

رسوبدهی از فاز مایع

رسوب دهی فاز مایع به هر فرآیندی که طی آن مواد در حالت مایع یا محلول از طریق تراکم یا واکنش به حالت جامد تبدیل می شوند، اطلاق می گردد. از این فرآیند برای تشکیل پوشش و رسیدن به خواص مختلف رسانایی، گرمایی، نوری، مقاومت در برابر خوردگی و همچنین خواص مکانیکی به کار می رود.

الکترو رسوب دهی

فرآیند الکترو رسوب دهی (Electrodeposition) که Electroplating نیز نامیده می شود محدود به مواد رسانا می باشد.

دو روش برای رسوبدهی وجود دارد که عبارتند از:

۱) Electroplating

۲) Electroless Plating

در روش اول، ماده در یک محلول مایع (الکترولیت) قرار می گیرد. وقتی که اختلاف پتانسیل الکتریکی بین الکتروود نمونه و الکتروود شاهد (معمولاً پلاتین) برقرار گردد، یک واکنش اکسید - احیاء اتفاق می افتد که باعث تشکیل یک لایه از ماده روی نمونه و ایجاد گاز بر روی الکتروود شاهد می شود.

در روش دوم، محلول شیمیایی پیچیده ای نیاز است. در این روش رسوب همزمان روی سطحی که پتانسیل الکتروشیمیایی مناسبی با محلول دارد، تشکیل می شود. این روش از آن جهت مناسب است که نیاز به پتانسیل الکتریکی خارجی ندارد. متأسفانه در این روش کنترل ضخامت فیلم و هم شکل بودن آن مشکل است. فرآیند الکترو رسوب دهی برای ساخت فیلم های فلزی نظیر مس، طلا، نیکل و... کاربرد دارد.

مایسل معکوس

اساس این روش بسیار ساده است. دو ترکیب شیمیایی برای ایجاد محصول با یکدیگر واکنش می دهند. چنانچه دو ترکیب در مقادیر زیاد با یکدیگر مخلوط شوند، ذراتی با اندازه بزرگ به وجود می آورند. برای تشکیل نانوذرات، انجام چنین واکنش هایی می بایست در ابعاد خیلی کوچکتر انجام شود. در این فرآیند از دو فاز آبی و آلی استفاده می کنند، که با یکدیگر مخلوط نمی شود ولی چنانچه با سرعت همزده شوند، قطرات یک فاز به صورت سوسپانسیون در دیگری حل می شوند. اندازه این قطرات با افزایش سورفکتانت یا شوینده تا حد خیلی زیادی ریز می شود. مولکول های سورفکتانت روی سطح یک قطره آب جمع شده و آن را پایدار می کنند. چنین قطره ای مایسل نامیده می شود. از آنجایی که قطره حاصله خیلی کوچک است به عنوان یک محیط واکنش ایده آل برای تشکیل نانوذره می باشد. مقادیر کمی از واکنش دهنده می تواند به داخل این قطره نفوذ کند و وقتی با واکنش گر دوم واکنش می دهد، ذره خیلی کوچکی حاصل می آید. در این فرآیند از دو ماده شیمیایی که یکی در فاز آلی و دیگر در فاز آبی حل می شود، استفاده می کنند. امولسیون مورد نیاز از طریق مخلوط نمودن حجم کمی از فاز آبی در حجم بالایی از فاز آلی بدست می آید

اندازه قطرات آب وابسته به نسبت آب / سورفکتانت است. سورفکتانت بین قطره آب و فاز آلی قرار می گیرد. فرایند بدین صورت است که ماده شیمیایی که در آب حل می شود به محلول اضافه شده و همزده می شود، از آنجائیکه این ترکیب در فاز آلی حل نمی شود، به صورت یکنواخت در فاز آب حل می گردد. سپس ترکیب شیمیایی دوم که در فاز آلی حل می شود به محلول اضافه می گردد. مقادیر خیلی کمی از آن وارد فاز آبی شده و با ترکیب قابل حل در آب واکنش می دهد و ذرات کوچک را حاصل می آورد.

فرایند مایسل معکوس برای تهیه نانوساختارهایی نظیر BaTiO_3 , ZrO_2 , CdS , CdSe , CdTe , PbS , PbSe TiO_2 استفاده می شود. نانوذراتی که از روش واکنش های رسوبی بدست می آیند از این روش نیز حاصل می شوند.

پلیمریزاسیون میکرومولسیون

میکرومولسیونها فازهای متعادلی شامل مایعات غیر قابل استخراج نظیر روغن و آب می باشند که به وسیله لایه های نازک حاصل از سورفکتانت پایدار می شوند. ساختار میکرومولسیون ها به عنوان میکروراکتورهای پلیمریزاسیون عمل می کنند. با انجام پلیمریزاسیون مونومرها نانوذراتی در حدود ۱۰ نانومتر بدست می آیند. در این فرایند پلیمریزاسیون سریع بوده و پلیمرهای مونودیسپرس با وزن مولکولی بالا حاصل می شوند. تئوری فرایند با استفاده از روش آنالیزی SANS مورد بررسی قرار می گیرد.

سل ژل

فرآیندهای سل ژل اولین بار در اواخر قرن نوزدهم کشف شد و از اوایل دهه ۴۰ به طور گسترده ای مورد استفاده قرار گرفتند. پس از آن برای ساخت ژل ها در دماهای پایین و تبدیل آنها به شیشه فرآیندهایی توسعه یافتند. فرآیندهای سل ژل روالی همه کاره برای ساخت مواد سرامیکی و شیشه ای از محلول ها یا کلوئیدها (که مثل سوسپانسیون ها، ذرات در مایع نامحلول اند، اما ته نشین هم نمی شوند) می باشد. به طور کلی فرآیند سل ژل عبارتست از انتقال سیستمی از یک فاز "سل" مایع به یک فاز "ژل" جامد. با کمک فرآیند سل ژل می توان مواد سرامیکی یا شیشه ای را در گستره ای از اشکال ساخت: پودرهای فوق ریز یا کروی، روکش های فیلم نازک، الیاف سرامیکی، غشاهای معدنی میکرووحفره ای، سرامیک ها و شیشه های یکپارچه، و مواد آئروژل به شدت متخلخل.

مواد آغازین برای تهیه سل معمولاً نمک های فلزات معدنی یا ترکیبات آلی فلزی مثل آلکوکسیدهای فلزی می باشند. در یک فرآیند سل ژل نوعی، ماده پیش ساز در معرض یک سری از واکنش های هیدرولیز و پلیمریزاسیون قرار می گیرد تا یک سوسپانسیون کلوئیدی یا سل را تشکیل دهد. فرآوری بیشتر سل امکان ساخت اشکال مختلفی از مواد سرامیکی را فراهم می کند. فیلم های نازک را می توان با انجام روکش دهی چرخشی یا روکش دهی غوطه وری روی یک زیرلایه تولید کرد. هنگامی که سل در یک قالب ریخته شود،

ژلی مرطوب شکل می گیرد. با خشک کردن و فرآورش حرارتی، این ژل به ذرات شیشه ای یا سرامیکی متراکم تبدیل می شود

اگر در شرایط فوق بحرانی مایع موجود در یک ژل مرطوب خارج شود، ماده ای به سرعت متخلخل و با دانسیته فوق العاده اندک موسوم به آئروژل بدست می آید. با تنظیم کردن ویسکوزیته سل در یک دامنه مطلوب می توان از سل الیافی سرامیکی بدست آورد. پودرهای سرامیکی فوق ریز و یکنواخت را نیز می توان با رسوب دهی، پیرولیز پاششی یا روش های امولسیون تولید کرد.

فرآوری نانوذرات به صورت سل ژل قابلیت ایجاد قطعات ارزان قیمت را دارا می باشد. نوعاً مخلوطی از ذرات سیلیکای نانومتری و افزودنی ها در قالب جای داده می شود. سپس لازم است ژل مرطوب با کنترل دقیقی - برای پرهیز از ترک برداشتن - خشک شود. پس از آن می توان ماده حاصل را تحت فرآوری بیشتر به شیشه ای شفاف تبدیل کرد.

با استفاده از نانوذرات حاصل از مواد مبتنی بر نمک و سرامیک هایی همچون Al_2O_3 و $Ni-YLaO_3$ تعدادی زیرلایه کاتالیستی ساخته شده اند.

از فرآیندهای سل ژل می توان برای کنترل دقیق آغشته سازی نانوذرات تیتانیوم یا ژرمانیوم در فیلم های سل ژل دی اکسید سیلیکون استفاده کرد، تا بتوان ضریب شکست ماده حاصل را به کنترل درآورد. الیاف را نیز می توان از محلول های مواد پیش ساز بیرون کشید یا رسید یا آنها را با فیلم های نازک روک شدهی کرد.

پایین به بالا

در روشهای پایین به بالا محصولی از مواد ساده تر به وجود می آید، مانند ساخت یک موتور از قطعات آن. در حقیقت کاری که در اینجا انجام می شود، کنار هم قرار دادن اتم ها و مولکول ها (که ابعاد کوچکتر از مقیاس نانو دارند) برای ساخت یک محصول نانومتری است. تصور کنید که قادریم اتم ها و مولکول ها را به طور واقعی ببینیم و آنها را به طور دلخواه کنار هم قرار دهیم تا شکل مورد نظر حاصل شود. معمولاً روش های پایین به بالا ضایعاتی ندارند، هر چند الزاماً این مسأله صادق نیست. مثلاً ممکن است جزئی از یک سیستم خودآرا برای فرآیند خودآرایی به کمک یک "هم جزء" نیاز داشته باشد که در محصول نهایی وجود نداشته و لذا از سیستم حذف می شود.

رسوب دهی فاز گاز

رسوب دهی فاز گاز به فرآیندی اطلاق می گردد که طی آن مواد در حالت بخار از طریق تراکم و واکنش شیمیایی به حالت جامد بر می گردند. این فرآیند برای پوشش دهی قطعات مختلف و رسیدن به خواص نوری، الکتریکی، گرمایی، مکانیکی و مقاومت خوردگی ماده به کار می رود. این روش همچنین برای

تشکیل فیلم ها و الیافی که برای فیلتر کردن مواد کامپوزیت مصرف می شوند، کاربرد دارد. فرآیندهای رسوب دهی گازی به طور معمول در محفظه ی خلاء به دست می آید. رسوب دهی شیمیایی و فیزیکی بخار از مهم ترین روش های رسوب دهی فاز گاز هستند.

رسوب دهی شیمیایی بخار (CVD)

رسوب دهی شیمیایی بخار یک فرآیند شیمیایی است که برای رسوب فیلم های نازک از مواد گوناگون مورد استفاده قرار می گیرد. در یک فرآیند CVD یک لایه از ماده در معرض یک یا چند ماده تبخیر شده قرار می گیرد، و طی آن مواد اولیه با لایه ی مذکور واکنش داده (و/یا) تجزیه شده، محصول رسوبی مورد نظر را به وجود می آورند. البته محصولات جانبی نیز به وجود می آیند که به وسیله گاز خارج می شوند.

رسوب دهی شیمیایی بخار به طور وسیع در تولید نیمه هادی ها (به عنوان یک بخش از فرآیند تولید نانو ساختارهای نیمه هادی) و برای رسوب فیلم های گوناگون نظیر سیلیکون های پلی کریستال، آمورف، اپی تکسیال، سیلیکون، ژرمانیوم، تنگستن، سیلیکون نیترید، سیلیکون اکسی نیترید و تیتانیوم نیترید استفاده می شود. فرآیند CVD برای تولید الماس سنتزی نیز کاربرد دارد.

رسوب دهی شیمیایی در فشار اتمسفری (APCVD)

APCVD یک روش رسوبی است که در آن واکنش در فشار اتمسفری انجام می شود. فشار اتمسفری باعث می گردد سرعت رسوب فیلم افزایش یابد و به حدود ۶۰۰ تا ۱۰۰۰ نانومتر بر دقیقه می رسد. در این فرایند، بدلیل تراکم سریع مولکول های گازی، هسته زایی هموزن صورت می گیرد و فیلم های تهیه شده از این روش اثرپذیری کمی از خود نشان می دهند. همچنین بدلیل داشتن تغییرات قابل اغماض محصول، این روش کاربرد زیادی در صنعت دارد.

رسوب دهی شیمیایی بخار لایه اتمی (ALCVD)

در فرآیند رسوب دهی شیمیایی بخار لایه اتمی، دو ماده اولیه به عنوان مثال (آب و $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$) به طور متناوب داخل محفظه واکنش وارد می شوند. یکی از این مواد در غیاب ماده دوم روی سطح یک ویفر جذب شده، و دچار تغییر شیمیایی نمی شود. جذب این ماده تا اشباع شدن سطح ادامه می یابد. سپس ماده ی دوم به محیط اضافه شده و واکنش انجام می پذیرد. ضخامت فیلم با مقدار ماده ورودی به محفظه واکنش کنترل می گردد. در این روش امکان کنترل دقیق ضخامت فیلم و یک شکل بودن آنها وجود دارد.

رسوب دهی شیمیایی بخار در فشار پایین (LPCVD)

این فرآیند در فشار پایین تر از فشار اتمسفری انجام می شود. در فشارهای پایین، واکنش های فاز گازی ناخواسته کاهش یافته، باعث بهبود یکنواختی فیلم روی ویفر می گردد. روش دیگری که در خلاء انجام شده و کاربرد محدودتری دارد، رسوب دهی شیمیایی بخار با خلاء خیلی بالا (UHVCVD) است.

رسوب دهی شیمیایی بخار آلی فلزی (MOCVD)

در این فرآیند از مواد اولیه آلی فلزی نظیر تانتالیوم اتوکسید و تترادی متیل آمینوتیتانیوم (TDMAT) برای تولید روکش هایی از جنس اکسید تیتانیوم (TiO_2) (و برای تهیه نیتريد تیتانیم (TiN) استفاده می شود. وقتی این روش تحت خلاء خیلی بالا قرار گیرد، MOMBE نامیده می شود.

رسوب دهی شیمیایی بخار پلاسمایی میکروویو (MPCVD)

در این روش ماده اولیه در پلاسمایی که از برهمکنش امواج میکروویو و مخلوط گازی (معمولاً مخلوط گازهای CH_4 و H_2) ایجاد می شود، قرار می گیرد. این برهمکنش فرایند هسته زایی هتروژن را القا می کند. در مرحله بعد هسته های مذکور به یکدیگر چسبیده و فیلم یکنواختی را تشکیل می دهند. جهت گیری هسته های اولیه وابسته به جریان DC اعمال شده و تاثیرات پلاσμα می باشد. مرفولوژی روکش های ایجاد شده از این روش به چندین پارامتر نظیر فشار، ترکیب گاز، و بستر سیلیکون و... بستگی دارد.

رسوب دهی شیمیایی بخار پلاسمایی (PECVD)

در این فرآیند از پلاσμα برای افزایش سرعت واکنش شیمیایی استفاده می شود. روش PECVD باعث می گردد رسوب در دمای پایین تشکیل شود که در تهیه نیمه هادی ها بدلیل به وجود آوردن محصول مناسب، از ضرورت بالایی برخوردار است.

CVD حاصل از پلاσμα را در دماهای پایین تری از CVD حرارتی می توان انجام داد؛ مثلاً می توان نانولوله های کربنی را بر روی شیشه سودآهکی که در دیگر روش ها بدلیل استفاده از دمای بالا ذوب می شوند، رشد داد. این راهکار مخصوصاً برای تولید وسایل نمایشگر امیدوارکننده است. یکی از مثال های این روش استفاده از پلاسمای مونوکسید کربن و هیدروکربن های مختلف برای ساخت نانولوله ها بر روی کاتالیست می باشد.

رسوب دهی شیمیایی بخار گرمایی سریع (RTCVD)

در روش های RTCVD از لامپ های گرمایی و یا روش های دیگر برای گرما دادن سریع ویفر استفاده می شود. گرما دادن ویفر باعث می گردد واکنش در سطح ویفر انجام شده و از مقدار آن در فاز گازی کاسته می شود، در این حالت نانوذرات معلق کمتری تولید می گردد.

رسوب دهی شیمیایی بخار پلاسمایی دور (RPCVD)

این روش مشابه روش PECVD است و تنها تفاوت آن در موقعیت ویفر نسبت به پلاسمای ورودی است. توضیح اینکه ویفر به طور مستقیم در ناحیه تخلیه پلاσμα قرار نمی گیرد. خارج کردن ویفر از ناحیه پلاσμα باعث می گردد فرآیند در دمای اتاق انجام شود.

رسوب دهی شیمیایی بخار با خلاء خیلی بالا (UHVCVD)

در روش UHVCVD انواع ساختارهای نانوبلوری می توانند ایجاد می شوند. این روش برای تولید ویفرهای چند لایه ای و فیلم های اپی تکسیال با کیفیت بالا نظیر ژرمانیوم سیلیکون نیز کاربرد دارد.

رسوب دهی فیزیکی بخار (PVD)

PVD روشی است که در آن از عوامل فیزیکی برای رسوب فیلم های نازک مواد گوناگون بر روی سطوح مختلف (نظیر ویفرهای نیمه هادی) استفاده می شود. این روش برای ساخت قطعاتی که شامل اجزاء نیمه هادی هستند کاربرد دارد PVD. روش های مختلفی دارد که عبارتند از: کاتدپرانی (اسپاترینگ)، سوخت اکسیژن با سرعت بالا (HVOF)،

پایین به بالا

در روشهای پایین به بالا محصولی از مواد ساده تر به وجود می آید، مانند ساخت یک موتور از قطعات آن. در حقیقت کاری که در اینجا انجام می شود، کنار هم قرار دادن اتم ها و مولکول ها (که ابعاد کوچکتر از مقیاس نانو دارند) برای ساخت یک محصول نانومتری است. تصور کنید که قادریم اتم ها و مولکول ها را به طور واقعی ببینیم و آنها را به طور دلخواه کنار هم قرار دهیم تا شکل مورد نظر حاصل شود. معمولاً روش های پایین به بالا ضایعاتی ندارند، هر چند الزاماً این مسأله صادق نیست. مثلاً ممکن است جزئی از یک سیستم خودآرا برای فرآیند خودآرایی به کمک یک "هم جزء" نیاز داشته باشد که در محصول نهایی وجود نداشته و لذا از سیستم حذف می شود.

رسوب دهی فاز گاز

رسوب دهی فاز گاز به فرآیندی اطلاق می گردد که طی آن مواد در حالت بخار از طریق تراکم و واکنش شیمیایی به حالت جامد بر می گردند. این فرآیند برای پوشش دهی قطعات مختلف و رسیدن به خواص نوری، الکتریکی، گرمایی، مکانیکی و مقاومت خوردگی ماده به کار می رود. این روش همچنین برای تشکیل فیلم ها و الیافی که برای فیلتر کردن مواد کامپوزیت مصرف می شوند، کاربرد دارد. فرآیندهای رسوب دهی گازی به طور معمول در محفظه ی خلاء به دست می آید.

رسوب دهی شیمیایی و فیزیکی بخار از مهم ترین روش های رسوب دهی فاز گاز هستند.

رسوب دهی شیمیایی بخار (CVD)

رسوب دهی شیمیایی بخار یک فرآیند شیمیایی است که برای رسوب فیلم های نازک از مواد گوناگون مورد استفاده قرار می گیرد.

در یک فرآیند CVD یک لایه از ماده در معرض یک یا چند ماده تبخیر شده قرار می گیرد، و طی آن مواد اولیه با لایه مذکور واکنش داده (و/یا) تجزیه شده، محصول رسوبی مورد نظر را به وجود می آورند. البته محصولات جانبی نیز به وجود می آیند که به وسیله گاز خارج می شوند.

رسوب دهی شیمیایی بخار به طور وسیع در تولید نیمه هادی ها (به عنوان یک بخش از فرآیند تولید نانوساختارهای نیمه هادی) و برای رسوب فیلم های گوناگون نظیر سیلیکون های پلی کریستال ، آمورف، اپی تکسیال، سیلیکون ، ژرمانیوم، تنگستن، سیلیکون نیتريد، سیلیکون اکسی نیتريد و تیتانیوم نیتريد استفاده می شود. فرآیند CVD برای تولید الماس سنتزی نیز کاربرد دارد .

رسوب دهی شیمیایی در فشار اتمسفری (APCVD)

APCVD یک روش رسوبی است که در آن واکنش در فشار اتمسفری انجام می شود. فشار اتمسفری باعث می گردد سرعت رسوب فیلم افزایش یابد و به حدود ۶۰۰ تا ۱۰۰۰ نانومتر بر دقیقه می رسد. در این فرایند، بدلیل تراکم سریع مولکول های گازی، هسته زایی هموزن صورت می گیرد و فیلم های تهیه شده از این روش اثرپذیری کمی از خود نشان می دهند. همچنین بدلیل داشتن تغییرات قابل اغماض محصول، این روش کاربرد زیادی در صنعت دارد.

رسوب دهی شیمیایی بخار لایه اتمی (ALCVD)

در فرآیند رسوب دهی شیمیایی بخار لایه اتمی، دو ماده اولیه به عنوان مثال (آب و $Al(CH_3)_3$) (به طور متناوب داخل محفظه واکنش وارد می شوند. یکی از این مواد در غیاب ماده دوم روی سطح یک ویفر جذب شده، و دچار تغییر شیمیایی نمی شود. جذب این ماده تا اشباع شدن سطح ادامه می یابد. سپس ماده ی دوم به محیط اضافه شده و واکنش انجام می پذیرد. ضخامت فیلم با مقدار ماده ورودی به محفظه واکنش کنترل می گردد. در این روش امکان کنترل دقیق ضخامت فیلم و یک شکل بودن آنها وجود دارد.

رسوب دهی شیمیایی بخار در فشار پایین (LPCVD)

این فرآیند در فشار پایین تر از فشار اتمسفری انجام می شود. در فشارهای پایین ، واکنش های فاز گازی ناخواسته کاهش یافته، باعث بهبود یکنواختی فیلم روی ویفر می گردد. روش دیگری که در خلاء انجام شده و کاربرد محدودتری دارد، رسوب دهی شیمیایی بخار با خلاء خیلی بالا (UHVCVD) است .

رسوب دهی شیمیایی بخار آلی فلزی (MOCVD)

در این فرآیند از مواد اولیه آلی فلزی نظیر تانتالیوم اتوکسید و تترادی متیل آمینوتیتانیوم (TDMAT) برای تولید روکش هایی از جنس اکسید تیتانیوم (TiO_2) (و برای تهیه نیتريد تیتانیوم (TiN) استفاده می شود. وقتی این روش تحت خلاء خیلی بالا قرار گیرد، MOMBE نامیده می شود.

رسوب دهی شیمیایی بخار پلاسمایی میکروویو (MPCVD)

در این روش ماده اولیه در پلاسمایی که از برهمکنش امواج مایکروویو و مخلوط گازی (معمولاً مخلوط گازهای CH_4 و H_2) ایجاد می شود، قرار می گیرد. این برهمکنش فرایند هسته زایی هتروژن را القا می کند. در مرحله بعد هسته های مذکور به یکدیگر چسبیده و فیلم یکنواختی را تشکیل می دهند. جهت گیری هسته های اولیه وابسته به جریان DC اعمال شده و تاثیرات پلاسما می باشد. مرفولوژی روکش های ایجاد شده از این روش به چندین پارامتر نظیر فشار، ترکیب گاز، و بستر سیلیکون و... بستگی دارد.

رسوب دهی شیمیایی بخار پلاسمایی (PECVD)

در این فرآیند از پلاسما برای افزایش سرعت واکنش شیمیایی استفاده می شود. روش PECVD باعث می گردد رسوب در دمای پایین تشکیل شود که در تهیه نیمه هادی ها بدلیل به وجود آوردن محصول مناسب، از ضرورت بالایی برخوردار است.

CVD حاصل از پلاسما را در دماهای پایین تری از CVD حرارتی می توان انجام داد؛ مثلاً می توان نانولوله های کربنی را بر روی شیشه سودآهکی که در دیگر روش ها بدلیل استفاده از دمای بالا ذوب می شوند، رشد داد. این راهکار مخصوصاً برای تولید وسایل نمایشگر امیدوارکننده است. یکی از مثال های این روش استفاده از پلاسمای مونوکسید کربن و هیدروکربن های مختلف برای ساخت نانولوله ها بر روی کاتالیست می باشد.

رسوب دهی شیمیایی بخار گرمایی سریع (RTCVD)

در روش های RTCVD از لامپ های گرمایی و یا روش های دیگر برای گرما دادن سریع ویفر استفاده می شود. گرما دادن ویفر باعث می گردد واکنش در سطح ویفر انجام شده و از مقدار آن در فاز گازی کاسته می شود، در این حالت نانوذرات معلق کمتری تولید می گردد.

رسوب دهی شیمیایی بخار پلاسمایی دور (RPCVD)

این روش مشابه روش PECVD است و تنها تفاوت آن در موقعیت ویفر نسبت به پلاسمای ورودی است. توضیح اینکه ویفر به طور مستقیم در ناحیه تخلیه پلاسما قرار نمی گیرد. خارج کردن ویفر از ناحیه پلاسما باعث می گردد فرآیند در دمای اتاق انجام شود.

رسوب دهی شیمیایی بخار با خلاء خیلی بالا (UHVCVD)

در روش UHVCVD انواع ساختارهای نانوبلوری می توانند ایجاد می شوند. این روش برای تولید ویفرهای چند لایه ای و فیلم های اپی تکسیال با کیفیت بالا نظیر ژرمانیوم سیلیکون نیز کاربرد دارد.

رسوب دهی فیزیکی بخار (PVD)

PVD روشی است که در آن از عوامل فیزیکی برای رسوب فیلم های نازک مواد گوناگون بر روی سطوح مختلف (نظیر ویفرهای نیمه هادی) استفاده می شود. این روش برای ساخت قطعاتی که شامل اجزاء نیمه

هادی هستند کاربرد دارد PVD. روش های مختلفی دارد که عبارتند از : کاتدپرانی (اسپاترینگ)، سوخت اکسیژن با سرعت بالا (HVOF)، رسوبدهی لیزر پالسی و رسوب تبخیری.

رسوب تبخیری

در این روش با استفاده از گرما ماده ذوب شده و فشار بخار آن به سطح مناسبی می رسد. این فرآیند در خلأ انجام می شود تا بخار حاصله با مولکول های گاز موجود محفظه واکنش ندهد و در فیلم ایجاد شده ناخالصی مشاهده نگردد. مواد اولیه بعد از تبخیر روی سطح سرد رسوب کرده و فیلم نازکی را بوجود می آورند. در این فرآیند فقط موادی که فشار بخار بالا دارند بدون آلودگی در فیلم حاصله رسوب می کنند.

روش کاتدپرانی (اسپاترینگ)

کاتدپرانی یک روش فیزیکی است که در آن اتم های یک هدف جامد با استفاده از بمباران یون های پرانرژی به صورت گاز در آمده، به بیرون پرتاب می شوند. به دلیل برخورد یون ها به ماده، این فرآیند می تواند به بازی بیلیارد تشبیه شود که یون اولیه (Cue Ball) به خوشه بزرگی از اتم های فشرده به هم (توپ های بیلیارد) برخورد می کند. اولین برخورد باعث هل دادن اتم ها به داخل خوشه اتمی می گردد و برخوردهای متعاقب باعث می شود که اتم های سطح از یکدیگر دور شوند. به نسبت تعداد اتم های دور شده از سطح به یون اولیه بازدهد کاتدپرانی گفته می شود که مقدار آن در فرآیند اسپاترینگ مهم است. عوامل دیگر که بر بازده اسپاترینگ تأثیر می گذارند، عبارتند از انرژی یون اولیه، جرم یون و اتم های هدف و انرژی اولیه اتم ها در نمونه.

یونهایی که برای فرآیند اسپاترینگ استفاده می شوند به وسیله پلازما حاصل می شوند. برای رسیدن به شرایط بهینه اسپاترینگ روش های گوناگونی برای اصلاح خواص پلازما، خصوصاً دانسیته آن، استفاده می شوند که شامل استفاده از جریان متناوب فرکانس رادیویی (RF)، میدان های مغناطیسی و ولتاژ پایه می باشند. در کاتدپرانی رسوبی، اتم های کنده شده به حالت گازی درآمده، و در این حالت تعادل ترمودینامیکی ندارند. در نتیجه تمایل دارند در سطوح موجود در داخل محفظه رسوب نمایند. این فرآیند به طور وسیع در صنایع نیمه هادی برای رسوب فیلمهای نازک از مواد گوناگونی نظیر GaAs روی سیلیکون و یا دیگر ویفرها کاربرد دارد. این فرآیند که در دمای خیلی پایین انجام می شود برای تهیه ترانزیستورهای فیلم نازک نیز ایده آل است. این ترانزیستورها در دیودهای PIN استفاده می شوند.

رسوبدهی لیزر پالسی

رسوبدهی لیزر پالسی نیز یک روش رسوب دهی فیلم نازک است که در آن از باریکه لیزر برای تبخیر مواد و رسوب دوباره آنها به صورت فیلم های نازک استفاده می شود. غالباً خلأ بالایی در این فرآیند لازم است، پالس های لیزر متمرکز شده به طور مستقیم مواد را از حالت جامد به پلازما تبدیل می کنند. پلاسمای

حاصله با انبساط حرارتی از سطح دور می شوند که این عمل باعث سرد شدن پلاسما و تبدیل آن به گاز می گردد. خلاء بالا باعث می گردد تا وقتی که ماده به سطح سرد نرسیده است حالت گازی خود را حفظ کند و با رسیدن به سطح سرد فیلم نازکی را تشکیل می دهد.

روش سوخت اکسیژن با سرعت بالا (HVOF)

همچون روش های دیگر، این فرایند برای ایجاد یک پوشش و لایه سرامیکی بر روی مواد جهت مقاوم سازی آنها در برابر خوردگی به کار می رود. در این فرآیند برای تهیه سوخت، مخلوط گاز و اکسیژن با یکدیگر مخلوط شده، گاز حاصله از طریق یک نازل خارج شده و به سرعتی در حدود 1500 m/s می رسد. پودر در جریان گاز تزریق می شود و به سرعتی در حدود 800 m/s می رسد وقتی باریکه پودر به ماده می رسد، روی آن پوششی را تشکیل می دهد که خلل و خرج خیلی کمی دارد.

فوتولیز و پیرولیز لیزری

با تابش لیزر به ترکیبات آلی فلزی، فلز این ترکیبات احیا می شود. پس از تابش لیزر، غلظت فلز در ترکیب بلافاصله بالا رفته و به حالت اشباع می رسد. این روش برای تولید ذرات ریز و خوشه های فلزی، سرامیکی و غیره به کار می رود. نشان داده شده است که می توان با فوتولیز Fe(CO)_5 و با استفاده از یک لیزر اکسایمری خوشه های آهن ۱ تا ۳۰ اتمی تولید کرد.

سنتز بر پایه آئروسول

فرایندهای بر پایه آئروسول، روش هایی رایج برای تولید صنعتی نانوذرات می باشند. آئروسول ها ذرات جامد و مایع در فاز گازی هستند که ابعاد آنها تا ۱۰۰ میکرومتر می رسد. قبل از اینکه اساس علمی و مهندسی آئروسول ها فهمیده شود، این ترکیبات در صنعت کاربرد داشتند. برای مثال، ذرات کربنی که در رنگدانه ها و تایرهای ماشین استفاده می شود، با سوختن هیدروکربن به دست می آید. رنگدانه تیتانیوم که در پلاستیک ها و رنگ ها کاربرد دارد از اکسیداسیون تتراکلرید تیتانیوم حاصل می شود، همچنین فوم سیلیکا و تیتانیوم از تترااکسیدهای مربوطه با روش پیرولیز شعله ای به دست می آید. فیبرهای نوری نیز با روش مشابهی ساخته می شوند.

به طور مرسوم، اسپری برای خشک کردن و یا رسوب پوشش ها استفاده می شود. اسپری ترکیبات شیمیایی بر روی سطح گرم یا داخل اتمسفر گرم باعث پیرولیز ترکیب شیمیایی و تشکیل نانوذرات می شود.

فرآیند اسپری (برای ایجاد آئروسول) در دمای اتاق جهت تولید نانوذرات نیمه هادی و فلزات دیگر انجام شده است. نانوذرات CdS نیز با روش سنتز بر پایه آئروسول بدست آمده است. در این فرایند قطرات میکرونی نمک Cd در معرض اتمسفر هیدروژن سولفید قرار می گیرند.

تراکم شیمیایی بخار (CVC)

در این روش بخار ماده اولیه در حین عبور از میان راکتور دارای دیواره های گرم تجزیه شده ، و هسته های نانوذرات را در فاز گازی به وجود می آورد. نانوذرات حاصله به وسیله جریان گاز انتقال یافته و روی میله سرد (Cold finger) جمع می گردند، اندازه نانوذرات به دمای محفظه ، ترکیب ماده اولیه، فشار و زمان اقامت ماده اولیه بستگی دارد.

برخلاف راهکارهای CVD، در این روش نانوذرات بدون استفاده از هیچ زیرلایه ای، تشکیل می شوند . به عنوان مثال تنها با مخلوط کردن هیدروکربن ها و فلز کاتالیست در محفظه واکنش نانولوله ها ساخته می شوند. این روش به عنوان راهی مناسب جهت تولید انبوه پیشنهاد شده است.

سنتز سیال فوق بحرانی

سیالات فوق بحرانی (SCF) یا گازهای فشرده بعنوان یک محیط مناسب برای کریستالیزاسیون و تولید نانوپودرها پیشنهاد شده اند. سیالات فوق بحرانی دارای خواص شبه گازی و شبه مایع می باشند که علاوه بر ارزان بودن، اثر آلوده کنندگی نیز ندارند و موجب کنترل دقیق فرآیند کریستالیزاسیون شده و توانایی تولید ذرات بسیار ریز با مورفولوژی و توزیع اندازه ی ذرات مناسب را فراهم می آورند. فرآیندهای مختلف تولید نانوپودرها بر پایه سیال فوق بحرانی شامل انبساط سریع سیالات فوق بحرانی (RESS) ، آنتی حلال فوق بحرانی (SAS) ، ذرات حاصل از محلول اشباع گازی (PGSS) و کاهش فشار محلول آلی مایع منبسط شده (DELOS) می باشند.

انبساط سریع سیالات فوق بحرانی (RESS) یک روش کریستالیزاسیون است که از خواص یک سیال فوق بحرانی مانند CO₂ بعنوان یک حلال برای تسهیل تولید نانوپودر استفاده می کند . فرآیند RESS در دو مرحله صورت می گیرد : انحلال پذیری و تشکیل ذره . نیروی محرکه فرآیند از طریق کاهش سریع فشار محلول فوق بحرانی توسط نازل تأمین می شود و منجر به هسته زایی سریع و تولید ذرات ریز می شود.

فرآیند RESS دارای مزایای متعددی است . هرچند این فرآیند در فشارهای بالا اتفاق می افتد اما دمای مورد نیاز نسبتاً پایین است، در نتیجه هزینه های انرژی پایین می باشد. مزیت دیگر این فرآیند عدم وجود خطرات محیطی است . البته بزرگترین مزیت این فرآیند قابلیت ساخت ذرات بسیار کوچک در مقیاس میکرو و نانو با توزیع اندازه ذرات مناسب و عاری از حلال است . با وجود این مزایا، این روش دارای برخی از معایب نیز می باشد. از معایب اصلی این فرآیند می توان به نسبت بالای گاز/ماده بواسطه حلالیت پایین ماده، نیاز به فشار بالا و مشکل جدایش ذرات زیرمیکرون از حجم بزرگی از گاز در مقیاس صنعتی اشاره کرد . یکی دیگر از روش های تولید نانوپودرها مبتنی بر سیال فوق بحرانی، فرآیند آنتی حلال فوق بحرانی (SAS) است که از سیستم های دوتایی حلال / آنتی حلال برای تولید میکروپودرها و نانوپودرها

استفاده می کند. در این روش، سیال فوق بحرانی (بطور مثال CO_2) به عنوان یک آنتی حلال عمل می کند و باعث متبلور شدن جسم حل شونده می شود. نیروی محرکه اصلی برای این فرآیند تشکیل قطره است که از طریق برهم کنش حلال آنتی حلال بوجود می آید.

فرآیند PGSS برای ساخت نانوذرات با توانایی کنترل توزیع اندازه ذرات بکار برده می شود. نیروی محرکه فرآیند PGSS، یک افت دمای ناگهانی محلول در دمای زیر نقطه ی ذوب حلال است. در نتیجه این عمل محلول از فشار کاری به شرایط اتمسفری تغییر وضعیت می دهد و در نتیجه می توان اثر ژول تامسون را مشاهده کرد. سرمایهش سریع محلول موجب تبلور جسم حل شده می شود و هسته زایی هموزن برای تشکیل ذرات بوجود می آید.

مزیت مهم فرآیند PGSS نیاز آن به فشار پایین تر در مقایسه با RESS، مصرف پایین تر گاز بخاطر نسبت های کمتر مایع / گاز و توانایی تشکیل نانوپودرها بدون نیاز به حلال می باشد که هزینه های عملیاتی را در دو حالت کاهش می دهد. اولاً اینکه نیاز به حلال های شیمیایی گران، کاهش می یابد. ثانیاً به دلیل عدم بکارگیری حلال ها، محصول از خلوص بالایی برخوردار است و نیاز به حذف باقی مانده حلال نمی باشد.

روش کاهش فشار یک محلول آلی مایع منبسط شده، فرآیندی است که از یک سیال فوق بحرانی بعنوان کمک حلال برای تشکیل نانوپودرها استفاده می کند. فرآیند DELOS برای حل شونده های آلی در حلال های آلی و مخصوصاً برای تولید پلیمرها، رنگ ها و ذرات دارویی مفید است. زیرا در روش های متداول کاهش اندازه ذره به دلیل محدودیت فیزیکی و شیمیایی غیرممکن می باشد. نیروی محرکه برای فرآیند DELOS، افت دمای بزرگ و سریع می باشد.

H. Dane