

2.1 مقدمة

تعتبر تقنية النانو في طليعة المجالات الاكثر اهمية واثارة في الفيزياء والكيمياء والاحياء والهندسة ومجالات عديده اخرى ، فقد اعطت املا كبيرا لثورات علمية في المستقبل القريب ستغير وجهة التقنية في العديد من التطبيقات ويعود الاهتمام الواسع بتقنية النانو الى الفترة ما بين عام 1996م الى 1998م عندما اقام مركز تقييم التقنية العالمي الامريكي "WTEC" بدراسة تقويمية لبحاث النانو واهميتها في الابداع التقني ، وخلصت الدراسة الى نقاط من اهمها ان لتقنية النانو مستقبلا عظيما في جميع المجالات الطبية والعسكرية والمعلوماتية والالكترونية والحاسوبية والبيetroكيميائية والزراعية والحيوية وغيرها، وهي متعددة الخلفيات فهي تعتمد على مبادئ الفيزياء والكيمياء والهندسة الكهربائية وغيرها اضافة لتخصص الاحياء والصيدلة.

يعتمد مفهوم تقنية النانو على اعتبار ان الجسيمات التي يقل حجمها عن 100 نانو متر تعطي للمادة التي تدخل في تركيبها خصائص وسلوكيات جديدة ، وهذا سبب في ان هذه الجسيمات تبدي مفاهيم فيزيائية وكيميائية جديدة مما يقود الى سلوك جديد يعتمد على حجم الجسيمات .

نجد ان بعض خواص المواد مثل : التركيب الالكتروني والتوصيلية الكهربائية والتفاعلية ودرجة الانصهار والخصائص الميكانيكية تتغير عندما يقل حجم الجسيمات عن القيمة الحرجة من الحجم ، فكلما اقترب حجم المادة من الابعاد الذرية خضعت المادة لقوانين ميكانيكا الكم بدلا عن الفيزياء التقليدية .

ان اعتماد سلوك المادة على حجمها يمكننا من التحكم بهندسة خواصها ولهذا المفهوم اثارا تقنية عظيمة تضم مجالات تقنية واسعة ومتنوعة تشمل انتاج مواد خفيفة وقوية واختزال زمن توصيل الدواء النانوي الى الجهاز الدوري البشري وزياده حجم استيعاب الاشرطة المغناطيسية وصناعة مفاتيح حاسوب سريعة.

تقنية النانو حديثة نسبيا ، لكن وجود اجهزة تعمل بهذا المفهوم وتراكيب ذات ابعاد نانوية ليس بالامر الجديد ، فالواقع يعود الى عمر الارض وبدء الحياة فيها ، حيث من المعروف ان الانظمة البايولوجية في الجسم الحس تقوم بتصنيع بعض الاجهزة الصغيرة جدا والتي تصل الى حدود مقياس النانو فالخلايا الحية تعد مثلا مهما لتقنية النانو الطبيعية حيث تعد الخلية مستودعا لعدد كبير من الالات البايولوجية بحجم النانو ويتم تصنيع البروتينات بداخلها على شكل خطوط مجتمعة بحجم النانو تسمى "رايبوزومات" ثم يتم تشكيلها بواسطة جهاز نانو اخر يسمى "جولجي" بل ان الإنزيمات هي نفسها تعد آلة نانوية تقوم بفصل الجزيئات او جمعها حسب حاجة الخلية بالتالي يمكن للالات النانوية المصنعة ان تتفاعل معها وتؤدي الهدف المنشود مثل تحليل محتويات الخلية وايصال الدواء اليها او ابادتها عندما تصبح مؤذية .

على الرغم من جميع ما ذكر فان هناك العديد من الصعوبات الى المزيد من البحث من اهمها امكانية الوصول الى طرق رخيصة وعملية لتحضير مواد نانوية مختلفة في شكل تجاري لاستخدامها في التطبيقات المختلفة كما ان هناك صعوبة اخرى وهي التواصل بين عالم النانو الحديث وعلم المايكرو المستخدم حاليا في تصنيع الاجهزة الالكترونية.

2.1 خلفية نظرية عن تقنية النانو

لا يمكن تحديد عصر او حقبة معينة لبروز تقنية النانو ، كما انه ليس من المعروف بداية استخدام الانسان للماده ذات الحجم النانوي ، لكن من المعلوم ان احد التقنيات الزجاجية وهو كأس الملك الروماني لايكورجوس "Lycurgus" في القرن الرابع الميلادي الموجودة في المتحف البريطاني يحتوي علي جسيمات ذهب وفضة نانوية حيث يتغير لون الكأس من الاخضر الي الاحمر الغامق عندما يوضع فيه مصدر ضوئي ، كذلك تعتمد تقنية التصوير الفوتغرافي منذ القرنين الثامن عشر والتاسع عشر

الميلاديين علي انتاج فيلم او غشاء مصنوع من جسيمات فضية نانوية حساسة للضوء و لكن من الواضح ان من اوائل الناس الذين استخدموا هذه التقنية "بدون ان يدركوا ماهيتها" هم العرب المسلمون حيث كانت السيوف الدمشقية المعروفة بالمتانة تدخل في تركيبها مواد نانوية تعطيها صلابة ميكانيكية ، كما ان صناع الزجاج في العصور الوسطي كانوا يستخدمون حبيبات الذهب النانوية الغروية للتلوين .

وفي العصر الحديث ظهرت بحوث ودراسات عديدة حول مفهوم تقنية النانو وتصنيع موادها وتوظيفها في تطبيقات متفرقة ، وهناك بعض الاحداث المؤثرة التي صنعت مسيرة تقنية النانو وجعلتها تقنية المستقبل ، ففي عام 1959م تحدث العالم الفيزيائي المشهور ريتشارد فيمان الي الجمعية الفيزيائية الامريكية في محاضرتة الشهيرة بعنوان "هناك مساحة واسعة في الاسفل" قائلا بان المادة عند مستويات النانو "قبل استخدام هذا الاسم" بعدد قليل من الذرات تتصرف بشكل مختلف عن حالتها عندما تكون بالحجم المحسوس، كما اشار الي امكانية تطوير طريقة لتحريك الذرات والجزئيات بشكل مستقل والوصول الي الحجم المطلوب وعند هذه المستويات تتغير كثير من المفاهيم الفيزيائية ، فمثلا تصبح الجاذبية اقل اهمية وبالمقابل تزداد اهمية التوترالسطحي وقوة تجاذب فاندر فالز، وقد توقع ان تكون للبحوث حول خصائص المادة عند مستويات المادة دور جزري في تغير انماط الحياة الانسانية .

تمكن اهليير "Uhlir" عام 1956م من تسجيل مشاهداته للسلكون الاسفنجي "porousilicon" و بعد ذلك بسنوات تم الحصول علي اشعاع مرئي من هذه المادة لأول مرة 1990م حيث زاد الاهتمام بها بعدئذ ، كما امكن في الستينيات تطوير سوائل مغناطيسية "Ferro fluids" بابعاد نانوية حيث تصنع هذه السوائل من حبيبات او جسيمات مغناطيسية بابعاد نانوية حيث اشتملت الاهتمامات البحثية في الستينيات على ما يعرف بالرنين البارامغناطيسي الالكتروني لالكترونات التوصيل في جسيمات بابعاد

نانوية تسمى انذاك بالعوالق او الغرانيات "colloids" حيث تنتج هذه الجسيمات بالفصل او التحلل الحراري "heat decomposition".

في عام 1969م اقترح ليو ايساكي تصنيع تركيبات شبه موصلة باحجام النانو وكذلك تصنيع شبيكيات شبه موصلة مفرطة الصغر وقد امكن في السبعينيات التنبؤ بالخصائص التركيبية للفلزات النانوية كوجود اعداد سحرية عن طريق دراسات طيف الكتلة "mass spectroscopy" حيث تعتمد الخصائص على ابعاد العينة غير المتبلورة ، كما امكن تصنيع اول بئر كمي "quantum well" في بعدين في نفس الفترة بسماكة ذرية احادية تلاها بعد ذلك تصنيع النقاط الكمية "quantum dots" ببعدين صغري والتي نجحت مع تطبيقاتها هذه الايام .

ظهر مسمى تقنية النانو عام 1947م عبر تعريف البروفيسور نوريو تانيقوشي في ورقته العلمية المنشورة في مؤتمر الجمعية اليابانية للهندسة الدقيقة حيث قال "ان تقنية النانو تركز على عمليات فصل واندماج ن واعادة تشكيل المواد بواسطة ذرة واحده او (جزيء)" وفي نفس الفترة ظهرت مفاهيم علمية عديدة تتناولها الاوساط العلمية حول التحريك اليدوي لذرات بعض الفلزات عند مستوى النانو ومفهوم النقاط الكمية وامكانية وجود اوعية صغيرة جدا تستطيع تقييد الكترون او اكثر .

مع اختراع المجهر النفقي الماسح "Scanning Tunneling Microscope" STM بواسطة العالمان جيرد بينج وهنريك روهن عام 1981م وهو جهاز يقوم بتصوير الاجسام بحجم النانو ، زادت البحوث المتعلقة بتصنيع ودراسة التركيبات النانوية للعديد من المواد ، وقد حصل العالمان على جائزة نوبل في الفيزياء عام 1986م بسبب هذا الاختراع وبعد ذلك نجح العالم الفيزيائي دون ايجلر في معامل IBM في تحريك الذرات باستخدام الجهاز المايكروسكوب النفقي الماسح مما فتح مجالا جديدا لامكانية تجميع الذرات المفردة مع بعضها ، وفي نفس الوقت تم اكتشاف الفلورينات بواسطة

هاردولد كروتو، ريتشارد سمالي، وربرت كيرل ، وهي عبارة عن جزيئات تتكون من 60 ذرة كربون تتجمع على شكل كرة قدم .

في العام 1995م تمكن العالم الكيميائي منجي باوندي من تحضير حبيبات من شبه موصلات الكادميوم/ الكبريت (او السلينيوم) اصغرها ذات قطر من 3-4 نانوميتر.

اما تحضير العينات النانوية غير المتبلورة و المعتمدة علي تقنيات الليزر ،البلازما او الحفر بشعاع الكتروني وغيرها ، فقد وجدت منذ منتصف الثمانينات كما ان المفهوم الفيزيائي للتقييد الكمي الالكتروني "confinement quantum" قد بدأ في اوائل الثمانينات ايضا ،وقد سجلت اول قياسات علي تكميم التوصيلية في نهاية الثمانينات وامكن تصنيع اول ترانزستور و حيد الالكترون "single electron transistor".

في عام 1991م تمكن البروفيسور سوميو ليجيميا من جامعة ميحي باليابان من اكتشاف انابيب الكربون النانوية وهي عبارة عن انابيب اسطوانية مجوفة قطرها بضعة نانو ميتر و مصنوعة من شرائح الجرافيت وبعد ذلك تم اكتشاف ترانزستور انابيب الكربون النانوية عام 1988م ، حيث صنع علي صورتين احدهما معدني والاخر شبه موصل ويستخدم هذا الترانزستور في جعل الالكترونات تتردد جيئتا وذهابا ، وتكمن اهمية هذا الترانزستور ليس فقط في حجمه النانوي ولكن ايضا بانخفاض استهلاكه للطاقة وانخفاض الحرارة المنبعثة منه .

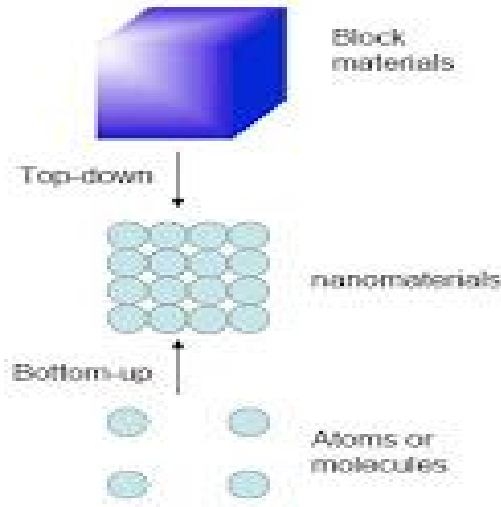
في عام 2000م تمكن العالم الفيزيائي المسلم منير نايفة من اكتشاف وتصنيع عائلة من حبيبات السلكون اصغرها ذات قطر واحد نانو ميتر ويتكون من 29 ذرة سليكون علي شكل الفلورينات الكربونية الي ان داخله غير فارغ و تتوسطها ذرة واحدة منفردة تعطي هذه الحبيبات عند تعريضها لضوء فوق بنفسجي الوان مختلفة "حسب قطرها" تتراوح بين الازرق والاخضر والاحمر.

اما التجمع الذاتي "self-assembly" للجزيئات او ربطها تلقائيا مع سطوح فلزية ، فقد اصبح في الوقت الحاضر ممكنة لتكوين صف من الجزيئات علي سطح ما كالذهب وغيره.

وفي نفس العام اعلنت امريكا (مبادره تقنيه النانو الوطني) والتي جعلت تقنيه النانو تقنيه اسراتيجيه وطنيه وفتحت مجال الدعم الحكومي الكبير لهذه التقنيه في جميع المجالات الصناعيه والعلميه والجامعيه ، تلى ذلك قيام اليابان في نفس العام بانشاء مركز متخصص للباحثين في تقنيه النانو وذلك بتوفير جميع الاجهزه المتخصصه ودعم الباحثين وتشجيعهم وتبادل المعلومات فيما بينهم .

2.3 طرق تصنيع النانو

يوجد هناك طريقتين لإنتاج المواد النانويه الأولى تبدأ منالمواد في حالتها الطبيعية عندما تكون صلبة "Bulk" بعد ذلك يتم تكسيورها أو تصغيرها حتى تصل إلى قطع صغيرة جدا (لدرجه النانو) بإستخدام الطرق الميكانيكية أو الكيميائية أو غيرها ، وهذه الطريقة تسمى "top-down" من الأعلى للأسفل وعكس هذه الطريقة وهي الطريقة الثانية لإنتاج المواد النانويه والتي تبدأ من الذرات أو الجزيئات ليتم فصلها عن بعض ثم تجميعها باستخدام التفاعلات الكيميائية أو باستخدام طريقة تبادل المواد (أي مادة تتشكل منها مادة أخرى)وهذه الطريقة تسمى "bottom-up" من الأسفل إلى الأعلى ،والصورة التالية تعطي توضيحا مبسطا لهاتين الطريقتين ، فإن أتجهت من أعلي لاسفل فهذه الطريقة الأولى و ان أتجهت من أسفل لاعلي فهذه الطريقة الثانية.



شكل 2.1

ومعظم المصنعين يهتمون بالتحكم في

1 - **حجم الجزيئات (particle size)**: فالحجم مهم عندما تتعامل مع المواد النانوية فمثلا السيليكون النانوي عندما يكون حجم الجزيئات 1nm فإن السيليكون يشع أزرق بينما إذا كان حجم جزيئات السيليكون 3nm فإنها تشع في المنطقة الحمراء وما بينها يشع أخضر على عكس المواد عندما تكون "bulk" فالحجم يكون غير مهم ولا تتغير خصائص المادة إذا اختلف حجمها .

2- **شكل الجزيئات (particle shape)**: فشكل الجزيئات (سداسي - كروي - ثلاثي) مهم جدا في المواد النانوية فعندما تتغير تتغير معها خصائص المادة.

3- **توزيع الجزيئات (size distribution)**: فهو مهم جدا في تحديد خواص المواد هل التوزيع منتظم أم غير منتظم أو هل هي مستقرة أم غير مستقره.

4- **تركيب الجزيئات (particle composition)**.

5- **درجة تجمع الجزيئات (degree of particle agglomeration)**.

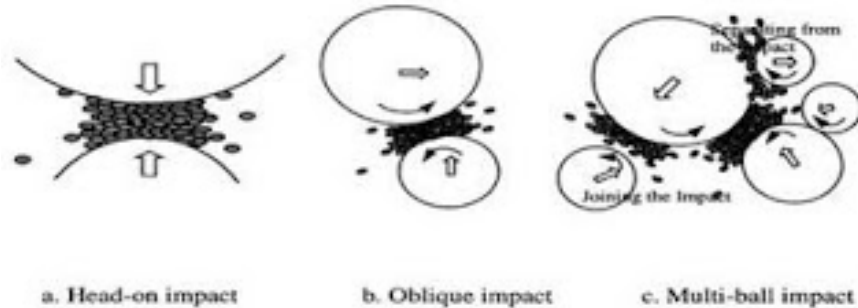
2.3.1 طرق إنتاج النانو

الخامسة نقاط السابقة تتمثل أهميتها في تحديد خصائص المواد النانوية والان نبدأ بشيء من التفصيل لطرق تصنيع المواد النانوية وهي (top-down) و(Bottom-up).

أولا : طريقة (top-down)

كما ذكرنا سابقا تعريفها فهي تبدأ من "bulk" حتى تصل إلى قطع نانوية وهي الطريقة المستخدمة في الصناعة حاليا. لكي تصل إلى قطع نانوية نذكر لكم بعض الطرق المستخدمة مثل الطحن "milling"، أو الحك "etching"، أو عن طريق الاستئصال بالليزر، في بعض هذه الطرق تكون الجزيئات النانوية حساسا جدا (أي سريعة التفاعل) وتميل إلى أن تتكتل وتتجمع مع بعضها البعض (وبذلك يكبر حجمها ونحن لا نريد ذلك بل نريد تصغيرها) لذلك يستحسن استخدام غاز لكي يكسو الجزيئات النانوية ويمنعها عن التكتل والتجمع مع بعضها البعض.

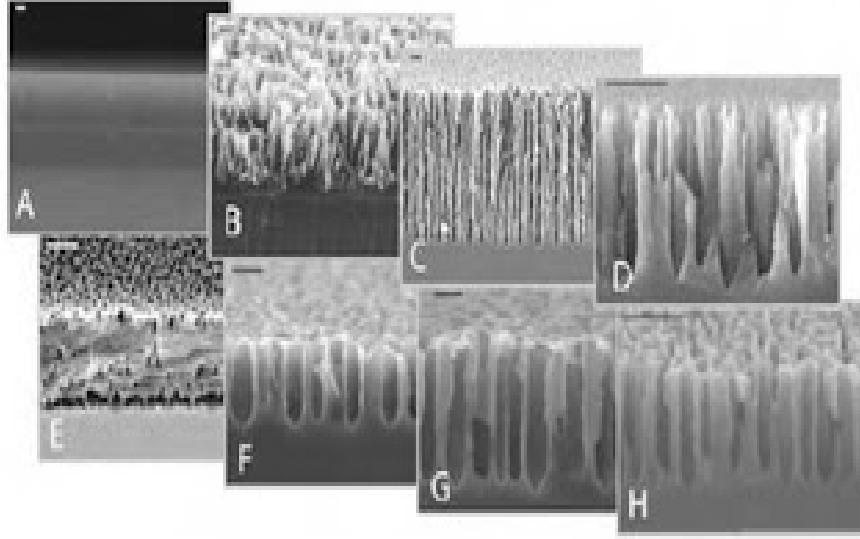
1- طريقة الطحن "milling": وهي طريقة ميكانيكية تنتج مواد نانوية على شكل مسحوق "powder" حيث يتم وضع المادة تحت طاقة عالية جدا وطحنها عن طريق كرات مصنوعة من الفولاذ تتحرك إما بشكل كوكبي أو إهتزازي أو رأسي كما في الشكل التالي



شكل 2.2

ويمكن صنع بودرة يصل حجمها من 3 إلى 25 نانو متر.

2- طريقة الحك أو الحفر (etching): وهذه الطريقة تستخدم لإنتاج جزيئات السيليكون النانوية وتكون إما بطرق كيميائية أو بطرق إلكتروكيميائية ، فالطريقة الكيميائية يتم أخذ شرائح سيليكون ذات سمك نحيف جدا ووضعها في مواد كيميائية مثل HF الذي يقوم بحك شرائح السيليكون ثم تخرج جزيئات السيليكون فتكون على السطح ثم توضع هذه الشرائح في أي محلول تريد مثل التيترا هيدروفوران أو الميثانول أو غيرها بعد وضعها في المحلول الذي تريده تقوم بوضعها في جهاز الموجات فوق الصوتية لكي تسقط جزيئات السيليكون في المحلول وتتعلق في المحلول (انظر لشكل المحاليل التالي ،العينة الثالثة من اليمين) هي عبارة عن جزيئات سيليكون نانوية معلقة في محلولالتيترا هيدروفوران"THF"ويستحسن وضع شرائح السيليكون في محلول"THF"أو الإيزوبروبانول"ISO"لأنه دلت الدراسات على أن الجزيئات تكون أكثر استقرار في هذه المحاليل.

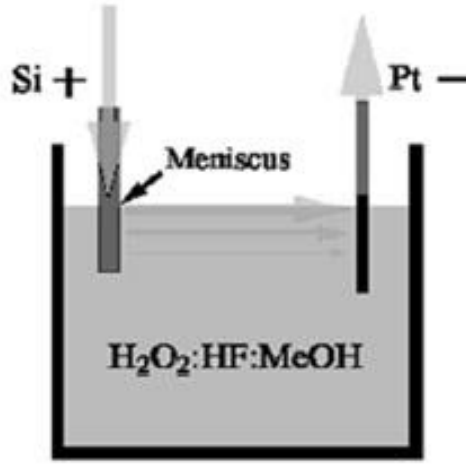


وهذه صورة المجهر الإلكتروني "SEM" لشرائح سيليكون نانويه

شكل 2.3

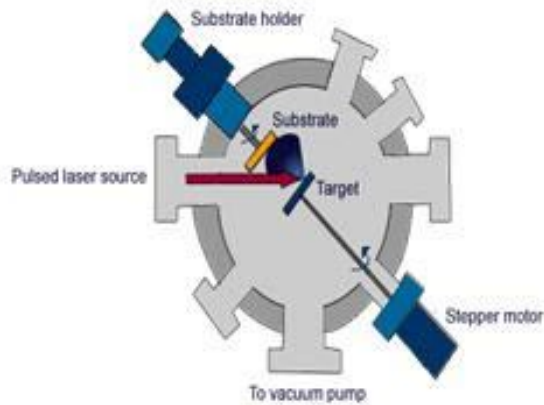
الشريحة A عبارة عن شريحة سيليكون لم تتعرض للحك أما الباقي بعد التعرض للحك.

3- الطريقة الإلكتروكيميائية: حيث يتم وضع شريحة السيليكون في القطب الموجب وشريحة بوليكاربونات في القطب السالب وتعريضها لتيار كهربى ويكون هذا بعد وضعها في محلول كيميائي مكون من مواد كيميائية تساعد على الحك الذي بدوره يخرج جزيئات السيليكون النانوية كما في الشكل التالي



شكل 2.4

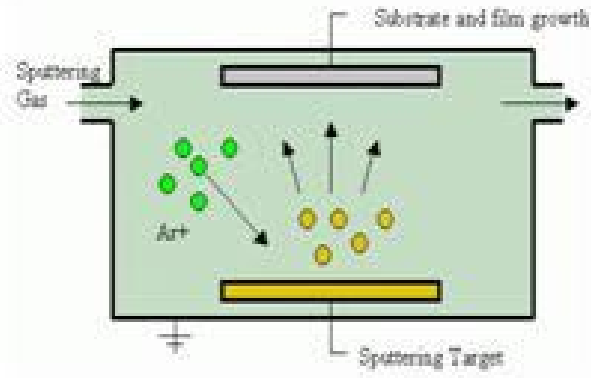
4- طريقة الاستئصال الليزري : يتم استخدام ليزر نبضي ذو طاقة عالية مركز على هدف صلب وموضوع في غرفة مفرغة من الهواء فيتفاعل شعاع الليزر مع الهدف فتتطاير الجزيئات مكونة بلازما وتترسب على القاعدة وتتكون أفلام رقيقة كما في الشكل التالي



شكل 2.5

وكانت أول مرة قد استخدمت فيها هذه الطريقة في عام 1960 باستخدام ليزر الياقوتي إلا أن الأفلام الرقيقة المنتجة كانت ملوثة ومع الأبحاث تم تحسين هذه الطريقة.

5- طريقة التفتيل (Sputtering): وتستخدم في صنع الأفلام الرقيقة حيث توضع المادة تحت ضغط منخفض جدا مفرغ من الهواء وبقاعدة باردة معرضة لمجال مغناطيسي كل هذه العوامل تؤدي إلى ان الجزيئات تنتزع من المادة لتترسب في القاعدة لتكون فيلم رقيق ولا بد من وضع غاز لكي يمنع التكتلات والشكل التالي يوضح ذلك



شكل 2.6

وهذه صورة جهاز sputtering



شكل 2.7

ثانيا : طريقة (Bottom-up)

كما ذكرنا سابقا هذه الطريقة تبدأ من أسفل لاعلي أي من الذرات فيتم فصلها ثم تجميعها لتصل إلى درجه النانو ومن الطرق المستخدمة لذلك :

1 - طريقة السول - جل (sol-gel): وهي تمر بطورين طور السائل "sol" ثم بعد فترة تتبخر المادة لتتحول إلى طور الجل "gel" ولذلك سميت هذه الطريقة طريقة (السول - جل).

2 - طريقة "Aerosol": وهذه نفس طريقة السول جل إلا أنها تبدأ بطور الغاز وتنتهي بطور السائل .

3 - طريقة "CVD": اختصارا لـ "Chemical vapour deposition" .