УДК 539.25 doi: 10.18101/ 978-5-9793-0898-2-134-147

КОМПОЗИТНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ СU@SIO₂, AG@SIO₂ ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ГАЗОФАЗНОГО СИНТЕЗА

© *Номоев А. В.*, доктор физико-математических наук, доцент Бурятского государственного университета Россия, г. Улан-Удэ E-mail: nomoevav@mail.ru

© *Базарова Д. Ж.*, научный сотрудник Бурятского государственного университета Россия, г. Улан-Удэ

Исследована структура композитных наночастиц ядро-оболочка $Cu@SiO_2$ и $Ag@SiO_2$, полученных методом газофазного синтеза под облучением релятивистским пучком электронов.

Структура частиц типа ядро-оболочка исследована с целью выяснения механизма их формирования и факторов, влияющих на синтез. Предложены механизмы формирования наночастиц типа ядро-оболочка. Предполагается, что формирование наночастиц Cu@SiO₂ обусловлено разницей в поверхностных натяжениях вещества ядра и оболочки, а формирование наночастиц Ag@SiO₂ обусловлено разницей давления насыщенных паров испаряемых веществ.

Ключевые слова: ядро-оболочка, наночастицы, механизм образования, Cu@SiO₂, Ag@SiO₂, газофазный синтез.

Введение

Наночастицы типа ядро-оболочка являются сложносоставным наноразмерным материалом, обладающими уникальными свойствами, такими как каталитическая активность, электрические и оптические, комбинационное рассеяние, поверхностный плазмонный резонанс [1, 2]. Кроме того, частицы типа ядро-оболочка имеют такое строение, что оболочка может улучшить термическую стабильность и окислительную стабильность ядра, а также возможно использование в качестве альтернативного недорогого, по сравнению с серебром, вещества в ядре, что открывает перспективы их применения в бурно развивающейся технологии печатной электроники. Наночастицы «ядро-оболочка» нашли широкое применение в областях биомедицины, микроэлектронике, катализаторах и проводящих материалах [1,2].

В основном, частицы ядро-оболочка получают в две стадии: синтез ядра с последующим нанесением оболочки. Газофазный метод получения частиц включает процесс химического осаждения конечного продукта химической реакции в газовой фазе над поверхностью твердой подложки или импульсное лазерное осаждение [1, Однако эти методы также включают в себя несколько стадий: 21. оболочка материала формируется на ядре или с использованием субстрата [3-5]. Известны параметры, которые влияют на механизм образования наночастиц типа ядро-оболочка [1-6]. В последнее время авторы синтезируют частицы типа ядро-оболочка Ag-Si, Cu-Si высокопроизводительным способом испарения вещества релятивистским пучком электронов с последующей конденсацией паров в потоке инертного транспортного газа, также получены частицы меди. В данном способе частицы получают в одну стадию непосредственно из газовой среды без подложки. Прекурсором являются элементарные частицы, а не химические соединения. Таким образом, данный метод получения наночастиц является более экономичным [9-11]. Так как авторами впервые получены частицы способом одностадийного синтеза газофазным методом, механизм формирования и факторы, влияющие на синтез неизвестны. Таким образом, в настоящее время ведется работа по выяснению механизма образования частиц типа ядро-оболочка Ag@Si, Cu@SiO₂. Поскольку наночастицы получены высокопроизводительным способом испарения вещества релятивистским пучком электронов с последующей конденсацией паров в потоке инертного транспортного газа, за процессом образования таких наночастиц невозможно наблюдать. Поэтому важным является глубокое изучение механизма образования наночастиц. Эта работа поможет исследователям, работающим над созданием новых частиц типа ядро-оболочка, полученных методом испарения-конденсации.

1.Экспериментальная часть

Принцип работы экспериментальной установки для производства композитных наночастиц Cu@Si приведен в [7, 8]. Энергия облучающих электронов — 1.4 MeV, мощность электронного пучка изменялась от 0 до 100 kW (ток в пучке варьировался от 5 до 25 mA), плотность мощности электронного пучка до $5x10^6$ W/sm². Ускоритель оборудован системой выпуска пучка в атмосферу. В работе использовалась следующая методика получения частиц ядрооболочка Cu@Si. Давление насыщенных паров меди выше, чем давление кремния, при всех температурах, поэтому в графитовом тигле сверху находилась медь, а снизу кремний. Первоначально медный слиток расплавлялся в тигле графита при малой мощности, далее мощность электронного пучка повышалась для испарения уже жидкой меди. Аргон использовался в качестве транспортного газа для передачи испаренной меди в холодную зону, где происходила его конденсация. Сбор медного нанопорошка происходил на специальном матерчатом фильтре. Частицы Cu@Si были получены соотношением Si:Cu 20:1 соответственно и Si:Ag 10:1 соответственно.

Характеризация полученных наночастиц проведена методами просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ), микроскопии с высокой разрешающей способностью (HRTEM), селективной электронной дифракции (SAED), энергодисперсионным рентгенофлуоресцентным анализом (EDX), рентгенофазовым анализом (XRD). Перечисленные методы были реализованы на микроскопе JEM 2010 (JEOL, Япония, ускоряющее напряжение 200 kV, разрешение 0,14 nm) оборудованном энергодисперсионным спектрометром (разрешение по энергии 130 eV, пространственным разрешением 1 nm). Для проведения измерений на микроскопе, частицы ядро-оболочка были разведены в этаноле, подвергались диспергированию ультразвуком с последующим осаждением образца на углеродную пленку, зафиксированную на медной сетке. Фазовый состав полученных частиц определялся с помощью дифракции рентгеновских лучей и проводился на дифрактометре D2 PHASER (Германия) (Сика излучение с длиной волны 0.15418 nm).

2. Результаты и обсуждение

2.1. Структура наночастиц Cu@Si

Проведенным рентгеновским фазовым анализом исследован кристаллический состав синтезированного нанокомпозитного порошка, согласно которому имеются три фазы: Cu, Cu₂O, CuO. На рис.1а, б изображены микрофотографии просвечивающей электронной микроскопии наночастиц Cu@Si показывающие, что медные частицы — сравнительно большие, агломерированы, имеют сферическую форму и различные размеры. Средний размер частиц равен 119 ± 73 nm. На изображении просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (рис.1б), можно увидеть, что оболочечная

структура является аморфной и менее плотной, чем ядро нанокомпозитной частицы. Из результатов исследований микроэлектронной дифракции (SAED) приповерхностной области ядер частиц Cu@Si следует, что ядра большинства частиц Cu@Si являются монокристаллическими с дифракцией электронов от плоскости (111) Cu.



Рис.1. ТЕМ изображения частиц ядро-оболочка Cu@SiO2

Поверхностный слой ядра под оболочкой не содержит какихлибо композитных соединений меди и кремния. Также был исследован порошок, содержащий частицы Cu@Si, который хранился несколько лет в негерметичной упаковке при атмосферных условиях. Установлено, что ядро меди не окисляется в течение длительного времени. РФА (рис.2) порошка Cu@SiO₂, который хранился два года, показывает отсутствие пиков, соответствующих Cu₂O, CuO. Из рентгенодифракционного спектра следует, что какие-либо соединения меди с кремнием не создаются. Отсутствие кремния объясняется превращением монокристаллического кремния в аморфное состояние в результате облучения электронным пучком.



Рис. 2. РФА наночастиц Cu@SiO₂

Информацию о механизмах образования частиц дает распределение по их размерам. Функция распределения частиц по размерам определялась по их изображениям, полученным на просвечивающем электронном микроскопе. Количество частиц в статистической выборке составляло от 300 до 500. Полученные данные для частиц ядро-оболочка Cu@SiO₂ хорошо описываются логнормальным распределением (рис. 3а).

Функция распределения по размерам частиц меди по размерам визуально близка к логнормальному распределению (рис. 3б). В нанопорошке Cu присутствует большая доля частиц с крупными размерами по сравнению с нанопорошком Cu@SiO₂. Из этих данных следует, что для первых стадий образования наночастиц Cu@SiO₂ характерны одинаковые механизмы образования с наночастицами Cu, а на завершающих наблюдается отличие. Первая стадия, с преобладанием коагуляции, очевидно, происходит до формирования оболочки SiO₂ и ее отвердевания. На второй стадии коагуляции наночастиц, подобно Cu уже оболочечных, не происходит вследствие отвердевания оболочки диоксида кремния. Наиболее вероятно, этот процесс происходит при температурах, близких к температуре плавления диоксида кремния 1400 ⁰C [12].



 $a - Cu@SiO_2, \delta - Cu$

Для большинства наночастиц толщина оболочки составляла приблизительно 11 nm. При проведении измерений EDX композитных наночастиц ядро-оболочка, были исследованы Cu, Si, O. Исследование показало, что оболочка состоит из кремния и кислорода, с атомным содержанием 64% и 36% соответственно (рис.4). Таким образом, оболочка — это смесь аморфного кремния и диоксида кремния.



Так как аргон, в атмосфере которого были синтезированы частицы, высокой степени чистоты, окисление оболочки в частицах Cu@Si и его отсутствие в частицах Ag@Si показывает, что вероятно, большая часть кислорода поступает из самого слитка меди.

Из микрофотографий просвечивающей электронной микроскопии видно, что оболочки не полностью сферические и имеют некоторые вкрапления (шероховатости). Это может быть результатом того, что твердые частицы кремния агломерировались на ядро уже после образования оболочки. Исследованиями SAED показано, что на поверхности некоторых оболочек находятся несколько скоплений различных контрастов, и они идентифицированы как CuO, Cu₂O. Малая часть наночастиц Cu в порошке не покрывается оболочкой диоксида кремния в процессе синтеза. Такие частицы меди окисляются кислородом воздуха.

На рис.5 изображены микрофотографии просвечивающей электронной микроскопии, на них видны частицы с неровными оболочками. У этих частиц наблюдаются полосы Муар, очевидно, появившиеся как результат интерференции электронных волн от решеток кристаллов (111) Си и (111) Си₂О, как показали измерения SAED присутствие меди, и имеют период 1.31 nm. Известно, что наибольшее понижение энергии системы прооисходит, когда зародыш кристалла образуется на грани кристалла того же рода. Решетки кристаллов (111) Cu_2O и (111) Cu принадлежат одной кубической сингонии, чем и объясняется образование эпитаксиальных структур меди на ядре закиси меди. Хотя этого точно не видно на микрофотографиях просвечивающей электронной микроскопии. Возможно, окисление частиц меди происходит атмосферным кислородом воздуха, проникающим в оболочку через ее микропоры. Неизвестно, когда образуется закись меди во время или после эксперимента, однако ядро частицы в дальнейшем не окисляется.



Рис.5. ПЭМ изображения частиц Cu₂O с эпитаксиальными кластерами меди на поверхности а) вид всей частицы, б) увеличенное изображение муаровых полос

2.2. Строение наночастиц Ag@Si

Рентгенограмма частиц ядро-оболочка Ag@Si изображенная на рисунке 6, показывает только серебро в кристаллической фазе, отсутствие кремния объясняется превращением монокристаллического кремния в аморфное состояние в результате облучения электронным пучком. На рис. 7 представлено ТЕМ изображение синтезированных Ag@Si частиц. В целом, порошок, синтезированный из сплава системы Ag-Si, содержал значительно меньше сферических частиц ядро-оболочка Ag@Si по сравнению с системой Cu-Si, а также содержал отдельные сферические частицы серебра и кремния и частично покрытые кремнием частицы серебра. Кроме того, частицы Ag@Si обладают более близкой к сферической форме ядрами серебра и тонкой аморфной оболочкой кремния. Средний размер частиц в нанопорошке Ag@Si составляет 11 ± 10 nm, что значительно меньше размеров частиц Cu@Si.



Рис. 6. РФА наночастиц Ag@Si



Рис. 7. ПЭМ изображение наночастиц Ag@Si

2.3. Образование частиц Cu@Si

По расчетам в [13], основными причинами образования многокомпонентных частиц типа ядро-оболочка являются: подбор веществ, имеющих разные значения поверхностного натяжения или различие в массовом соотношении компонентов материала.

В случае системы Cu-Si, разница в атомных радиусах между Cu (r_{Cu} =132 µm) и Si (r_{Si} =111 µm) является незначительной и, таким образом, для этой системы рассматривается разница в значениях поверхностного натяжения.

Во многих случаях, поверхностное натяжение жидкости имеет температурную зависимость: с повышением температуры поверх-

ностное натяжение уменьшается и описывается приближенной зависимостью:

$$\sigma(T) = \sigma(T_m) - d\sigma / dT \cdot (T - T_m)$$
⁽¹⁾

которая действительна для определенного диапазона температуры, выше температуры плавления T_m ,где $\sigma(T_m)$ - поверхностное натяжение при температуре плавления вещества, $d\sigma/dT$ - скорость изменения поверхностного натяжения от температуры [14]. Эмпирическая зависимость поверхностного натяжения меди изменяющегося с температурой, mN·m⁻¹:

$$\sigma_{Cu}(T) = 1290 - 0.234 \cdot (T - 1357) \tag{2}$$

[15]. Поверхностное натяжение кремния изменяется следующим образом:

$$\sigma_{si}(T) = 820 - 0.3 \cdot (T - 1685) \tag{3}$$

[16]. Ниже точки плавления, когда материалы являются твердыми, поверхностная энергия эквивалентна поверхностному натяжению. Значения поверхностной энергии для Cu и Si 1830 и 1230 mN·m⁻¹, соответственно [17]. Зависимость поверхностного натяжения и энергии Si, Cu, Ag от температуры показаны на рис.8. Как видно, при всех температурах, поверхностное натяжение Cu значительно выше, чем у Si. Таким образом, образование оболочки обусловлено отличием в поверхностном натяжении двух компонентов.

Механизм образования частиц Cu@Si предложен с учетом, того, что температура испарения Si гораздо выше температуры испарения Cu ($T_n(Si)=3538$ K, $T_n(Cu)=2835$ K), поэтому, образуются капельки кремния с растворенными в них парами меди. Попадая в более холодную зону, медь превращается в жидкость, оболочка окисляется до SiO₂. Это твердое вещество оболочки кристаллизируется вокруг жидкой меди Cu. Некоторые ядра меди обладают дефектной структурой, в части из них происходит создание двойниковых структур. Избыток кремния и меди может агломерироваться на поверхности оболочки.



Рис. 8. Зависимость поверхностного натяжения Cu, Ag, Si от температуры

2.4. Образование наночастиц Ag@Si

В случае системы Ag-Si, небольшая разница значений атомных радиусов ($r_{Ag} = 145 \ \mu m$ и $r_{Si} = 111 \ \mu m$) дает предположение, что размеры атомов не являются основной причиной понижения поверхностной энергии системы, приводящей к образованию структуры ядро-оболочка Ag@Si. Как видно из рисунка 8, при построении которого используется выражение для температурной зависимости поверхностного натяжения, mN·m⁻¹:

$$\sigma_{4\alpha}(T) = 912 - 0.204 \cdot (T - 1235) \tag{4}$$

[18] и значение поверхностной энергии Ag=1250 mN·m⁻¹[17]), следует, что поверхностное натяжение Ag и Si незначительно отличается.

Таким образом, разница в значениях поверхностного натяжения Ад и Si также не является причиной сегрегации атомов кремния и образования частиц ядро-оболочка Ag@Si.

Композитные порошки системы Ag-Si получались с использованием электронного ускорителя прямого действия ЭЛВ-6. Первоначально кусочки серебра расплавлялись под действием электронного пучка малой мощности, далее после его остывания, сверху него помещались кусочки монокристаллического кремния и также расплавлялись электронным пучком малой мощности. Схема расположения веществ в тигле перед испарением электронным пучком большой мощности приведена в [8]. Ток в пучке варьировался от 3 до 10 mA. Обнаружено, что частицы ядро-оболочка были получены при токе пучка 4 mA. В экспериментах с большим током электронного пучка не происходил синтез частиц ядро-оболочка Ag@Si согласно выборочным данным TEM, в порошке наблюдались отдельные гомогенные частицы Ag и Si, а также композитные наночастицы Ag/Si, в основном состоящие из частиц серебра с адсорбированными на них отдельными частицами кремния значительно меньших размеров.

Таким образом, вполне вероятно, ключевую роль в образовании частиц ядро-оболочка сыграла разница в давлении насыщенных паров. Поскольку давление паров Ag (100 kПа при температуре 2433 K [19]) выше, чем у Si (100 kPa при температуре 3537 K [19]), при более высоких токах пучка, соотношение Si:Ag уменьшается. Только при токе пучка 4 mA содержание Si в парах было достаточным для создания частиц ядро-оболочка.

Предлагается следующий механизм образования наночастиц ядро-оболочка Ag@Si. Под облучением электронным пуком испаряются два вещества Ag и Si. Происходит образование первичных гомогенных частиц серебра и кремния. Отталкивание частиц Ag и Si очевидно происходит вследствие высокой устойчивости серебра к образованию силицидов и малой растворимости. Максимальная растворимость Ag в Si — $4 \cdot 10^{-4}$ ат.% при температуре 1623 К [20]. Из-за Ван-дер-Ваальсового взаимодействия, частицы агломерируются. Так как размер частиц серебра вследствие его высокой концентрации в испарительной камере значительно больше частиц кремния, Si имеет тенденцию к агломерации на поверхности частиц Ag.

Заключение

Исследованы строение и механизм образования наночастиц ядро-оболочка Cu@Si и Ag@Si, полученных высокопроизводительным методом испарения веществ релятивистским пучком электронов. Выявлено, что для получения наночастиц ядро-оболочка Cu@Si, необходимо учитывать разницу в поверхностных натяжениях вещества ядра и оболочки.

В случае системы Ag@Si важным параметром образования частиц типа ядро-оболочка является давление насыщенных паров испаряемых веществ. Ввиду низкой концентрации происходит адсорбция частиц Si на более крупных наночастицах Ag с последующим превращением кремния в тонкую сплошную оболочку. Эти результаты позволяют управлять синтезом частиц типа ядрооболочка, полученных методом испарения-конденсации.

Литература

1. Chaudhuri, R. G.; PariaS. Chem. Rev. 2012, 112, P. 2373-2433.

2. Srdić, V. V.; Mojić, B.; Nikolić, M.; Ognjanović, S. Processing and Application of Ceramics, 2013, 7, 45–62.

3. Sahu, G.; Wang, K.; Gordon, S. W.; Zhou, W.; Tarr, M. A. RSC Adv., 2012, 2, 3791–3800.

4. Ishii, M.; Kato, H.; Hashimoto, I.; Homma, Y. Mater. Express, 2013, 3, 355-359.

5. Ishii, M.; Kato, H.; Hashimoto, I.; Homma, Y. Mater. Express, 2014, 4, 135-143.

6. Embden, J.; Jasieniak, J.; Gómez, D. E.; Mulvaney, P.; Giersig, M. Aust. J. Chem., 2007, 60, 457–471.

7. Temuujin J., Bardakhanov S., Nomoev A., Minjigmaa A., Dugersuren G. Preparation of tailored structure copper and silicon/copper powders by a gas evaporation-condensation method. Bulletin of Materials Science. 2009. 32. P. 1–5.

8. НомоевА.В., БардахановС.П. Синтез, строениенаночастицметалл/полупроводник Ag/Si, полученныхметодомиспарения-конденсации. ПисьмавЖТФ. 2012. 38. 375-378.

9. Lysenko V.I., Bardakhanov S., Korchagin A., Kuksanov N., Lavrukhin A., Salimov R., Fadeev S., Cherepkov V., Veis M., Nomoev A. Possibilities of production of nanopowders with high power ELV electron accelerator // Bull. Mater. Sci., Vol. 34, No. 4, 2011, pp. 677-681.

10. БардахановС. П., КорчагинА.И., КуксановН.К., ЛаврухинА.В., СалимовР.А., ФадеевС., ЧерепковВ.В. Nanopowder Production based on Technology of Solid Raw Substances Evaporation by Electron Beam Accelerator // Elsevier, Mater. Sci. Eng. B, 132. — 2006. — Р. 204–208.

11. БардахановС. П., КорчагинА.И., КуксановН.К., ЛаврухинА.В., СалимовР.А., ФадеевС., ЧерепковВ.В. Nanopowders Obtained by Evaporating Initial Substances in an Electron Accelerator at Atmospheric Pressure// Doklady Physics. — 2006. — Vol. 51, No. 7. P. 353–356.

12. Номоев А.В., Бардаханов С.П., Базарова Д.Ж.. Синтез композитных медьсодержащих наночастиц. Известия вузов. Физика. 2009. №12/3. С.228-232.

13. Иванов А.С., Борисов С.А. Поверхностная сегрегация и концентрационные неоднородности в мелких сферических частицах // Поверхность. 1982. 10. С.140-145.

14. Keene, B.J. Review of data for the surface tension of pure metals. International Materials Reviews. 1993. 38. P. 157-192.

15. Brillo, J., Egry, I. Surface tension of nickel, copper, iron and their binary alloys. JournalofMaterialsScience. 2005. 40. P. 2213-2216.

16. Шишкин А.В., Басин А.С. Поверхностное натяжение жидкого кремния // Теоретические основы химической технологии. 2004. 38. Р.660-668.

17. Aqra, F., Ayyad, A. Surface energies of metals in both liquid and solid states. Applied Surface Science. 2011. 257. P.6372-6379.

18. Kucharski, M., Fima, P. The surface tension and density of liquid Ag-Bi, Ag-Sn and Bi-Sn alloys. Monatshefte für Chemie. 2005. 136. P.1841-1846.

19. Stull, D, in American Institute of Physics Handbook, third edition, Grey, D.E., ED., McGraw Hill. New York. 1972.

20. Oleslnski, R.W., Gokhale, A.B., Abbaschlan, G.J. The Ag-Si (silver-silicon) system. BulletinofAlloyPhaseDiagrams. 1989. 10. P.635-640.

21. Орлов Л.Г., Усиков М.П., Утевский Л.М. Наблюдение дислокаций в металлах с помощью электронного микроскопа // Успехи физической науки. 1962. 76. С.109-152.

22. Ряснянский А.И., PalpantB., DebrusS., U.Pal, Степанов А.Л. // ФТТ. 2009.Т.51. №1. С.52-56.

23. Ганеев Р.А., Ряснянский А.И., Степанов А.Л., Кодиров М.К., Усманов Т. // Оптика и спектроскопия. 2003. Т.95, №6. С.1034-1042.

24. Казакевич П.В., Воронов В.В., Симакин А.В., Шафеев Г.А. Образование наночастиц меди и латуни при лазерной абляции в жидкости. // Квантовая электроника.2004. №10 С. 951-956.

25. Norman A Luechinger, Evagelos K Athanassiou and Wendelin J Stark. // Nanotechnology. 2008. V.19. №44. 445201.

26. Ганеев Р.А., Ряснянский А.И., Степанов А.Л., Усманов Т. // ФТТ.2003.Т.45. Вып.7. С.1292-1296.

27. Номоев А.В., Бардаханов С.П., Чакин И. Синтез наночастиц третьего поколения // Всероссийская конференция. 2011г. НГАСУ.

28. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск: ИздательствоСОРАН. 2004. С. 442.

29. T.Pfieffer, P.Kedia, M.Messing, M.Valvo, A.Schmidt-Ott. Precursor-less coating of nanoparticles in the gas phase//Materials, 2015, 8, 1027-1042; doi:10.3390//ma 8031027.

30. Boies, A.M.; Lei, P.; Calder, S.; Girshick, S.L. Gas-phase production of gold-decorated silica nanoparticles//Nanotechnology, 2011, 22, doi:10.1088/0957-4484/22/31/315603.

COMPOSITE NANOPARTICLES CU @ SIO₂, AG @ SIO₂ OBTAINED BY CHEMICAL VAPOR DEPOSITION

A.V. Nomoev, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor Buryat State University, Ulan-Ude, Russia E-mail: nomoevav@mail.ru

D. Zh. Bazarova, Researcher Buryat State University, Ulan-Ude, Russia

The structure of the composite nanoparticles of core-shell Cu @ SiO₂ and Ag @ SiO₂, obtained by chemical vapor deposition under irradiation by a relativistic electron beam.

The structure of the particles of core-shell type is investigated in order to clarify the mechanism of their formation and the factors affecting the synthesis. Mechanisms of formation of core-shell nanoparticles have been suggested. It is assumed that the formation of nanoparticles of Cu @ SiO₂ is due to a difference in surface tension of the core material and shell, and the formation of nanoparticles of Ag @ SiO₂ is due to a difference of pressure of saturated vapor evaporating substances.

Keywords: core-shell nanoparticle formation mechanism, Cu @ SiO₂, Ag @ SiO₂, gas-phase synthesis.