

解 説 (7)

LB 膜 の MIM 特 性

江口 健・瀧本 清・酒井 邦裕・中桐 孝志

キヤノン中央研究所 〒243-01 神奈川県厚木市森の里若宮 5-1

(1989 年 12 月 18 日 受理)

Electrical Properties of Metal/Langmuir-Blodgett Films/Metal Structure

Ken EGUCHI, Kiyoshi TAKIMOTO, Kunihiro SAKAI and Takashi NAKAGIRI

Canon Research Center, CANON INC.

5-1, Morinosato-Wakamiya, Atsugi-shi, Kanagawa 243-01

(Received December 18, 1989)

LB 膜を絶縁層とした MIM 素子において新規なスイッチングメモリー現象が見いだされた。導電性の小さい OFF 状態と大きい ON 状態間の規則的な再現性良いスイッチングであり、各状態はしきい値電圧以下で安定なメモリー性を示す。このスイッチング過程には中間状態が現れ、ダイナミックな電流電圧特性は電圧の極性に対して非対称である。また OFF および ON 状態の素子抵抗は明確な LB 膜膜厚依存性を示し、さらにスイッチング発現に対して LB 膜材料依存性が観察された。

フォーミング過程が観察された。フォーミング前後で電導機構は異なり、LB 膜はフォーミングにより絶縁体的な電導から、半導体的な電導を示すようになる。その結果、電圧制御型負性抵抗特性が現れ、さらに極めて高い電界が MIM 接合部全域にわたって印加されて、均一な電子放出が観察された。

従来、MIM 素子の電導機構が、多くの場合絶縁層中に生じた局所的な電導経路によって支配されているとして説明されてきたのに対し、我々の LB-MIM 素子では LB 膜自身の物性に依ってその電導機構が支配されていることを示しており、観察された現象が LB 膜構成分子の状態変化に伴う LB 膜本来の導電特性の変化に基づくものであることを示唆している。

1. 緒 言

1.1 はじめに

LB 技術を用いれば有機分子を分子オーダーで容易に秩序よく配列する事ができる。高秩序に配向した有機膜では、基本的な有機膜の電気特性である分極現象や電導現象にも無配向な膜の場合とは異なる性質が現れることが期待される。また、超薄膜化のもたらす効果は絶縁特性など従来の有機材料機能一つを取り上げてもマイクロオーダーの厚い膜の延長線上にあるとは言えない。従って LB 技術により形成される有機超薄膜の性質を詳しく知ることは将来の分子デバイス応用の基礎となると期待される。

LB 膜の電気物性を知る上で最も多く用いられてきた素子構成は、一対の電極（片方が半導体である場合も含めて）に挟まれたサンドイッチ構造の素子であり、コンデンサーやショットキー接合、トンネル接合などの試み

が古くから行なわれてきた。しかしこうしたサンドイッチ構造素子の多くは LB 膜の累積に適した親水性表面を有する Al, Cr, Sn, Si など絶縁性の酸化膜を作りやすい材料上に LB 膜を形成したものであり、これらの界面に存在する自然酸化膜の効果を無視することができなかった。そこで、Au 等のように絶縁性の酸化膜を作り難い材料を用いて素子を作成することで、LB 膜自身の特性を評価することを考えた。

このような素子を作成・評価するためには、欠陥とりわけピンホール等の導電性欠陥の無い LB 膜を用いなければならない。我々は種々の LB 膜中の導電性欠陥について銅デコレーション法を用いて評価を行い、非晶質 LB 膜を用いた場合、Au や Pt 上においても非常に欠陥の少ない良好な膜が得られることを見いだした。

1.2 LB 膜の導電性欠陥^{1,2)}

Au などのように酸化膜を形成し難い貴金属の上では、欠陥のない LB 膜を得ることが極めて難しいことが指摘

された。単純脂肪酸や ω -トリコセン酸などの LB 膜を用いたサンドイッチ構造素子 (M/LB/M) では、導電率が電圧印加に対し不安定であり、またその導電率も異常に大きく、LB 膜中に多くの欠陥が存在して上下電極間がショートしていると推定された^{3,4)}。また、電子顕微鏡⁵⁾ や銅デコレーション法⁶⁻⁸⁾ による直接的な欠陥の観察も行われた。

一方、我々はアラキジン酸カドミウム (CdAr_2)、スクアリウム系色素 (SOAZ)、ポリイミド (PI) 及びポリ-*iso*-ブチルメタクリレート (PIBM) を Au 蒸着基板上に累積した試料について、銅デコレーション法を用いて求めたピンホール密度と膜厚との関係を調べた。図 1 にその結果を示した。結晶性を示す CdAr_2 LB 膜では他の SOAZ, PI, PIBM-LB 膜と比較してそのピンホール密度が非常に大きく、ドメインの境界部及び一部のドメイン内にピンホールが集中して存在していることがわかった。さらに CdAr_2 LB 膜では、成膜条件や保存条件によってピンホール密度が大きく変化することがわかった。

1.3 アモルファス LB 膜

この様な欠陥に処する方法として、

- (1) 累積条件や方法などの最適化によって目的とする素子サイズより大きな結晶性ドメインを得ること
- (2) あるいは逆にドメイン構造をとりにくい材料、条件を検討すること

が考えられる。我々は、ドメイン構造をとりにくい非晶質な材料の方が結果として欠陥の少ない膜を容易に得られると考え、“アモルファス LB 膜”を形成する材料の成膜に積極的に取り組んだ。その結果、色素膜をはじめとしてポリマー膜等、幾つかの材料において Au や Pt

上でも 非常に欠陥の少ない良好な膜が得られた^{1,2)}。また、実際にこれらの欠陥の少ない LB 膜を使って M/LB/M 素子を作成したところ、不揮発かつ消去可能な電気的スイッチング特性⁹⁻¹¹⁾ ならびに電圧制御型負性抵抗特性 (VCNR)^{10,12)} を見いだした。さらに真空中において電子放出¹³⁾ を観測した。以下、M/LB/M 素子において見いだしたスイッチングメモリー特性、VCNR、電子放出特性、さらに、これらの応用・展開について述べる。

2. M/LB/M 素子の電気特性

2.1 素子作成方法

ヘキサメチルジシラザン飽和蒸気に一昼夜曝し疎水処理したコーニング #7059 ガラスを基板として用いる。この基板上にストライプ状の Au (幅 1 mm, 膜厚 30 nm) を真空蒸着し下部電極とする。Au はその表面に自然酸化膜層が形成され難い材料として選んだ。更に、LB 膜を累積した後に下部 Au 電極と直交するように、ストライプ状の Al (幅 1 mm, 膜厚 100 nm) を上部電極として真空蒸着し、接合面積 1 mm^2 程度の素子を作成する。

LB 膜は 2 から 40 層累積したものを用いる。ここでは SOAZ の 12 層 LB 膜 (膜厚約 18 nm) の例を中心に以下にその特性を述べる。また、温度依存測定に関しては、耐熱性の高いポリイミド LB 膜を用いている。なお、SOAZ 及びポリイミドの分子構造を図 2 に、累積条件を表 1 に示す。

2.2 スイッチングメモリー特性

2.2.1 フォーミング過程

M/LB/M 素子は、初期特性において非常に高い抵抗値を持ち、また、流れる電流は印加電圧に対し指数関数的に増加し (図 3, 破線)、いわゆる MIM 構造素子の電流電圧特性 (I-V 特性) を示す。この素子に 6 V 以上の電圧を印加すると導電性が急激に増加し、素子は初期状態とは異なる新しい状態 (図 3, 実線) に遷移する。こ

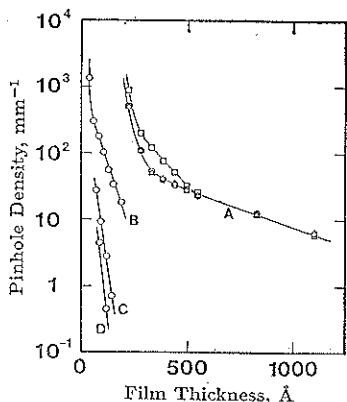


図 1 ピンホール密度の膜厚依存。

A: CdAr_2 (○) ベンゼン, (Δ) CH_2Cl_2 と ($\square$) CHCl_3 を各々溶媒として用いた時。B: PIBM, C: PI, D: SOAZ

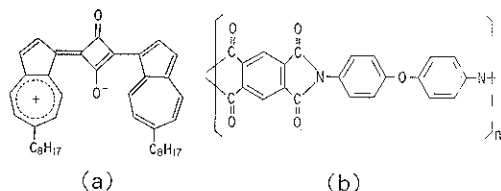


図 2 (a) SOAZ と (b) ポリイミドの分子構造。

表 1 LB 膜累積条件。

水	相	純水, 20°C
表	面	25 mN/m
成	膜	5 mm/min
速	度	

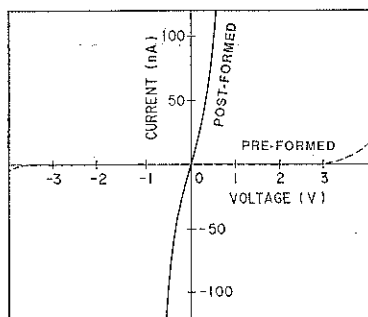


図 3 フォーミング前後の電流電圧特性。

の遷移過程を“フォーミング”と呼ぶ。一度フォーミングすると初期の状態に戻ることはない。なお、電流電圧特性の測定は4端子法を用い、印加電圧はアルミニウム上部電極が正電位の場合を正としている。

2.2.2 スイッチングメモリー特性

このフォーミング素子は2つ以上の安定状態を有し、かつ、これらの状態間を電圧印加によって自由に“スイッチ”させることができる。フォーミング後の導電性が小さい状態 (OFF 状態) に8ないし 10 V の電圧を印加すると、中間状態を経由して更に新しい状態、導電性が著しく大きい ON 状態に遷移する。また、ON 状態は 1V 以上の電圧を印加することにより再び OFF 状態に戻る。しかし印加電圧がしきい値を越えない限りにおいては、図4に示すように OFF 及び ON 状態はそれぞれ安定に存在し、各状態を保持し続ける (“メモリー性”)。この可逆で、かつ不揮発なスイッチング特性は再現性よく、繰り返し起こる。なお、繰り返し、スイッチングを行なった後でも、光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡で観測できるような電極表面の損傷は認められない。

このスイッチング特性の中で特筆すべき点は、ON から OFF 状態へのスイッチングが直接的に起こるのに反し、OFF から ON 状態へのスイッチングが必ず中間状態を経由して起こることである。図5に上部電極 Al 側を陽極として ± 8 V の三角波を素子に印加したときの素子に流れる電流の時間変化を示す。OFF から ON 状態へのスイッチングが、マイナス側で中間状態が発現した後、プラス側で ON 状態にスイッチすることによって完結していることがわかる。中間状態は一度、マイナス側に電圧を大きく (-8 V) 振ってはじめて、 -4 V 付近で形成される。

一方、上部・下部電極を共に Au とした素子でも類似のメモリー・スイッチング動作が確認された。しかし、この対称構造の素子では得られる I-V 特性も対称的であり、中間状態、あるいは ON から OFF, OFF から ON のスイッチングはいずれもプラス、マイナスどちら側で

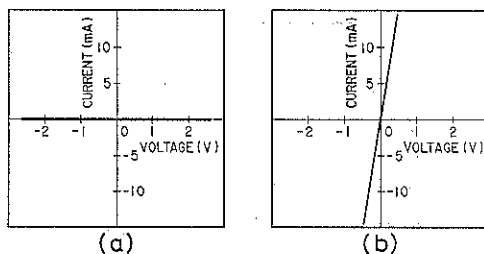
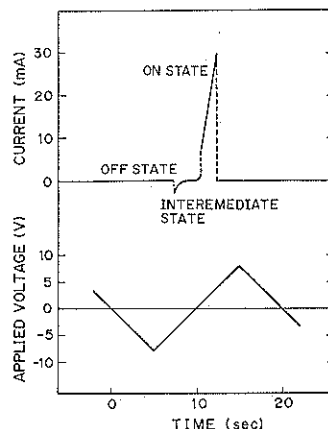


図 4 (a) OFF 状態と (b) ON 状態の電流電圧特性。

図 5 三角波 (± 8 V) 印加時の電流、電圧-時間特性。

も起きることが観察される。このことから、スイッチング特性の非対称性、中間状態がマイナス側だけで生成されることは上下電極材料に起因していると考えられる。

2.2.3 層数依存

M/LB/M 素子の電圧印加下での導電率変化は、既に Couch らによっても報告されている^{4,13)}。しかしそのスイッチングは不安定で再現性がなく、彼らはそのスイッチング現象を LB 膜内の金属的な導電性パスの切断と再結合によるものと結論している。

しかし、我々の素子において見いだされたスイッチング特性は彼らの観測したスイッチングとは異なり、可逆なスイッチングが規則正しく再現性よく起こり、その際に電極損傷を伴わない。更に、M/LB/M 素子の抵抗は明かな LB 膜の層数依存を有し、Couch らの報告と特性を著しく異にする。

図6に素子の LB 膜層数を変えたときの OFF および ON 状態それぞれの素子抵抗の変化の様子を示した。OFF 及び ON 状態の素子抵抗は LB 膜累積層数の一次に比例して増加し、測定される電流が膜厚方向の LB 膜全体の導電性に基づくものであることを示している。観察された M/LB/M 素子の I-V 特性には LB 膜本来の

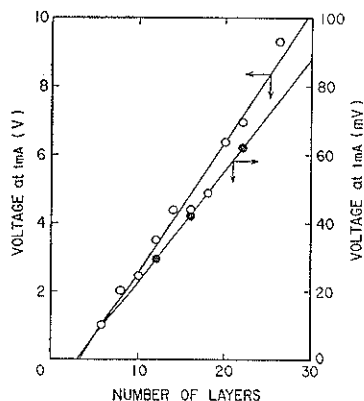


図 6 素子抵抗（一定電流に対する電圧降下として測定）の層数依存。

OFF 状態 (○), ON 状態 (●)

導電特性が寄与していると考えられる。

また、図 6 に示した直線は、OFF 状態、ON 状態いずれも横軸と 4 層付近で交わっているが、これは 4 層分の LB 膜が抵抗として有効に寄与していないことを示している。この有効膜厚の減少は、LB 膜中に存在する若干の欠陥によるものと考えられる。銅デコレーション法によれば SOAZ 4 層膜では導電性欠陥の存在が確認されている¹⁾

2.2.4 材料依存

SOAZ 以外の、例えばポリイミドなどの LB 膜においても SOAZ と同様なスイッチングメモリ特性が観察される。スイッチング現象が膜全体で起きているバルク特性であるならば、膜構成分子の種類によってスイッチング特性が大きく影響されると推定されるが、現在までの所、しきい値電圧等への影響は観察されていない。

しかし表 2 に示すように、スイッチング特性が観察されない材料が一方で存在する。例えば、PIBM ではフォーミングが起きなかったり、たとえ、フォーミングして

表 2 材料依存。

スイッチング可能
SOAZ
フタロシアニン
テトラシアノキノジメタン
ポリイミド
スイッチング不可能
ポリ-iso-ブチルメタクリレート
脂環式ポリイミド誘導体

も、その後、印加電圧をブレイクダウン電圧付近まで増加させても I-V 特性は変化しない。スイッチングが観察される材料は、観察されない材料と比較して、構成分子中に大きな分子分極の生じ易い構造を持つ π 電子共役系を有していることが特徴として挙げられる。

ON 状態と OFF 状態との大きな導電率の変化の機構について詳細に論ずることは出来ないが、強電界下に置かれた有機分子の電界により誘起された構造の変化や π 電子共役系の分極効果が関与しているものとする。

2.3 温度特性

図 7 に、それぞれフォーミング前 (UNIFORM 状態) 及びフォーミング後 (OFF 状態) における一定電圧印加時の M/LB/M 素子に流れる電流の温度依存性を示した。但し、ここでは LB 膜として耐熱性の高いポリイミドを用いている。

図 7(a) に示す様に、UNIFORM 状態では、マイナス数十℃で電流の温度依存性が変わる。マイナス数十℃を境に、低温側では、電流の温度依存性はほとんど見られず一定であり、高温側では、電流は温度の上昇と共に増加し活性化型の温度依存性を示している。この活性化領域での活性化エネルギーは印加電圧の 1/2 乗に比例することがわかった。すなわち、UNIFORM 状態において、低温領域での電導は、トンネル効果によるものと示唆さ

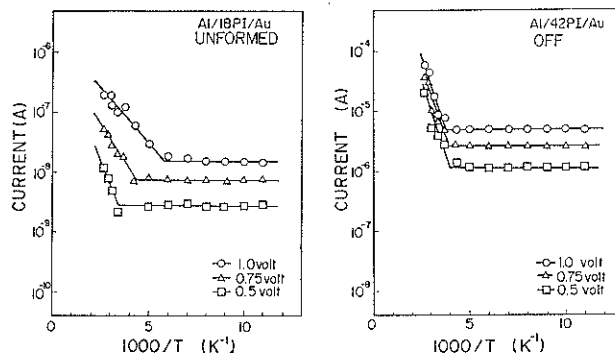


図 7 一定電圧印加時の M/LB/M 素子に流れる電流の温度依存。

(a) フォーミング前, (b) フォーミング後

れ、常温付近での電導機構としては絶縁体材料でよく観察されるプール・フレンケル効果が支配的である。

OFF 状態における電流の温度特性も、UNIFORM 状態と類似の傾向を示していることが、図 7 (b) からわかる。すなわち、低温側ではトンネル効果が電導に寄与している。しかし、常温付近での温度特性は、UNIFORM 状態と同様に活性化型を示しはするものの、その活性化エネルギーは印加電圧に依らず一定である。更に、図 3 に示すように I-V 特性の形状も異なり、常温近傍の電流の温度依存性はプール・フレンケル効果によるものではない。つまり OFF 状態において見られる電導機構には LB 膜は絶縁体としてではなく、むしろ半導体的に寄与していると考えられる。この様に、フォーミング過程において LB 膜中にバンド構造の形成が示唆され、その活性化エネルギーは小さく 80 meV である。

LB 膜中のバンド形成がどのような過程に基づくのかまだ明解な解答を持ち合わせてはいない。しかし、フォーミング過程に始まるスイッチングメモリー特性が、 π 電子共役系を有した大きな分子分極を生じやすい構造をもつ LB 分子に特徴的な電気特性であり、バンド形成が電子、イオン等の電荷のトラップと関連した LB 分子の分極構造に起因しているのではないかと考えている。その様な過程では LB 膜の分光学的な変化が予想され、今後詳しく検討していきたいと考えている。

2.4 負性抵抗特性

一方、M/LB/M 素子の OFF 状態において、VCNR が観察された。この VCNR は、図 8 に示すように初期の状態 (A 状態) から、3~6 V の負性抵抗領域を経てさらに高抵抗状態 (B 状態) へ連続的に遷移するものである。このとき、印加電圧を徐々に下げると A 状態に戻るが (経路①)、急峻に 0 V まで下げると 0 V 付近で存在する B 状態が発現し (経路②)、この状態を安定

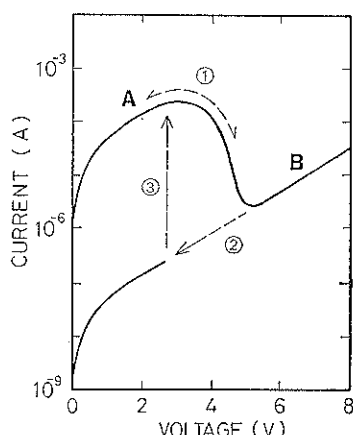


図 8 電圧制御型負性抵抗特性。

に保ち続ける。しかし、この B 状態に 3 V 以上の電圧を印加すると経路③を経て再び状態 A に戻る。この AB 間の可逆スイッチングも不揮発性を示し、A、B 状態ともにしきい値電圧以下では安定に存在する。

この様な VCNR 特性の発現には Au 電極を陽極として 6 V 以上の電圧印加が必要であり、さらに、数回の電圧掃引により再現性のある安定した VCNR を得ることが出来る。この状態はスイッチング過程において見られる中間状態に対応しており、引き続いて Al 電極側に正電圧を印加することにより、低抵抗な ON 状態へ遷移し、さらに 1 V 以上の電圧印加により OFF 状態へ遷移する。そして Au 電極を陽極として完全に VCNR を成長させた後には、Al 電極を陽極としても再現性のある安定した VCNR が発現するようになるが、ON 状態へ直接に遷移することはない。この状態から ON 状態への遷移は、もう一度 Au 電極を陽極として中間状態を経由した後に起こる。

VCNR は無機の絶縁膜、特に金属酸化物による MIM 構造素子においても観察されており、高電界下でのバンドベンディング^{14,15)}、ないし絶縁膜中の金属フィラメントの形成、消失¹⁶⁾によって説明されている。しかし、これらの素子では真空中でのみフォーミングが起こるのに対して、M/LB/M 素子では大気中でもフォーミングが起こり、その際に電極損傷が見られない点に相違がある。

2.5 電子放出特性

MIM 接合において絶縁層が非常に薄い場合には、真空中で電子放出が期待される。さらに素子外に放出された電子、絶縁体中の電導機構に関する情報を含んでおり、我々が見いだした M/LB/M 素子のスイッチングメモリー現象の機構解明のために様々な知見を提供するものと期待された。

実際、われわれの M/LB/M 素子においても、電子放出が観察された。測定に用いた素子は上部 Al 電極を MIM 接合部のみ薄く形成して電極による電子の散乱を小さくすると共に、電極抵抗の増大を防止するように工夫している。電子放出測定は真空中で行ない、電子放出パターンは素子の真上 (5 mm 上) に蛍光板を置き、1 kV バイアス下で放出電子を加速して蛍光体にあて、発光させることにより観察した¹²⁾。

作成直後の M/LB/M 素子は真空中でも極めて高い抵抗を示すが、数 V 以上の電圧を印加することによりフォーミング現象を示す。フォーミングすることにより顕著な VCNR が大気中と同様に現われる。電子放出の有無はフォーミングにはよらないが、フォーミングを施し、VCNR を安定に出現させることにより、放出電流の顕著な増大が観察される。この素子の電子放出効率 I_e/I_t

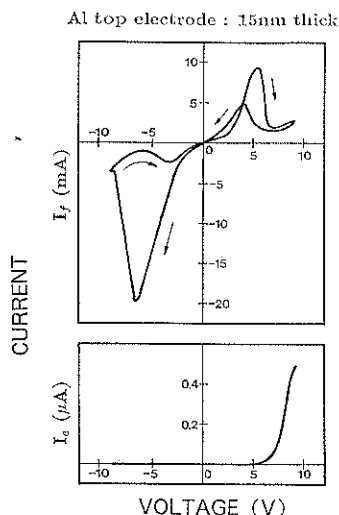


図9 MIM型電子放出素子の電流電圧特性及び放出電流電圧特性。絶縁層はポリイミド単分子膜24層から、上部電極放出部は15nmのAlから成る。

は 2×10^{-4} である。電子放出が観測されるのはアルミニウム上部電極に正電圧が印加された場合だけで、しかもアルミニウムの仕事関数よりも高い5V以上の電圧が必要であり、この領域は負性抵抗領域以上の電圧に対応する。この様子を図9に示す。

蛍光体の発光の形状は M/LB/M 接合部形状に相似であり、発光位置は M/LB/M 接合部の真上にある。しかも上部電極に損傷は認められなかった。以上の結果は電子が M/LB/M 接合部からほぼ真上にアルミニウム上部電極を透過して放出されていることを示している。

フォーミング現象や VCNR の存在は絶縁層中の電導機構が単純なトンネルモデルでは説明できないことを示している。しかし、少なくとも電子放出の結果は極めて高い電界が M/LB/M 接合部全域にわたって印加されている、すなわち、LB 膜が実際に絶縁障壁として作用していることを示している。MIM 構造素子の電導機構は多くの場合絶縁層中に生じた局所的な電導経路によって支配されているとして説明されてきたが、我々の用いた M/LB/M 素子の電導機構は、LB 膜自身の物性に依っていると考えられる。

3. デバイス化に向けて

以上述べてきた M/LB/M 素子の特性のうち、スイッチング機能を多値メモリー素子として応用することが大きく期待される。また、LB 膜上でのプロセス技術の開発により、例えば、大面積表示装置のスイッチング素子として、あるいはシフトレジスタ等への応用展開が可能になると考えている。既に我々はフォトリソグラフィ

技術を用いて、10 μm 角の素子を作成し、メモリー・スイッチング動作を確認している¹⁷⁾。

しかし、メモリー素子として考えるとき、将来的なビットの超高密度化に対して、フォトリソ技術の限界や LB 膜自体のパターニング方法などが大きな問題として立ちはだかる。これらの問題を解決する具体的な方法の一つとして、走査型トンネル顕微鏡 (STM) を用いて分子集合体に直接アクセスを試みている¹⁸⁾。

分子エレクトロニクスが、世間から多分に“夢物語”的取扱いを受けているのは、高機能性分子材料の実現が可能な反面、分子そのものへのアクセス方法が未解決からである。従って STM は、今後、分子エレクトロニクスの基礎を築いて行く上でも重要な役割を果たして行くものとする。事実、有機単分子の電子的挙動を調べる目的で STM が用いられ始めている¹⁹⁾。

また、電子放出効果を利用して発光素子を試作し、これまで電子素子には不向きとされてきた有機材料による素子の構成が可能であることを示した¹²⁾。LB 膜の層間秩序性は絶縁層中での電子の散乱を抑制すると期待される。

トンネル陰極の実用化には、下部電極の高い平滑性、上部電極の超薄膜化、界面制御等解決すべき問題が今なお山積されている。しかし MIM 型トンネル陰極に関し多くの研究がなされた当時にくらべ、現在の薄膜製造技術、微細加工技術、そして評価技術は飛躍的な発展を遂げており、そうした問題も早晚解決されることが期待される。

4. 結 語

M/LB/M 素子において新規なスイッチングメモリー現象を見いだした。その特性について、以下の結果が得られた。

1. スwitchングメモリー現象を生ずるためには、フォーミング過程が必要である。その過程は不可逆である。
2. OFF 状態と ON 状態の間を定期的に再現性良くスイッチングし、しきい値電圧以下では各状態は安定でメモリー性を有する。
3. スwitchング過程において中間状態が現れ、ダイナミックな I-V 特性は電圧極性に対して非対称である。
4. 素子抵抗は明確な LB 膜膜厚依存性を示す。
5. π 電子共役系を多数有する LB 膜構成分子においてスイッチングが観測される。
6. フォーミング前後で電導機構は異なり、LB 膜はフォーミングにより絶縁体的な電導から半導体的

な電導を示すようになる。

7. フォーミング過程において、バンド構造が形成され VCNR が発現する。
8. 極めて高い電界が M/LB/M 接合部全域にわたって印加されて、均一な電子放出が観察された。

以上の結果は、従来の MIM 構造素子の電導機構が多くの場合絶縁層中に生じた局所的な電導経路によって支配されているとして説明されてきたのに対し、我々の用いた M/LB/M 素子では LB 膜自身の物性に依ってその電導機構が支配されていることを示しており、スイッチングメモリー現象や VCNR が、LB 膜構成分子の状態変化に伴う LB 膜本来の導電特性の変化に基づくものであることを示唆している。

以上、述べてきた特性は数 10 nm 程度の膜厚を持つ有機超薄膜、LB 膜に特有の現象であり、このメカニズムを更に深く解明して行くことが、分子メモリーを始めとする LB 膜の様々な電子デバイスへの応用の基礎となることを確信している。また、この様な研究には高品位な LB 膜が必要不可欠であり、現在この分野での研究が活発に行われていることは喜ばしく、このことが、さらに新しい現象の発見へとつながっていくものと期待される。

文 献

- 1) H. Matsuda, K. Sakai, H. Kawada, K. Eguchi and T. Nakagiri: *J. Mol. Electron.* **5**, 107 (1989).
- 2) H. Matsuda, H. Kawada, K. Takimoto, Y. Morikawa, K. Eguchi and T. Nakagiri: 4th Int. Conf. LB Films CP-30 (1989).
- 3) R. H. Tredgold and C. S. Winter: *J. Phys.* **D14**, L 185 (1981).
- 4) N. R. Couch, C. N. Montgomery and R. Jones: *Thin Solid Films* **135**, 173 (1986).
- 5) N. Uyeda, T. Takenaka, K. Aoyama, M. Matsumoto and Y. Fujiyosi: *Nature* **327**, 319 (1987).
- 6) Y. Iida, O. Kudoh, M. Kamoshida, T. Yashiro and M. Hirai: *Denki Kagaku* **45**, 281 (1977).
- 7) I. R. Peterson: *J. Mol. Electron.* **2**, 95 (1986).
- 8) Y. Onoue, T. Moriizumi and Y. Okahara: *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L1897 (1987).
- 9) K. Sakai, H. Matsuda, H. Kawada, K. Eguchi and T. Nakagiri: *Appl. Phys. Lett.* **53**, 1274 (1988).
- 10) 酒井邦裕, 河出一佐哲, 江口 健, 中桐孝志: 学振第 142 委員会第 43 回合同研究会資料 (1988) p. 13.
- 11) K. Sakai, H. Kawada, O. Takamatsu, H. Matsuda, K. Eguchi and T. Nakagiri: 4th Int. Conf. LB Films EO-4 (1989).
- 12) K. Takimoto, H. Kawade, K. Sakai, Y. Yanagisawa, K. Eguchi and T. Nakagiri: 4th Int. Conf. LB Films EP-13 (1989).
- 13) N. R. Couch, B. Morgan and I. R. Girling: *Solid State Commun.* **59**, 7 (1986).
- 14) T. W. Hickmott: *J. Appl. Phys.* **33**, 2669 (1962).
- 15) J. G. Simmons and R. R. Verderber: *Proc. Roy. Soc. A* **301**, 77 (1967).
- 16) G. Dearnaley, D. V. Morgan and A. M. Stoneham: *J. Non-Cryst. Solids* **4**, 593 (1970).
- 17) 河田春紀, 松田 宏, 高松 修, 酒井邦裕, 江口 健, 中桐孝志: 第 35 回応物 (春季) 予稿集 29p-A-12.
- 18) A. Aviram, C. Joachim and M. Pomerantz: *Chem. Phys. Lett.* **146**, 490 (1988).