جمهورية العراق

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة القادسية

كلية العلوم /قسم الكيمياء

عنوان البحث

(تكنلـــوجيا النانـــو)

بحث تخرج تقدم به الطالب

هاشم عادل منخي الى جامعة القادسية كلية العلوم قسم الكيمياء،وهو جزء من

متطلبات نيل شهادة البكلوريوس في دراسة علوم الكيمياء

بأشراف الأستاذ /حيدر محمود البديري

١٤٣٧هـ

٢٠١٦ م

بسم الله الرحمن الرحيم

(فَمَن يَعْمَلْ مِثْقَالَ ذَرَّةٍ خَيْراً يَرَهُ وَمَن يَعْمَلْ مِثْقَالَ ذَرَّةٍ شَرّاً يَرَهُ)

(صدق الله العلي العظيم)

سورة الزلزلة /الاية ٧و٨

شكر وتقدير

اللهم لك الحمد حمداً كثيراً لايعد ولا يحصى ،اللهم لك الشكر على ما أسبقت به علي من نعمك الغزيرة ،أحمدك اللهي وأشكرك عدد ما تتنفس الكائنات على ما يسرت لي من اعداد هذا البحث

كما اتوجه بجزيل الشكر والامتنان الى اساتذي حيدر الذي لم يتوانى لحظة في تقديم يد العون والمساعد والارشاد لأخراج هذا البحث على اتم وجه منذ ان كان عنواناً الى الانتهاء منه

كما اتوجه بالشكر الجزيل الى رئاسة قسم الكيمياء المتمثلة برئيسها ا.م .د فائق فتح اللّه كما اشكر عمادة كلية العلوم المتمثلة بعميدها الدكتور عبد الامير سمير وجميع اساتذتي على ما بذلوه من جهد طوال السنوات الدراسية و وقوفهم بجانبي لحظة بلحظة طيلة ايام دراستي في هذه السنوات .

الاهداء

الـى من الجنة تحت اقدامها .... أمي الحنونة

الـى الذي طاعته عبادة أتقرب بها الى اللّه تعالى ... أبي العطوف

الـى التي عشت معهم تحت سقف واحد ... أخوتي الاعزاء

الـى جميع أصدقائي المخلصين

الـى كافة شهداء العراق المجروح .

الفهرست

الموضوع	الصفحة
الفهرست	١
المقدمة	٢
مفهوم النانو	٥
تاريخ النانو	٧
تصنيع المواد النانوية على عدة اشكال	١٢
طرق تصنيع المواد النانوية	٢١
تطبيقات النانو تكنلوجي	٣١
المصادر والمراجع	٣٦

المقدمه

لقد كان التطور التكنولوجي الهائل هو السمة الفريدة في القرن العشرين الذي ودعناه قبل بضع سنوات، و قد أجمع الخبراء على أن أهم تطور تكنولوجي في النصف الأخير من القرن الحالي هو اختراع إلكترونيات السيليكون، فقد أدى تطويرها إلى ظهور ما يسمى بالشرائح الصغرية أو الـ(MicroChips) والتي أدت إلى ثورة تقنية في جميع المجالات كالاتصالات و الحواسيب والطب وغيرها. فحتى عام ١٩٥٠ لم يوجد سوى التلفاز الأبيض و الأسود، وكانت هناك فقط عشرة حواسيب في العالم أجمع. ولم تكن هناك هواتف نقالة أو ساعات رقمية أو الانترنت، كل هذه الاختراعات يعود الفضل فيها إلى الشرائح الصغرية و التي أدى ازدياد الطلب عليها إلى انخفاض أسعارها بشكل سهل دخولها في تصنيع جميع الإلكترونيات الاستهلاكية اللتي تحيط بنا اليوم. و خلال السنوات القليلة الفائتة، برز إلى الأضواء مصطلح جديد ألقى بثقله على العالم وأصبح محط الاهتمام بشكل كبير، هذا المصطلح هو "تكنولوجيا النانو".فهذه التقنية الواعدة تبشر بقفزة هائلة في جميع فروع العلوموالهندسة، ويرى المتفائلون أنها ستلقي بظلالها على كافة مجالات الطب الحديث و الاقتصاد العالمي و العلاقات الدولية وحتى الحياة اليومية للفرد العادي فهي و بكل بساطة ستمكننا من صنع أي شيء نتخيله وذلك عن طريق صف جزيئات المادة إلى جانب بعضها البعض بشكل لا نتخيله وبأقل كلفة ممكنة، فلنتخيل حواسيباً خارقة الأداء يمكن وضعها على رؤوس الأقلام والدبابيس، ولنتخيل أسطولا من

الروبوتات النانوية الطبية والتي يمكن لنا حقنها في الدم أو ابتلاعها لتعالج الجلطات الدموية و الأورام والأمراض المستعصية.

وتقنية النانو هي مجال العلوم التطبيقية والتكنولوجيا تغطي مجموعة واسعة من المواضيع. الموضوع الرئيسي ذلك كله هو السيطرة على أي أمر في حجم أصغر من الميكروميتر، كذلك تصنيع الأجهزة نفسه على طول هذا الجدول. وهو ميدان متعدد الاختصاصات العالية، مستفيدا من المجالات مثل علم صمغي الجهاز مدد الفيزياء والكيمياء. هناك الكثير من التكهنات حول ما جديد العلم والتكنولوجيا وما قد تنتج من الخطوط البحثية. فالبعض يرى النانو تسويقاً لمصطلح موجود من قبل يصف خطوط البحوث التطبيقية الواسعة لكل ما يتعلق بحجم ميكرون. ورغم بساطة ما لهذا التعريف إلا أن النانو تضم مختلف مجالات الحياة ويتخلل النانو مجالات عديدة، بما فيها العلوم والكيمياء والبيولوجيا والفيزياء التطبيقية لذا فانه يمكن أن يعتبر امتدادا لكل العلوم القائمة، ويقدر عادة بإعادة صياغة العلوم القائمة باستخدام أحدث وأكثر الوسائل عصرية. فهناك نهجين رئيسيين تستخدم تكنولوجيا النانو : الأول من "القاعدة إلى القمة " التي هي مواد وأدوات البناء من الجزيئات التي تجمع بينها عناصر كيميائية تستخدم مبادئ الاعتراف الجزيئي ؛ الآخر "من القمة إلى القاعدة" التي تهدف إلى تحقيق مبنى أكبر من الكيانات دون المستوى الذري.

وزخم النانو نابع من اهتمام جديد بالعلوم وإضافة جيل جديد من الأدوات التحليلية مثل مجهر القوة الذرية، ومسح حفر نفق المجهر (آلية المتابعة. العمليات المشتركة و المكررة مثل شعاع الإلكترون والطباعة الحجرية هاتين الأداتين في التلاعب المتعمد، نانوستروستوريس وهذا بدوره أدى إلى رصد ظواهر جديدة.).

النانو أيضا مظله لوصف التطورات التكنولوجية الناشئة المرتبطة الفرعية والمجهرية الأبعاد. وعلى الرغم من الوعد العظيم للتكنولوجيات المتناهية الدقة مثل حجم النقاط والنانومتريه، فقد حققت الطلبات التي خرجت من المختبر إلى السوق والتي تستخدم أساسا مزايا نانو بارتيكليس في معظم أشكاله مثل مستحضرات التجميل والطلاءات الواقية الملابس والصناعات المختلفة.

نعلم أن المليون يعني10^6.والبليون10^{12} في النظام الإنجليزي وبعض دول أوروبا أو ألف مليون في الولايات المتحدة الأمريكية. ومع كثرة الأصفار منعًا لحدوث الخطأ في تكرارها ، فقد استخدم النظام الدولي للوحدات بعض الرموز والألفاظ الإغريقية للتعبير عن مضاعفات الأعداد الكبيرة ، وكذا كسورها ، وبالتالي أمكن التعبير عن أكبر وأصغر الأعداد كما يلي :

البادئة	قيمتها
اكسا (exa)10^{18}	مليون مليون مليون ($١٠^{١٨}$)
بيتا (peta)10^{15}	ألف مليون مليون ($١٠^{١٥}$)
تيرا (tera)10^{12}	مليون مليون ($١٠^{١٢}$)
جيجا (giga)10^{9}	ألف مليون ($١٠^{٩}$)
ميجا (mega)10^{6}	مليون ($١٠^{٦}$)
كيلو (kilo)10^{3}	ألف ($١٠^{٣}$)
هكتو (hecto)10^{2}	مائة ($١٠^{٢}$)
ديكا (deca) 10	١٠
ديسي (deci)10^{-1}	جزء من عشرة ($١٠^{-١}$)
سنتي (centi)10^{-2}	جزء من مائة ($١٠^{-٢}$)
ميللي (melli)10^{-3}	جزء من ألف ($١٠^{-٣}$)
ميكرو (micro)10^{-6}	جزء من مليون ($١٠^{-٦}$)
نانو (nano)10^{-9}	جزء من ألف مليون ($١٠^{-٩}$)

بيكو (pico)10^{-12}	جزء من مليون مليون (١٠-١٢)
فيمتو(femto)10^{-15}	جزء من ألف مليون مليون (١٠-١٥)
أتو (atto)10^{-18}	جزء من مليون مليون مليون (١٠-١٨)

مفهوم النانو

أن مفهوم النانو يعني مصطلح نانو الجزء من المليار ؛ فالنانومتر هو واحد على المليار من المتر و لكي نتخيل صغر النانو متر نذكر ما يلي ؛ تبلغ سماكة الشعرة الواحدة للإنسان ٥٠ ميكرومترا أي ٥٠،٠٠٠ نانو متر، وأصغر الأشياء التي يمكن للإنسان رؤيتها بالعين المجردة يبلغ عرضها حوالي ١٠،٠٠٠ نانو متر، وعندما تصطف عشر ذرات من الهيدروجين فإن طولها يبلغ نانو مترا واحدا فيا له من شيء دقيق للغاية.

و قد يكون من المفيد أن نذكر التعاريف التالية:

مقياس النانو : يشمل الأبعاد التي يبلغ طولها نانومترا واحدا إلى غاية الـ١٠٠ نانو متر

علم النانو : هو دراسة المبادئ الأساسية للجزيئات والمركبات التي لا يتجاوز قياسها الـ١٠٠ نانو متر.

تقنية النانو : هو تطبيق لهذه العلوم و هندستها لإنتاج مخترعات مفيدة.

ويعرف النانوتكنولوجيnano technology هو التقنيات المصنوعة بأصغر وحدة قياس للبعد استطاع الإنسان قياسها حتى الآن (النانو متر)، أي التعامل مع أجسام ومعدات وآلات دقيقة جداً ذات أبعاد نانويه،(١ متر= ١٠٠٠,٠٠٠,٠٠٠ نانومتر .فالنانو هو أدق

وحدة قياس مترية معروفة حتى الآن، ويبلغ طوله واحد من بليون من المتر أي ما يعادل عشرة أضعاف وحدة القياس الذري المعروفة بالأنغستروم، و حجم النانو أصغر بحوالي ٨٠,٠٠٠ مرة من قطر الشعرة، وكلمة النانو تكنولوجي تستخدم أيضاً بمعنى أنها تقنية المواد المتناهية في الصغر أو التكنولوجيا المجهرية الدقيقة أوتكنولوجيا المنمنمات.

أن كلمة النانو مشتقة من الكلمة الأغريقية (Dwarf) والتي تعنى جزء من البليون من الكل، ويعرف النانومتر بأنه جزء من البليون من المتر، وجزء من الألف من الميكرومتر،وتتمثل تقنية النانو في توظيف التركيبات النانونية في أجهزة وأدوات ذات أبعاد نانوية، ومن المهم معرفة أن مقياس النانو صغير جداً جداً بحيث لا يمكن بناء أشياء أصغر منه.

أن فكرة استخدام تقنية النانو تتلخص في إعادة ترتيب الذرات التي تتكون منها المواد في وضعها الصحيح، وكلما تغير الترتيب الذري للمادة كلما تغير الناتج منها إلى حد كبير. وبمعنى آخر فإنه يتم تصنيع المنتجات المصنعة من الذرات، وتعتمد خصائص هذه المنتجات على كيفية ترتيب هذه الذرات، فإذا قمنا بإعادة ترتيب الذرات في الفحم يمكننا الحصول على الماس، أما إذا قمنا بإعادة ترتيب الذرات في الرمل وأضفنا بعض العناصر القليلة يمكننا تصنيع رقائق الكمبيوتر. وإذا قمنا بإعادة ترتيب الذرات في الطين والماء والهواء يمكننا الحصول على البطاطا..
وما يعكف عليه العلم الآن أن يغير طريقة الترتيب بناء على النانو، من مادة إلى أخرى، وبحل هذا اللغز فإن ما كان يحلم به العلماء قبل قرون بتحويل المعادن الرخيصة إلى ذهب سيكون ممكنا، لكن الواقع أن الذهب سيفقد قيمته في هذه الحالة !!.

تاريخ النانو تكنولوجي

لا يمكن تحديد عصر أو حقبة معينة لبروز تقنية النانو ولكن من الواضح أن من أوائل الناس الذين استخدموا هذه التقنية (بدون أن يدركوا ماهيتها) هم صانعي الزجاج في العصور الوسطى حيث كانوا يستخدمون حبيبات الذهب النانوية الغروية للتلوين. وفي العصر الحديث ظهرت بحوث ودراسات عديدة حول مفهوم تقنية النانو وتصنيع موادها وتوظيفها في تطبيقات متفرقة وسنعرض هنا لبعض الأحداث المثيرة التي صنعت مسيرة هذه التقنية وجعلتها تقنية المستقبل.

ففي عام ١٩٥٩ تحدث العالم الفيزيائي المشهور ريتشارد فيمان إلى الجمعية الفيزيائية الأمريكية في محاضرته الشهيرة بعنوان (هناك مساحة واسعة في الأسفل) قائلاً بأن المادة عند مستويات النانو (قبل استخدام هذا الاسم) بعدد قليل من الذرات تتصرف بشكل مختلف عن حالتها عندما تكون بالحجم المحسوس، كما أشار إلى إمكانية تطوير طريقة لتحريك الذرات والجزئيات بشكل مستقل والوصول إلى الحجم المطلوب، وعند هذه المستويات تتغير كثير من المفاهيم الفيزيائية فمثلاً تصبح الجاذبية أقل أهمية وبالمقابل تزداد أهمية التوتر السطحي وقوة تجاذب فاندر فالز،وقد توقع أن يكون للبحوث حول خصائص المادة عند مستويات النانو دوراً جذرياً في تغيير الحياة الإنسانية.وقبل هذه

المحاضرة، وبالرغم من وجود أبحاث قليلة على مواد بمستوي النانو وإن كانت لم تسمى بـهذا الاسم، فقد تمكن أهلير من تسجيل مشاهداته للسيلكون الأسفنجي (Porous silicon) عام ١٩٥٦، وبعد ذلك بعدة سنوات تم الحصول على أشعاع مرئي من هذه المادة لأول مرة عام ١٩٩٠ حيث زاد الاهتمام بـها بعدئذ.

كما أمكن في الستينات تطوير سوائل مغناطيسية (Ferro fluids) حيث تصنع هذه السوائل من حبيبات أو جسيمات مغناطيسية بأبعاد نانوية، كما اشتملت الاهتمامات البحثية في الستينات على ما يعرف بالرنين البارامغناطيسي الإلكتروني (EPR) لإلكترونات التوصيل في جسيمات بأبعاد نانوية تسمى آنذاك بالعوالق أو الغروانيات (Colloids) حيث تنتج هذه الجسيمات بالفصل أو التحلل الحراري (heat de-composition).

وفي عام ١٩٦٩ اقترح ليو ايساكي تصنيع تركيبات شبه موصلة بأحجام النانو، وكذلك تصنيع شبيكات شبه موصلة مفرطة الصغر، وقد أمكن في السبعينات التنبؤ بالخصائص التركيبية للفلزات النانوية كوجود أعداد سحرية عن طريق دراسات طيف الكتلـة (mass spectroscopy) حيث تعتمـد الخصائص على أبعـاد العينة غيـر المتبلورة.

كما أمكن تصنيع أول بئر كمي (quantum well) في بعدين في نفس الفترة بسماكة ذرية أحادية تلاها بعد ذلك تصنيع النقاط الكمية (quantum dots) ببعد صفري والتي نضجت مع تطبيقاتـها هذه الأيام.

وقد ظهر مسمى تقنية النانو عام ١٩٧٩ عبر تعريف البروفيسور نوريو تانيقوشي في ورقته العلمية المنشورة في مؤتمر الجمعية اليابانية للهندسة الدقيقة حيث قال (أن تقنية النانو ترتكز على عمليات فصل، اندماج، وإعادة تشكيل المواد بواسطة ذرة واحدة أو جزيء)، وفي نفس الفترة ظهرت مفاهيم علمية عديدة تداولتها الأوساط العلمية حول

التحريك اليدوي لذرات بعض الفلزات عند مستوي النانو، ومفهوم النقاط الكمية، وإمكانية وجود أوعية صغيرة جداً تستطيع تقييد إلكترون أو أكثر.

ومع اختراع الميكروسكوب النفقي الماسح (Scanning Tunneling Micropscpe STM بواسطة العالمان جيردبينجوهينريكروهر عام ١٩٨١، وهو جهاز يقوم بتصوير الأجسام بحجم النانو، زادت البحوث المتعلقة بتصنيع ودراسة التركيبات النانوية للعديد من المواد وقد حصل العالمان على جائزة نوبل في الفيزياء عام ١٩٨٦ بسبب هذا الاختراع.

وبعد ذلك بعدة سنوات نجح العالم الفيزيائي دون ايجلر في معامل IBM في تحريك الذرات باستخدام جهاز الميكروسكوب النفقي الماسح، مما فتح مجالاً جديداً لإمكانية تجميع الذرات المفردة مع بعضها، وفي نفس الوقت تم اكتشاف الفلورينات بواسطة هارولد كرونو،ريتشارد سمالي وروبرت كيرل، وهي عبارة عن جزيئات تتكون من ٦٠ ذرة كربون تتجمع على شكل كرة قدم (وقد حصلوا على جائزة نوبل في الكيمياء ١٩٩٦).

وفي عام ١٩٩٥ تمكن العالم الكيميائي منجي باوندي من تحضير حبيبات من شبه الموصلات الكادميوم / الكبريت (أو السلينيوم) أصغرها ذات قطر ٣ – ٤ نانومتر.

أما طرق تحضير العينات النانوية غير المتبلورة والمعتمدة على تقنيات الليزر، البلازما أو الحفر بشعاع الكتروني وغيرها فقد وجدت منذ منتصف الثمانينيات.

كما أن المفهوم الفيزيائي للتقييد الكمي الإلكتروني (quantum confinement) قد بدأ في أوائل الثمانينات أيضاً.

وقد سجلت أول قياسات على تكميم التوصيلية في نهاية الثمانينيات وأمكن تصنيع أول ترانزيستور وحيد الإلكترون (single electron transistor). وفي عام ١٩٩١

تمكن البروفيسور سوميوليجيما من جامعة ميجي من اكتشاف أنابيب الكربون النانوية، وهي عبارة عن أنابيب أسطوانية مجوفة قطرها بضعة نانومتر ومصنوعة من شرائح الجرافيت.

وبعد ذلك تم اكتشاف ترانـزستور أنابيب الكربون النانوية عام ١٩٩٨، حيث يصنع على صورتين أحداها معدنية والأخرى شبه – موصلة، ويستخدم هذا الترانـزستور في جعل الإلكترونات تتردد جيئة وذهـاباً عبـر إلكترودين.

وتكمن أهمية هذا الترانـزستور ليس فقط في حجمه النانوي ولكن أيضاً بانخفاض استهلاكه للطاقة وانخفاض الحرارة المنبعثة منه.

وفي عام ٢٠٠٠ تمكن العالم الفيزيائي المسلم منير نايفه من اكتشاف وتصنيع عائلة من حبيبات السليكون أصغرها ذات قطر ١ نانو وتتكون من ٢٩ ذرة سليكون سطحها على شكل الفولورينات الكربونية إلا أن داخلها غير فارغ وإنـما تتوسطها ذرة واحدة منفردة ،هذه الحبيبات عند تعريضها لضوء فوق بنفسجي فإنـها تعطي ألوانا مختلفة حسب قطرها تتراوح بين الأزرق والأخضر والأحمر،أما التجمع الذاتي (self-assembly) للجزيئات، أو ربطها تلقائياً مع سطوح فلزية فقد أصبحت في الوقت الحاضر ممكنة لتكوين صف من الجزئيات على سطح ما كالذهب وغيره.

ويضيف الزهراني (٢٠٠٩م) أن من وجهة النظر الفيزيائية الالكترونية يعتبر النانوتكنولوجي الجيل الخامس الذي ظهر في عالم الإلكترونيات الذي يمكن تصنيف ثوراته التكنولوجية على أساس أنها مرت بعدة أجيال شكلت أسباب الورود الحقيقي للنانو الذي عبر عن المرحلة الراهنة لها :

*الجيل الأول ويتمثل في استخدام المصباح الإلكتروني (Lamp) بما فيه التلفزيون.
*الجيل الثاني ويتمثل في اكتشاف الترانزيستور، وانتشار تطبيقاته الواسعة.
*الجيل الثالث من الإلكترونيات ويتمثل في استخدام الدارات التكاملية (IC، Integrate Circuit) وهي عبارة عن قطعة صغيرة جداً شكلت ما تشكله تقنيات النانو في وقتنا الحالي من قفزة هامة في تطور وتقليل حجم الدارات الالكترونية فقد قامت باختزال حجم العديد من الأجهزة بل رفعت من كفاءتها وعددت من وظائفها.
*الجيل الرابع ويتمثل في استخدام المعالجات الصغيرة(Microprocessor)، الذي أحدث ثورة هائلة في مجال الإلكترونيات بإنتاج الحاسبات الشخصية (Personal Computer) والرقائق الكومبيتريةالسيليكونية التي أحدثت تقدماً في العديد من المجالات العلمية والصناعية.

كان أول من أثار هذا التساؤل عالم الفيزياء ريتشاد فينمان (Richard Feynman) والذي أعلن عن ظهور تكنولوجيا حديثة في مهدها الأول في ذلك الوقت سميت بالنانو تكنولوجى وذلك منذ قرابة ٤ عقود، ثم قام إريك دريكسلر (Eric Drexler) عام ١٩٧٥ بصياغة مفهوم للنانو تكنولوجى، وبالرغم من التأخر في هذه التقنية مقارنة بالتقدم الهائل في علوم الكمبيوتر وغيرها من تكنولوجيا الاتصالات، إلا أن هذه التقنية عاودت الظهور بكثافة عالية مؤخراً منذ عام ١٩٩٠م وهى البداية الحقيقية لعصر تكنولوجيا النانو.

ويضيف عبد الحميد (٢٠٠٩م) أنه في عام ؟؟؟؟، وضع عالم الرياضيات الأميركي أريك دريكسلر، المؤسّس الفعلي لهذا العلم، كتاباً اسمه «محرّكات التكوين»، بسّط فيه الأفكار الأساسية لعلم «نانو تكنولوجي». وعرض فيه أيضاً المخاطر الكبرى المرافقة له. تتمثّل الفكرة الأساس في الكتاب بأن الكون كلّه مكوّن من ذرّات وجزيئيات، وأن لا بد من نشوء تكنولوجيا للسيطرة على هذه المكوّنات الأساس. وإذا عرفنا تركيب المواد، يمكن

صناعة أي مادة، أو أي شيء، بواسطة وصف «مكوّناتها الذرية» ورصّها الواحدة إلى جانب الأخرى. إن في كل صناعة «نانو تكنولوجي»، هناك ضرورة للسيطرة على الذرة الواحدة والجزيء الواحد، وذلك من خلال الراصف الذي هو عبارة عن إنسان آلي متناهي الصغر، لا يُرى بالعين المجرّدة، ولا يزيد حجمه عن حجم الفيروس أو البكتيريا. ويملك الراصف «أيدياً» تمكّنه من الإمساك بالذرة أو الجزيء، مما يعطيه القدرة على تفكيك أي مادة إلى مكوّناتها الذرية الأصغر. ومثل كل روبوت، فإنه مزوّد بعقل إلكتروني أي كمبيوتر يدير كل أعماله. ويتحكّم البشر بالرواصف عبر تحكّمهم بالكمبيوترات التي تدير الرواصف وبرامجها. ويمكن تخيّل راصف طبّي بحجم ال؟يروس مبرمجاً لملاحقة البكتيريا التي تسبّب أمراضاً في الإنسان. ويمكن حقن مجموعة من تلك الرواصف، في دم مريض مهدّد بالتهاب عجز الطب عن علاجه، حيث تلاحق البكتيريا وتمزّقها.

ويمكن تصنيع المواد النانوية على عدة أشكال وذلك بناء على الاستخدام المقرر لهذه المواد، ومن أهم هذه الأشكال ما يلي :

١ـ النقاط الكمية Quantum dots :

عبارة عن تركيب نانوي شبه موصل ثلاثي الأبعاد يتراوح إبعاده بين ٢ إلى ١٠ نانومتر، وهذا يقابل ١٠ إلى ٥٠ ذرة في القطر الواحد أو تقريباً ١٠٠ إلى ١٠٠٠٠٠ ذرة في حجم النقطة الكمية الواحدة. وتقوم النقطة الكمية بتقييد إلكترونات شريط التوصيل وثقوب شريط التكافؤ أو الاكسبتونات (وهي عبارة عن زوج مرتبط من الكترونات التوصيل وثقوب التكافؤ).

كما تبدى النقاط الكمية طبقاً طاقياً مكمما متقطعا وتكون الدوال الموجية المقابلة متمركزة داخل النقطة الكمية.

وعندما يكون قطر النقطة الكمية يساوي ١٠ نانومتر فإنه يمكن رصف ٣ ملايين نقطة كمية بجانب بعضها البعض بطول يساوي عرض إصبع إبـهام الإنسان.

٢- الفولورينFullerene :

تركيب نانوي غريب آخر للكربون وهو عبارة عن جزئ مكون من ٦٠ ذرة من ذرات الكربون ويرمز له بالرمز C60، وقد اكتشف عام ١٩٨٥م.

إن جزئ الفولورين كروي المظهر ويشبه تماماً كرة القدم التي تحتوي على ١٢ شكلاً خماسياً و٢٠ شكلاً سداسياً.

ومنذ اكتشاف كيفية تصنيع الفولورين عام ١٩٩٠م وهو يحضر بكميات تجارية. كما أمكن الحصول على جزئيات بعدد مختلف من ذرات الكربون مثل C36 وC48 وC70 إلا إن العلماء أبدوا اهتماما خاصا بالجزئي C60.

لقد سمى هذا التركيب بالفولورين نسبة للمخترع والمهندس المعماري وبكمنسترفولر (R. Buckminster Fuller).

وهكذا فقد نشأ فرع جديد يسمى كيمياء الفولورين حيث عرف أكثر من ٩٠٠٠ مركب فولورين منذ عام ١٩٩٧م، وظهرت تطبيقات مختلفة لكل من هذه المركبات، ومنها المركبات K3C60 وRbcs2C60 وC60-CHBr3 التي أبدت توصيلية فائقة (superconductivity).

كما امتشقت أشكال أخرى منها كالفولورين المخروطي والأنبوبي إضافة إلى الكروي

٣- الكرات النانوية: nanoballs :

من أهمها كرات الكربون النانوية والتي تنتهي إلى فئة الفولورينات، من مادة C60، لكنها تختلف عنها قليلاً بالتركيب حيث أنـها متعددة القشرة.

كما أنـها خاوية المركز، على خلاف الجسيمات النانوية، بينما لا يوجد على السطح فجوات كما هي الحال في الأنابيب النانوية متعددة الغلاف.

وبسبب أن تركيبها بشبه البصل فقد سماها العلماء (البصل) Bucky وقد يصل قطر الكرات النانوية إلى ٥٠٠ نانومتر أو أكثر.

٤- الجسيمات النانوية : Nanoparticles

على الرغم من أن كلمة (الجسميات النانوية) حديثة الاستخدام إلا أن هذه الجسيمات كانت موجودة في المواد المصنعة أو الطبيعة منذ زمن قديم.

فعلى سبيل المثال، تبدو أحياناً بعض الألوان الجميلة من نوافذ الزجاج الصدئة وذلك بسبب وجود مجموعات عنقودية صغيرة جداً من الأكاسيد الفلزية في الزجاج حيث يصل حجمها قريباً من الطول الموحى للضوء.

وبالتالي فإن الجسيمات ذات الأحجام المختلفة تقوم بتشتيت أطوال موجبة مختلفة من الضوء مما ينتج عنه ظهور ألوان مختلفة من الزجاج.

يمكن تعريف الجسيمات النانوية على أنـها عبارة عن تجمع ذري أو جزئي ميكروسوبي يتراوح عددها من بضع ذرات (جزئي) إلى مليون ذرة، مرتبطة ببعضها بشكل كروي تقريباً بنصف قطر أقل من ١٠٠ نانومتر.

فجسيم نصف قطري نانومتر واحد سوف يحتوي على ٢٥ ذرة أغلبها على سطح الجسيم، وهذا يختلف عن الجزئي الذي قد يتضمن عدداً من الذرات بأن أبعاد الجسيم النانوي تقل عن أبعاد حرجة لازمة لحدوث ظواهر فيزيائية معينة مثل : متوسط المسار الحر الذي تقطعه الإلكترونات بين تصادمين متتالين مع الذرات المهتزة، وهذا يحدد التوصيلية الكهربائية. وللتجمع الذري أعداد سحرية من الذرات لتكوين الجسيمات النانونية، فجسيمات السيلكون النانوية، مثلاً، تتكون من أعداد محددة من الذرات وليس عند أي عدد، لينشأ جسيمات بأنصاف أقطار محددة ١، ١,٦٧، ٢,١٥، ٢,٩ نانومتر فقط.

عند تعرض هذه الجسيمات لأشعة فوق بنفسجية فإنـها تبعث ضوء بلون مرئي طوله الموجي يتناسب عكسياً مع مربع قطر الجسيم، وبالتالي يمكن رؤية ألوان مرئية معينة.

عندما يصل حجم الجسيمات النانوية إلى مقياس النانو في بعد واحد فإنـها تسمى البئر الكمي (quantum well)، أما عندما يكون حجمها النانوي في بعدين فتسمي السلك الكمي (quantum wire)، وعندما تكون هذه الجسيمات بحجم النانو في ثلاثة أبعاد فإنـها تعرف بالنقاط الكمية (quantum dots).

ولابد من الإشارة هنا إلى أن التغير في الأبعاد النانوية في التركيبات الثلاثة السالفة الذكر سوف يؤثر على الخصائص الإلكترونية لها، مما يؤدي إلى حدوث تغيير كبير في الخصائص الضوئية للتركيبات النانوية.

تكتسب الجسيمات النانوية أهمية علمية حيث أنـها تقع بين التركيب الحجمي الكبير للمادة وبين التركيب الذري والجزئي، حيث تحتوي هذه الجسيمات في العادة على ١٠٦ ذرة أو أقل، أما الجزئي فإنه يمكن أن يحتوي على ١٠٠ ذرة أو أقل وقد يصل نصف قطرة إلى أكثر من نانو متر واحد.ومن الخصائص المهمة وغير المتوقعة للجسيمات النانوية هو أن الخصائص السطحية للجسيمات تتغلب على الخصائص الحجمية للمادة.

وبينما تكون الخصائص الفيزيائية للمادة الحجمية ثابتة بغض النظر عن حجمها، فإن تلك الخصائص للمادة عندما تصل إلى مقياس النانو سوف تتغير وبالتالي تعتمد على حجمها، مثل التقييد الكمي في الجسيمات النانوية شبه الموصلة، رنين البلازمون السطحي في بعض الجسيمات النانوية الفلزية.

ويلاحظ كذلك أن النسبة المئوية للذرات السطحية للمادة تصبح ذات أهمية بالغة عندما يقترب حجم المادة من مقياس النانو، بينما عندما تكون المادة الحجمية أكبر من ١ ميكرومتر فإن النسبة المئوية للذرات عند سطحها ستكون صغيرة جداً بالنسبة للعدد الكلي للذرات في المادة.

ومن الخصائص الأخرى للجسيمات النانوية هو إمكانية تعلقها داخل سائل أو محلول بدون أن تطفئ أو تنغمر وذلك لأن التفاعل بين سطح الجسيمات والسائل يكون قوياً بحيث يتغلب على فرق الكثافة بينهما لقد أمكن حديثا تصنيع جسيمات نانوية من الفلزات والعوازل وأشباه الموصلات والتركيبات المهجنة (مثل الجسيمات النانوية المغلقة) وكذلك تصنيع نماذج لجسيمات نانوية ذات طبيعة شبه – صلبه وهي الليبوزومات.

ومن الصور الأخرى للجسيمات النانوية هي النقاط الكمية شبه الموصلة واللوراتالنانوية.وتعتبر جسيمات النحاس النانوية التي يصل حجمها إلى أقل من ٥٠ نانومتر ذات صلابة عالية وغير قابلة للطرق أو السحب وذلك عكس ما يحدث لمادة النحاس العادية حيث يمكن ثنيها وطرقها وسحبها بسهولة.

٥-الأنابيب النانوية : Nanotubes :

تصنع الأنابيب النانوية، أحيانا، من مواد غير عضوية مثل أكاسيد الفلزات (أكسيد الفاناديوم، أكسيد المنجنيز)، تبتريدالبرونوالموليبدينوم، وهي شبيهة من ناحية تركيبها بأنابيب الكربون النانوية، ولكنها أثقل منها وليست بنفس القوة مثل أنابيب الكربون

وتعد أنابيب الكربون النانوية التي اكتشفت عام ١٩٩١م أكثر أهمية نظراً لتركيبها المتماثل وخصائصها المثيرة واستخداماتها الواسعة في التطبيقات الصناعية، والعلمية، وفي الأجهزة الإلكترونية الدقيقة، والأجهزة الطبية الحيوية.

يمكن وصف أنابيب الكربون على أنها عبارة عن شرائح من الجرافيت يتم طلبها حول محور ما لتأخذ الشكل الأسطواني حيث ترتبط ذرات نهايتي الشريحة مع بعضها لتغلق الأنبوب.

تكون إحدى نهايتي الأنبوب في الغالب مفتوحة والأخرى مغلقة على شكل نصف كرة، كما قد يكون جدار الأنبوب فردي الذرات وتسمي في هذه الحالة بالأنابيب النانوية وحيدة الجدار (SWNT (singl wall nanotube، أو ثنائي أو أكثر وتسمى الأنابيب متعددة الجدار (MWNT (multi wall nanotube ويتراوح قطر الأنبوب بين أقل من نانومتر واحد إلى ١٠٠ نانومتر (أصغر من عرض شعرة رأس بمقدار ٥٠٠٠٠ مرة)، أما طوله فقد يصل إلى ١٠٠ مايكرومتر ليشكل سلكاً نانوياً.

للأنابيب النانوية عدة أشكال فقد تكون مستقيمة، لولبية، متعرجة، خيزرانية أو مخروطية وغير ذلك.

كما أن لهذه الأنابيب خصائص غير اعتيادية من حيث القوة والصلابة والتوصيلية الكهربائية وغيرها. كما أن للكربون النانوي أشكالاً أخرى مثل الكرات النانوية والألياف النانوية. ويتم إنتاج أنابيب الكربون النانوية بعدة تقنيات منها، التفريغ القوسي، الكحت

الليزري، الترسيب بواسطة أول أكسيد الكربون ذي الضغط العالي، والترسيب بواسطة البخار الكيميائي.

٦- ألياف النانوية Nanofibres :

لاقت الألياف النانوية اهتماماً كبيراً مؤخراً لتطبيقاتـها الصناعية. وقد اكتشف العديد من أشكالها كالألياف السداسية والحلزونية والألياف الشبيهة بحبة القمح (coen-shaped).

إن الجزء الجانبي لليف النانوـاللويحي أو الأنبوبي له شكل سداسي، مثلاً، وليس أسطوانياً ومن أشهر الألياف النانوية تلك المصنوعة من ذرات البوليمرات. إن نسبة مساحة السطح إلى الحجم كبيرة في حالة الألياف النانوية، كما للأنابيب النانوية،حيث أن عدد ذرات السطح كبير مقارناً بالعدد الكلي، وهذا يكسب تلك الألياف خواص ميكانيكية مميزة كالصلابة وقوة الشد وغيرها مما يؤهلها بلا منافس لاستخدامها كمرشحات في تنقية السوائل أو الغازات، وفي الطب الحيوي وزراعة الأعضاء كالمفاصل ونقل الأدوية في الجسم وفي التطبيقات العسكرية كتقليل مقاومة الهواء إلى آخره من التطبيقات لا سيما بعد تطوير طرق التحضير.

هناك أكثر من طريقة لتحضير الألياف البوليمرية، من أشهرها التدوير الكهربي (electrospinning) ولا زالت تواجه العديد من الصعوبات للتحكم بخصائص الألياف الناتجة كاستمراري واستقامتها وتراصفها كما في الشكل.

٧-الإسلاك النانوية : Nanowires :

هي أسلاك بقطر قد يقل عن نانومتر واحد وبأطوال مختلفة أي بنسبة طول إلى عرض تزيد عن ١٠٠٠ مرة.

لذا فهي تلحق بالمواد ذات البعد الواحد، وكما هو متوقع ن فهي تفوق على الأسلاك التقليدية (ثلاثية الأبعاد)، وذلك بسبب أن الإلكترونات تكون محصورة كميا باتجاه جانبي واحد مما يجعلها تحتل مستويات طاقة محددة تختلف عن تلك المستويات العريضة الموجودة في المادة الحجمية.

وهنا تتضح أهمية الذرات السطحية مقارنة بالداخلية لظهور ما يعرف بالتأثير الحافي. وبسبب خضوعها للحصر الكمي المبني على ميكانيكا لكم، فسيكون لها توصيلية كهربية تأخذ قيما محددة تساوي تقريباً مضاعفات المقدر ١٢,٩ كيلو أوم – ١. وهي لا توجد في الطبيعة ولكنها تحضر في المختبر حيث منها الفلزي (كالنيكل والفضة والبلاتينيوم).وشبه الموصل (كالسيلكون ونترات الجاليوم وفوسفات الانديوم) والعازل (كالسيليكات وأكسيد التيتانيوم)، ومنها الأسلاك الجزيئية العضوية (DNA) وغير العضوية (مثل Mo6S9-xlx Li2Mo6Se6 التي ينظر لها كتجمعات بوليمرية) ذات القطر ٠,٩ من النانومتر وبطول يصل لمئات من المايكرومتر. يمكن استخدامها، في المستقبل القريب، لربط مكونات الكترونية دقيقة داخل دائرة صغيرة أو عمل وصلات ثنائية p-n وكذلك بناء الدوائر الإلكترونية المنطقية وقد تستخدم متقبلاً لتصنيع الكمبيوتر الرقمي.

لذا فتطبيقاتـها الإلكترونية المتوقعة كثيرة جداً مما سيقود إلى الحساسات الحيوية الجزئية النانوية وللأسلاك النانوية عدة أشكال فقد تكون حلزونية (spiral) أو تكون متماثلة خماسية الشكل وقد تكون الأسلاك النانوية عند تحضيرها في المختبر على شكل أسلاك متعلقة من طرفها العلوي أو تكون مترسبة على سطح أخر.

ومن الطرق المستخدمة لإنتاج الأسلاك المتعلقة عمل كحت كميائي لسلك كبير أو قذف سلك كبير بواسطة جسيمات ذات طاقة عالية.

٨- المركبات النانوية : Nanocomposites

هي عبارة عن مواد يضاف إليها جسيمات نانوية خلال تصنيع تلك المواد ونتيجة لذلك فإن المادة النانوية تبدي تحسناً كبيراً في خصائصها.

فعلى سبيل المثال، يؤدي إضافة أنابيب الكربون النانوية إلى تغيير خصائص التوصيلية الكهربائية والحرارية للمادة.

وقد يؤدي إضافة أنواع آخري من الجسيمات النانوية إلى تحسين الخصائص الضوئية وخصائص العزل الكهربي وكذلك الخصائص الميكانيكية مثل الصلابة والقوة.

يجب أن تكون النسبة المئوية الحجمية للجسيمات النانوية المضافة منخفضة جداً (في حدود ٠,٥% إلى ٥%) وذلك بسبب أن النسبة بين المساحة السطحية إلى الحجم للجسيمات النانوية تكون عالية تجرى البحوث حالياً للحصول على مركبات نانوية جديدة ذات خصائص ومميزات تختلف عن المركبات الأصلية. ومن المركبات النانوية المعروفة الآن هي المركبات البوليمرية النانوية.

طرق تصنيع المواد النانوية

يوجد هناك طريقتين لإنتاج المواد النانويه الأولى تبدأ من المواد في حالتها الطبيعيهعندما تكون صلبة بعد ذلك يتم تكسيرها أو تصغيرها حتى تصل إلى قطع صغيرة جدا (لدرجه النانو) بإستخدام الطرق الميكانيكية أو الكيميائية ..... وهذه الطريقة تسمى top-down) من الأعلى للأسفل وعكس هذه الطريقة وهي الطريقة الثانية لإنتاج المواد النانوية 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 من الأسفل إلى الأعلى وفي الأعلي صورة توضيحية (bottom-up) الطريقة تسمى مبسطة لهاتين الطريقتين فإن أتجهت من أعلي لاسفل فهذه الطريقة الأولى و ان أتجهت من أسفل لاعلي فهذه الطريقة الثانية.

ومعظم المصنعين يهتمون بالتحكم في :

١ - حجم الجزيئات: (particle size) فالحجم مهم عندما تتعامل مع المواد النانوية

فمثلا السيليكون النانوي عندما يكون حجم الجزيئات ١nm فإن السيليكون يشع أزرق بينما إذا كان حجم جزيئات السيليكون ٣nm فإنها تشع في المنطقة الحمراء وما بينها يشع أخضر على عكس المواد عندما تكون bulk فالحجم يكون غير مهم ولا تتغير خصائص المادة اذا اختلاف حجمها .

وفي الأسفل صورة للسيليكون النانوي وهو يشع أحمر عند تعريضه لأشعة فوق بنفسجية . الأولى من اليمين هي عينة السول جل (sol-gel) بدون نانو سيليكون فسنلاحظ في الصورة أنها لا تشع والثانية من اليمين هي عينة السول جل في طور الجل ومطعم فيها جزيئات السيليكون النانوية نلاحظ أنها تشع والجزيئات متوزعة بانتظام في العينة والثالثة من اليمين هي عينة السيليكون نانو معلقة في محلول التيتراهيدروفوران وهذه العينة أول من قام بتصنيعها البروفيسور منير نايفة وآخرون والعينة الرابعة هي أيضا عينة السول جل ولكن في طور السائل .

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

٣ -توزيع الجزيئات: (size distribution) فهو مهم جدا في تحديد خواص المواد هل التوزع منتظم أم غير منتظم أو هل هي مستقرة أم غير مستقره ففي الصورة السابقة في السول جل (في طور الجل) نرى أن جميع أجزاء العينة تشع فهذا دليل على أن جزيئات السيليكون متوزعة بانتظام في السول جل لكن مع الأسف بعد عدة أيام نزلت جزيئات السيليكون النانوية إلى الأسفل وأصبح التوزيع غير منتظم والدراسات الآن جارية في جعلهامنتظمةومستقرة .

٤ - تركيب الجزيئات: (particle composition) .

٥ - درجة تجمع الجزيئات: (degree of particle agglomeration) نلاحظ في الصورة التي في الأسفل (صورة المجهر الإلكتروني SEM) تكتل الجزيئات متباعدة (النقاط البيضاء) .

هذه الخمسه نقاط المهمه في تحديد خصائص المواد النانويه والان نبدأ بشيء من التفصيل لطرق تصنيع المواد النانويه وهي (top-down) و (Bottom-up) .

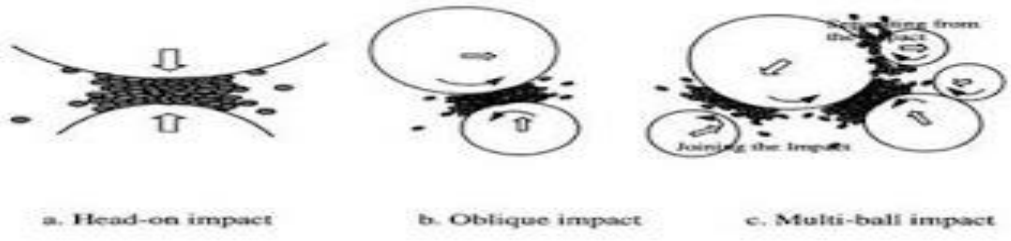
أولا : طريقة (top-down)

كما ذكرنا سابقا تعريفها فهي تبدأ من bulk حتى تصل إلى قطع نانوية وهي الطريقهالمستخدمه في الصناعه حاليا .

ولكي تصل إلى قطع نانوية نذكر لكم بعض الطرق المستخدمه مثل الطحن (milling) أو الحك (الحفر) (etching) وهذه الطريقة هي الطريقة التي استخدمها البروفيسور منير نايفة في صناعه السيليكون النانوي أو عن طريق الاستئصال بالليزر. وجميع هذه الطرق ممكن أن تتم في بيئة مفرغة أو غير مفرغة (الهواء الهادي)

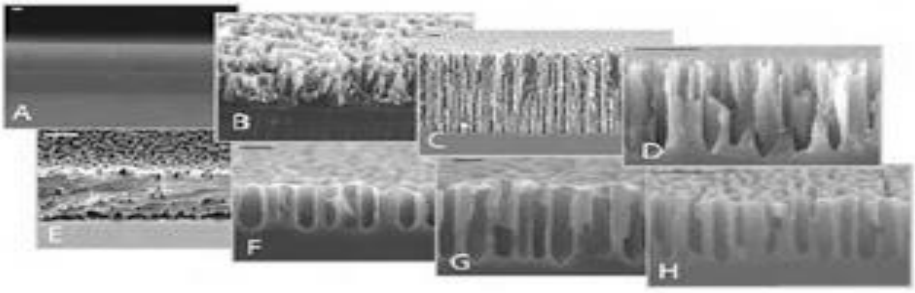
ففي بعض هذه الطرق تكون الجزيئات النانوية حساسا جدا(أي سريعة التفاعل) وتميل إلى أن تتكتل وتتجمع مع بعضها البعض (وبذلك يكبر حجمها ونحن لا نريد ذلك بل نريد تصغيرها) لذلك يستحسن استخدام غاز لكي يكسو الجزيئات النانوية ويمنعها من التكتل والتجمع مع بعضها البعض .

١ -طريقة الطحن milling: وهى طريقة ميكانيكية تنتج مواد نانوية على شكل مسحوق (بودر) 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



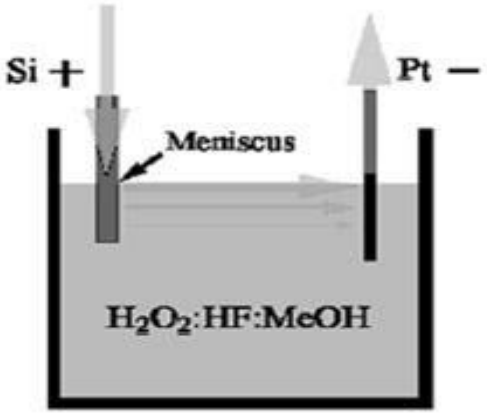
ويمكن ان تصنع بودرة يصل حجمها من ٣ إلى ٢٥ نانو متر وهذه صورة أحد أجهزة الطحن المستخدمه في صناعه النانو

٢ - طريقة الحك أو الحفر (etching) : وهذه الطريقة استخدمها البروفيسور منير نايفة 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 (ومواد أخرى) الذي يقوم بحك شرائح السيليكون ثم تخرج جزيئات السيليكون فتكون على السطح ثم توضع هذه الشرائح في أي محلول تريد مثل التيتراهيدروفوران أو الميثانول أو ..... 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 في الأعلى ،العينة الثالثة من اليمين) هي عبارة عن جزيئات سيليكون نانوية معلقة في محلول التيتراهيدروفورانTHF ويستحسن وضع شرائح السيليكون في محلول (THF أو الإيزوبروبانولISO أو ... لأنه دلت الدراسات على أن الجزيئات تكون أكثر استقرار في هذه المحاليل) وهذه صورة المجهر الإلكتروني SEM لشرائح سيليكون نانويه .

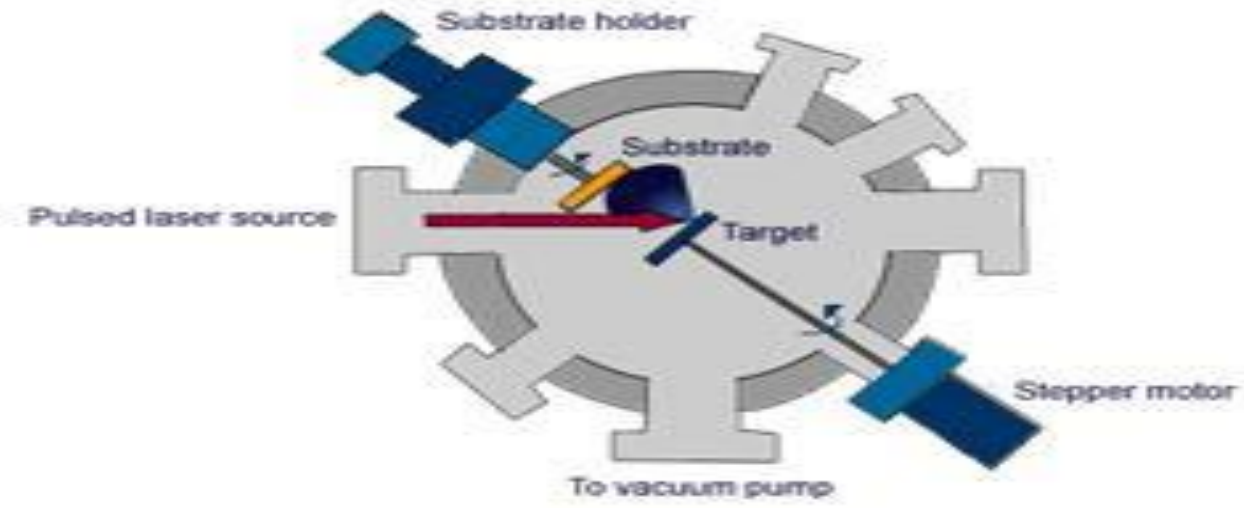


الشريحة A عبارة عن شريحة سيليكون لم تتعرض للحك أما الباقي بعد التعرض للحك

٣ - 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 بدورة يخرج جزيئات السيليكون النانوية كما في الشكل التالي

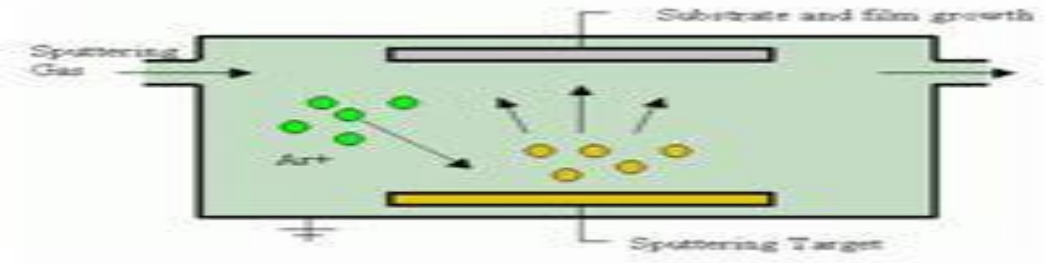


٤ - طريقة الاستئصال الليزري : يتم استخدام ليزر نبضي ذو طاقة عالية مركز على هدف صلب وموضوع في غرفة مفرغة من الهواء فيتفاعل شعاع الليزر مع الهدف فتتطاير الجزيئات مكونة بلازما وتترسب على القاعدة وتتكون أفلام رقيقة كما في الشكل التالي



وكانت أول مرة قد استخدمت فيها هذه الطريقة في عام ١٩٦٠ باستخدام ليزر الياقوتي إلا أن الأفلام الرقيقة المنتجة كانت ملوثة ومع الابحاث تم تحسين هذه الطريقة .

٥ - طريقة التنفيل (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 (أو تتفل) لتترسب في القاعدة لتكون فيلم رقيق ولا بد من وضع غاز لكي يمنع التكتلات وهذا الشكل يوضح ذلك



وهذه صورة جهاز sputtering

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 :

١ - طريقة السول - جل (sol-gel) وهى تمر بطورين طور السائل (sol) ثم بعد فترة تتبخر المادة لتتحول إلى طور الجل (gel) ولذلك سميت هذه الطريقة طريقه السول - جل

٢ - طريقة Aerosol وهذه نفس طريقة السول جل إلا أنها تبدأ بطور الغاز وتنتهي بطور السائل .

٣ - طريقه (CVD) أختصارا الي Chemical vapour deposition .

تقنية sol-gel method :

تعد تقنية الصل-جل من التقنيات المكتشفة قديماً لكنّ العمل بها بدأ في ستينيات القرن الماضي مع تزايد استخدام هذه التقنية لما فيها من ميزات لا تتواجد في الطرق التقليدية للاصطناع. تعرف هذه التقنية على أنّهاالطريقة الموجهة لتشكيل الأكاسيد اللاعضوية، ذات البنى الهلامية، والتي يتم تحويلها لبنى زجاجية (غير متبلورة) صلبة عند درجات

حرارة منخفضة، ويمكن تعريفها من وجهة نظر تيرموديناميكية على أنها تشكيل طور صلب مستقر نسبياً عند درجة حرارة معينة، بدءاً من الطور السائل (المحلول [1].(إحدى تقنيات إنتاج المواد السيراميكية المتقدمة. الصّل هو محلول غروانيّ، بينما الجلّ هو مركّب هلامي.

شرح الطريقة:

يتم في هذه العملية تحويل محلول من المركبات المعدنية أو معلّق من الجزيئات الدقيقة جداً في سائل (والتي يتم تسميتها الصّل) إلى كتلة لزجة جداً (ما يسمّى الجلّ.(

يمكن التمييز بين عمليتين مختلفتين لتفاعل الصل-جل وذلك بالاعتماد على فيما إذا استخدم محول في العملية أو مادة غروانية. في حال استخدام الصل فإن مادة الجل الناتجة ستتألف من جزيئات غروانية بالإمكان تحديدها والتي تم ربطها ببعضها البعض عبر القوى السطحية لتشكل فيما بينها شبكة. وفي حال استخدام محلول عادي، ويعتبر المحلول الناتج عن مركبات معدنية عضوية محلولاً نموذجياً (مثل ألكوكسيدات المعادن)، فإن مادة الجل الناتجة ستتألف في أغلب الحالات من شبكة من السلاسل البوليميرية المتشكلة بواسطة تفاعلات الحلمأة) التحلل بالماء) والتكثيف.

تنال عملية محلول الصل-جل هذه اهتماماً معتبراً في مجال الأبحاث؛ فالعملية التي ترتكز على تكوين مركب هلامي بواسطة المواد المعلقة لها طيف واسع من التطبيقات الصناعية.

تسلسل الخطوات الأساسية في هذه العملية :

وكما هو مشار إليه في السطور السابقة فإن مادة البدء الأولية تتألف عادة من محلول من ألوكسيدات المعادن في مادة كحولية مناسبة. تمتلك ألوكسيدات المعادن الصيغة العامة $M(OR)x$ويمكن اعتبارها إما على أنها مشتق كحولي ROH حيث R من المجموعة الألكيلية، وفيها يتم استبدال بروتون جذر الهيدروكسيل بآخر معدني؛ أو على أنها مشتق

من هيدروكسيد معدني .M(OH)x يتم إضافة الماء لهذا المحلول إما في الحالة النقية المقطرة أو في الحالة الممددة بالكحول. يمكن أن تتم تفاعلات الحلمأة والتكثيف مع التحريك المستمر وعند درجات حرارة أعلى بقليل من درجة حرارة الغرفة (٥٠-٩٠ C) ومع تراكيز مناسبة من المواد المتفاعلة ودرجة pH كافية في المحلول، مما يقود لتشكيل سلاسل (حلقات) بوليميرية. لو أخذنا مثالاً عن معدن رباعي التكافؤ (على سبيل المثال M =Si) فإن التفاعلات ستكون:

تفاعل الحلمأة

$$M(OR)4 + H2O - - > M(OR)3 + ROH$$

تفاعل التكثيف

$$M(OR)3OH + M(OR)4 - - > (RO)3 - - M - - O - - M - - (OR)3 + ROH$$

تقود أحياناً عملية البلمرة للمكونات المتشكلة عبر تفاعلات الحلمأة والتكثيف مع الربط البيني والمتقاطع للسلاسل البوليميرية إلى ازدياد ملحوظ في لزوجة مزيج التفاعل وفي إنتاج المادة الهلامية. يمتلك الجلّ شبكة صلبة مستمرة ومعامل مرونة على القص متناهي في الصغر. يستخدم عادة الفائض من الماء والكحول في التفاعلات بحيث يكون مقدار المادة الصلبة في الجلّ (أي محتوى المواد الصلبة في الجلّ) قليل قدر الإمكان وأقل من ٥-١٠% من الحجم في أغلب الأحيان. يتألف ما تبقى من الحجم من سائل يجب إزالته قبل مرحلة الشي.

يمكن اعتبار مرحلة تجفيف المنتجات الهلامية من أكثر المراحل صعوبة واستهلاكاً للوقت في عملية التصنيع الكلية وبشكل خاص عندما يكون المطلوب الوصول إلى مواد أحادية البنية مباشرة من الجلّ. بشكل طبيعي يوجد السائل في قنوات دقيقة بقطر من رتبة

~٢-٥٠ نانومتر. ينتج عن إزالة السائل بالتبخير نتيجتان: تتولّد إجهادات شعرية كبيرة، ويحدث انكماش معتبر في الجلّ تحت تأثير الإجهادات الشعرية.

يجب أن لا ننسى أن المواد الناتجة على شكل جل ضعيفة البنية نوعاً ما، والتشقق والالتواء هي من المشاكل التي قد تحدث ما لم يتم أخذ الاحتياطات اللازمة. إذا تم التبخر بشكل بطيء بغية ضبط ضغط البخار في السائل فإن عملية التجفيف قد تأخذ عدة أسابيع في حالة جل ذي سماكة تقدر بعدة سنتيمترات. يفيد التعتيق قبل التجفيف في تمتين الشبكة في الجل وبالتالي تقليل مخاطر الانهيار . تم لحظ أن إضافة مواد كيميائية محددة إلى المحلول قبل بداية العملية يسرّع من عملية التجفيف بشكل معتبر . تتضمن هذه المركبات التي تسمى إضافات ضبط التجفيف الكيميائية (DCCA) الفورمأميد(NH2CHO) ، أو الجليسيرول(C3H8O3) ، أو حمض الأوكساليك .(C2H2O4) وبينما يعتبر دورها في عملية التجفيف ليس بواضح، من المعروف أنها ترفع قساوة) وكذلك متانة) الجل. لكنها على الطرف المقابل قد تسبب مشاكل خطرة خلال مرحلة الشي لأنه من الصعب إحراقها. استخدام التجفيف فوق الحرج هو بحث آخر، حيث يتم تجنب المشاكل المتعلقة بالإجهادات الشعرية عبر إزالة السائل من المسامات عند قيم درجة حرارة وضغط أعلى من القيم الحدية . يحتوي الجل على الرغم من مرحلة التجفيف على مقدار صغير من الماء الممتزّ والزمر العضوية مثل زمر الألكيل المتبقية والمثبتة كيميائياً إلى السلاسل البوليميرية. يتم إزالتها عادة عند درجة حرارة أقل من ~٥٠٠ C وذلك قبل مرحلة التكثيف عند درجات حرارة أعلى من ذلك. يحدث هذا التكاثف عادة عند درجات حرارة أقل بكثير من تلك المطلوبة لصنع مادة مكافئة عبر طريقة تصنيع أكثر عمومية (كعملية تلبيد المساحيق). ينتج هذا التكاثف عند درجات حرارة أقل من المعتاد بسبب الطبيعة اللابلورية للجلّ والمسامية الدقيقة جداً. على كلّ، إن تبلور الجلّ قبل حصول تكاثف ملحوظ يمكن أن يقلل بشكل حاد من سهولة عملية التلبيد.

ميزات العملية :

وكإحدى طرق تصنيع المواد السيراميكية، تمتلك عملية الصّل-جلّ عدداً من المحاسن. بسبب سهولة تنقية السوائل (كونها مادة البدء الأولية للعملية) فإنه يمكن إنتاج مواد بدرجة نقاوة عالية. يمكن أيضاً إنتاج المواد ذات درجة التجانس الكيميائي الجيدة استثنائياً، والتي تكون مرغوبة جداً وخصوصاً في حالة الأكاسيد المعقدة، هذا لأن خلط المكونات يحدث على المستوى الجُزَيئيّ خلال التفاعلات الكيميائية. درجات حرارة التكاثف المنخفضة هي ميزة جيدة أخرى. يجب أن لا ننسى وجود مساوئ حقيقية. مواد البدء الأولية (مثل ألكوكسيدات المعادن) غالية بعض الشيء. ذكرنا سابقاً الصعوبات في مرحلة التجفيف المعتادة والتي خلالها التشققات والالتواءات والانكماش الملحوظ هي مشاكل عمومية.

بسبب هذه المشاكل بالتحديد أثناء مرحلة التجفيف يتم استخدام طريقة الصل-جل قليلاً في تصنيع المواد السيراميكية أحادية البنية. لكنّها شهدت استخداماً معتبراً في تصنيع المنتوجات الصغيرة أو الرقيقة مثل الأغشية والألياف والمساحيق. إن استخدامها في هذه المجالات متوقع له أن ينمو بشكل مطّرد في المستقبل.

تطبيقات تكنولوجيا النانو

(١) مجال الطب

- التشخيص المبكر للأمراض وتصوير الأعضاء والانسجة .
- توصيل الدواء بدقة الى الانسجة والخلايا المصابة مما يزيد من فرص الشفاء ويقلل من الأضرار الجانبية للعلاج التقليدي الذي لا يفرق بين الخلايا المصابة والخلايا السليمة .
- إنتاج أجهزة متناهية الصغر للغسيل الكلوي يتم زراعتها في جسم المريض .
- إنتاج ربوتات نانوية يتم إرسالها الى تيار الدم حيث تقوم بإزالة الجلطات الدموية من جدار الشرايين دون تدخل جراحي .

(٢) مجال الزراعة

- التعرف على البكتريا في المواد الغذائية وحفظ الغذاء .
- تطوير مغذيات ومبيدات حشرية وأدوية للنبات والحيوان بمواصفات خاصة .

(٣) مجال الطاقة جال الطاقة

- إنتاج خلايا شمسية باستخدام نانو السيليكون تتميز بقدرة تحويلية عالية للطاقة فضلاً عن عدم تسرب الطاقة الحرارية .
- إنتاج خلايا وقود هيدروجيني قليلة التكلفة وعالية الكفاءة .

(٤) مجال الصناعة

- إنتاج جزيئات نانوية غير مرئية تكسب الزجاج والخزف خاصية التنظيف التلقائي .
- تصنيع مواد نانوية من اجل تنقية الاشعة فوق البنفسجية بهدف تحسين نوعية مستحضرات التجميل والكريمات المضادة لأشعة الشمس .
- تكنولوجيا التغليف بالنانو على شكل طلاءات وبخاخات تعمل على تكوين طبقات تغليف تحمي شاشات الأجهزة الالكترونية من الخدش .
- تصنيع أنسجة طاردة للبقع وتتميز بالتنظيف الذاتي .

(٥) مجال وسائل الاتصالات

- أجهزة النانو اللاسلكية والهواتف المحمولة والأقمار الصناعية .
- تقليص حجم الترانزستور.
- تصنيع شرائح إلكترونية تتميز بقدرة عالية على التخزين .

(٦) مجال البيئة

مثل المرشحات النانوية التي تعمل على تنقية الهواء والماء ، وتحلية الماء وحل مشكلة النفايات النووية ، إزالة العناصر الخطيرة من النفايات الصناعية .

مجهر القوة الذرية

مِجهر الطاقة الذرية) بالإنجليزية (Atomic Force Microscope, AFM):أو ما يسمى مجهر القوة الذرية AFM هو جهاز يستخدم في مجال تقنية النانو لمعرفة ورسم تضاريس السطوح ذات الأبعاد النانوية والميكرونية.

ميكروسكوب القوة الذرية أو ميكروسكوب القوة الماسحة Scanning Force Microscopy (SFM)هو ميكروسكوب ذو قدرة تحليلية عالية وهو أحد أنواع ميكروسكوبات المجسات الماسحة والذي تحدثنا عن واحد منها وهو الميكروسكوب النفقي الماسح STM في مقال سابق. ولكن هذا الميكروسكوب له قدرة تحليل تصل إلى اجزاء من النانومتر حيث انه يفوق حد تكبير الميكروسكوبات الضوئية بأكثر من ١٠٠٠ مرة. ويعتبر هذا الميكروسكوب متطورا عن الميكروسكوب النفقي الماسح .STM اخترع ميكروسكوب القوة الذرية AFM العالمينQuateو Gerber في العام ١٩٨٦. وتوفر أول جهاز للاستخدام في المختبرات العلمية في العام ١٩٨٦. ويعتبر هذا الميكروسكوب الأكثر شهرة كأداة تكبير وقياس وتحريك على المستوى النانوي.

وحديثاً تمكن علماء فيزيائيون في جامعة اوساكا في اليابان من استخدام ميكروسكوب القوة الذرية AFM في التعرف على هوية التركيب الكيميائي وتحديد نوع كل ذرة ومكان تواجدها على المخطط ثلاثي الابعاد لتضاريس سطح المادة على المستوى الذري. وقد اكتشف هؤلاء العلماء ان التفاعلات تشكل بصمة ذرية لتمييز الذرات باستخدام ميكروسكوب.AFM

مبدأ عمل الجهاز :

يتألف الجهاز من ابرة ذات ابعاد ميكرونية تقوم بالمرور على السطح المراد مسحه، تكون هذه الابرة مثبتة إلى حامل افقي بينما تكون هي نفسها عمودية على هذا الحامل وعلى السطح المراد مسحه، يتم إسقاط شعاع ليزري على الحامل والذي يرتفع وينخفض مع ارتفاع وانخفاض الابرة وبالتالي مع تنوع تضاريس السطح من ارتفاع وانخفاض، ويتم التقاط منعكس الشعاع الليزري على الحامل على مستقبل وبالتالي يتم تحديد ورسم تضاريس السطح الممسوح تبعا لحركة منعكس الشعاع الليزري.

يستطيع مجهر القوة الذرية رؤية أحجام بين ٢٠ - ٣٠٠ نانومتر ، وهي أحجام الفيروسات .أما أحجام البروتينات فهي ما بين ١ - ٣٠ نانومتر. وبالمقارنة بأحجام كرات الدم الحمراءفهي تصل إلى نحو ٧٠٠٠ نانومتر (أي ٧ ميكرومتر)

استخدام الجهاز :

يستخدم مجهر الطاقة الذرية في معرفة تضاريس السطوح ذات الابعاد النانوية وحتى الميكرونية، في السنوات الأخيرة تنوع استخدام هذا الجهاز حيث أصبح يستخدم في قياسات أخرى مثل قياس مرونة الجزيئات النانوية والميكرونية والخلايا كما أصبح يستخدم في قياس طاقة الالتصاق بين الجزيئات الكيميائية والجزيئات النانوية والميكرونية والخلايا أيضا.

يتكون ميكروسكوب القوة الذرية AFM من ذراع cantilever في نهايته مجس probe مكون من رأس حاد يعرف بالـ tip يستخدم لمسح سطح العينة. تكون الذراع مصنوعة من مادة السليكون أو نيتريد السيليكون بنصف قطر في حدود بضع نانومترات. عندما يقترب رأس المجس من سطح العينة تتولد قوة بين رأس المجس وسطح العينة تؤدي هذه القوة إلى انحراف في الذراع بناء على قوة هوك. وقد تكون القوة المتبادلة قوة ميكانيكية أو قوة فاندرفال أو أو قوة شعرية قوة كهروستاتيكية أو قوة مغناطيسية أو قوة رابطة كيميائية أو

قوة كزيمار أو غيرها من أنواع القوة وهذا حسب نوع السطح الذي يتم دراسته. كما يمكن دراسة العديد من أنواع هذه القوة باستخدام مجسات خاصة وعندها يسمى الميكروسكوب باسمها مثل ميكروسكوب القوة المغناطيسية magnetic force Microscope (MFM)أو ميكروسكوب المسح الحراري scanning thermal microscopy أو غيره. وفي كل هذه الميكروسكوبات تحدث القوة المتبادلة باختلاف أنواعها انحراف في ذراع ميكروسكوب القوة الذرية يقاس هذا الانحراف بواسطة انحراف شعاع ليزر عن مرأة مثبتة على ذراع الميكروسكوب. وشعاع الليزر المنعكس يرصد على مصفوفة خطية من الفوتودايود .Photodiodes. وهناك طرق أخرى لقياس الانحراف مثل مقياس التداخل الضوئيoptical interfermetry ، أو باستخدام بيزوالكترك أو مجس سعة كهربية. وحسب طريقة قياس الانحراف يتم تصميم ذراع الميكروسكوب فمثلا لو كانت طريقة القياس تعتمد على الكهرباء الانضغاطية (بيزوالكتروك) فان الذراع تصنع من مواد بيزوالكتروك. ولكن تعتبر طريقة قياس الانحراف بشعاع الليزر الطريقة الادق والاكثر استخداما. اذا تم مسح المجس عند ارتفاع معين من سطح العينة فقد يكون هناك خطورة على المجس بان يصطدم بالسطح، ولتجنب حدوث هذا يتم استخدام تغذية عكسية للتحكم في المسافة بين المجس وسطح العينة لتحافظ على القة المبتادلة بينهما ثابتة. ويتم تثبيت العينة على قاعدة من مادة بيزوالكترك تحرك العينة في الاتجاه z للحفاظ على قيمة ثابتة للقوة المتبادلة بين المجس وسطح العينة وكذلك تحريك العينة في البعدين x و y. وهناك أنواع أخرى من ميكروسكوبات القوة الذرية تستخدم ٣ بلورات بيزوالكتريك كل بلورة مسئولة عن اتجاه من اتجاهات الحركة الثلاثة. وفي التصاميم الحديثة يتم تثبيت الذراع على ماسح بيزوالكتريك افقي في حين يتم تحريك العينة فقط في الاتجاهين x و y. وفي النهاية نحصل على خريطة لمساحة تمثل طبوغرافيا سطح العينة. يمكن تشغيل ميكروسكوب القوة الذرية AFM بعدة انماط تشغيل وهذا حسب الاستخدام المطلوب

ونوع الفحص المراد. وبصفة عامة يمكن تقسيم انماط التشغيل بنوعين هما نمط التشغيل الاستاتيكي أو نمط الاتصال والنوع الثاني هو نمط التشغيل الديناميكي أو نمط عدم الاتصال

المصادروالمراجع

ولاً: المراجع العربية:

١- مقدمة فى تقنية النانو، محمد الصالحى وعبد الله الضويان، من مطبوعات جامعة لملك سعود، ١٤٢٨ هـ.

١- تقنية النانو أين ستقودنا ، عبدا لله الضويان و محمد الصالحى من مطبوعات جامعة الملك سعود، ١٤٢٨ هـ.

٢- مقالات من الموقع العربى : www.islam-online.net.

٤- مقالات من جريدة الأهرام المصرية.

٥- مجلة النانو (معهد الملك عبد الله لتقنية النانو) ، العدد الأول – نوفمبر ٢٠٠٨م.

انياً: المراجع الأجنبية:

- .(٢٠٠٥Dutta and H. Hofmann "Nanomaterials", Electronic Book. ١

-٢ /http://uw.physics.wisc.edu

-٣ http://www.technologyreview.com/nanotech

-٤ http://www.technologyreview.com/Nanotech

٥-http://www.technologyreview.com/Nanotech

٦- **http://en.wikipedia.org**

٧-**http://www.sciencedaily.com**

٨-.**http://www.nanotechnology.com**

٩- " Dutta , I. M. Reaney, P. R. I. Cabarrocas and H. Hofmann

.٨٤٣)١٩٩٥(٦Nanomaterials" , Nanostructured Mater.