كلية العلوم

القسم : الفيزياء

السنة : الرابعة

المادة : علم النانو

المحاضرة : الخامسة/نظري/

{{ مكتبة A to Z }}

Facebook Group : مكتبة A to Z

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية ، تكنولوجيا المعلومات والاتصالات

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app-Telegram) على الرقم 0931497960

6-5 العناقيد والبلورات النانوية Clusters and Nanocrystals: 2021/11/9

إن التراكيب النانوية المتشكلة ذاتياً والمنتظمة، والمدروسة في الفقرة السابقة 5-5، ليست سوى نوع واحد من الأنواع العديدة المعروفة للتراكيب والبلورات النانوية التي يمكن إنمائها باستخدام طرائق تكنولوجية مختلفة.

- يمكن **عدّ العنقود النانوي** بمثابة **تجمّعٍ ذريٍ مرتبطٍ بالحجم** (بدءاً من بضعة ذرات إلى بضعة مئات منها).
- وفي الحالة المثالية، **يكون العنقود معزولاً**؛ ويُقصد بكلمة معزول خلو فراغ العنقود أو سطحه من مكونات كيميائية "غريبة".
- ومن الواضح، أن **أبسط طريقة لتحقيق العزل تكمن** في "**حياكة**" Synthesize عنقودٍ **في** شروط **الخلاء** ثم حفظه في جوٍ من غازٍ خاملٍ.
- ومن الناحية **النموذجية** يمتلك العنقود المثالي على سطحه كثافة عالية من **الروابط المقطوعة غير المُشبعة** *Unsatisfied Dangling Bonds*. ومثل هذه العناقيد المثالية غير المشبعة (غير المدعمَّة) ليست مفيدة جداً من أجل **المواد والنبائط الوظيفية** نانوية التركيب.

عملياً، لا بد من التلاعب Manipulate بالعناقيد (أي معالجتها)، ووضعها على سطحٍ في نظام محدد، وضمان تآثرها، الخ. **ولكن**،

- → إذا كان العدد الإجمالي للذرات في عنقودٍ N **كبيراً**، فإن جزءاً من الذرات عند سطح العنقود الذي يمكن أن يمتلك روابط غير مشبعة يكون من رتبة $N^{\frac{2}{3}}$ ؛
- → **ونسبة** الذرات المتوافرة على السطح إلى العدد الكلي لذرات العنقود N **تتناقص وفق** الكسر $1/N^{\frac{1}{3}}$ وغالباً ما يكون العنقود الكبير عنقوداً "مثالياً".
- يجدر بالذكر أن **لدى الروابط المقطوعة مقدرة تفاعل عالية**
- ولذلك، فإن العنقود نصف الناقل المُحضَّر في شروط الخلاء العالي سيتأكسد بسهولة لدى تعرّضه للغلاف الجوي.
- وعملياً، يمكن **إزالة** الروابط المقطوعة صنعياً باستعمال إضافات عضوية أو لاعضوية وبالتالي **يؤدي** تثبيط سطح العنقود **إلى** توظيفٍ فعَّالٍ للعنقود.

تختلف **تقنيتا** "حياكة" العنقود والبلورة النانويين؛ **تقنية** "حياكة" العنقود في الطور الغازي Gas-Phase Cluster Synthesis **وتقنية** "حياكة" العنقود الغرواني Colloidal Cluster Synthesis، عن طرائق الإنماء التي قمنا بدراستها في الفقرة الأخيرة.

أولاً– تنمو العناقيد في **التقنية الأولى** في غازٍ قبل تثبيطها وترسيبها على سطحٍ ما وتتشكّل مثل هذه العناقيد عندما يكون **ضغط أبخرة الذرات** المؤلفة لها **أكبر بكثير** مما يجب أن يكون عليه في حالة التوازن

عند درجة الحرارة المعطاة. تستطيع الأبخرة الذرية اللامتوازنة (أي في حالة عدم التوازن) أن تتكوَّن بطرائق مختلفة؛ كأن تُستعمل:

- طريقة **التبخير الليزري** لجسمٍ صلبٍ، أو
- طريقة **تفكيك مكونات تحوي الذرات** اللازم ترسيبها بطريقة التحريض الليزري أو التحرّيض الحراري، الخ.

فمثلاً، يؤدي **تفكك السيلان** SiH_4 بالتحريض الليزري في الخلاء إلى تشكّل عناقيد سيلكونية Si، على هيئة بلورات نانوية متناهية في الصغر. وعادةً، **تبلغ الأبعاد النانومترية** من 3 nm إلى 10 nm.

يمكن ترسيب العناقيد

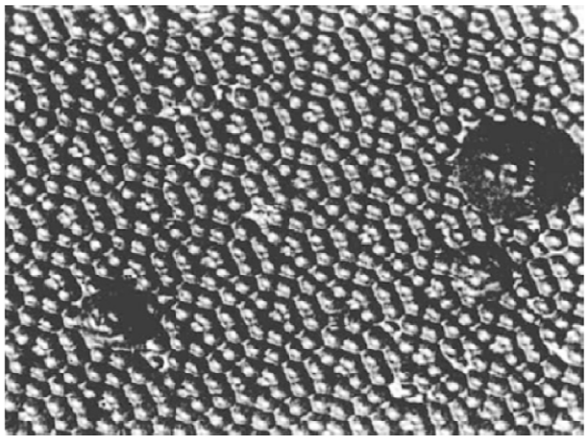
- على سطحٍ فلزي
- أو على سطحٍ من الغرافيت
- أو على سطحٍ من السيلكون.

إذْ يظهر في الشكل (5-22) صورة STM لعناقيد سيلكونية Si **حيث:**

- يمكن رؤية البنية الذرية **للسطح السيلكوني** في الاتجاه (111) وبعض العناقيد السيلكونية Si بأحجامٍ مختلفةٍ؛
- كما يمكن رصد البنية التفصيلية لعنقود سيلكوني Si كبير على يسار الصورة.
- ومن المهم الإشارة إلى أن **سطح الركيزة البلورية** السيلكونية Si **المتجه** ناظمياً على الاتجاه البلّوري (111) **يمتلك تفاعلية كبيرة مع العناقيد السيلكونية** Si.
- وهذا ما يُفسِّر **كِبر معامل الالتصاق** من أجل عناقيد السيلكون Si.
- وبالتالي، **هذه العناقيد** التي ستترسب على السطح **لا تنتشر** على الركيزة في درجة حرارة الغرفة.

بمقدور أنصاف النواقل المركبة أن "تُحاك" في الطور الغازي أيضاً:

- فمثلاً، **يُنتِجُ التبخير الليزري** للمواد الحاوية ذرات As و Ga في جوٍ من غازٍ خاملٍ **عناقيد** زرنيخيد الغاليوم GaAs بأبعادٍ تبلغ **عشرات النانومترات.**
- وإذا تعرَّضت هذه العناقيد للهواء،



الشكل (5-22): عناقيد نانوية من Si تمّ امتصاصها على سطح من السيلكون في الاتجاه (111). تُشاهد بعض العناقيد في صورة الـ STM بأحجامٍ مختلفةٍ.

فإنها تُغطى بقشرة أكسيدٍ غنيةٍ بالزرنيخ As وبعد ذلك يمكن أن ترسيبها على سطحٍ (على السطح Si-(100)، مثلاً) ثمَّ معالجتها بمجهر القوة الذرية.

ثانياً– تتأسس "**الحياكة**" **الغروانية**– **التقنية الثانية**– لمعظم الجسيمات النانوية أحادية التشتت Mono-disperse على التنوّ المضبوط (تشكّل مضبوط لأجنّة العنقود المراد إنمائه) وإنماء العناقيد في محلولٍ حاوٍ مركبات مُحضَّرة مسبقاً (نطلق عليها اسم سوالف Precursors): يمكن بهذه التقنية

- إنماء عناقيد فلزية
- وعناقيد نصف ناقلة

وأكثر الحالات دراسة هي "حياكة" مركبات المجموعتين الثالثة والخامسة (III-V) والمجموعتين الثانية والسادسة (II-VI) من الجدول الدوري.

تتضمن طريقة "الحياكة" الغروانية ما يأتي:

- حقن كواشف Reagent تحوي المكونات الأساسية للعنقود (الكادميوم Cd أو السلينيوم Se مثلاً) في مُحلٍّ (مُذيبٍ) حارٍ حيث يحدث تشكّل أجنّة Nucleation من سلينيد الكادميوم– CdSe.
- تُغطي جزيئات المُذيب العنقود المُنَّوى Nucleated Cluster ومن ثمَّ تُثبّطه.

ومن أجل المثال المذكور أعلاه يُستعمل

- **فُسفيد الأكتيل الثلاثي (TOPO)** Tri-n-**O**ctyl**P**h**O**sphide؛ **كمُذيبٍ**
- و TOPSe (هالوجينيد فوسفين الأكتيل الثلاثي TriOctylPhOsphine) و Me_2Cd (ثنائي ميتيل الكادميوم Dimethyl Cadmium) **ككواشف**.

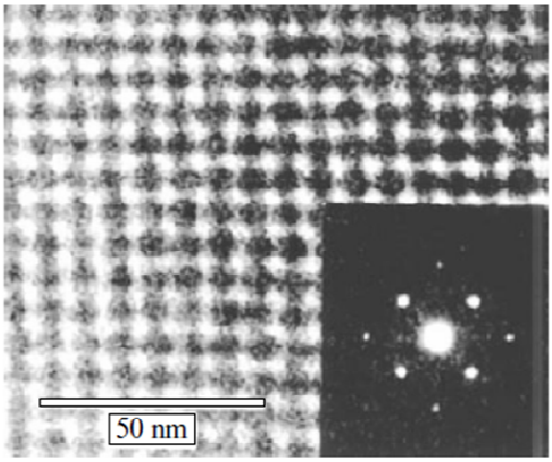
يُفضَّل استعمال **مُذيب حار** من TOPO من أجل تنوّي CdSe (تشكيل أجنّة CdSe):

- ✓ إذْ يُظهر **TOPO**، الذي **يُغلِّف** العناقيد، الإنماء العنقودي بشكل واضح، ويرفع من إمكانية ضبط خصائص المُنتج.
- ✓ ثم إن الضبط الدقيق **لدرجة حرارة المُذيب** يُساعد على إنتاج جسيمات نانوية بأبعاد صغيرة التباين، حيث يمكن أن يبلغ اختلاف الحجم من أجل الجسيمات النانوية **عدة أجزاء مئوية من القطر الوسطي** الذي يساوي **بضعة مئات نانومترات**.
- ✓ إن شكل الجسيمات النانوية قريب جداً من **الكرة** وتُشكِّل هذه الجسيمات النانوية المراد ترسيبها على سطحٍ **تركيباً جانبياً منتظماً**.

يظهر في الشكل (5-23) صورة مجهر النفق الإلكتروني **STM** حيث تُقدم دليلاً على تشكُّل شبكة CdSe بلورية نانوية فائقة ذاتية التنظيم **ببعد يساوي** 10 nm:

- ومن المهم الإشارة إلى أن التثبيط الصنعي لهذه العناقيد **يُعدِّل التآثر فيما بينها**؛ فالتآثر بين العناقيد مسؤول عن **التباعد العنقودي** *Inter-cluster Spacing*.

- وبهذه الطريقة يمكن ضبط انتظام CdSe وعناقيد أخرى على سطحٍ من خلال تصنيعها بالطريقة الغروانية.
- وعموماً، كيمياء الغرويَّات مألوفة من أجل "هندسة" خصائص أساسية لبلورات نانوية تشمل شكل السطح، وأبعاده، وحالته.
- فمثلاً، يمكن أن تشمل البلورات النانوية الأكثر تعقيداً والمحضرة في مادة غروانية **غلفنة متعددة الطبقة**؛ حيث يمكن تغطية عناقيد CdSe بطبقة من HgS يليها طبقة من ZnSe، وهكذا دواليك.



الشكل (5-23): صورة مجهرية الإلكترون الماسح لبلورات نانوية من CdSe أبعادها 4.8 نانومتر منمّاة بالطريقة الغروية ثمَّ رُسِّبت على سطحٍ. يُظهر انعراج الأشعة السينية X-Rays انتظام كبير لهذه البلّورات النانوية.

تتصف العناقيد والبلورات النانوية بعدد من الخصائص التي تختلف عن خصائص المواد الحجمية:

في الواقع، تشغل هذه العناقيد والبلورات النانوية مكاناً متوسطاً بين الذرات (الجزيئات) الطبيعية المفردة والبلورات الحجمية.

- ♥ فمن أجل المواد نصف الناقلة تمتلك **العناقيد** عصابات طاقية إلكترونية مطابقة **عملياً** لتلك الموافقة للمواد الحجمية.
- ♥ غير أن **أبعادها** (أحجامها) الصغيرة تحدُّ من الحركة الإلكترونية مما يؤدي إلى احتباسٍ إلكترونيٍ وتكميّةٍ في الاتجاهات كافة وبالنتيجة، تُعدَّلُ الخصائص الأساسية؛ الكهربائية، والبصرية، والميكانيكية.

7-5 طرائق إنماء الأنابيب النانوية Methods of Nanotube Growth

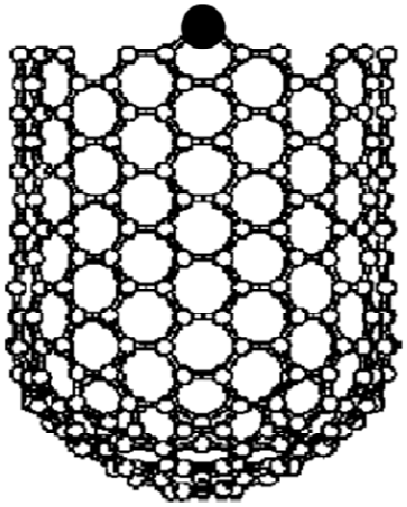
..... سندرس في هذه الفقرة بعض طرائق الإنماء المستخدمة من أجل الحصول على أنابيب نانوية كربونية؛ وهذه الطرائق هي:

- → الانفراغ بالقوس الكهربائي Arc-Discharge،
- → والاستئصال الليزري (التذرية الليزرية) Laser Ablation،
- → والترسيب الكيميائي من الطّور البخاري Chemical-Vapor Deposition.

تتألف أنابيب الكربون النانوية من ذرات كربون، ولذلك، فإن أي طريقة إنماء تُستخدم من أجل هذه التراكيب النانوية يجب أن **توفِّر** في المقام الأول ذرات كربون ثم **يُكثِّف** بخار الكربون **في شروط عدم توازن** معينة في درجات حرارة **أقل من نقطة انصهار** الغرافيت (التي تبلغ نحو $4100\,K$).

يمكن أن يؤدي تكثّف بخار الكربون إلى **الحصول على مُنتجات كربونية بأشكال متعددة:**

- فلورينات Fullerenes،
- وطبقات غرافيتية،
- وأنابيب نانوية، الخ.



الشكل (5-24): نمو أنبوب كربون نانوي كرسي النمط مُحفَّز بذرة معدن (الكرة السوداء الكبيرة). يُشار إلى ذرات الكربون بكرات بيضاء.

ومن أجل الحصول على إنتاجية كبيرة من الأنابيب النانوية لا بد من استخدام أنظمة إنماء مناسبة؛ فمثلاً، **درجات الحرارة المرتفعة نسبياً** $(1000-1300)\,K$ **ضرورية** لكي تتشكّل أنابيب نانوية **أحادية** الجدار:

- في الواقع، **إن لفَّ** صفيحة غرافيت على هيئة أنبوب **يتطلب طاقة إضافية** لاسيما من أجل الأقطار الصغيرة للأنابيب أحادية الجدار.
- فضلاً عن ذلك، تبيَّن **أنَّ عمليات التحفيز التي تشمل فلزات انتقالية** (مثل الحديد، والنيكل، والكوبالت، الخ) يمكن أن تؤدي دوراً رئيساً في إنماء الأنابيب النانوية.

→ يوضح الشكل (5-24) إحدى هذه الآليات المستعملة لإنماء أنبوبٍ نانويٍ Armchair (10,10) **كرسي** النمط (الكريَّات البيضاء) بوجود ذرة نيكل **Ni** (أو ذرة كوبالت Co) (الكرة السوداء الكبيرة) تُمتص كيميائياً على الطرف المفتوح من الأنبوب.

→ على الرغم من أن ذرات Ni و Co هي ذرات ترتبط بشدة إلاَّ أنها تبقى متحركة جداً عند طرف الأنبوب المتنامي،

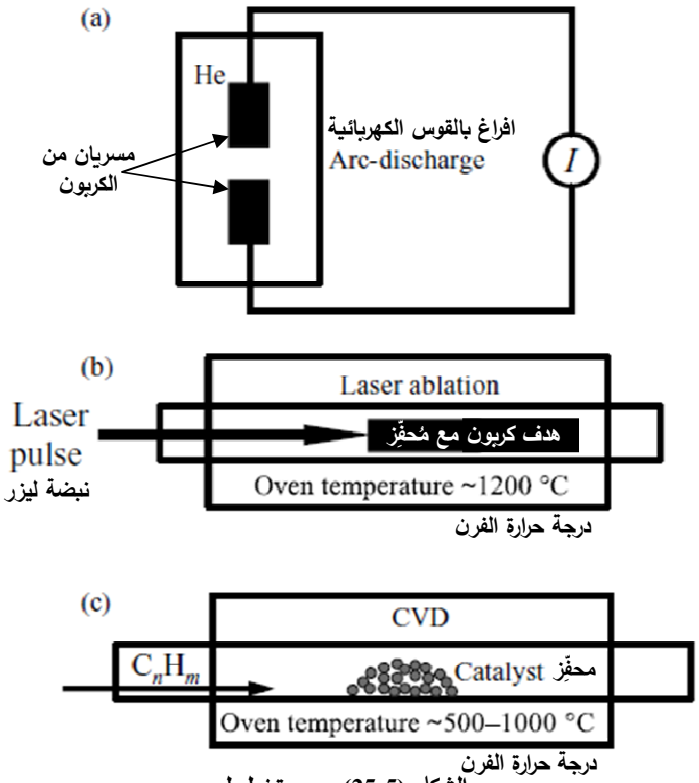
→ وبالتالي **يُبقي** المُحفِّز الفلزي **الأنبوب** مفتوحاً بسبب حركيته حول الطرف المفتوح،

→ مما يضمن إعادة تنظيم أية **مضلعات خُماسية** Pentagons أو تراكيب موضعية أخرى عالية الطاقة على هيئة **مضلعات سداسة** Hexagons تحدث وفق آلية التبادل:

→ إذْ يساعد **المُحفِّز** الفلزي ذرتي كربون واردتين (أو جزيء كربون C_2) على تشكيل مضلعات سداسية كربونية **وبالتالي يؤدي إلى زيادة طول الأنبوب.**

1-7-5 طريقتا الانفراغ بالقوس الكهربائي والتذرية الليزرية Arc-Discharge and Laser Ablation

- تُبخَّر ذرات الكربون في الانفراغ بالقوس الكهربائي **بمساعدة بلازما غاز الهليوم** الذي يقدح نتيجة تدفق تيارات عالية عبر مصعد ومهبط متقابلين مصنوعين من الكربون، كما يوضح الشكل (5-25a).



الشكل (5-25): رسم تخطيطي

(a) لطريقة الانفراغ بالقوس الكهربائي؛

(b) لطريقة التذرية بالليزر؛

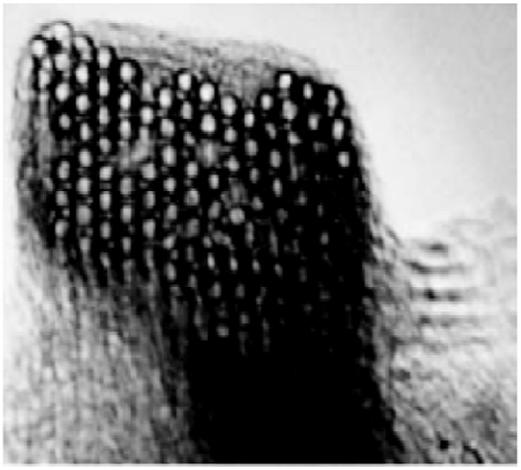
(c) لطريقة الترسيب الكيميائي من الطّور البخاري لإنماء أنابيب كربونية نانوية.

- يُعدُّ تبخر ذرات الكربون في الانفراغ بالقوس الكهربائي **عملية لامتوازنة** بامتياز، ولذلك فإن هذه الذرات ستتعرض لتكثُّفٍ متتال في درجات حرارة $(3000\ \mathrm{K})$ أخفض من نقطة انصهار الغرافيت فتنشأ أنابيب الكربون النانوية نتيجة هذه العملية.
- تمتلك الأنابيب النانوية المنسوجة المتعددة الجُدر **أطوالاً** من مرتبة $10\ \mu m$ **وأقطاراً** تقع قيمها في **المجال** من $5\ nm$ إلى $30\ nm$.
- **وتترابط** الأنابيب النانوية بعضها مع بعض **بتآثرات جزيئية فاندرفالسية** عادةً وتُشكِّل معاً رزماً قويةً (شديدة الترابط).

يجب توافر مُحفِّز فلزي في جملة الانفراغ بالقوس الكهربائي من أجل إنماء أنابيب نانوية أحادية الجدار. فمثلاً، من الممكن إنتاج كميات معقولة من أنابيب نانوية أحادية الجدار بالانفراغ القوسي من خلال **استخدام مصعد كربوني يحوي نسبة ضئيلة من مُحفِّز الكوبالت في حجرة الانفراغ**. إذْ تتولد بنتيجة ذلك أنابيب نانوية أحادية الجدار وافرة في مادة السُخام ("الشحوار") Soot Material.

يمكن جعل إنماء أنابيب الكربون النانوية أحادية الجدار بطريقة الانفراغ بالقوس الكهربائي من خلال استعمال **مصعد كربون يحوي نسبة ذرية كبيرة من فلز انتقالي** (أكثر من 4% مثلاً من مُحفِّز **النيكل**).

إن عملية إنماء أنابيب نانوية أحادية الجدار بنوعية عالية تأخذ دورها أيضاً في طريقة ما يسمى التذرية الليزرية (فرن– ليزر) التي يوضحها الشكل (5-25b):



الشكل (5-26): رزمة أنابيب كربون نانوية منمّاة بطريق التذرية الليزرية.

- تَستعمل هذه الطريقة **نبضات ليزر شديدة لتذرية** هدفاً مؤلفاً من كربونٍ وحاوياً نسبة ذرية من نيكل وكوبالت مُحفِّز بمقدار 0.5%.
- إذْ **يوضع الهدف** في فرنٍ على هيئة أنبوب مُسخَّن إلى الدرجة $1200\,^{\circ}C$.
- **يُمرَّر** أثناء التذرية الليزرية **غاز خامل** في حجرة الإنماء لنقل الأنابيب النانوية المتنامية نحو الأسفل لكي تتجمَّع على **إصبعٍ باردٍ** حيث يحدث تكاثف الكربون.
- **تكون الأنابيب** الناتجة في البداية على **شكل حبال** مؤلفة من عشرات الأنابيب المفردة مكتملة التراص **في بلورات سداسية الشكل** عن طريق التآثرات الفاندرفالسية.
- ويوضح الشكل (5-26) تراص أنابيب نانوية مفردة في رزمة.

إن طريقتي الانفراغ بالقوس الكهربائي والتذرية بالليزر تمكِّننا في الحالة النموذجية من الحصول على عدد من **المنتجات:**

→فلورينات (متعددات سطوح غرافيتية مع بعض الجسيمات الفلزية المغلقة Enclosed)،

→كربون أمورف Amorphous Carbon (أي كربون غير متبلور)، الخ.

- وثمة **تنقية لاحقة** ضرورية من أجل الحصول على الأنابيب النانوية. **تشمل هذه العملية إرجاع** الأنابيب النانوية في محلول من حمض النتريك (حمض الأزوتيك)، لفترة محددة من الزمن، يؤكسد جسيمات الكربون الأمورف ويُزيل عناصر التحفيز الفلزية.

2-7-5 طريقة الترسيب الكيميائي من الطّور البخاري Chemical-Vapor Deposition

يوضح الشكل (5-25c) رسماً تخطيطياً من أجل إنماء أنابيب نانوية بطريقة ترسيب البخار الكيميائي. **تشمل عملية الإنماء:**

- **تسخين مادة التحفيز** إلى درجات حرارة عالية في فرنٍ له شكل الأنبوب،
- **ثم تمرير غازٍ** مؤلفٍ من كربون الهيدروجين عبر مفاعل الأنبوب لفترة من الزمن.
- **تتجمَّع المواد المتنامية على المُحفِّز** بُعيّد تبريد الجملة إلى درجة حرارة الغرفة.

- **وسطاء ضبط إنماء** أنبوب نانوي **هي**
  - → الهيدروكربونات C_nH_m،
  - → والمُحفِّزات،
  - → ودرجة حرارة النمو $\boxed{\sim (500-1000)\,°C}$.
- وعادةً **أصناف التحفيز** الفعالة **هي جسيمات نانوية** مصنوعة من فلزٍ انتقاليٍ تشكَّلت على مادة إسناد؛ **كالألومينا**.
- **تشمل آلية النمو تفكيك** جزيئات الكربوهيدرات المُحفَّز بالفلز الانتقالي **ثمَّ إذابة وإشباع** ذرات الكربون في الجسيمات النانوية المعدنية.
- إنَّ **ترسيب الكربون** من الجسيمة الفلزية المشبعة **يؤدي** إلى تشكّل جسيمات صلبة كربونية أنبوبية الشكل.
- إن التشكّل الأنبوبي يُفضَّل على تشكّل أشكال أخرى من الكربون؛ كصفائح الغرافيت بأطراف مفتوحة، **لأن** الأنبوب لا يحتوي روابط مقطوعة.

➢ إن **درجات الحرارة العالية** نسبياً $\boxed{(1000-1300)\,K}$ **ضرورية** من أجل **تشكُّل** أنابيب نانوية أحادية الجدر **بأقطار صغيرة** فضلاً عن أنها تسمح بإنتاج تراكيب أنبوبية نانوية **خالية تقريباً من العيوب**.

➢ من ضمن كل **الجزيئات الكربوهيدرية** المستخدمة في عملية الترسيب **الميتان** الذي يُعدُّ الأكثر ثباتاً أمام التفكك الذاتي في درجات الحرارة العالية.

➢ ثم إن طريقة ترسيب أبخرة الميتان الكيميائية هي تقنية إنماء واعدة تُمكِّن العاملين في هذا المجال من الحصول على مواد أنابيب نانومترية خالية من العيوب بكميات تُقدر بالكيلوغرامات ويمكن أن تصل إلى مستوى الطن.

مكتبة A to Z