طريقة تصنيع المواد النانوية:

عند تصنيع مواد النانو فان الحجم الصغير ليس هو الهدف النهائي، فهناك خصائص أخرى مهمة لصناعة المواد النانوية (وقد تم ذكرها في المحاضرة السابقة).

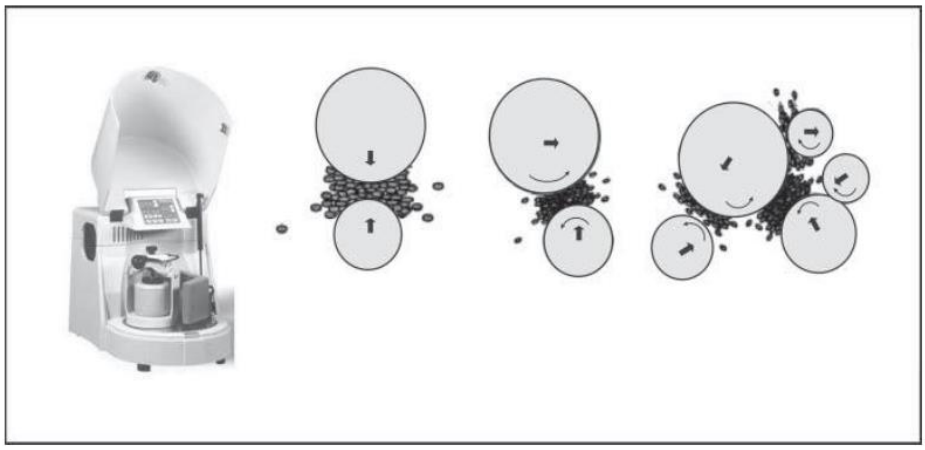
فهناك طريقتين اساسيتين تحقق ماذكر سابقا وتندرج تحت كل طريقة عدد مختلف من طرق التصنيع وهذه الطرق هي :

1- **طريقة التحضير من الاعلى الى الاسفل: (Top-Down Methods)**

هي طريقة تصنيع المواد النانوية من قطعة كبيرة Bulk الى الابعاد ضمن الحدود النانوية، وتتضمن الطريقة عملية الطحن بالكرات milling ball ، العمليات الميكاكيميائية، التحطيم بالالكترونات، الرش sputtering، الاستخلاص الليزري ablation ، النقش الصوري lithography ، ترسيب الاغشية الرقيقة والحفر etching . تتم هذه العمليات جميعها في جو خامل inert أو مفرغ من الهواء. بعد إتمام عملية التصنيع تتكون جسيمات نانوية نشطة بهيئة تكتلات. أذا استخدم غاز فعال خلال عملية التصنيع فمن الممكن حدوث بعض التفاعلات الاضافية وهذا قد يساعد في تغليف الجسيمات النانوية بمادة أضافية تعمل على منع حدوث المزيد من التفاعلات بين الجسيمات النانوية مع بعضها أو مع الجو المحيط بها.

أ) <u>الطحن الميكانيكي:</u>

تستخدم هذه الطريقة في المواد والصناعات المعدنية. خلال هذه العملية يتعرض المسحوق المعدني أو السبيكة لعمليات سحق في الحجرة بوجود الاهتزازات وكما في الشكل:



تكون الكرات أو الاسطوانات مصنوعة من التنكستن كاربيد وتتحرك بزوايا مختلفة. حجم حبيبات المسحوق الذي سيطحن بحدود 50 مايكرون. فعند طحن المركب او العنصر المعدني فان حجم الحبيبات سوف يصل الى حجم الحبيبات النانوية وبحدود 3-25 نانو. من مميزات هذه الطريقة انها تتم بدرجات حرارة منخفضة مما يسمح بنمو الحبيبات النانوية بشكل بطيء كذلك فان هذه الطريقة مناسبة لتحضير السبائك والمركبات المعدنية النانوية.

ب) الطريقة الميكاكيميائية:

تعد هذه الطريقة من الطرق الرخيصة والفريدة لانتاج مواد متنوعة من المساحيق وهي مشابهة للطريقة الميكانيكية السابقة والفرق بينهما انه يحدث تفاعل كيميائي مع الحركة الميكانيكية للكرات. لأنتاج جسيمات نانوية محددة توضع مادة precursor تساعد في بدء التفاعل وتوجد خيارات متنوعة من هذه المادة مثل الاكاسيد، الكاربونات، الاملاح، الكلوريدات، الفلوريدات والهيدروكسيدات. تكون المادة الناتجة بعد عملية الطحن نانوية أحادية الطور بقطر 1-1000 نانومتر.ومن الامثلة على ذلك هي طحن خليط من FeCl3 مع مادة Na مما يؤدي الى تشكيل حبيبات نانوية من الحديد ممزوجا مع NaCl والذي يمكن التخلص منه بواسطة الماء ليتبقى مسحوق الحديد فقط.

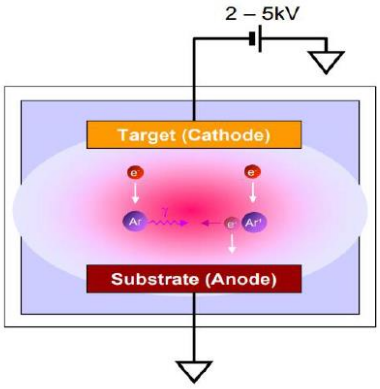
ج) **التفجير الالكتروني: Electro-explosion**

يتم تسليط تيار كهربائي عالي خلال وقت قصير جدا على سلك معدني رفيع تحت ضغط الاركون (غاز نبيل) مما يؤدي الى رفع درجة حرارة السلك الى $(2-3)X10^4$ ^oC وتحوله الى حالة البلازما المقيدة مسببة انتاج مسحوق معدني نانوي. من أمثلة هذه الطريقة تفجير سلك الالمنيوم لانتاج جسيمات الالمنيوم النانوية.

د) **الرش Sputtering**

هي طريقة تقليدية لتحضير الاغشية الرقيقة وتكون مناسبة للمواد ذات درجة الانصهار العالية. حيث يتم تأكل مادة الهدف بواسطة سيل من الايونات عالية الطاقة مما يؤدي الى انطلاق ذرات الهدف بأتجاه الشريحة الاساسية المصنوعة من السليكون اذا كان المطلوب تحضير نانوسليكون. تكون ذرات الرش بالطور الغازي وغير متوازية حراريا وتترسب في جميع انحاء حجرة التفاعل chamber والتي تحتوي على غاز الاركون الخامل. من مميزات هذه الطريقة النقاوة العالية للمادة المترسبة على شريحة السليكونوسهولة ودقة التحكم بحزمة الايونات من

حيث الكثافة والطاقة. تبدأعملية الرش عندما تتجاوز طاقة الايونات طاقة عتبة الرش للمادة (طاقة ارتباط السطح). وهناك بعض الظواهر التي تحدث عند اصطدام الايونات بسطح مادة الهدف وهي:



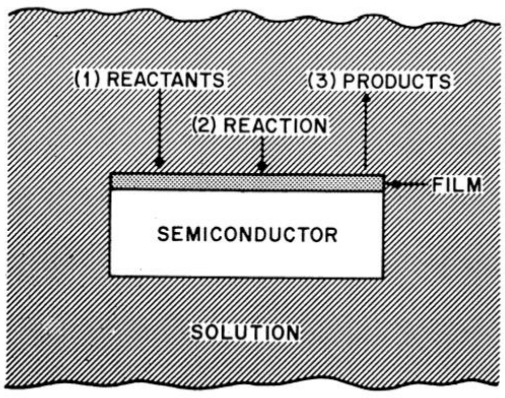
1- انعكاس الايونات.
2- انطلاق الالكترونات.
3- التصادمات المتتالية والتي تسبب تأكل المادة.
4- الاشعاع الكهرومغناطيسي.

هـ) النقش أو الحفر etching

وهي من أوسع الطرق استخداما والتي تعتمد على ازالة جزء من المادة. ويتم الحفر اما بالمواد الكيميائية او البلازما او بالتفريغ الكهربائي السريع. في الازالة الكيميائية يتم تفاعل المادة الكيميائية مع الهدف لانتاج الشكل المطلوب من حيث الابعاد النانوية. الازالة بالبلازما والتي تعرف بالازالة الجافة حيث يتم تأين الغاز الموجود بالحجرة ويسلط جهد سالب على الشريحة الاساسية ليسمح بانتقال الذرات المزالة من القطب الموجب.

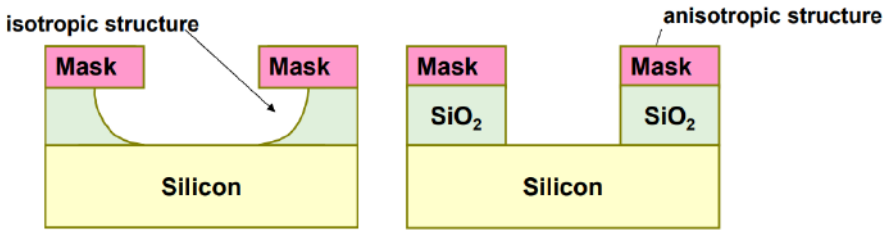
هناك ثلاث خطوات رئيسية في الازالة الكيميائية:

1- نقل المتفاعلات الى سطح المادة عن طريق الانتشار.
2- حدوث التفاعل الكيميائي على سطح المادة.
3- نقل نواتج المادة المتفاعلة عن طريق الانتشار مرة اخرى.



من عيوب الازالة الكيميائية:

1- تكون ازالة المادة بشكل متناظر.
2- تكون قليلة الدقة.
3- تعتمد على قوة المواد الكيميائية المستخدمة HNO3 or HF.
4- تستهلك مواد كيميائية كثيرة وتحتاج فيما بعد الى التنظيف لذا فهي غير اقتصادية.



• ***Anisotropic*** etching removes material only perpendicular to the surface
→ accurate transfer of the mask pattern

و- الازالة بالليزر

هي احدى طرق تحضير الجسيمات النانوية عن طريق استخدام الليزر لإزالة الجسيمات من مادة صلبة مغمورة في وسط غازي او سائل وبعدها جمع الجسيمات النانوية بشكل مسحوق نانوي او محلول.تعتبر طريقة سهلة وسريعة ومباشرة مقارنة بالطرق الأخرى ولا تتطلب وقتا طويلا او حرارة عالية او عمليات كيميائية متعددة للحصول على NP . بالإمكان انتاج NP من المعادن واشباه الموصلات والبوليمرات وكذلك سبائك المعادن واشباه الموصلات. تعد طريقة صديقة للبيئة وأمنة مختبريا حيث لا تستخدم مواد مؤذية او سامة او قابلة للاشتعال. في حالة انتاج NP في الماء , فأن المحلول الغروي يكون نقيا جدا ولا يحتوي أي متبقيات للمواد المتفاعلة وبالامكان استخدامه بشكل مباشر في التطبيقات البايلوجية والكيميائية. خصائص NP الناتجة من حيث الحجم والشكل والتوزيع والتركيب يعتمد على خصائص الليزر المستخدم كالطول الموجي ومعدل زمن النبضة وعرض النبضة وطاقة النبضة.

في حالة انتاج NP في وسط غازي , تتصادم حزمة الليزر مع سطح المادة وتنتقل الطاقة الى منطقة صغيرة من المادة مسببة إزالة المادة وانطلاقها من سطحها بشكل عمود كثيف من قطع غير متوازنة حراريا ذات طاقة عالية وبدرجة حرارة تصل الى 10000 كلفن. يتوسع هذا العمود وتتراجع حرارته بزمن نانو ثانية بسبب تصادمه مع ذرات الغاز المحيط. الضغط عند منطقة التصادم بين العمود والغاز يكون اكبر من الضغط داخل العمود وهذا يؤدي الى موجة صدمة منتقلة من حد التصادم الى داخل مركز العمود. خلال حدوث هذه العملية فان التبريد المفاجئ يؤدي الى تكثف وتنوي وتكتل لجزيئات المادة النانوية .

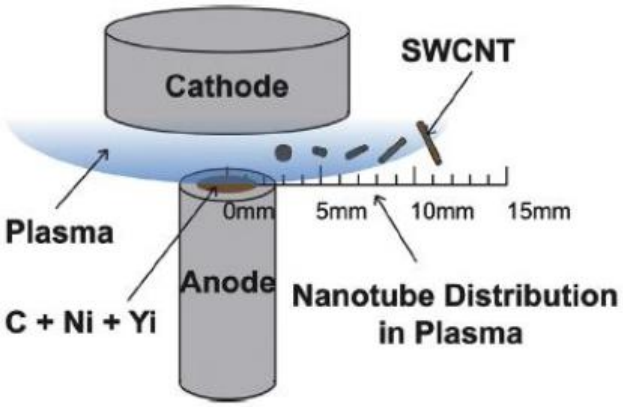
2- طريقة التحضير من الاسفل الى الاعلى Bottom- Up method

وهي من الطرق الاقتصادية والتي تعتمد على بناء المادة تدريجيا ذرة – ذرة أو جزيئة – جزيئة أو عنقود – عنقود. وتكون على قسمين:

أولاً: تقنيات الطور الغازي مثل التفريغ البلازمي او الترسيب بالتبخير الكيميائي

ثانياً: تقنيات الطور السائل مثل sol – gel.

تفريغ البلازما plasma arcing وهي من اهم طرق تصنيع الانابيب النانوية وتستخدم البلازما (غاز متأين). يسلط فرق جهد بين قطبين يوجد بينهما غاز متأين. حيث تمر الشحنة الكرهربائية من قطب الى أخر. القطب الأول هو الانود الذي يتبخر نتيجة فقدان الكترونات بسبب فرق الجهد. اذا كان الانود مصنوع من الكاربون فسوف تنتنج انابيب الكاربون النانوية. يمكن استخدام هذه التقنية في انتاج طبقات نانوية بسمك واحد نانومتر.



تقنية sol gel وتستخدم مع الحالة السائلة للمواد لانتاج جسيمات نانوية او تراكيب نانوية. Sol هو عبارة عن محلول غروي ناتج من اذابة مادة صلبة مع سائل ومن امثلته الحية هو الدم. كما يبدو من اسم التقنية فانه سيتم تكوين شبكة من الجيلاتين خلال المحلول الغروي. يحضر المحلول الغروي من ايونات المعادن مثل الكوكساید المعدن او الكوكسالين المعدن.

تتكون طريقة sol –gel من اربع خطوات اساسية ومهمة وهذه الطرق هي:

1- التفاعلات المائية حيث يتم استبدال مجموعة -OR مع مجموعة –OH

2- يبدأ المحلول بالتكثف والتبلور مما يؤدي الى تكون جسيمات اعتمادا على pH المحلول ودرجة الحرارة وزمن التفاعل وطبيعة المتفاعلات لتصل الى ابعاد نانوية.

3- تبدأ هذه الجسيمات بالتكتل agglomerate وتتكون شبكة خلال المحلول

4- تترابط هذه الشبكات لتكون الجيل gel