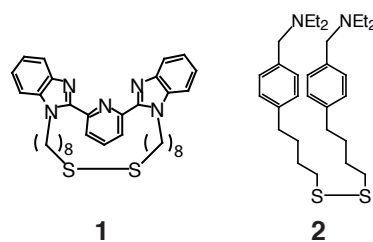


**【序】** 金属ナノ粒子が基板上に規則配列したナノ粒子超格子は、次世代ナノ電子・磁気・光デバイスへの応用が期待されている<sup>1)</sup>。ナノデバイス動作の基礎となるナノ粒子超格子の物性は、粒径、粒子間距離、周期性、対称性に依存する。本研究では、Au および FePt ナノ粒子をターゲットとし、上記ファクターのうち最も制御困難な超格子対称性に焦点を当て、保護配位子間相互作用および異方性テンプレートを利用し対称性制御を行った (Fig. 1)。また、Au ナノ粒子六方晶超格子の電子輸送特性や、L1<sub>0</sub> 規則構造 FePt ナノ粒子超格子の磁気特性についても報告する。

**【実験】** 金属ナノ粒子として、電子物性評価にはアルカンチオール保護 Au (C<sub>n</sub>S-Au) ナノ粒子および配位子 **1**、**2** 保護 Au (**1**-Au、**2**-Au) ナノ粒子を、磁気特性評価にはオレイン酸・オレイルアミン保護 FePt ナノ粒子を用いた。C<sub>n</sub>S-Au ナノ粒子は二相反応とそれに続く溶媒フリー熱処理法により<sup>2,3)</sup>、**1**-Au<sup>4)</sup>、**2**-Au ナノ粒子<sup>5,6)</sup>は一相反応によりそれぞれ合成した。FePt ナノ粒子は、オレイン酸、オレイルアミン存在下、対応する金属アセチルアセトナト錯体のポリオール還元により合成した<sup>7)</sup>。



**【結果と考察】** まず、Au ナノ粒子超格子の対称性制御のため、溶媒乾燥過程における保護配位子間相互作用の利用について検討した。溶媒乾燥過程において、粒子間に弱い配位子間分散力<sup>2,3)</sup>や $\pi$ - $\pi$ 相互作用<sup>4,5)</sup>が働くと、最も一般的な六回対称六方晶超格子が得られる (Fig. 2a)。特に、2 nm 程度の微細なナノ粒子の超格子創製においては、配位子間 $\pi$ - $\pi$ 相互作用は極めて有効である。さらに、塩基性 **2**-Au ナノ粒子表面を酢酸で中和すると配位子間静電反発による四回対称正方晶超格子 (Fig. 2b) が、また、ベンゼン-1,3,5-トリカルボン酸で中和すると配位子間多点水素結合による三回対称擬似ハニカム超格子 (Fig. 2c) がそれぞれ形成した<sup>6)</sup>。

一方、より低対称あるいは複雑な配列構造形成のために、異方性テンプレートを用いた。

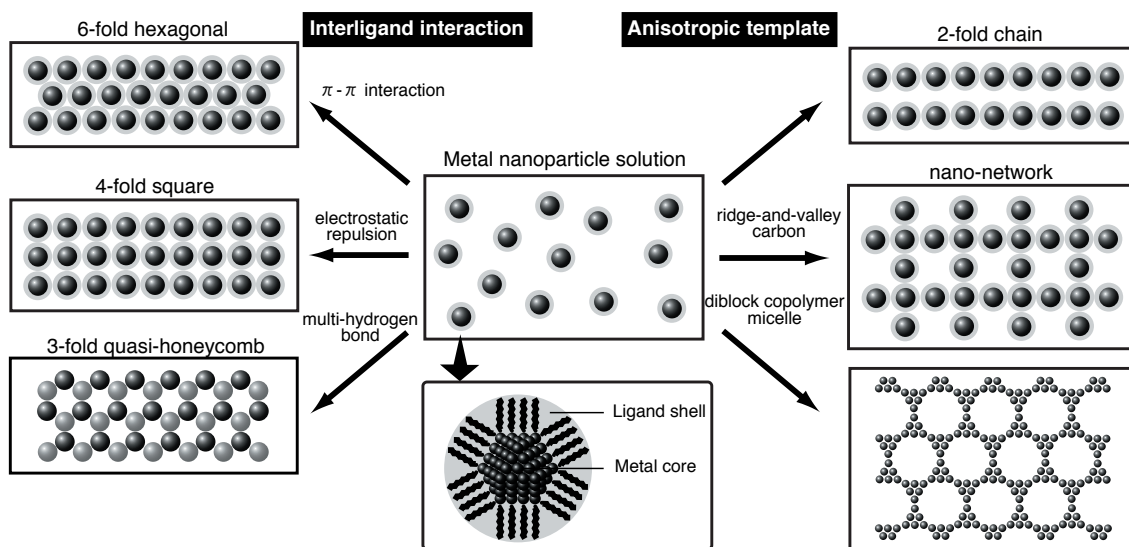


Fig. 1 Schematic illustration of the desired self-assembly of nanoparticles.

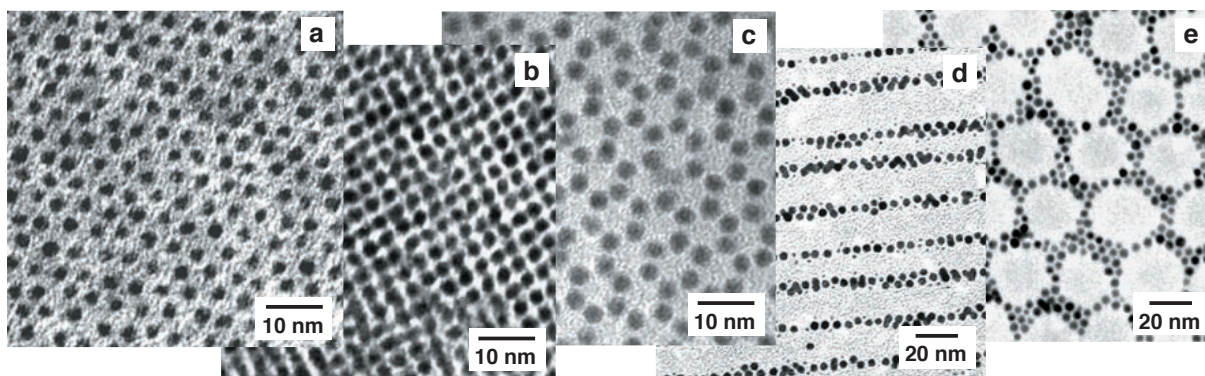


Fig. 2 TEM images of Au nanoparticle superlattices with (a) 6-fold hexagonal, (b) 4-fold square, (c) 3-fold quasi-honeycomb, (d) 2-fold chain and (e) network structures.

ナノスケール山谷構造炭素基板やポリスチレン-*block*-ポリ(4-ビニルピリジン)共重合体ミセル自己組織化単層膜の特定部位に  $C_{12}S$ -Au ナノ粒子を選択的に閉じ込めることにより、二回対称一次元鎖 (Fig. 2d)<sup>8)</sup>、ナノグリッド、ナノネットワーク構造超格子 (Fig. 2e)<sup>9)</sup> の創製に成功した。

超格子の物性を検討するため、まず、5.4 nm  $C_{12}S$ -Au ナノ粒子六方晶超格子の電子輸送特性を 50 nm ギャップ金電極を用いて測定した。その結果、極低温で電子の振る舞いはクーロンブロッケード現象に支配されることが分かった。現在、1.5 nm  $1$ -Au ナノ粒子六方晶超格子の電子輸送特性の温度依存性を検討している。次に、3.2 nm FePt ナノ粒子六方晶超格子の磁気特性について検討した。FePt ナノ粒子の場合も、溶媒乾燥過程における配位子間分散力により容易に六方晶超格子を形成する。合成直後の FePt ナノ粒子は fcc 結晶構造を持つ化学的に不規則な合金であり、ナノ粒子に強磁性を付与するために 600°C で加熱し  $L1_0$  規則化構造に変化させた (Fig. 3 挿入図参照)。この結晶構造変化に伴い FePt ナノ粒子の磁気特性も超常磁性から強磁性へと変化し、Fig. 3 に示すように Fe 含有量 55 atomic% 前後で最大保磁力が付与されることが明らかとなった<sup>7)</sup>。

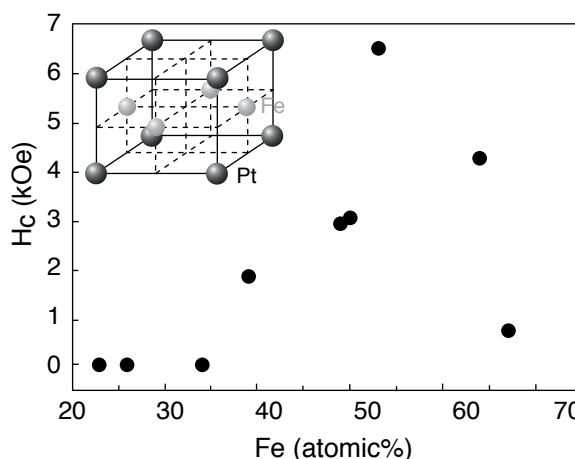


Fig. 3 Composition-dependent coercivities of FePt nanoparticle assemblies annealed at 600 °C for 30 min under vacuum ( $\sim 10^{-6}$  Torr). The inset stands for the chemically ordered  $L1_0$  structure.

## 【参考文献】

- 1) T. Teranishi and M. Miyake, "Metal Nanoparticle Superlattices," in *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Ed. by N. S. Nalwa, American Scientific Publishers, Stevenson Ranch, 2004, pp. 421-448.
- 2) T. Teranishi, S. Hasegawa, T. Shimizu and M. Miyake, *Adv. Mater.*, **13**, 1699 (2001).
- 3) T. Shimizu, T. Teranishi, S. Hasegawa and M. Miyake, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 2719 (2003).
- 4) T. Teranishi, M. Haga, Y. Shiozawa and M. Miyake., *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 4237 (2000).
- 5) M. Kanehara, Y. Oumi, T. Sano and T. Teranishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, in press (2004).
- 6) M. Kanehara, Y. Oumi, T. Sano and T. Teranishi, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 8708 (2003).
- 7) M. Nakaya, Y. Tsuchiya, K. Ito, Y. Oumi, T. Sano and T. Teranishi, *Chem. Lett.*, **33**, 130 (2004).
- 8) T. Teranishi, A. Sugawara, T. Shimizu and M. Miyake, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 4210 (2002).
- 9) B.-H. Sohn, J.-M. Choi, S. I. Yoo, S.-H. Yun, W.-C. Zin, J. C. Jung, M. Kanehara, T. Hirata and T. Teranishi, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 6368 (2003).