش باید به گونه‌ای تنظیم شود تا نانوذرات مطلوبی تهیه شود. اگر انرژی اتم‌های کندوپاش شد خیلی زیاد نباشد، می‌تواند توسط گاز بی‌اثر سرد شده و به نحو مطلوبی هسته‌زایی نانوذرات رخ دهد. هنگامی که قدرت کندوپاش زیاد باشد، فیلم نازکی تهیه می‌شود. زیرا اتم‌ها با انرژی بسیار زیاد بر روی بستر جذب شده و لایه نازکی را ایجاد می‌کند. نوع محصولات تهیه شده تابع پیچیده‌ایی از سه پارامتر بالاست که برای اطلاعات بیشتر باید به منابع ارائه شده در پایان فصل مراجعه شود.

با استفاده از این روش نانوذرات ZrO_2 و TiO_2 ، $\text{Al}_{52}\text{Ti}_{48}$ ، $\text{Cu}_{91}\text{Mn}_9$ ، Mo ، Al با اندازه ۵۰-۷ نانومتر تهیه شده است. کوچکترین نانوبلورهای تهیه شده با این روش نانوبلورهای طلا و گالیم آرسنید با بستر SiO_2 است قطر این ذرات در حدود ۷/۷-۲/۷ نانومتر است.

۳-۴. کندوپاش^۱

۳-۴-۱. مبانی کندوپاش

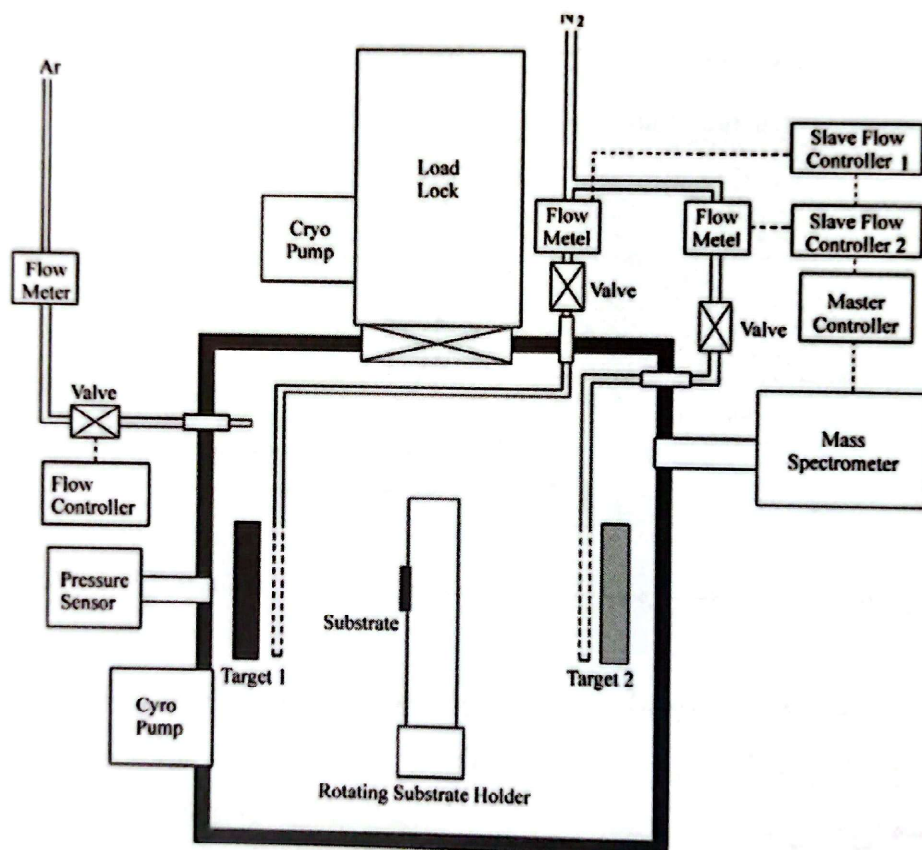
در فرایند کندوپاش، با استفاده از ذرات پر انرژی سطح هدف بمباران می‌شود. انرژی مناسب برای این فرایند در حدود ۵۰-۱۰۰۰ الکترولت می‌باشد. در نتیجه برخورد ذرات پرانرژی به هدف، یک و یا تعداد بیشتری از اتم‌های هدف به بیرون پرتاب می‌شوند. عموماً هدف به عنوان کاتد است و به وسیله‌ی ولتاژ منفی محافظت می‌شود. آند بستری است که به صورت ثابت، شناور و یا متمایل است. گاز و یا مخلوطی از گازهای مختلف با فشاری از چند میلی‌تور تا چند صد میلی‌تور، از طریق شیرهای ویژه‌ای به محفظه کندوپاش وارد می‌شود.

متداول‌ترین گاز مورد استفاده برای محفظه کندوپاش آرگون است. زیرا نسبت به سایر مواد کندوپاش شده، ضریب نشر ثانویه بزرگ‌تری دارد. از گازهای نجیب دیگر مانند هلیم و یا نئون نیز برای این منظور می‌توان استفاده کرد. همچنین بر حسب نیاز گازهای نیتروژن و اکسیژن نیز به کار می‌روند. بدین منظور باید گازهای موردنظر را با گازی بی‌اثر رقیق کرد و سپس آن را با فشار مشخصی وارد محفظه خلا کرد.

دیود DC کندوپاش برای مواد هادی و دیود RF برای مواد عایق استفاده می‌شود. عموماً از لفظ کندوپاش استفاده می‌شود، در حالی که مگنترون^۲ صحیح است. در مگنترون کندوپاش، میدان مغناطیسی پلاسما را در اطراف سطح هدف محدود می‌کند. مزایایی استفاده از مگنترون کندوپاش عبارت است از افزایش اندازه کاتد، افزایش سرعت کندوپاش، بمباران کم‌تر هدف.

۳-۴-۲. انواع روش‌ها

شکل (۳-۲۳) طرح شماتیکی از سیستم کندوپاش را نشان می‌دهد. این سیستم برای ساخت فیلم نازک چند لایه‌ای TiN/VN و یا TiN/NbN توسط یاشار^۱ و اسپرول^۲ در سال ۱۹۹۹ طراحی شده است. بسترهای مورد نظر بر روی صفحه گردان قرار گرفته است. بستر باید به حد کافی بزرگ انتخاب شود تا جریانات متقاطع کندوپاش رخ ندهد. این نوع دستگاه برای ساخت بسیاری از سیستم‌های چند لایه‌ای استفاده شده است.



شکل ۳-۲۳. طرح شماتیکی دستگاه کندوپاش که توسط یاشار و اسپرول برای ساخت چند لایه‌های نیتریدی مورد استفاده قرار گرفت.

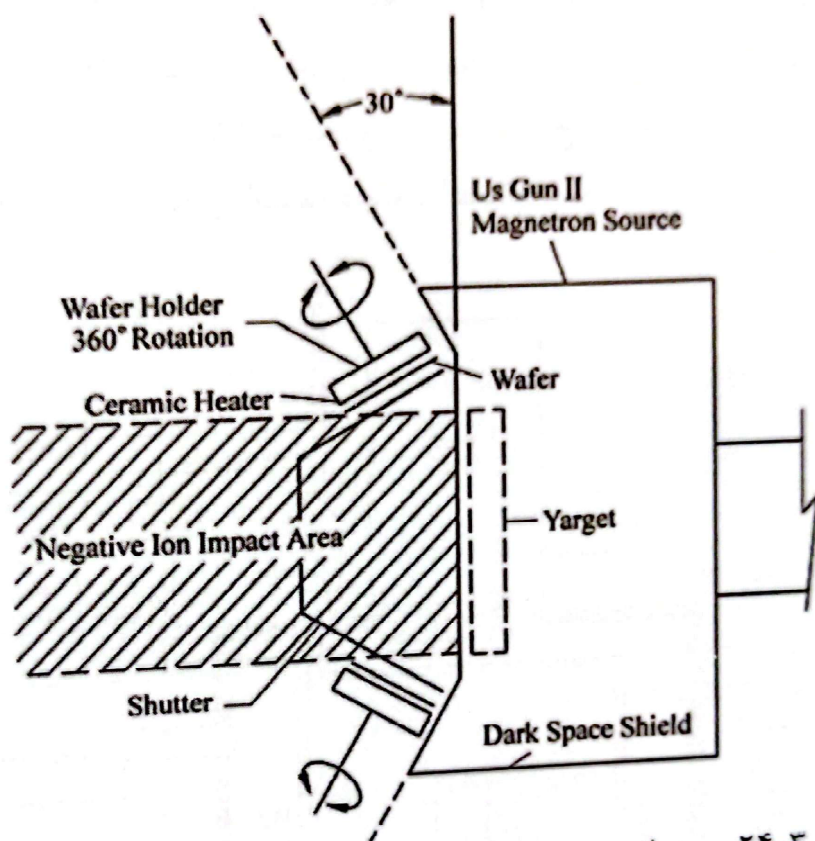
ساخت اکسیدهای چندتایی فلزات مانند $SrTiO_3$ و $YBa_2Ca_3O_7$ توسط روش کندوپاش پیچیده است و باید ترکیب بخارات مورد استفاده کنترل شود. بمباران سطح فیلم توسط یون‌های پر انرژی مشکلات جدی در پی دارد مانند صدمه رساندن و یا کنده شدن اتم‌های سطح فیلم تشکیل شده، در اثر برخورد یون‌های منفی. برای کاهش اثر یون‌های منفی دو نظریه وجود دارد:

- ۱- استفاده از فشار بالای گاز که انرژی یون‌های منفی را کاهش می‌دهد.
- ۲- کندوپاش بدون محور^۳. این روش به طور گسترده‌ای برای نشست فیلم‌های نازک ابر رسانا در دماهای بالا استفاده می‌شود.

1- Yashar

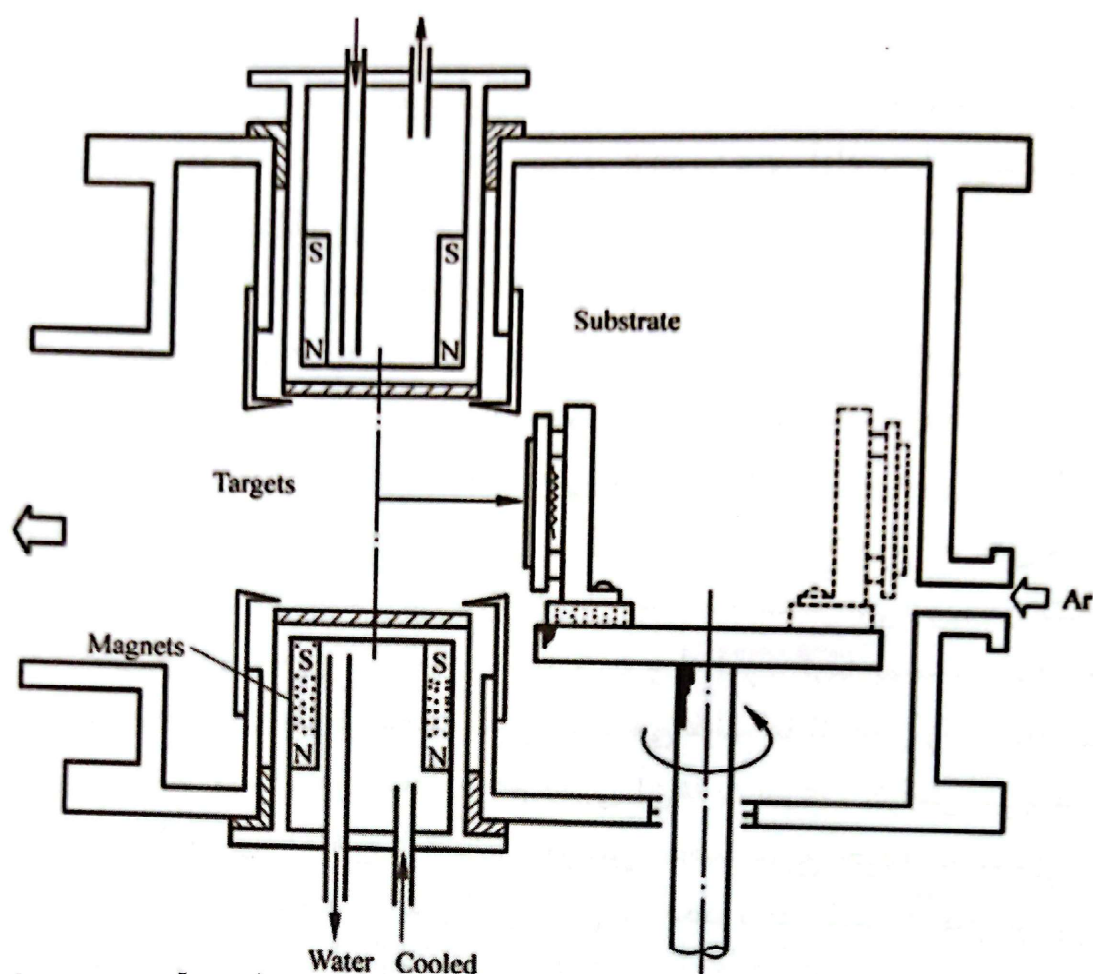
2- Sproul

شکل (۲۴-۳) موقعیت نسبی بستر و هدف را نشان می‌دهد. از عیوب این چیدمان می‌توان به کاهش سرعت نشست و نیز محدودیت نشست برای فیلم‌های بزرگ اشاره کرد.



شکل ۲۴-۳. چیدمان نسبی بستر و هدف برای سیستم کندوپاش بدون محور

در هنگام نشست مواد فرومغناطیس، نمی‌توان از مگنترون کندوپاش معمولی به خوبی بهره برد زیرا این مواد قابلیت نفوذپذیری مغناطیسی بالایی دارند. در این موارد از کندوپاش هدف نما^۱ استفاده می‌شود. شکل (۲۵-۳) طرح شماتیکی این سیستم را نشان می‌دهد. در سیستم کندوپاش هدف‌نما، از یک جفت هدف استفاده می‌شود که نسبت به خود و بستر موازی‌اند. همچنین در بیرون از منطقه پلاسما قرار دارند. این چیدمان نه تنها مزایایی کندوپاش مگنترون معمولی را دارد، بلکه از بمباران ذرات باردار به سطح فیلم می‌کاهد.



شکل ۳-۲۵. طرح شماتیکی سیستم کندوپاش هدف نما که توسط نیممورا^۱ و نتو^۲ ساخته شده است.

۳-۵. سایش لیزری^۳

۳-۵-۱. انواع روش‌های سایش لیزری

در این روش انرژی لیزر به هدف منتقل می‌شود. برای افزایش سرعت سایش و کندن اتم‌ها از هدف سه راه وجود دارد که عبارتند از:

- ۱- سایش نوری حرارتی^۴
- ۲- سایش به کمک پلاسما^۵
- ۳- سایش نوری شیمیایی^۶

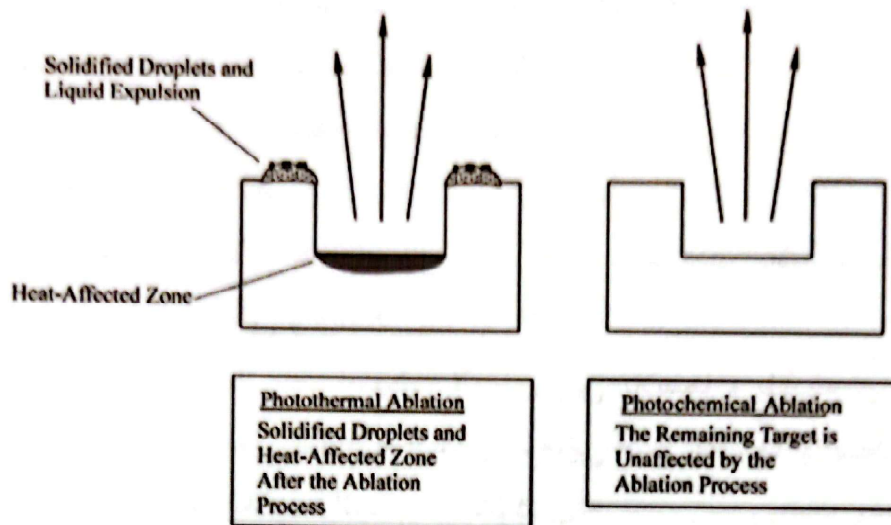
فاکتورهای اولیه تاثیرگذار در هر یک از این روش‌ها عبارتند از:
نوع بستر، قدرت لیزر، طول موج و مدت زمان پالس

- 1- Nimura
- 2- Naoe
- 3- Laser Ablation
- 4- Photo thermal ablation
- 5- Plasma – assisted ablation

در فرایند حرارتی انرژی فوتون باریکه‌ی لیزر از طریق اثر برستراهانگ معکوس^۱، به هدف منتقل می‌شود. به صورتی که فوتون‌های لیزر به وسیله‌ی الکترون‌های آزاد و یا پیوندی سطح هدف جذب می‌شود. در نتیجه الکترون‌ها به نوسان در می‌آیند. در این فرایند از لیزرهای قدرت پایین $100-500 \text{ Mw/cm}^2$ و مدت زمان پالس طولانی (> 10 نانوثانیه) استفاده می‌شود. به نظر می‌رسد که الکترون‌های مرتعش، باریکه‌ی لیزر را از سطح ماده منعکس می‌کند. در این زمان است که الکترون‌های تهییج شده از طریق برهم کنش با سایر الکترون‌ها و شبکه‌ی فوتونی آسایش می‌یابند و در نتیجه دمای ماده افزایش می‌یابد. اغلب برهم‌کنش‌های الکترون‌ها و فوتون‌ها بر اساس انتقال گرمایی انجام می‌شود و در نتیجه دمای ماده افزایش می‌یابد. به دلیل اینکه مقدار زیادی انرژی در پالس کوچکی از زمان به ماده منتقل می‌شود، در نتیجه انتقال انرژی به لایه‌های اولیه‌ی اتمی ماده محدود می‌شود و از نفوذ گرما به درون ماده جلوگیری می‌شود. اتم‌های سطحی از طریق تبخیر شدن سرد می‌شوند اما اتم‌های زیر سطح نمی‌توانند انرژی خود را پراکنده کنند و در نتیجه حجم نسبی آن‌ها به سرعت افزایش می‌یابد. در طول فرایند سرد شدن، اتم‌های سطحی (به دلیل افزایش حجم سریع خود)، با نیروی زیادی به بیرون پرتاب می‌شوند. در فرایند سایش لیزری رخ می‌دهد (حد آستانه). قبل از این مرحله، انرژی لیزر می‌تواند گرمای ماده توده‌ای را از طریق نفوذ، پراکنده سازد و در نتیجه فرایند کندن اتم‌ها انجام نمی‌شود. استافست^۲ و همکارانش توانستند با حد آستانه $10^7 \times 3/0$ موادی مانند گرافیت، SiC ، Al_2O_3 و Cr و Ni را سایش دهند. هدف با استفاده از لیزر پالسی ساخت شرکت اکسایمر با طول موج ۲۴۸ نانومتر در محفظه خلا با فشار $10^{-4} \times 8$ تور، تحت تابش قرار گرفت. در دومین روش از پلاسما برای سایش استفاده می‌شود. در این روش با استفاده از لیزر پراثری پلاسمای موقتی در بالای هدف ایجاد می‌شود. پلاسما گاز یونیزه‌ای است که انرژی پالس لیزر را جذب می‌کند. یون‌های پر انرژی سطح هدف را بمباران می‌کنند و انرژی‌شان افزایش می‌یابد. بنابراین اتم‌های هدف گرم شده و به صورت گرمایی از سطح خارج می‌شوند. فرایند پلاسما در سایش لیزری مشاهده می‌شود.

روش سوم (سایش نوری شیمیایی و یا سایش فتولیست)، یک پدیده کوانتومی است. اگر انرژی فوتون لیزر از مرتبه‌ی انرژی پیوند مولکول‌ها باشد، انرژی جذب شده و بر روی پیوند انباشته می‌شود. در ادامه پیوند شکسته شده و باعث اتصال مواد به یکدیگر می‌شود. معمولاً پلیمرها قطرات کوچک از روی هدف جدا می‌شود. شکل (۳-۲۶) دو نوع فرایند سایش را نشان می‌دهد. مفاهیم فیزیکی فرایند سایش هنوز در حال تکمیل است. استفاده از این فرایند برای

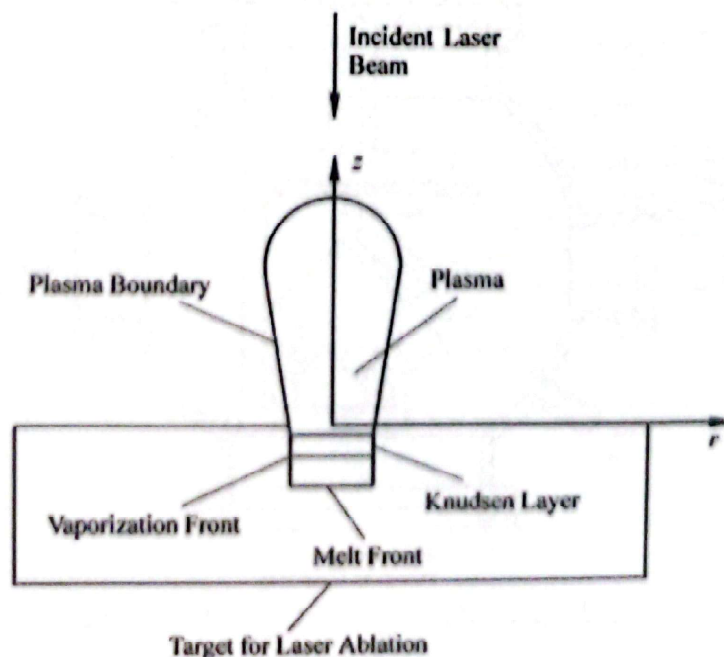
نانوبلورها به دلیل درک بهتر حالت فیزیکی، دینامیک مواد سائیده شده و مکانیسم تشکیل نانوبلورها، راحت تر است.



شکل ۳-۲۶. طرح شماتیکی سطح نهایی هدف بعد از انجام دو فرایند سایشی مختلف (سایش نوری حرارتی و نوری شیمیایی).

۳-۵-۲. مدل تئوری

مبانی فیزیکی سایش لیزری برای ساخت نانوبلورها به صورت زیر است: باریکه لیزر بر انرژی با هدف برهم کنش دارد. قسمتی از انرژی الکترومغناطیس لیزر به انرژی گرمایی تبدیل می شود. این انرژی اتم های هدف را ذوب و سپس تبخیر می کند (سایش نوری حرارتی). معمولاً قسمتی از مواد تبخیر شده یونیزه می شوند و پلاسما ایجاد می کنند. پلاسما منبسط و سپس سرد می شود و در ادامه به صورت خوشه های متراکم می شود. فرایند مهاجرت اتم ها از هدف تا منطقه جمع آوری دوباره تکرار می شود.



شکل ۳-۲۷. طرح شماتیکی فرایندهای فیزیکی انجام گرفته در طی سایش لیزری

شکل (۳-۲۷) مناطق مختلف هدف در فرایند سایش لیزری را نشان می‌دهد. پدیده‌های فیزیکی این مدل به شرح زیر است:

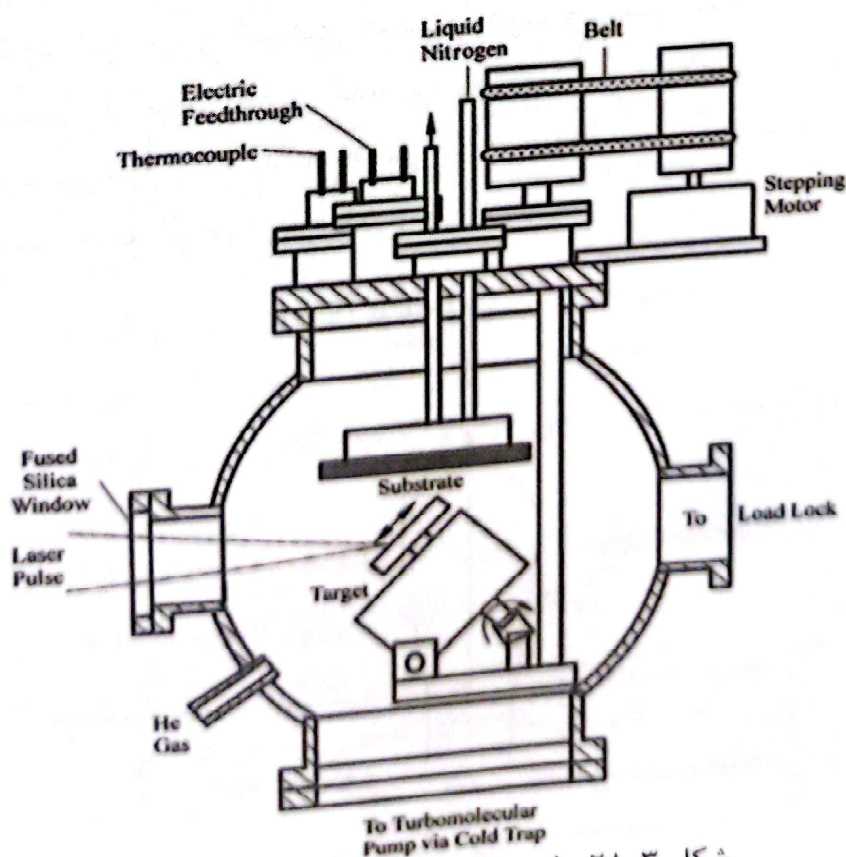
۱- هدف جامد: انتقال گرما در سطح هدف فقط در جهت عمودی صورت می‌گیرد.
۲- فیلم مایع: فیلم مایع بالای فاز جامد، به اندازه کافی نازک است تا دما به صورت خطی در طول آن تغییر کند و نیز مایع از سطح تبخیر شود. به نظر می‌رسد سرعت متراکم شدن در مقایسه با سرعت تبخیر ناچیز باشد.

۳- لایه متراکم: ضخامت این لایه به نظر می‌رسد که در حد صفر باشد و به دلیل تغییرات ناپیوسته‌ای مانند فشار، دما، چگالی و ویسکوزیته ایجاد می‌شود.

۴- پلاسما: به نظر می‌رسد که از نظر اپتیکی لایه‌ای بین پلاسما و باریکه لیزر فرودی وجود ندارد و نیز به این نکته اشاره می‌کند که انتقال گرمایی بین پلاسما و سطح هدف صورت نمی‌گیرد یعنی سایش به کمک پلاسما انجام نمی‌شود.

۵- تشکیل ذرات: تئوری رشد قطره‌ایی که توسط لایف‌شیتز^۱ و اسلیوزو^۲ مطرح شده است، برای تعیین توزیع اندازه ذرات در پلاسما به کار برده می‌شود.

شکل (۳-۲۸) طرح شماتیکی دستگاه سایش لیزری طراحی شده برای نانوبلورها را نشان می‌دهد. این سیستم از قسمت‌های منطقه سایش با خلا بالا (HV)، سیستم خنک کننده، سیستم خلا، سیستم نوری شامل تولید لیزر و تشخیص طول موج لیزر تشکیل شده است.



شکل ۳-۲۸. طرح شماتیکی دستگاه سایش لیزری

از مزایای روش سلیش لیزری می‌توان به نکات زیر اشاره کرد:

۱. ایجاد جریان بزرگی از مواد تبخیر شده.

۲. ساخت محصولات با استوکیومتری صحیح و دقیق حتی در سیستم‌های پیچیده‌ای مانند سرامیک‌های فوق هادی.

۳. کنترل سریع و آسان با استفاده از ایجاد تغییر در انرژی پالس لیزری، سرعت تبخیر اندازه نقطه مورد تابش.

۱۱۹

۳-۶. نتیجه گیری

در این فصل تقریباً به طور کامل روش‌های فیزیکی ساخت نانومواد بررسی شد. اما باید در نظر داشت نمی‌توان مرز دقیقی بین روش‌های فیزیکی و شیمیایی ساخت نانومواد قائل شد. از جمله مزایای روش‌های فیزیکی:

✓ به دلیل استفاده از خلا بسیار بالا، نانومواد تهیه شده بسیار خالص اند.

✓ بلورینگی نانو مواد تهیه شده بسیار عالی است.

✓ از دقت و صحت بسیار بالایی برخوردارند.

✓ می‌توان با تنظیم شرایط، نانومواد تک بلورین را تهیه کرد.

✓ ساخت انواع مختلف نانومواد (نانوذره، نانوسیم، ساخت نانومواد لایه لایه و غیره).

✓ می‌توان با استفاده از انواع مختلف گازها مانند اکسیژن، نیتروژن، هیدروکربن‌ها و سایر

گازها، ترکیباتی مانند اکسیدها، نیتريد‌ها، کربیدها و غیره را تهیه کرد.

✓ با تغییر اندکی می‌توان این روش‌ها را صنعتی کرد.

با تمام خصوصیات عالی این روش‌ها اما معایبی نیز دارند. برخی از آن‌ها عبارتند از:

✧ ساخت دستگاه‌های مربوطه، بسیار مشکل است.

✧ وسایل مورد نیاز، در دسترس نیست.

✧ هزینه‌براند و گاهی از نظر اقتصادی به صرفه نیستند.

✧ ایجاد و پایداری خلا بالا بسیار مشکل است.

در نهایت به دلیل سختی ساخت و نگهداری هر یک از دستگاه‌های روش‌های فیزیکی، در بسیاری از مراکز تحقیقاتی دنیا از روش‌های شیمیایی استفاده می‌شود. این روش‌ها از نظر اقتصادی به صرفه‌تراند و وسایل مورد نیاز آن، در دسترس‌تر است.