كلية العلوم

القسم : الفيزياء

السنة : الرابعة

المادة : علم النانو

المحاضرة : السادسة/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

3-7-5 طريقة الإنماء المباشرة لأنابيب أحادية الجدار Directed Growth of Single-Walled Nanotubes:

يمكن إنماء تراكيب أنابيب نانوية أحادية الجدار منتظمة **مباشرة** عبر ترسيب أبخرة الميتان الكيميائية على ركائز منمَّطة تحفيزياً. **لندرس**، على سبيل المثال، طريقة تطورت **لإنماء شبكات أنابيب نانوية معلَّقة على ركائز تحوي دعامات سيليكونية** تمّ تنميطها بطريقة الطباعة الحجرية:

- يبدأ النمو بتحضير مادة تحفيز سالفة في **طورها السائل** مسبقاً **تتفوق** في مزاياها على مُحفِّزات الحالة الصلبة من خلال سماحها بتشكُّل طبقات تحفيز متجانسة Uniform من أجل تنميطٍ مُحفَّزٍ كبير المدى على السطوح.
- **تتألف المادة السالفة** من

→ بوليمر مشترك **ثلاثي وحدة** البناء Tri-block Copolymer

→ وكلوريدات الألمنيوم وكلوريدات الحديد وكلوريدات المولبدينيوم

→ تقع في خليطٍ من مُذيبات الايثانول (كحول إيثيلي) Ethanol والبوتانول Butanol (كحول رباعي الكربون):

✓ يُوفِّر **كلوريد الألمنيوم** إطار أكسدةٍ عند **تأكسده** بالحلمهة (بالتحليل بالماء) أو التكليس بالإحماء (عملية تحميص في ظروف مؤكسدة) في الهواء.

إذْ يوجّه البوليمر الثلاثي المشترك تركيب إطار الأكسدة ويؤدي إلى تشكّل بنية تحفيز مسامية بُعيد التكليس بالإحماء.

✓ **كما** يمكن **لكلوريد الحديد** أن يُشكِّل جسيمات تحفيز ضرورية من أجل إنماء الأنابيب النانوية.

→ إذْ **تُشكَّلُ** في البداية مادة التحفيز – السالف **في فلمٍ رقيقٍ** على قالبٍ من سيلوكسان– ثنائي الميثيل المتعدد Polydimethyl Siloxane Stamp

→ يلي ذلك طبعة تماسية Contact Printing **لنقل** السالف المُحفَّز **انتقائياً** على الأجزاء العلوية لدعامات Pillar Tops مصنَّعة– مسبقاً على ركيزة سيلكونية.

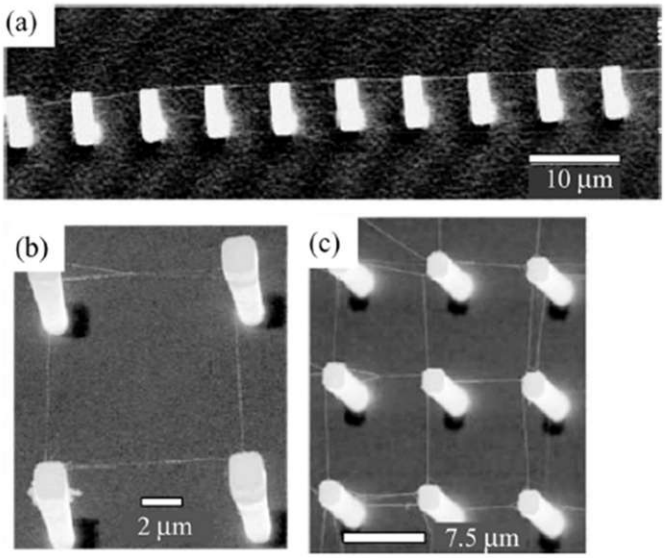
→ ثمَّ تُكلَّسُ الركيزة المطبوعة بالإحماء ثم تُستعمل في عملية الإنماء بطريقة ترسيب الأبخرة الكيميائية.

يجدر بالذكر أن الأنابيب النانوية المتنامية على الأجزاء العلوية للدعامات تسعى لأن تتجه من دعامة إلى أخرى. يظهر في الشكل (5-27) نمو موجّه لأنابيب نانوية أحادية الجدار – معلَّقة **من أجل ثلاث تشكيلات** مختلفة للدعامات:

I. أنابيب نانوية موزعة على هيئة حبلٍ شبيهٍ بحبل مصابيح الزينة الكهربائية؛

II. أنابيب نانوية مربعة التوزّع؛

III. شبكة مكثفة من الأنابيب النانوية المعلقة.



الشكل (5-27): رؤوس دعامات مترابطة بأنابيب كربون نانوية أحادية الجدار معلَّقة، تُشكِّلُ
(a) تركيباً من الأنابيب النانوية شبيهاً بحبل مصابيح الكهرباء ؛
(b) مربعاً من الأنابيب النانوية؛
(c) شبكة مكثَّفة من الأنابيب النانوية المعلقة.

يمكن فهم مثل هذه الإنماء الموجّه للأنابيب النانوية بالشكل الآتي:

- **تُنوَّى** أنابيب نانوية على رؤوس الدعامات **فقط** طالما أن طريقة الطبع المُحفَّز لا تضع أي مواد تحفيز أسفل الركيزة.
- **وأثناء** النمو الطولي للأنابيب النانوية

✓ **يُحافظ** تدفق الميثان **على** جعل الأنابيب النانوية **عائمةً و"متموجة"** لأن سرعة التدفق بالقرب من قعر السطح **أخفض** بكثير من سرعة التدفق عند مستوى "رؤوس الدعامات".

✓ وهذا **بدوره يمنع قنص** الأنابيب النانوية عند أسفل السطح.

✓ ومن جهة أخرى، **توفِّر** الدعامات المجاورة **نقاط تثبيتٍ** للأنابيب المتنامية؛

✓ فإذا **مسَّ** أنبوب متموج **دعامة** مجاورة، فإن تآثرات فاندرفالس بين الأنبوب والدعامة **ستأسر** الأنبوب النانوي **وتُحافظ** عليه عالياً (أي مُعلقاً في الجو).

✓ ووفق نمط النمو هذا يمكن تصنيع أنابيب نانوية معلقة **بأطوال جهرية**؛ إذْ يمكن إنماء أنابيب بأطوال تزيد عن $150\,\mu m$.

4-7-5 إنماء أنابيب نانوية معزولة على موقعٍ سطحيٍ خاصٍ

Growth of Isolated Nanotubes on a Specific Surface Site

من المهم الإشارة إلى أن طريقة ترسيب الأبخرة الكيميائية تسمح بإنماء أنابيب نانوية مفردة في مواقع خاصة على ركائز كوارتزية SiO_2 مستوية حيث تشمل ترسيب أبخرة كيميائية من الميثان على ركائز تحوي جُزر مُحفَّزة **متسقة بطريقة الطباعة الحجرية بحزمة إلكترونية**. إذْ تم الحصول بهذه الطريقة على نبائط ذات أنابيب نانوية معزولة نُميَّت من الجُزر. تؤدي طريقة الإنماء هذه وبسهولة إلى تحضير أنابيبٍ **تُكوَّنُ وتُنظَّمُ من** مواقع سطحية مضبوطة جيداً فضلاً عن تمكيننا من تطوير طريقة مضبوطة لتكامل الأنابيب النانوية في تراكيب قابلة التوجه Addressable Structures.

5-8 الطرائق الكيميائية والحيوية المستخدمة في التصنيع على المستوى النانوي:

Chemical and Biological Methods for Nanoscale Fabrication

تعتمد التكنولوجيات المدروسة في الفقرات السابقة في المقام الأول على **عمليات وطرائق فيزيائية**. ثمَّ إنَّ استخدام الطرائق الكيميائية والحيوية يفتح أساليب جديدة أمام التصنيع على مستوى النانومتر.

من الواضح أن بمقدور "**النَّسج" الكيميائي** Chemical Synthesis إنتاج جسيمات نانوية متنوعة جداً، بما فيها الجمل النانوية اللاعضوية، والعضوية، والحيوية. أضف إلى ذلك، يمكن أن تكون الكيمياء والحيوية **مكملتين** لطرائق التصنيع النانوي الفيزيائي المتوافرة والمعمول بها. وعلى وجه الخصوص، **تُقدِّم تقنيات الكيمياء والحيوية المُختارة بدائل للطباعة الفوتونية التقليدية**. تستند إحدى هذه الطرائق إلى **ظاهرة التجمُّع الذاتي** Self-Assembly؛ إذْ من المعلوم أنه توجد جزيئات تسعى بفضل العمليات الفيزيائية، أو الحيوية، أو الكيميائية لأن تحتشد في **تراكيب دورية على المدى الطويل**.

- **تُسهِّل هذه التراكيب تصنيع أقنعة دورية منتظمة على سطحٍ مصنوعٍ من فلزٍ أو نصف ناقل**
  - **بدورٍ مميزٍ يساوي من** $10\,nm$ ← $50\,nm$
  - **وبمسامات داخلية تبلغ أقطارها من** $5\,nm$ ← $25\,nm$.
- **تتفوق** مثل هذه **المقدرة الفاصلة** على المقدرة الفاصلة للطباعة الفوتونية التقليدية والتي تبلغ في الوقت الراهن **نحو** $100\,nm$.
- أضف إلى ذلك، **فرضت طريقة التجمُّع الذاتي نفسها** على تقنيات الطباعة الحجرية بحزمة إلكترونية، والمستخدمة في الوقت الراهن من أجل طباعة مثل هذه التراكيب الصغيرة، **من خلال تكلفتها الأقل بكثير وزمن الإنجاز الأقصر**.

يمكن تطبيق الطرائق الكيميائية "لنسج" المركَّب الكيميائي والبنية الكيميائية **على سطحٍ من خلال استعمال أداة كتابة مباشرة** تكمن في طباعة نانوية جديدة **بقلمٍ مغموسٍ** Dip-Pen حيث تولّد عملاً كيميائياً متسقاً **مسطح الشكل** بطول يبلغ من $1\,nm$ ← $100\,nm$.

وبدورها ولَّدت النجاحات في علم الحيوية طرائق جديدة لتحضير مواد نانوية التركيب بخصائص محددة مسبقاً وقابلة للبرمجة من أجل وحدات بناءٍ لاعضويةٍ.

التجمُّع الذاتي الكيميائي لتراكيب على المستوى النانوي

Chemical Self-Assembly of Nanoscale Structures

ندرس هنا جملاً كيميائيةً قوامها **بوليميرات بناء تساهمية** *Block Copolymers*. تُبدي هذه الجمل انتظاماً ذاتياً يمكن استخدامه من أجل التنميط النانوي Nanopattering.

تعريف البوليمر التساهمي البناء:

هو **جزيء** كبير (جهري) Macromolecule **يتألف** من عدة وحدات بلمرة Polymer Blocks يمكنها عادةً أن تنمو بعدة خطوات، والشكل (5-28) يوضح مثالاً على **بلمرة ثلاثية** وحدة البناء:

- → **يبدأ** نَسجُ هذا الجزيء الكبير **بتبلمر** مونومير الستايرين (هيدروكربون) Styrene Monomer؛ **حيث تكون كمية** المونومير المُقدمة من أجل **الخطوة الأولى**– فقط– كمية كافية لخلق **سلسلة ستايرين مُنَمنَمة** *Miniature Styrene Chain* (وهي وحدة البناء الأولى First Block) **بدرجة تبلمر** وسطية تساوي **9**.

  (تنويه: تُمثِّل درجة البلمرة عدد الوحدات المونوميرية في جزيءٍ كبيرٍ أو في وحدة بناءٍ Block).

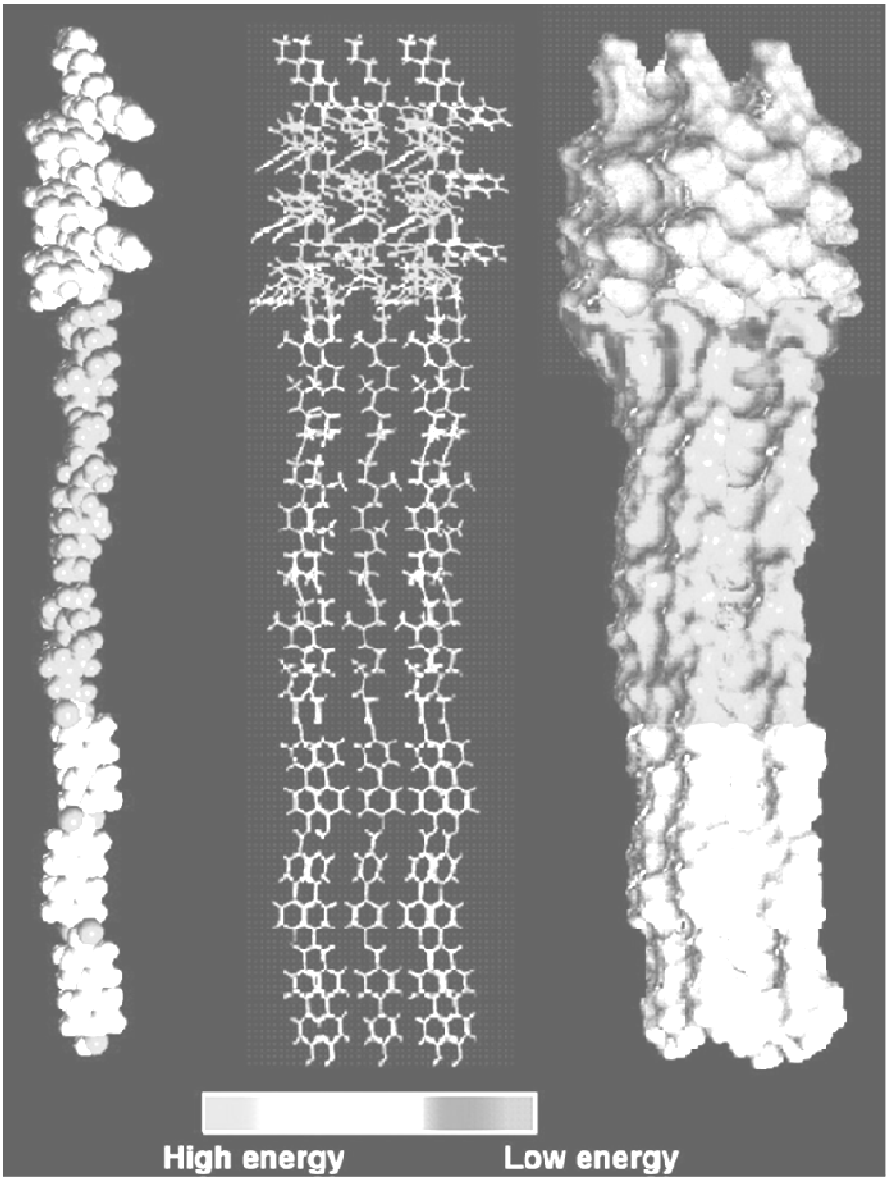
- → تنمو وحدة بناء ثانية في **الخطوة الثانية** بدرجة تبلمر وسطية مشابهة عند إضافة **أيزوبرين** كيميائي Chemical Isoprene آخر (هيدركربون سائل ملتهب).

- → وفي **الخطوة الثالثة**، يُقحم ثنائي أكسيد كربون (CO_2) في **مجموعة كربوكسيلية طرفية** *Carboxyl End Groups* **عند قمة البوليميرات** التساهمية **ثنائية** الوحدة السابقة المُنمنمة.

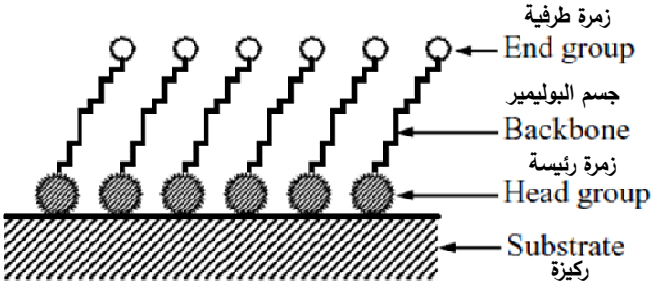
  - ➢ إن **الطرف السفلي** للوحدة الثلاثية **كارهٌ** للماء Hydrophobic
  - ➢ في حين إن **الطرف** المقابل **العلوي مُحبٌ** للماء Hydrophilic أي ماصٌ له.

- → **تأخذ** هذه الجزيئات ثلاثية وحدة البناء **شكل قضيب**– وشيعة Rod-Coil ذو **مقطعٍ قاسٍ شبيهٍ بالقضيب المُحلزن** *Stiff Rod-like Segment* (الوحدة الثانية) متصلٍ تكافؤياً بمقاطع التوائية أكثر مرونة.

- → **وعادةً** تؤدي العمليات الكيميائية إلى تشتتٍ– متعددٍ *Polydispersity* للجزيئات الثلاثية الناتجة ولكن هذه التشتتية تكون صغيرة هنا. **إذْ تتأرجح** نسبة الكتل الجزيئية المتوسطة– كتلياً إلى الكتل الجزيئية المتوسطة– عددياً بين القيمتين (1.06) و (1.1).



الشكل (5-28): رسوم لجزيء التجمع الذاتي ثلاثي وحدة البناء (اليسار) ولعنقود مكونٍ من جزيئات جهرية ثلاثية وحدة البناء (في الوسط واليمين)
ورسم لشفرةٍ مظللةٍ للطاقة في قطاعات محتلفة من العنقود (في أسفل الصورة).



الشكل (5-29): تمثيل تخطيطي لفلم بوليمير ثلاثي وحدة البناء؛ يظهر البوليمير "واقفاً".

→ يمكن أن **تكوّن** عدة مُبلمرات ثلاثية الوحدة **عناقيد مختلفة**، كما يوضح الشكل (5-28).

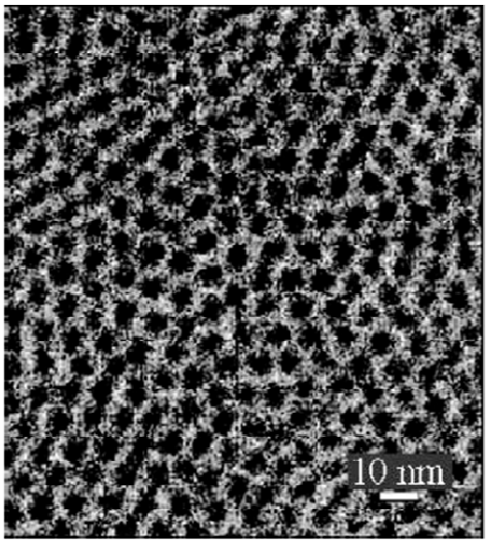
→ **وتُشـــكِّل** المُبلمـرات ثلاثيـة الوحـدة المـراد ترسـيبها علـى سطحٍ **فلماً رقيقاً جزيئياً كبيراً** Thin Macromolecular Film **بدرجة عالية من الانتظام الذاتي**، كما يوضح تخطيطياً الشكل (5-29).

→ **يمتلك** فلم البوليمر ثلاثي الوحدة **بنية** "**واقفة**" Standing-up نموذجية؛

- إذْ تُشير الدائرة المظللة إلى زمرة رئيسة Head-group ماصة– كيميائية
- والدائرة المفتوحة تُشير إلى زمرة طرفية End-group **يمكن اختيارها** من مجموعة واسعة من المركبات الكيميائية معيَّنة الوظيفة.

يظهر في الشكل (5-30) مظهراً علوياً لفلمٍ حقيقيٍ تم الحصول عليه بوساطة المجهر الإلكتروني بالنفوذ:

- فالمقاطع القاسية الشبيهة– بالقضبان للوحدات ثلاثية البناء هي التي تدفع بالانتظام الواضح للجزيئات الكبيرة في الفلم.
- وعلى وجه الخصوص، ثمة **توازن** بين قوى التجاذب والتنافر **بحكم** تشكُّل **الخلايا الجزيئية الكبيرة** *Macromolecular Cells* على غرار ما يحصل في البلورة.
- وفي العموم، **تُغطي البوليميرات** التساهمية ثلاثية وحدة البناء **سطوح بلورات** الفلزات وأنصاف النواقل المختلفة **بسهولةٍ وتُشكِّل تراكيب** دورية ثنائية البعد **بتناظرات مختلفة تتأرجح بين التناظر المنخفض والتراكيب المربعة والمسدسة**.
- **وتمتلك** أفلام البلمرة المصنَّعة **سماكات** تتأرجح بين **عشرات ومئات النانومترات** وتوجد **فيها مسامات** بأبعاد مختلفة وأشكال مختلفة أيضاً.



الشكل (5-30): صورة مجهرية تمّ التقاطها بـ TEM لفلمٍ تشكَّل بالجزيئات ثلاثية وحدة البناء، حيث تُظهر هذه الصورة توزعاً منتظماً شكلاً وحجماً تشكل ذاتياً في قطاعات فائقة الشبكة البلّورية

توجد طريقتان لخلق تراكيب نانوية تَستخدمان التجمُّع الذاتي لبوليميرات البناء:

I. ترسيب بلّورات فلزية أو بلّورات لاعضوية على قناع بلمرةٍ متصلٍ بركيزة.

II. استخدام قناع البلمرة من أجل المعالجة المتتالية للركيزة أو استعماله كداعمٍ لإضافة أقنعة أخرى اختيارية.

- **بعد تشكّل القناع** على سطحٍ مصنوع من مادة نصف ناقلة تبقى تقنية تصنيع النبائط ذاتها كما في الصناعة النانوية التقليدية **حيث تستعمل**
  - → **أيونات جافة**، أو تنميش انتقائي،
  - → أو أكسدة، أو معدنة،
  - → أو انتثار، أو إنماء انتقائي، الخ.

الطباعة الحجرية النانوية بالقلم المغموس Dip-Pen Nanolithography:

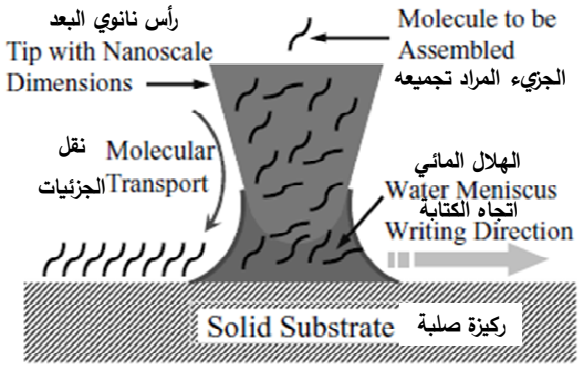
منذ ابتكار المجهر النفقي الماسح STM والتقنيات المشابهة ظهرت مساعي لتطوير طرائق طباعة حجرية نانوية جديدة، وقد طُبِّقت على وجه الخصوص طرائق قوامها STM و AFM من أجل:

- **أكسدة تراكيب نانوية،**
- **أو كشطها (سحجها)،**
- **أو تنميشها على أسطحٍ ماديةٍ.**

ولكن الطرائق المقترحة اقتصرت، بشكل عام، على **إنماء أكاسيد رقيقة على أسطحٍ** فلزيةٍ ونصف ناقلةٍ أو لمرْحلة **إجراءات** تنميشٍ لا يمكن **تعميمها** على التنميط المتوازي المُنتِج للتراكيب النانوية.

وأخيراً، تم تقديم **الطباعة الحجرية بالقلم المغموس** *Dip-Pen Nanolithography* (DPN) بمثابة:

- رسمٍ هندسيٍ يستخدم مجساً ماسحاً للكتابة المباشرة يُستعمل **فيه** رأس مجهر القوة الذرية AFM **لإطلاق كواشف كيميائية** Chemical Reagents **بشكلٍ مباشر** على مناطق نانوية البعد للركيزة الهدف، كما يوضح الشكل (5-41).
- **وتقنية** الطباعة الحجرية النانوية بالقلم المغموس **DPN** هي نوع من الرسم الهندسي المادي **النـاعم** حيث تُعزى كلمة "ناعم" إلى



الشكل (5-41): عنصر "الكتابة" الرئيسي لجملة مطبوعة ضوئياً بقلمٍ مغموسٍ؛ عنصر "الكتابة" هذا نانوي التركيب ومؤلف من رأسٍ نانوي البعد؛ تُرسَّب السوائل المتدفقة على سطح الرأس على سطح ركيزةٍ في منطقةٍ يتشكّل فيها هلالٌ بين الرأس والسطح

المركَّب الكيميائي للتراكيب النانوية التي يمكن تصنيعها.

تُصنَّع التراكيب النانوية من رَبِيطَات **عضوية** (ذرة أو مجموعة ذرات أو أيونات تُحيط بالذرة المركزية) Organic Ligands بدلاً من مواد في طورها الصلب.

وعلى الرغم من أنّ ثمة احتمالاً ضعيفاً أن تحل تكنولوجيات **DPN** مكان طرائق التصنيع التقليدية في الطور الصلب **إلاَّ أنها مكمِّلة لها**. وهناك الكثير من المسائل العلمية الممتعة والعملية المهمة المناسبة للنماذج المُصغَّرة جداً (للنمنمة) التي يمكن **التوجّه** إليها نتيجةً لامتلاكها طرائق الطباعة الحجرية الناعمة المذكورة أعلاه، والتي بوساطتها **يمكن تنميط الجزيئات في قالبٍ مضبوطٍ** على تدريج طول ما دون المائة نانومتر $100\ nm$.

فمثلاً، يمكن لطريقة رسمٍ كهذه أن تولِّد تراكيب ناقلة جزيئية القوام على المستوى النانوي وتؤمن تلامسها مع مساري جهرية التوجه– مُحضَّرة بطرائق تصنيع دقيقة تقليدية.

إن فكرة الطباعة الحجرية النانوية– المبتكرة بالقلم المغموس DPN هي فكرة تكنولوجيا النمنمة التي تعود إلى 400 سنة والتي تُعرف بتكنولوجيا القلم الريشة Quill-Pen أو القلم المغموس Dip-Pen.

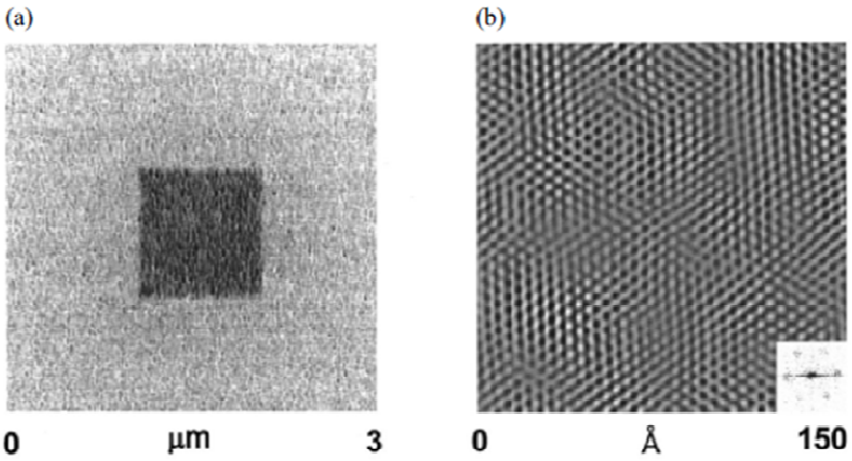
- **لدراسة أساسيات DPN** سنذكِّر في البداية أن الفكرة البسيطة المتمثلة في نقل أي "حِبرٍ Ink"– باستعمال رأس AFM نانوي– إلى سطحٍ استناداً إلى فعل الظاهرة الشعرية المعروفة جيداً لا تعمل بدقة هنا؛
- وبدلاً من ذلك، فإن الفكرة الأساسية **تكمن في تصميم** منظومةٍ **مزودةٍ بحِبرٍ** بمقدورها **التفاعل** مع الركيزة المستهدفة **كيميائياً**.

يوضح الشكل (5-41) تمثيلاً للعناصر الرئيسة للرسم النانوي– DPN:

- **رأس** AFM **متحرك** مغطى بجزيئات الحبر المراد نقلها،
- **وسطح مائي** هلالي الشكل Water Meniscus يتشكل بين الرأس والركيزة الصلبة،
- **وجزيئات** حبرٍ تتفاعل مع الركيزة.

- يسمى مفعول مثل هذا التفاعل الكيميائي مع السطح **امتزازاً كيميائياً** Chemisorption.
- **ويفعل** مثل هذا الامتزاز الكيميائي **فعل قوة دفعٍ** لنقل الجزيئات من الرأس إلى الركيزة فتتشكَّل على أثر ذلك تراكيب نانوية مستقرة **بسماكة جزيء واحد**.
- والأساس اللازم لجعل هذه الطريقة ناجحة **يكمن في انتقاء جزيئات عضوية** بإمكانيات **إذابة منخفضة** في الماء بحيث تُسهّل قوة دفع الامتزاز الكيميائي ضبط خصائص الانتقال من الرأس إلى الركيزة.
- وهذا **ما يمنع** الامتصاص والتراكم النانوي غير المضبوط وغير المخصص لطبقات متعددة من الجزيئات على السطح.

يوضح الشكل (5-42) **نتائج الامتزاز الكيميائي:**



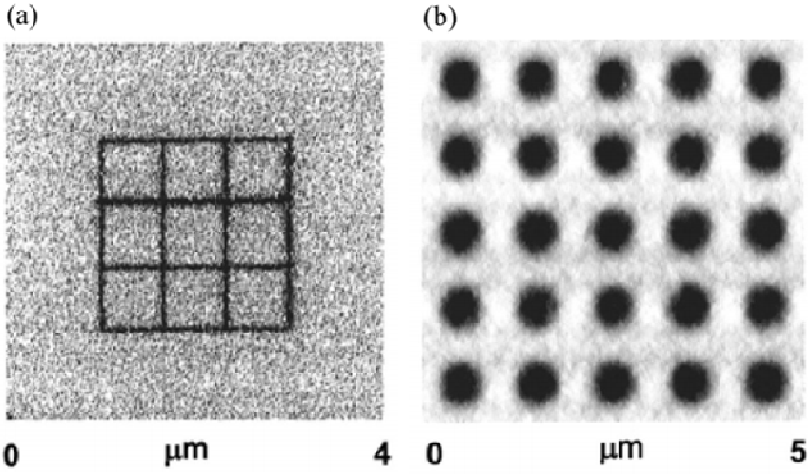
الشكل (5-42): (a) الرسم بالأوكتاديكان على الذهب بوساطة الـ DPN؛ (b) صورة تركيبٍ نانويٍ في إطار ثابت الشبكة البلّورية من الأوكتاديكان ترسَّب على بلورة وحيدة.

- ✓ إذْ تُظهر الصورة اليسارية **غشاءً** Coating– طلاءً "Painting"– **لكحول** سُلفيد الأوكتاديكان Octadecanethiol **على سطحٍ** من الذهب بمساحة $1\,\mu m^2$ باستعمال DPN.
  (الأوكتاديكان $C_{18}H_{38}$ مركب من كربوهيدريت الألكان صيغته الكيميائية $(CH_3(CH_2)_{16}CH_3$)
- ✓ **تم التحقق من تشكّل بنيةٍ** بسماكة طبقة جزيئية واحدة **من خلال صورة الشبكة البلورية** الأكثر تفصيلاً لمحلول سُلفيد– الأوكتاديكان المنقول، كما يظهر في الصورة اليمينية من الشكل (5-42).
- ✓ فالشبكة البلورية المرصودة **سداسية التبلور بتباعد جزيئي** يساوي $5\,\mathring{A}$ وهو ثابت الشبكة المعروف من أجل طبقة أحادية Monolayer من سُلفيد– الأوكتاديكان **على ذهبٍ** تشكَّل بعدد من الطرائق الأخرى.

يوضح الشكل (5-43) تطبيقاً للطريقة المذكورة أعلاه حيث:

- ➢ **تُظهر** الصورة في اليسار **شبكة متصالبة جزيئية** Molecular Grid من سُلفيد– الأوكتاديكان على الذهب؛
- ➢ فالشبكة المتصالبة تبدو بسماكة جزيء منفرد وبخطوط عريضة تبلغ $100\,nm$.
- ➢ أما الصورة الواقعة على يمين الشكل (5-43) فتوضح **صفيفةً من نقطٍ** Dots توضَّعت بانتظامٍ حيث بلغ قطر الواحدة منها $450\,nm$.
- ➢ وتجدر الإشارة إلى أن بلوغ هذا النوع من الانتظام والتكرارية الشكلية غير ممكن بقلم عادي حتى بأبعاد جهرية.

حالياً، تولّد الكتابة بطريقة الطباعة الحجرية بالقلم المغموس DPN بنيةً نانويةً بخطوطٍ يبلغ عرضها نحو $(60-70)\,nm$. إن أصغر التراكيب المصنَّعة هي نقاط يبلغ قطر الواحدة منها $5\,nm$ والتباعد فيما بينها $15\,nm$:



الشكل (5-43): شبكة نانوية البعد (اليسار) ومصفوفة نقط (اليمين) تولّدت بوساطة DPN

الجدول (5-2) أمثلة على تراكيب لأحبار وسطوح كيميائية أُستعملت في الـ DPN

اسم الحبر	اسم الركيزة	ملاحظات
الألكيلتول Alkylthoils	Au	المقدرة الفاصلة 15nm على سطوح أحادية التبلّور وأقل أو تساوي 50nm على سطوح متعددة التبلّور
فرّوسينيل– تويل Ferrocenylthiols	Au	تراكيب نانوية فعّالة الأكسدة والإرجاع
سيلازانات Silazanes	SiO_x GaAs	زخرفة على الأكاسيد
بروتينات	Au, SiO_x	الكتابة المباشرة والتجميع غير المباشر
بوليميرات مترافقة	SiO_x	ترسيب بوليمير تمّ التحقق منه طيفياً وكهروكيميائياً
الدنا DNA	Au , SiO_x	حساسة للرطوبة ولظروف سيلنة رأس القلم
صبغات متفلورة	SiO_x	أنماط تألق ضوئي
أملاح معدنية	Si, Ge	ترسيب كهروكيميائي وكهرتحليلي
جسيمات غروية	SiO_x	محلول لزج يُنمَّط من رأس القلم

→ **لقد تطوَّر DPN في** تنميط مختلف التراكيب حِبر– ركيزة.

→ فضلاً عن أن الطريقة متناغمة ومتناسبة مع العديد من الأحبار؛ بدءاً من

→ الجزيئات العضوية الصغيرة

→ فالبلميرات الحيوية والجسيمات الغراوانية Colloidal Particles

→ وصولاً إلى الأيونات والأملاح المعدنية؛

→ والأسطح المنمَّطة هي

→ فلزات،

→ وعوازل،

→ وأنصاف نواقل.

→ يشمل الجدول (5-2) أمثلة على تراكيب لأحبار وسطوح كيميائية.

وفي الختام، نُشير إلى أنه يمكن تطبيق الطرائق الكيميائية والحيوية من أجل تصنيع منظومات نانوية الأبعاد. والجدير بالذكر أن هذه الطرائق الجديدة يمكن أن تُكمِّل التكنولوجيات النانوية نصف الناقلة العادية.

5-9 تصنيع المنظومات الكهرميكانكية النانوية Fabrication of Nanoelectromechanical Systems:

لقد درسنا في الفقرة السابقة **فن** تكنولوجيات أنصاف النواقل التي يمكن استخدامها في إنتاج تراكيب ونبائط نانوية الأبعاد من أجل الإلكترونيات. تُعدُّ التراكيب عالية النوعية ضروريةً من أجل الحصول على خصائص إلكترونية فائقة؛ **فالإنجازات والتقدم الكبير** التي حصلت في الإلكترونيات بفضل هذه التكنولوجيات يمكن استخدامها من أجل استكشاف نبائط نانوية أخرى شائع تسميتها **منظومات كهرميكانيكية نانوية** (NEMSs) *Nano-electro-mechanical Systems*.

تشمل هذه الفئة من النبائط:

→ آلات نانوية،

→ ومحسَّات جديدة،

→ وأنواعاً من النبائط الجديدة التي توظَّف لتعمل على المستوى النانوي.

تُعدُّ النبائط الميكانيكية النانوية واعدة في أن تُحدِثَ تغيراً أساسياً في قياسات الانزياحات الفائقة الصغر والقوى الضعيفة للغاية، لاسيما على المستوى الجزيئي.

في الواقع، يمكن الآن بوساطة تقنيات المكننة النانوية **الحجمية والسطحية بناء** NEMSs بكتلٍ تقترب من **بضعة آتوغرامات** $\left(1\,\text{attogram}=10^{-18}\ \text{gr}\right)$ ومقاطع عرضية **تبلغ** نحو $10\ \text{nm}$.

إن الكتل والأبعاد الصغيرة لـ NEMSs يمنحها عدداً من المزايا الفريدة من نوعها **يمكن استخدامها** من أجل تطبيقات جديدة وقياسات أساسية كثيرة. عموماً، من المرجَّح أن تكون التطبيقات المحتملة لـ NEMSs هائلة ومفيدة في مجالات عديدة ومتنوعة؛ **بدءاً من مجال الإلكترونيات النانوية وانتهاءً بمجال الحيوية مروراً بالمجال الطبي.**

سندرس في هذه الفقرة المفاهيم الأساسية لـ NEMSs، وتكنولوجيا تصنيع الـ NEMSs، والتحديات التي تنشأ في هذا المجال.

يمكن عدّ نبيطة كهرميكانيكية ما على أنها محولٌ Transducer ثنائي أو ثلاثي الطرف، أو بشكل عام، متعدد الأطراف بمقدوره أن:

- يؤمن **مُحفِّزات دخلٍ** Input Stimuli **(إشارات قوةٍ** Signal Forces كهربائية)
- ويقرأ، بمعنى يُشير إلى وجود **استجابة ميكانيكية** ما Mechanical Response (أي إلى وجود خرجٍ على شكل إزاحة Output Displacement).

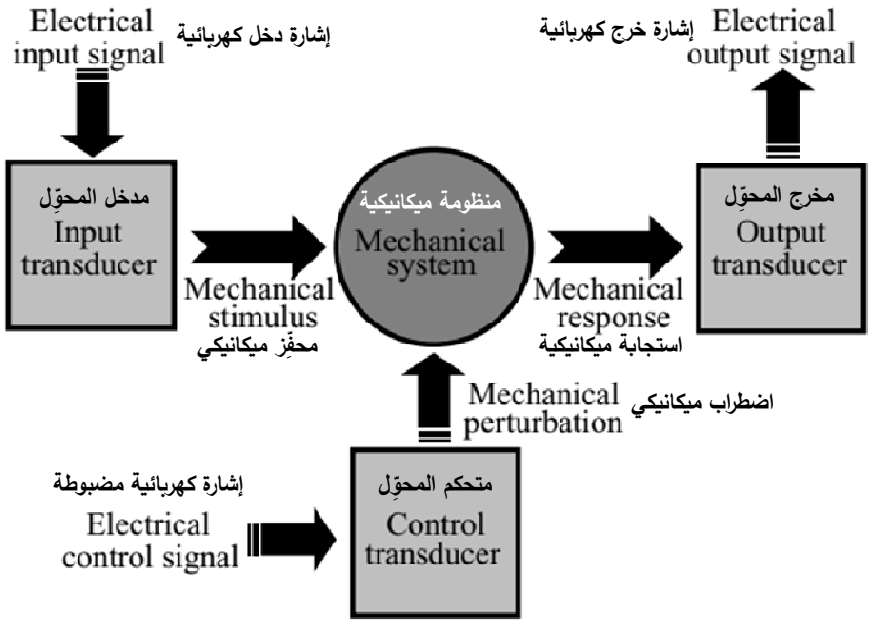
يمكن تطبيق إشارات كهربائية على أطراف تحكم إضافية ثم تحويلها بمحولات تَحَكُّمٍ إلى قوى متغيرة **لتعدِّل** خصائص العنصر الميكانيكي بأسلوب مضبوط ومفيد.

يوضح الشكل (5-44) المخطط العام لـ NEMS حيث تمثلت محوِّلات/أطراف الدخل، والخرج، والتحكم تخطيطياً:

- **العنصر الميكانيكي الأساسي** لـ NEMS **هو فلم معلَّق نانوي البعد؛ غشاء** أو **عارضة** *Beam* (سنستعمل في المناقشة الآتية مصطلح "عارضة").
- **تضمن تشوهات الثني** *Flexural Deformations* السهلة لمثل هذه العناصر الميكانيكية **استجابة** ميكانيكية عالية من أجل NEMS.
- ويُفترض أن تكون النبائط الإلكترونية التي تقترن بها **العارضة** بأبعاد قريبة منها.

لندرس الآن تصنيع المكوِّن الميكانيكي الأساس لـ NEMS؛

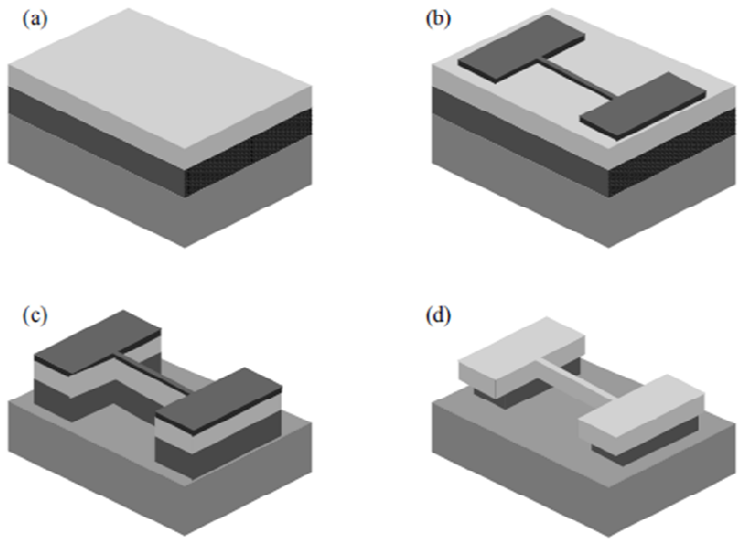
- **يُستخدم النمو البلوري** ونمو التركيب المتغاير وتقنيات المعالجة، التي قمنا بدراستها سابقاً، على نطاق واسع، **في الحصول** على تراكيب نصف ناقلة **معلَّقة**.
- ويجدر بالذكر أنه يمكن تطبيق هذه التقنيات على السيلكون الحجمي، والسيلكون الفوقي، والجمل التي قوامها المركبات III-V، ومواد أخرى.



الشكل (5-44): تمثيل تخطيطي لنبيطة كهروميكانيكية ثلاثية الطرف

يوضح الشكل (5-45) الإجراء Procedure المتبع في تصنيع بنية معلقة نانومترية:

- **يبدأ** هذا الإجراء بأبسط شكل له **من تركيب متغاير** Heterostructure **يحوي**
  - ✓ طبقة بنيوية (باللون الرمادي الفاتح Gray)



الشكل (5-45): رسم تخطيطي لصناعة تراكيب NEMS معلَّقة باستعمال طبقات بنوية (الرمادي) و"ضحية" (الغامق) على ركيزةٍ (الرمادي الغامق): (a) تركيب متغاير كأساس مكوَّن من ثلاث طبقات؛ (b) ترسيب قناع بالتنميش والإذابة؛ (d) إذابة غير متماثلة المناحي؛ (c) إذابة رطبة انتقائية لطبقة "الضحية".

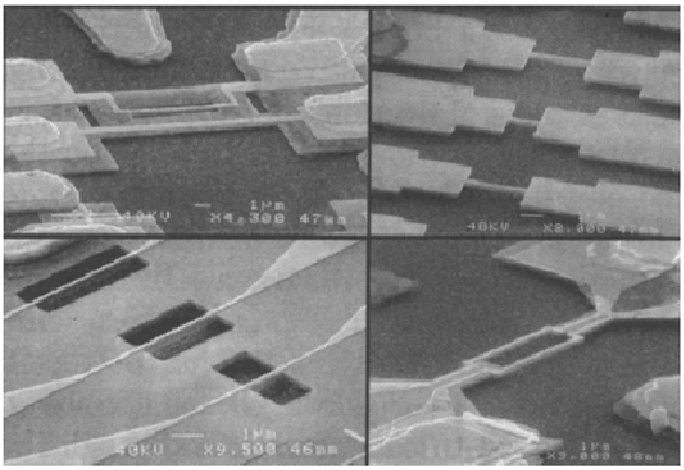
✓ وطبقة ذوَّابة (طبقة "ضحية" Sacrificial Layer) مترسبتان الواحدة فوق الأخرى على ركيزة (باللون الرمادي الغامق Dark Gray)، كما يظهر في الشكل (5-45a).

- **يمكن تنميط أقنعة** أعلى هذا التركيب المتغاير باستعمال الطباعة الحجرية الضوئية والطباعة الحجرية بالحزمة الإلكترونية معاً **يلي ذلك** عمليات ترسيب فلم رقيق.
- **يحمي القناع** الناتج المادة الواقعة تحته تماماً في أثناء المرحلة اللاحقة، كما يظهر في الشكل (5-45b).
- **وعندها** تُزال المادة غير المحمية حول القناع بتطبيق عملية الحفر البلازمي، كما يبدو في الشكل (5-45c).
- **وأخيراً، تُزيل مرحلة التنميش الانتقائي الموضعي**– كيميائياً– **الطبقة الذوَّابة**– "الضحيّة" من المناطق **المخصصة لخلق تركيب نانوي معلَّق معزول حرارياً وميكانيكياً**، كما يظهر في الشكل (5-45d).
- يمكن تكرار هذا الإجراء بضعة مرات وضمه إلى عمليات الترسيب المختلفة لإنتاج التركيب النانوي الميكانيكي اللازم لنبيطة معيّنة.
- إن مرونة هذه العملية تسمح بتطبيق هذا المخطط العام على مختلف المواد وبتصنيع تراكيب معلَّقة تماماً بأبعاد جانبية تبلغ بضعة عشرات النانومترات تقريباً.

لندرس، على سبيل المثال، الحالة المهمة للموائمة النانوية السيلكونية باستعمال ما يسمى عملية– **SIMOX** (عملية الفصل بغرس الأكسجين **S**eparation by **IM**plantation of **OX**ygen).

- يبدأ الإجراء من رقاقة– **Si** تُعالج بجرعة كبيرة من أيونات الأكسجين أي أنها تُغرس في الرقاقة السليكونية.
- ثم تُلدَّن الرقاقة المزروعة في درجة حرارة عالية لتتشكَّل طبقة كوارتز– $\mathbf{SiO_2}$ بسماكة $(0.05-1)\,\mu m$.
- بعد ذلك، تُنَمَّى فوق طبقة $\mathbf{SiO_2}$ المتشكَّلة بلورة سليكونية Si **وحيدة التبلور**.
إذْ تبلغ سماكة هذه الطبقة الفوقية $(0.1-0.2)\,\mu m$.
- وبنتيجة ذلك، **يتم الحصول** على **تركيبٍ متغايرٍ** **(Si\SiO$_2$\Si) يوافق** التركيب (طبقة رمادية/طبقة عاتمة/طبقة رمادية غامقة) الظاهر في الشكل (5-45) الذي يشمل كل مراحل تحضير التركيب المتغاير:
  - إذْ تم تنميط طبقة الـ Si العلوية وإزالة القناع في الشكل (5-45b)،
  - ثم طُبِّقت عملية التنميش **الأنزوتروبي** على الطبقة **Si** العلوية، كما يظهر في الشكل (5-45c).
  - وفي النهاية، **خضع الأكسيد** إلى تنميشٍ رطبٍ انتقائيٍ لخلق بنية معلَّقة، كما يبدو في الشكل (5-45d).
- إن عملية SIMOX التي يمكن تطبيقها على رقائق بمساحات كبيرة (بأقطار تبلغ من 4 بوصات إلى 6 بوصات) **تُسهِّل** استكمال Integration (بمعنى تكوين هنا) عدد من NEMSs والنبائط الإلكترونية الأخرى على **رقاقةٍ** Chip.
- ويوضح الشكل (5-46) بعض التراكيب المعلَّقة المصنَّعة بهذه الطريقة.

في الختام، لا بد من الإشارة إلى إمكانية تصنيع منظومات كهرميكانيكية جديدة بفضل التكنولوجيات المتقدمة حيث تمتلك هذه المنظومات أبعاد صغيرة إلى درجة تكون عندها حركتها الميكانيكية (**اهتزازاتها** Vibrations) المرتبطة بالإلكترونات **أشد بكثير** منها في الحالة الحجمية– في العينات الحجمية. يمكن بناء عدد من النبائط النانوية على أساس NEMSs.



الشكل (5-46): أربع منظومات NEMS مختلفة تمّ تصنيعها بطريقة SIMOX.

مكتبة A to Z