金属ナノ粒子の自在配列制御とナノデバイスへの応用

寺 西 利 治

筑波大学大学院数理物質科学研究科 亟 305 8571 茨城県つくば市天王台111

(2004年6月30日受理)

Desirable Patterning of Metal Nanoparticles

and Application to Nanodevices

Toshiharu TERANISHI

Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba 1 1 1 Tennodai, Tsukuba, Ibaraki 305 8571

(Received June 30, 2004)

Physical properties of metal nanoparticle superlattices are dependent on the particle size, interparticle spacing, superlattice periodicity and symmetry, among which the control of superlattice symmetry is most difficult to achieve. Various symmetric superlattices of ligand-protected metal nanoparticles, including 2-fold chain, 3-fold quasi-honeycomb, 4-fold square, 6-fold hexagonal and network structures, can be fabricated through interligand interactions and by template methods. The electronic and magnetic properties of 6-fold hexagonal superlattices of metal nanoparticles for the future nanodevice applications are also presented.

1. 金属ナノ粒子超格子

金属ナノ粒子の研究は,ファラデーの金ナノ粒子の研 究1から数えると150年近くの歴史を持つことになる。 今や金属ナノ粒子は,フラーレン,ナノチューブとなら んで現在のナノテクノロジー分野を担う基幹材料となっ ている。金属ナノ粒子を液相で合成する場合,溶媒中に 金属塩ならびに保護配位子(有機低分子,鎖状・樹状高 分子, 界面活性剤など)をよく溶解させ, 適当な還元剤 により金属イオンを金属原子に還元することにより行わ れる。制御すべき金属ナノ粒子の一次構造としては,粒 径,形状,結晶構造,組成,相構造(複数の金属種から なるナノ粒子の場合)があり、これらはナノ粒子の物理 的・化学的性質を決定するものであるため,その制御は 極めて重要な課題である。ここ 20 年ほどで開発,改良 された一次構造制御技術には目を見張るものがある2)。 最近では,構成原子数を制御したサブナノスケール金属 ナノ粒子(クラスター)が合成されており^{3,4)}, その発 光特性に注目が集まっている。有機配位子で安定化され た金属ナノ粒子では,金属核が電子の閉じ込め,発光, 線形・非線形光学特性,磁性などの物性を示す一方,周 囲の有機配位子殻は金属ナノ粒子を粉末化させると同時 に,溶媒に溶解させる役割を担っている。現在は,金属 ナノ粒子の一次構造制御とともに,その溶解性を利用し た二次構造制御,すなわちナノ粒子の配列制御に興味が 集まっている。

0次元物質(ドット)とみなせる金属ナノ粒子は短距 離秩序構造(結晶構造)を有しており,これを一次元, 二次元,三次元に規則正しく配列し長距離秩序を持たせ ることにより,一次元,二次元,三次元超格子ができあ がる。個々が機能単位である金属ナノ粒子をBottom-up architectureにより超格子構造に組み上げることにより, 集合体としての新たな物理化学に起因した機能が発現 し,ナノデバイスへの応用を最終目標に研究されてい る⁵)。例えば,金属ナノ粒子二次元,三次元超格子は, 表面プラズモン共鳴波長における非線形光学特性を利用 した光スイッチ⁶⁾,表面増強ラマン散乱基板⁷⁾などのナ ノ光デバイスや,超高密度磁気記録媒体^{8~10}などのナノ

E-mail: teranisi@chem.tsukuba.ac.jp

磁気デバイスへの応用が期待されている。一方,粒径2 nm以下の金属ナノ粒子は構成原子数が数百個程度にな り,室温でのクーロンブロッケード発現が期待できるた め^{11,12}),その一次元,二次元超格子は,単電子トンネ ル効果を利用したナノ電子デバイス(単電子トランジス タ,フローティングゲートメモリ,ナノ配線)へと展開 できる。デバイス動作の基礎となる金属ナノ粒子超格子 の物性は,粒径¹³),粒子間距離^{14~16}),超格子周期性・ 対称性¹⁷に大きく依存することから,これらパラメータ の制御が重要な課題となってくるが,中でも超格子対称 性の制御は極めて困難である。本稿ではAu および FePt ナノ粒子を主に取り上げ,溶液プロセスを用いた様々な 超格子構造の創製と物性について,筆者らの最近の研究 を中心に紹介する。

2. Au ナノ粒子二次元超格子の対称性制御

2.1 一般的な自己組織化六方晶二次元超格子

金属ナノ粒子二次元超格子形成法は,2つのカテゴリ ーに分けられる。1つはナノ粒子溶液の滴下・溶媒乾燥 による自己組織化法^{5,18)}であり,もう1つはLB法¹⁹⁾, 電気泳動法²⁰⁾などに代表される外部力場を用いる方法で ある。両者を比較すると,簡便な自己組織化法を用いた 研究が圧倒的に多い。粒径2nm以上の比較的大きなナ ノ粒子では,溶媒乾燥時に粒子間に横毛管力が働き,平 坦基板上に容易に六方晶構造の自己組織化二次元超格子 を形成する。筆者らが最近開発したAuナノ粒子の粒径

制御法 (3.4~9.7 nm)は, Brust らの方法²¹ により合成 した 1.5 nm アルカンチオール (ドデカンチオール,オ クタデカンチオール)保護 Auナノ粒子の固形物を, 150~250 にて熱処理することにより行うものである (熱力学的制御法)^{22,23})。Fig.1に,平坦アモルファス炭 素基板上にトルエン溶液からの自己組織化により得られ た 3.4±0.3, 5.4±0.7, 6.8±0.5, 9.7±0.9 nm Au ナノ粒 子六方晶二次元超格子の TEM 像を示す。このような二 次元超格子は,粒径が揃ってさえいれば,トルエンなど の非極性溶媒を用いた場合は疎水性基板上に,また,ク ロロホルムなどの(弱)極性溶媒を用いた場合は親水性 基板上に容易に形成される。自己組織化法の唯一の欠点 は,超格子形成面積が小さいことである。揮発速度の速 い溶媒を用いると, 超格子が成長する前に溶媒が揮発し てしまうため,揮発性の低い溶媒を混合することで,あ る程度の大面積化が達成できる24)。しかし,組織化範囲 もせいぜい数 μm² である。ナノ光デバイス等に必要な 大面積超格子を得るためには,LB法や弱い配位子間相 互作用などを利用する必要があり,現在,数 cm²の大 面積化が達成されつつある。

2.2 配位子間相互作用の利用

2.2.1 六方晶二次元超格子

金属ナノ粒子二次元超格子を室温で稼働する単電子ト ンネル素子として利用するためには,粒径が2nm程度 のナノ粒子を用いる必要がある。このような極めて微細 なナノ粒子は,横毛管力を利用した自己組織化による二



Fig. 1. TEM images of alkanethiol-protected Au nanoparticles after heat treatment at (a) 150, (b) 190, (c) 230 and (d) 250 . (a-c: dodecanethiol, d: octadecanethiol. The inset shows a HRTEM image.) (From Ref. 23, T. Shimizu et al.: J. Phys. Chem. B 107, 2719 (2003), with permission from the American Chemical Society @ 2003.)

次元超格子形成が困難であるため、保護配位子間25)ある いは保護配位子 基板間26 の弱い相互作用を積極的に利 用しなければならない。筆者らは最近,新規配位子2,6-ビス(1'(n-チオアルキル)ベンズイミダゾール)ピリ ジン (TCnBIP; n = 8, 10, 12) を合成し, Au ナノ粒子 の保護配位子として用いた。これら一連の配位子は,一 端に配位子間の π-π 相互作用を誘起する 2,6-ビス (ベ ンズイミダゾール) ピリジン基を,他端に Au 原子と親 和性の高いジスルフィド基を有し,両官能基が8~12個 のメチレン基で結合している(Fig.2(a)挿入図参照)。 ー連の TC_nBIP を用い, DMF/水混合溶媒中で Au ナノ 粒子を TC_nBIP/Au > 1 (mol/mol) で合成したところ, 粒径 1.5~1.9 nm の Au ナノ粒子が生成し, その DMF 溶 液を平坦炭素基板上に滴下・乾燥すると, Fig. 2(a) に 示すような六方晶構造の二次元超格子が得られた25)。二 次元超格子の形成には配位子間の π-π 相互作用が寄与 していることが示唆される (Fig.2(b))。また,粒子間 距離は配位子の長さ(メチレン基数 n) で 1.9~2.6 nm の範囲で制御できることがわかった27)。

2.2.2 低対称性二次元超格子

電子・光物性制御の観点から,ナノ粒子の対称性をよ り低くすることは非常に興味深い¹⁷)。そこで次に,配位



Fig. 2. (a) A TEM image of TC₈BIP-protected Au nanoparticles. The inset stands for the chemical structure of TC₈BIP ligand. (b) Schematic illustration of the interpenetration of TC₈BIP ligands protecting Au nanoparticles. (From Ref. 24, T. Teranishi et al.: J. Am. Chem. Soc. 122, 4237 (2000), with permission from the American Chemical Society @ 2000.)

763

子間に働く種々の相互作用(静電反発力や多点水素結合) を利用した低対称性超格子の創製について検討し た^{28,29})。

ターゲット配位子として, Au 表面に結合するジスル フィド基,溶解性を高めるベンゼン環,ならびに塩基性 のジエチルアミノ基からなるビス[4(4-ジエチルアミ ノメチルフェニル)ブチル]ジスルフィド(1, Fig. 3(a) 挿入図)を合成した。配位子1存在下, N N-ジメチル アセトアミド中で HAuCl4・4 H2Oの NaBH4 還元によ リ, 2.4±0.2 nm の単分散 Au(1-Au) ナノ粒子が生成し た。1-Auナノ粒子をトルエン溶液から自己組織化させ ると, ベンゼン環同士の π-π 相互作用により, 粒子間 距離~1.4 nm の六方晶二次元超格子が得られる (Fig. 3 (a))。このことからも,高結晶性芳香族配位子間の π-π 相互作用は,微細金属ナノ粒子の六方晶構造形成に有効 であることがわかる。次に,塩基性1-Auナノ粒子を酢 酸やベンゼン-1,3,5-トリカルボン酸(BTCA)といった 有機酸で中和すると,ナノ粒子表面にアンモニウム塩が 形成されナノ粒子は水溶性になる。酢酸で中和した 1-Au ナノ粒子水溶液を,親水性ポリビニルフォルマール基板 上に展開し溶媒をゆっくりと乾燥すると, 六方晶超格子 は形成しにくくなり,四回対称正方晶超格子がしばしば 観察されるようになる (Fig.3(b))。これは,アンモニ ウム塩形成により,粒子間に弱い静電反発が生じるため だと考えられる。一方, 1-Au ナノ粒子を BTCA で中和 後ナノ粒子の自己組織化を行うと,粒子間距離が 3.0 nm に拡大した六方晶二次元超格子の他に,三回対称擬似八 ニカム超格子が形成する (Fig.3(c))。この構造は,六 方晶二次元超格子の三回対称 Hollow サイトを二層目の 六方晶二次元超格子が占有することにより形成されてい る (Fig.3(d))。この微細ナノ粒子には珍しい構造は, BTCA 分子のアンモニウム塩形成に関与していない2つ のカルボキシル基が,隣接粒子のカルボキシル基と多点 水素結合を形成することにより組み上がったものと考え られ,極めて興味深い。このように,1-Auという同一 粒子から, 有機酸添加の有無により様々な対称性を有す る超格子を創りあげることができる。

2.3 有機・無機テンプレートの利用

2.3.1 平面一次元鎖列

金属ナノ粒子の自己組織化による超格子創製のなか で,最も挑戦的な課題が一次元鎖の形成である。一般に, 保護配位子にはナノ粒子の結晶面選択性がなく,配位子 がナノ粒子から"等方的"に突き出ているため,配位子 間相互作用を利用した金属ナノ粒子の一次元配列は難し い。したがって,長距離秩序を有する金属ナノ粒子一次 元鎖の形成には,テンプレート法を用いるのが一般的手



Fig. 3. TEM images of 2D (a) hexagonal close packed (b) square and (c) quasi-honeycomb superlattices of 1-Au nanoparticles. (d) Schematic illustration of the bilayer structure of quasi-honeycomb superlattice. The insets show FFT images. (From Ref. 25, M. Kanehara et al.: J. Am. Chem. Soc. 125, 8708 (2003), with permission from the American Chemical Society @ 2003.)



Fig. 4. (a) An AFM image of a rige-and-valley carbon layer on copper grid. (b) A TEM image of 3. 4 nm DT-Au nanoparticles on ridge-and-valley carbon layer. (From Ref. 37, T. Teranishi et al.: J. Am. Chem. Soc. 124, 4210 (2002), with permission from the American Chemical Society @ 2002.)

法となる。これまでに,一次元空間へのナノ粒子の閉じ 込め^{30,31)},あるいは一次元材料へのナノ粒子の固定 化^{32,33} を利用したナノ粒子一次元鎖の形成が報告され ているが,長距離秩序を有する平面一次元鎖の形成には 至っていない。筆者らは,ナノスケール山谷構造を有す る炭素基板をテンプレートとし,その谷部分へのナノ粒 子の選択的閉じ込めを利用したAuナノ粒子一次元鎖列 の創製を試みた³⁴)。

ナノスケール山谷構造を有する炭素基板は,真空プロ セスにより作製した³⁵)。谷深さ,谷周期はそれぞれ数 nm,~20 nm であった(Fig.4(a))。銅グリッドに固定 化した山谷構造炭素基板を,熱処理により粒径制御した 3.4 nm ドデカンチオール保護 Au(DT-Au) ナノ粒子トル エン溶液(5 mM)に浸漬し山谷方向に平行に引き上げ ると, Fig. 4 (b)に示すように,20 nm 間隔の谷部分に 選択的に閉じ込められた Au ナノ粒子一次元鎖列が形成 した。ナノスケールの溝が基板上に構築してあれば,溝 部分へのナノ粒子の選択的な閉じ込めにより,ナノ粒子 を任意のパターンで基板上に配列させることも可能であ る。現在,この Au ナノ粒子一次元鎖列の電子輸送特性 を検討するとともに,Au ナノ粒子の谷方向への選択的 癒着による数 nm~数+ nm 幅の Au ナノワイヤー列の



Fig. 5. TEM images of (a) 5. 4 nm DT-Au nanoparticles located around the PS-PVP micelles, (b) an array of γ-Fe₂O₃ nanoparticles synthesized with oxygen plasma treatment and (c) an array of γ-Fe₂O₃ nanoparticles surrounded by DT-Au nanoparticles. (From Ref. 37, B. H. Sohn et al.: J. Am. Chem. Soc. 125, 6368 (2003), with permission from the American Chemical Society @ 2003.)

創製を試みている。

2.3.2 ナノネットワーク

ナノ粒子の平面パターニングにおいて,ジブロック共 重合体ミセルは非常に魅力的なテンプレートである。筆 者らは,ポリスチレン-block-ポリ(4-ビニルピリジン) (PS-PVP; M_n^{PS} = 21.4 kg/mol, M_n^{PVP} = 20.7 kg/mol, 分子 量分布=1.13)トルエン溶液からのスピンコートにより, 基板上に PS-PVP ミセル六方晶単層膜が得られることに 着目した36)(保護配位子の設計により,ナノ粒子の閉じ 込め相として, PS相, PVP相, ミセル間空隙が選択で きる)。PS-PVP トルエン溶液に 5.4 nm DT-Au ナノ粒子 を溶解後, Si ウェーハーあるいはマイカ上にスピンコ ートしたところ, DT-Auナノ粒子は PS, PVP 双方に相 溶しないため,ミセル間に選択的に閉じ込められ,結果 として短距離秩序を有する Au ナノ粒子の階層ネットワ ーク形成に成功した³⁷⁾(Fig.5(a))。一方, PVP相に予 め Fe³⁺イオンを含有させ,その後 O2 プラズマ処理する ことにより, γ-Fe₂O₃ナノ粒子六方晶超格子が得られる が (Fig. 5 (b)), これらの操作を同時に行うことにより Fig. 5 (c) に示すような Au ナノ粒子に囲まれた γ-Fe₂O₃ ナノ粒子超格子が形成した。保護配位子と高分子の相溶 性を考慮することにより,種々のナノ粒子平面パターン を創製することができる。

3.金属ナノ粒子超格子の物性

3.1 微細 Au ナノ粒子(超格子)の電子輸送特性

微細 Au 超格子の電子輸送特性を検討する前に,粒径 2 nm 程度のアルカンチオール保護 Au 単一ナノ粒子の走 査トンネル分光を行った。その結果,67 K にてクーロ ンステアケースが確認され,また,アルカンチオール絶 縁層のトンネル抵抗値は,メチレン基2個分(~0.22 nm)

で一桁変化することも明らかとなった³⁸⁾。微細 Au ナノ 粒子二次元超格子の電子輸送特性を測定する場合,微細 加工により熱酸化シリコン上に作製したナノギャップ金 電極間に超格子を配置する必要がある。現在では電極間 のみに所望の対称性の超格子を配置する技術がないこと から,超格子を気液界面で大面積化後,基板上に転写し なければならない。詳細は割愛するが,粒径 5.4 nmの DT-Auナノ粒子六方晶二次元超格子の電子輸送特性を 50 nm ギャップ金電極にて測定したところ,電子は室温 ではオーミックな挙動を示すが,極低温では閾値電圧か ら電流が流れ始めるクーロンブロッケード現象に支配さ れていることがわかった。現在,気水界面における1.5 nm Au ナノ粒子超格子の大面積化にようやく成功した段 階であり³⁹⁾, 微細 Au ナノ粒子二次元超格子の粒子間距 離,周期性,対称性が電子輸送特性に及ぼす影響につい て順次検討していく予定である。

3.2 FePt ナノ粒子超格子の創製と磁気特性

最後に,次世代ナノ磁気デバイス開発に向けた強磁性 FePt ナノ粒子の話題を提供したい。1 Tbits/in² 級の超高 密度磁気記録媒体では,記録分解能の向上と高 S/N 化 のために記録層の結晶粒の微細化が必須である。熱減磁 耐性を考慮すると,1 Tbits/in² 級の記録材料には高い一 軸磁気結晶異方定数(Ku)と高い保磁力を持ち,粒径分 布が狭い強磁性ナノ粒子を合成する必要があり,FePt 規則合金は好適の材料である^{40,41}。現在,Sunらの方 法⁸⁾を改良した様々な FePt ナノ粒子合成法が提案されて いるが^{42,43)},ここでは筆者らが最近開発した FePt ナノ 粒子の合成法,ならびにその超格子創製と磁気特性につ いて紹介する¹⁰。

FePt ナノ粒子の合成は,保護配位子(オレイン酸, オレイルアミン)存在下,ジ-n-オクチルエーテル(沸

)中での白金(II)アセチルアセトナトおよび 点 286 鉄(III)アセチルアセトナト錯体のポリオール還元によ **り**行った。FePt ナノ粒子の Fe 含有量は 23~67 atomic % の範囲で制御できる。得られた FePt ナノ粒子(粒径 3.2 nm)は極めて単分散であるため,溶媒蒸発過程での自 己組織化により容易に超格子構造を形成する。希薄溶液 を展開した場合は,通常見られる六方晶二次元超格子が 形成するが,濃度を高くするとFig.6(a)(b)に示す ような fcc タイプの AB (二層) および ABC (三層) ス タッキング構造をとるようになる。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は結晶構造を fcc からL10構造に変えなければならない(Fig.6(c)挿入 図)。600 で加熱処理した後の FePt ナノ粒子超格子の XRD パターンを見てみると, Fe 含有量 34~67 atomic %

の範囲で(111)ピークの広角側へのシフトや(001)(110) ピークの出現が観察され,結晶構造がfccからL10規則 化構造に変化することがわかった。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.6(c)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。ただし,高温熱処理による粒子の融合,ならびに結 晶軸(容易軸)方向の無秩序性が最大の問題点であり, ナノ磁気デバイスへの応用にはこれら課題を解決しなけ ればならない。

他の超格子物性に関する詳細は他の論文・総説^{12~15)} を参照していただきたい。

4.おわりに

液相合成によるナノ粒子の構造制御技術はかなり高い



Fig. 6. TEM images of (a) bilayer superlattice of Fe₃₄Pt₆₆ nanoparticles and (b) trilayer superlattice of Fe₅₃Pt₄₇ nanoparticles. (c) Composition-dependent coercivities of FePt nanoparticle assemblies annealed at 600 for 30 min under vacuum (ca. 10⁻⁶ Torr) (measured by VSM with maximum application field of 15 kOe). The inset in (c) stands for the chemically ordered L1₀ structure. (From Ref. 10, M. Nakaya et al.: Chem. Lett. **33**, 130 (2004), with permission from the Chemical Society of Japan @ 2004.)

レベルまで到達しているように思う。しかし,本当のナ ノテクノロジーであるナノ粒子の操作(配列制御)なら びにその物性評価,機能発現には,物理・化学分野双方 の研究者の協力が必要であり,もう少し時間がかかるで あろう。量子力学を利用したナノデバイスの実現は今世 紀最大の課題であり,人に戻るべき科学技術とならなけ ればならない。最後に,本稿で一人でも多くの読者にナ ノ粒子の面白さを理解していただければ幸いである。

本研究の一部は,科学技術振興機構さきがけ研究21, 日本学術振興会科学技術研究費補助金若手研究(A) (No. 15681009),日本板硝子材料工学助成会,稲盛財団, 村田学術振興財団の助成により行われた。

文 献

- 1) M. Faraday: Philos. Trans. R. Soc. 147, 145 (1857).
- T. Teranishi: "Encyclopedia of Surface and Colloid Science", ed. by A. Hubbard (Marcel Dekker, New York, 2002) p. 3314.
- Y. Negishi, Y. Takasugi, S. Sato, H. Yao, K. Kimura and T. Tsukuda: J. Am. Chem. Soc. **126**, 6518 (2004).
- S. Link, A. Beeby, S. FitzGerald, M.A. El-Sayed, T.G. Schaaff and R.L. Whetten: J. Phys. Chem. B 106, 3410 (2002).
- T. Teranishi and M. Miyake: "Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology", ed. by H.S. Nalwa (American Scientific Publishers, Stevenson Ranch / California, 2003) p. 421.
- I. Tanahashi, Y. Manabe, T. Tohda, S. Sasaki and A. Nakamura: J. Appl. Phys. 79, 1244 (1996).
- R.G. Freeman, K.C. Grabar, K.J. Allison, R.M. Bright, J. A. Davis, A.P. Guthrie, M.B. Hommer, M.A. Jackson, P. C. Smith, D.G. Walter and M.J. Natan: Science 267, 1629 (1995).
- S. Sun, C.B. Murray, D. Weller, L. Folks and A. Moser: Science 287, 1989 (2000).
- 9) 土屋裕子,伊藤顕知,寺西利治,清水多可美,三宅 幹夫:日本応用磁気学会誌 27,332 (2003).
- M. Nakaya, Y. Tsuchiya, K. Ito, Y. Oumi, T. Sano and T. Teranishi: Chem. Lett. 33, 130 (2004).
- D.L. Feldheim, K.C. Grabar, M.J. Natan and T.E. Mallouk: J. Am. Chem. Soc. **118**, 7640 (1996).
- 12) R.P. Andres, T. Bein, M. Dorogi, S. Feng, J.I. Henderson, C.P. Kubiak, W. Mahoney, R.G. Osifchin and R. Reifenberger: Science 272, 1323 (1996).
- S.-H. Kim, G. Medeiros-Ribeiro, D.A.A. Ohlberg, R.S. Williams and J.R. Heath: J. Phys. Chem. B 103, 10341 (1999).
- C.P. Collier, R.J. Saykally, J.J. Shiang, S.E. Henrichs and J.R. Heath: Science 277, 1978 (1997).
- 15) K.C. Beverly, J.F. Sampaio and J.R. Heath: J. Phys. Chem. B 106, 2131 (2002).
- 16) B.L. Frankamp, A.K. Boal and V.M. Rotello: J. Am.

Chem. Soc. 124, 15146 (2002).

- L.L. Zhao, K.L. Kelly and G.C. Schaz: J. Phys. Chem. B 107, 7343 (2003).
- 18) C.J. Kiely, J. Fink, M. Brust, D. Bethell and D.J. Schiffrin: Nature **396**, 444 (1998).
- J.R. Heath, C.M. Knobler and D.V. Leff: J. Phys. Chem. B 101, 189 (1997).
- 20) M. Giersig and P. Mulvaney: Langmuir 9, 3408 (1993).
- M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D.J. Schiffrin and R. Whyman: J. Chem. Soc., Chem. Commun. 801 (1994).
- 22) T. Teranishi, S. Hasegawa, T. Shimizu and M. Miyake: Adv. Mater. 13, 1699 (2001).
- 23) T. Shimizu, T. Teranishi, S. Hasegawa and M. Miyake: J. Phys. Chem. B **107**, 2719 (2003).
- 24) X.M. Lin, H.M. Jaeger, C.M. Sorensen and K.J. Klabunde: J. Phys. Chem. B 105, 3353 (2001).
- 25) T. Teranishi, M. Haga, Y. Shiozawa and M. Miyake: J. Am. Chem. Soc. **122**, 4237 (2000).
- 26) G. Schmid, M. Bäumle and N. Beyer: Angew. Chem. Int. Ed. **39**, 181 (2000).
- 27) M. Kanehara, E. Kodzuka and T. Teranishi: manuscript in preparation.
- 28) M. Kanehara, Y. Oumi, T. Sano and T. Teranishi: J. Am. Chem. Soc. 125, 8708 (2003).
- 29) M. Kanehara, Y. Oumi, T. Sano and T. Teranishi: Bull. Chem. Soc. Jpn. 77, 1589 (2004).
- 30) G. Hornyak, M. Kröll, R. Pugin, T. Sawitowski, G. Schmid, J. Bovin, G. Karsson, H. Hofmeister and S. Hopfe: Chem. Eur. J. 3, 1951 (1997).
- 31) T. Oku and K. Suganuma: Chem. Commun. 2355 (1999).
- 32) E. Braun, Y. Eichen, U. Sivan and G. Ben-Yoseph: Nature **391**, 775 (1998).
- 33) C.A. Berven, L. Clarke, J.L. Mooster, M.N. Wyboune and J.E. Hutchison: Adv. Mater. 13, 109 (2001).
- 34) T. Teranishi, A. Sugawara, T. Shimizu and M. Miyake: J. Am. Chem. Soc. **124**, 4210 (2002).
- 35) A. Sugawara, G.G. Hembree and M.R. Scheinfein: J. Appl. Phys. 82, 5662 (1997).
- 36) B.H. Sohn, S.I. Yoo, B.W. Seo, S.H. Yun and S.M. Park: J. Am. Chem. Soc. **123**, 12734 (2001).
- 37) 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).
- H. Zhang, Y. Yasutake, Y. Shichibu, T. Teranishi and Y. Majima: submitted.
- 39) T. Teranishi, E. Kodzuka and M. Kanehara: submitted.
- K.R. Coffey, M.A. Parker and J.K. Howard: IEEE Trans. Magn. 31, 2737 (1995).
- 41) D. Weller, A. Moser, L. Folks, M.E. Best, W. Lee, M.F. Toney, M. Schwckert, J.U. Thiele and M.F. Doerner: IEEE Trans. Magn. 36, 10 (2000).
- 42) M. Chen and D.E. Nikles: Nano Lett. 2, 211 (2002).
- 43) E. Shevchenko, D. Talapin, A. Kornowski, J. Kötzler, M. Haase, A. Rogach and H. Weller: Adv. Mater. 12, 287 (2002).