

## 〔研究〕

# 有機薄膜系超電導材料の探索

## Aiming at Superconductivity in Organic Ultrathin Films

池 上 敬 一

K. IKEGAMI

A cooperative project aiming at superconductivity in organic ultrathin films was executed by ETL and NIMC (National Institute of Materials and Chemical research) from 1988 to 1994 (fiscal years). In this project, NIMC newly synthesized numbers of amphiphilic charge-transfer (CT) complexes and generated conducting organic thin films by applying Langmuir-Blodgett (LB) technique to the materials. Simultaneously, in order to obtain guidelines for development of superconducting LB films, ETL characterized those conducting LB films precisely. In case of the films of the 1:2 complex of *N*-docosylpyridinium and tetracyanoquinodimethane (TCNQ), quantitative analysis of the observed electron-spin-resonance (ESR) signals revealed a quasi one-dimensional electronic state and a segregated columnar structure of TCNQ moiety in these films. Combined application of the ESR technique and the polarized infrared absorption spectroscopy confirmed the existence of conduction electrons and evaluated the density of states in the LB films of the 5:2 complex of bis(ethylenedioxy)-tetrathiafulvalene (BO) and decyl-TCNQ. Furthermore, ETL and NIMC tried to dope alkali metals into LB films of fullerene (C<sub>60</sub>). Finally, it was found that rubidium-azide works as a good precursor of the cation dopant and a superconducting phase was detected in the doped films below  $T_c \approx 23$  K. To our knowledge, this transition temperature is the highest record for LB films.

### § 1 経 緯 -序に代えて-

本研究は、金属系超電導材料を越える臨界温度、あるいは銅酸化物系超電導材料と競合するような臨界温度を持つ、有機薄膜系超電導材料を開発する目的で、繊維高分子研究所（当時）、化学技術研究所（当時）及び当所の共同研究として昭和63年度に始められた。当初の研究分担は、繊維高研が励起子超電導などの有機薄膜特有の全く新しい機構による高温超電導の可能性探索、化技研が結晶系有機超電導材料の化学修飾による薄膜化、当所が開発された薄膜の微視的な物性評価、であった。

本研究は、まず有機薄膜系超電導材料という当時存在しなかった物質群を開発する、という正にゼロからの出発であった。このような状況下において、化技研はまず導電性有機薄膜の作製法を確立すべく、様々な電荷移動錯体を化学修飾してLangmuir-Blodgett (LB) 法により薄膜化し、有機超薄膜の導電率の世界記録を次々と塗り替

える成果を挙げた。当所は、所期の研究分担に従って、化技研の開発した導電性有機薄膜の微視的な物性評価を行い、これらの系の構造及び電子状態を明らかにし、その結果を次世代の導電性有機薄膜の開発指針に資すべく、化技研にフィードバックした。しかし、有機薄膜特有の全く新しい機構による高温超電導については、理論的には室温クラス超電導の可能性も示されているものの、現実の試料作成は極めて困難で、その実現についての示唆が得られなかった。

上述のように室温クラスの高温超電導の可能性が消えたため、第11期（平成3年度～平成6年度）に於いては、化技研と当所の研究分担は変えずに、目的を30Kを越える臨界温度を持つ有機薄膜系超電導材料の開発とした。本期に於いて当所は、化技研の開発した電荷移動錯体LB膜が微視的には低温まで金属的であること、及び、アルカリ金属ドーブ・フラーレンLB膜が23Kで超電導転移することを示した。しかしながら、臨界温度は目標とした

**KEY WORDS** : Organic ultrathin film , Synthetic metal , charge transfer complex, fullerene, Langmuir-Blodgett film

30Kに及ばず、また高臨界温度化の展望も描ききれなかったため、化技研・当所共、第11期終了時に本研究を終了することとした。

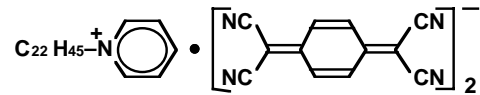
結果的に目標を達成することは出来なかったが、本研究により常に(超)電導性有機薄膜の分野で世界をリードする成果を挙げることが出来た。また本研究を通し、当所に於いて1名が学位を取得した(池上敬一、平成5年度、東京大学大学院理学系研究科より)事を付記する。

## § 2 研究内容

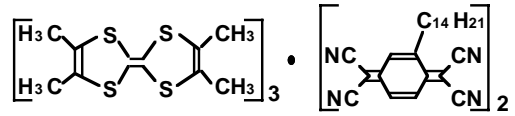
有機薄膜系に於て高臨界温度超電導の実現を目指すにあたっては、作成された(超)電導性有機薄膜の、電子状態及び構造を定量的に評価することが重要である。我々はこのような観点から、電子スピン共鳴(ESR)法や低磁場マイクロ波吸収(LFMA)法等を用い、LB膜系における(超)電導状態の探索及び評価を、物質工学工業技術研究所(旧化技研)の開発した様々な分子(Fig. 1参照)のLB膜について行った。

$C_{22}Py(TCNQ)_2$ (Fig.1(a))のLB膜は、ドーピングが不要で化学的に安定な導電性有機超薄膜として世界で最初の例であった<sup>1)</sup>。この系は、観測されるスピンのTCNQラジカルに付随するものだけであると考えられるので、ESRスペクトルの解析が比較的容易となり、モデル物質として最適である。まず、この系のスピン帯磁率について定量的な解析を行い、その温度変化(Fig. 2)がRandom-Exchange Heisenberg AntiFerromagnetic Chain (REHAC)のモデル<sup>2)</sup>で説明されることを示した。これにより、系中でスピンの一次元的なつながりを持っていること、即ち、LB膜中でTCNQ分子が一次元的に配列していることがわかった。

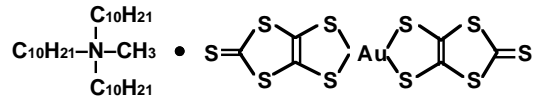
ところで、スピンの一次元的に配列している場合には、ESR線形がローレンツ型からずれることが、Dietzらにより示されている<sup>3)</sup>。またこの時、ESR線幅はスピン鎖の方向で最大となり、それと55°の角をなす方向で最小となる、特異的な異方性を示す。従って、観測されるESR線形を解析すれば $C_{22}Py(TCNQ)_2$ 膜の構造及び電子状態についてより詳細な情報が得られるが、LB膜特有の分子配向分布がそのような定量的な解析の障害となる。そこで、分子配向分布によって生じるスペクトルの周波数依存性を観測するため、ESR線形の角度依存性を、Xバンド(9.3GHz)及びKバンド(23.4GHz)で精密に測定した。得られたスペクトルに対し、上述の異方的な線幅と分子配向分布とを考慮したシミュレーションを試みたが、純一次元的なモデルではスペクトルの定量的な再現は困難であった。その原因は、実際に観測された線形が



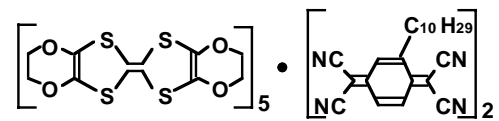
(a)  $C_{22}Py(TCNQ)_2$



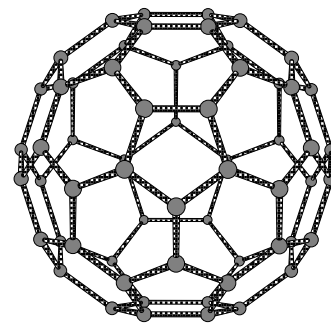
(b)  $(TMTTF)_3(C_{14}TCNQ)_2$



(c)  $3C_{10}Au$



(d)  $(BO)_5(C_{10}TCNQ)_2$

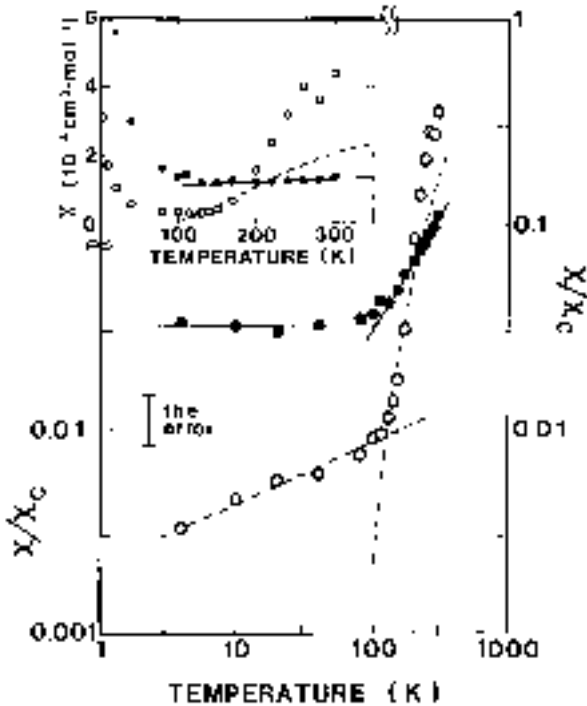


(e)  $C_{60}$

**Fig.1** Chemical structures of organic materials used to generate conducting or superconducting Langmuir-Blodgett Films: (a) 1:2 charge-transfer (CT) complex of *N*-docosyl-pyridinium and tetracyano-quinodimethane (TCNQ), (b) 3:2 CT complex of tetramethyl-tetrathia-fulvalene and tetracyano-TCNQ, (c) CT complex of tri(decyl)-methyl-ammonium and  $Cu(dmit)_2$  anion, where  $H_2dmit = 4,5$ -dimercapto-1,3-dithiol-2-thione, (d) 5:2 CT complex of bis(ethylenedioxy)-tetrathia-fulvalene and decyl-TCNQ, and (e) fullerene.

ローレンツ型であること、及び、線幅の異方性が一軸性ではなく orthorhombicity を示すこと、の2点であった。そこで我々は、Hennessyらの準一次元的なモデル<sup>4)</sup>に従い、鎖間交換相互作用及び鎖間双極子相互作用を取り入れて、ESR線形のシミュレーションを行った。これはかなり複雑な計算であったが、X及びKバンドでのESR線形をほぼ再現することができた(Fig.3)。

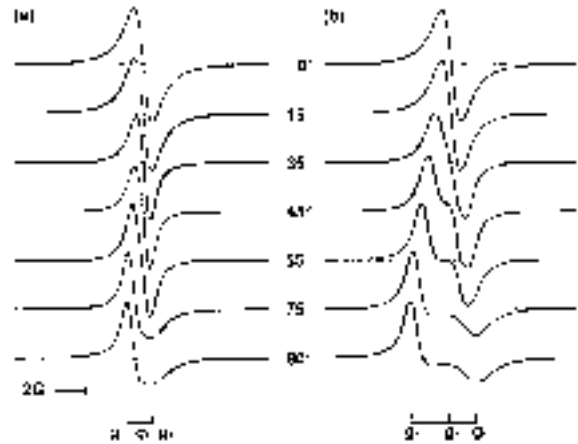
以上の結果は、LB膜中でのTCNQ分子の一次元的なカラム構造の存在を改めて確認するものである。さらに、先に述べたスピン帯磁率の解析結果と線形シミュレーション結果とを組み合わせ、スピン鎖内及び鎖間での交換



**Fig.2** The temperature dependent effective number of free spins,  $\chi/\chi_c$ , of a LB film (○) and a powder sample (□) of  $C_{22}Py(TCNQ)_2$ , obtained from numerical integration of the observed electron spin resonance (ESR) signals. The solid line of the higher-temperature side is the theoretical curve for a regular antiferromagnetic chain with the intra-chain spin exchange interaction of  $J/k_B = 700$  K. The dotted line of the higher-temperature side is that for an antiferromagnetic chain with alternating intra-chain spin exchange interaction of  $J_1/k_B = 600$  K and  $J_2/J_1 = 0.4$ . The solid and dotted lines of the lower-temperature side refer to power laws of  $\chi/\chi_c \propto T^0$  and  $\chi/\chi_c \propto T^{0.3}$ , respectively, where  $T$  is the temperature. The observed temperature dependence of  $\chi/\chi_c$  is well explained by REHAC model of Soos and Bondeson (ref. 2)

相互作用の大きさを、それぞれ約700K及び0.7Kと評価することができた。交換相互作用の大きさは、系の電子状態を考える上で重要なパラメータである。スピン鎖内及び鎖間での交換相互作用の大きさの比が $10^3$ にも及ぶことは、この系の一次元性が強いことを示している。さらに、TCNQ分子のLB膜中での配向についても、定量的に評価することができた。

$C_{22}Py(TCNQ)_2$ 膜は、巨視的に評価しても微視的に評価しても半導体であった。しかし次の段階で我々は、 $(TMTTF)_3(C_{14}TCNQ)_2$ (Fig.2(b))のLB膜<sup>5)</sup>を微視的に評価することにより、LB膜系で初めて一次元金属に特有なパイエルス不安定性を見出した。更に次の世代の導電性LB膜である $3C_{10}-Au$ (Fig. 1 (c))膜は、電気化学ドーピングにより巨視的に金属的導電性を示した<sup>6)</sup>。我々は、この系のドーピング過程について微視的評価を行った。また、有機超薄膜系における超電導現象発現の条件について考

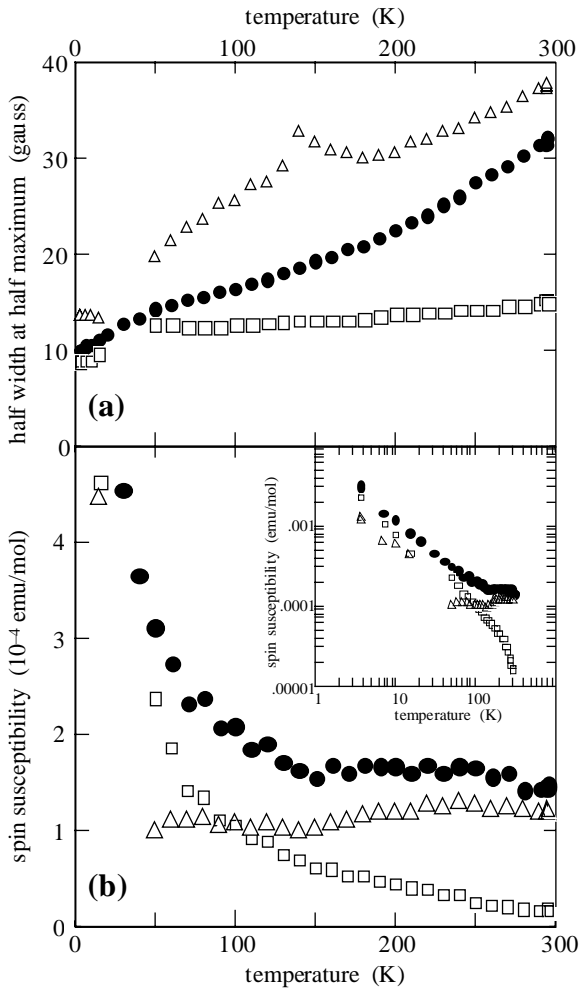


**Fig.3** The thick curves are orientation dependent (a) X- (9.3 GHz) and (b) K-band (23.4 GHz) ESR spectra of a LB film of  $C_{22}Py(TCNQ)_2$  at room temperature. The number given in the figure is the angle between the external static magnetic field and the normal axis of the solid substrate of the film for each couple of lines. The thin lines are the results of the spectrum simulation based on the line-width theory for the quasi-one dimensional spin systems of Hennessy *et al.* (ref. 4). Here, the inter-chain exchange interactions and molecular arrangements are treated as fitting parameters, while the intra-chain exchange is fixed to the value estimated from the spin-susceptibility data (Fig.2),  $J/k_B = 700$  K. Then, inter-chain exchange is estimated as  $J'/k_B = 0.7$  K.

察し、その条件を疑似的に満足させて超電導発現を補助するための実験的手法について提案を行った。

$(BO)_5(C_{10}TCNQ)_2$  (Fig. 1 (d)) のLB膜は、ドーピング無しで室温から250 K の範囲で巨視的に金属的導電性を示す<sup>7)</sup>。この系の電子状態を微視的に評価するため、ESRスペクトルの温度依存性を詳細に調べた。この系のESR信号は複雑な吸収線形を示す。この吸収線形の周波数依存性及びマイクロ波パワー依存性の測定を行った結果、二種のスピン種が存在すること、及びより大きなg値とより短い緩和時間とを示すスピン種(A種, もう一方をB種)が主成分であることがわかった。各温度で測定された線形を最小二乗法を用いてA種起源とB種起源とに分離することにより、このA種スピンの、50 K以上の広い温度範囲で、ほぼ一定の帯磁率(パウリの帯磁率)と、温度に比例する成分(エリオットの線幅<sup>8)</sup>)が支配的な線幅とを示す(Fig.4)ことを明らかにした。これらは伝導電子のスピンに特有の性質である。従って、この系が微視的には低温まで金属的であることが確認された。これはLB膜系では初めてのことである。

この系のより詳細な電子状態の評価と分子配向の評価とは、赤外吸収スペクトル(IR)の異方性の解析とESRの異方性の解析とを組み合わせで行った。Fig.5にIR異方性を示す。ピーク ~ はメチル基及びメチレン基の非対称及び対称伸縮に帰属される。観測された異方性はアル

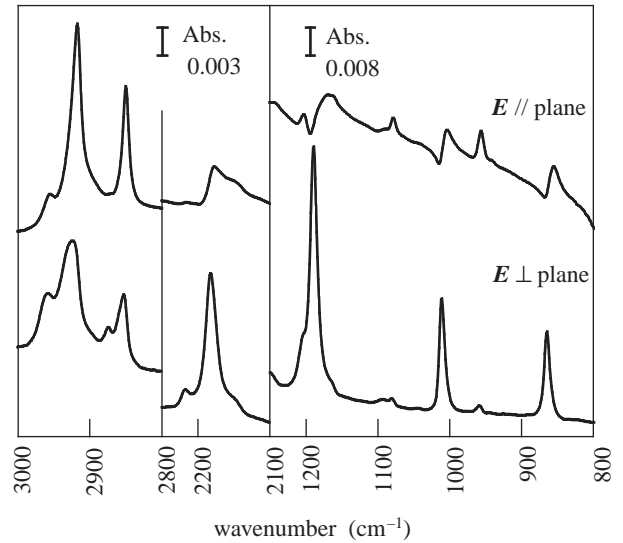


**Fig.4** (a) The temperature dependent spin susceptibility (obtained from the integrated ESR intensity) of a  $(\text{BO})_5(\text{C}_{10}\text{TCNQ})_2$  LB film (●) and the components due to the spin species A (□) and B (△), respectively. The ordinate shows the susceptibility per 1 mole of the BO molecules. (b) The temperature dependent line width (full width at half maximum) of the integrated ESR signal observed for a  $(\text{BO})_5(\text{C}_{10}\text{TCNQ})_2$  LB film (●) and those of the deconvoluted ESR signals of the spin species A (□) and B (△), respectively. The spin species A shows the Pauli-like susceptibility (approximately constant) and Elliott-like line width (linearly decreases with decreasing temperature) above 50 K, indicating that this spin species originates from conduction electrons.

キル鎖の膜面法線からの傾きが $20^\circ$ 以下であり、LB膜特有の構造となっていることを示した。ピークはTCNQの $B_{1u}$ モードに帰属され、TCNQ分子の長軸( $B_{1u}$ の方向)が膜面から立ち上がっていることを示唆する。ピーク

及びピークは、BOの $B_{1u}$ 及び $B_{2u}$ モードに帰属される吸収である<sup>9,10)</sup>。これらのピークの強度異方性は、BOの分子面短軸( $B_{2u}$ の方向)がほぼ膜面内に存在し、長軸は膜面からやや立ち上がっていることを示す。

一方、金属相にはBOスピンとTCNQスピントが共存しているはずである。この場合、交換相互作用によるESR吸収線の先鋭化により観測される信号は1本で、その $j$ 方



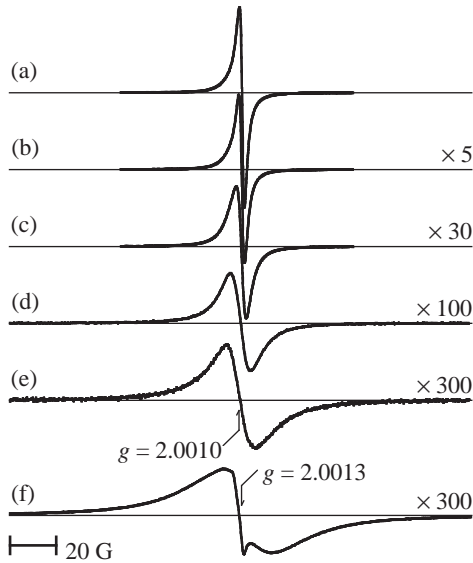
**Fig.5** An IR transmission absorption spectrum with normal incidence (upper trace) and a reflection-absorption spectrum (lower trace) recorded for  $(\text{BO})_5(\text{C}_{10}\text{TCNQ})_2$  LB films deposited on  $\text{CaF}_2$  and Au substrates, respectively. The electric field of the IR light,  $E$ , is parallel to and perpendicular to the LB-film plane in the former and the latter cases, respectively. The absorption bands assigned as  $B_{2u}$  modes of the BO molecule, and , are hardly observed in the latter case, showing that the short axis of the BO molecular plane lies in the LB-film plane. Using this information, the observed anisotropy in the ESR  $g$  value can be analyzed (See text).

向の $g$ 値はBOスピンの相対的な寄与を $\alpha_B$ 、その $g$ の主値を $(g_x, g_y, g_z) = (2.0005, 2.0055, 2.0140)$ として、

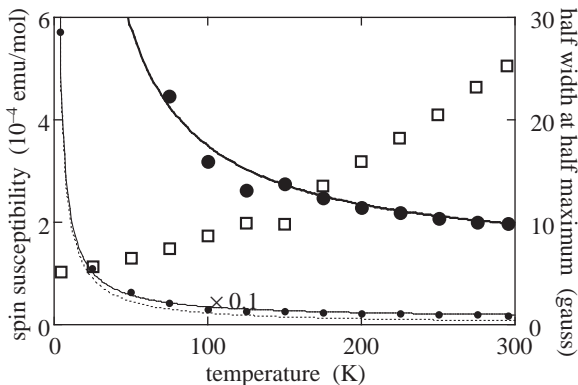
$$g(j) = \alpha_B \left[ \sum_{k=x,y,z} (j \cdot k)^2 g_k^2 \right]^{1/2} + (1 - \alpha_B) g_Q$$

で表される。尚、 $j$ 及び $k$ は単位ベクトルであり、TCNQスピンの $g$ 値 $g_Q$ は等方的な値2.0029を仮定できる。この関係を用い、BOの分子面短軸がほぼ膜面内に存在することを考慮すると、観測されたA種スピンの $g$ 値(LB膜面内方向で2.0046、法線方向で2.0091)から、 $\alpha_B$ は0.85と評価でき、またBO分子の長軸の膜面法線からの傾きが約 $30^\circ$ と求まる。更に、パウリ帯磁率 $\chi_P$ と状態密度 $D(\epsilon_F)$ との関係 $\chi_P = \mu_B^2 D(\epsilon_F)$ を用い、 $\alpha_B$ の値及びFig.4のデータから、BO1分子当たりの状態密度として約3state/eVが得られた。

上述の結果は、BO錯体LB膜の導電性に関する以下の描像を支持する。即ち、LB膜の面内方向にBO分子がface to faceで配列するスタックが発達し、そのスタックに沿った方向に $\pi - \pi$ 接触による電子移動がある。またやはりLB膜の面内方向で、しかしスタックとは直交する方向に、分子面短軸方向のS-S接触を介した電子移動がある。電子移動が二次元的であるため、1次元金属に特有な不安定性が重要ではなくなり、低温まで金属的な電子状態が



**Fig.6** ESR spectrum observed at (a) 4 K, (b) 25 K, (c) 100 K, (d) 200 K and (e) 295 K for a  $C_{60}$  LB-film sample heated with  $RbN_3$  powder at 670 K for 60 minutes. Line (f) is the spectrum observed at 295 K for a  $C_{60}$  powder sample doped with metallic Rb vapor.



**Fig.7** Temperature dependent spin susceptibility (obtained from the integrated ESR intensity) and ESR line width (full width at half maximum of the integrated spectrum) of the  $C_{60}$  LB film heated with  $RbN_3$  powder at 670 K for 60 minutes. The former and the latter are, respectively, shown by full circles (●) and open squares (□). Small circles stand for the spin-susceptibility data multiplied by 0.1. Dotted and solid lines represent Curie-like ( $0.023/T$ ) and Curie-like + Pauli-like ( $0.023/T + 0.00012$ ) susceptibility functions, respectively, and the latter one fits the observed data better than the former, suggesting the metallic nature of the observed electron spins.

維持される。

本研究の最後の段階では、炭素系で最高の超電導転移温度を示すフラーレン $C_{60}$ (Fig.1 (e))の、LB膜系における超電導性発現を目指した。成膜直後の $C_{60}$  LB膜には、欠陥由来の緩和時間の長い少数のスピンが存在するだけである。この系に対する最適なアルカリ金属のドーピング法を探索し、ドーピングされた膜の電子状態を評価した。

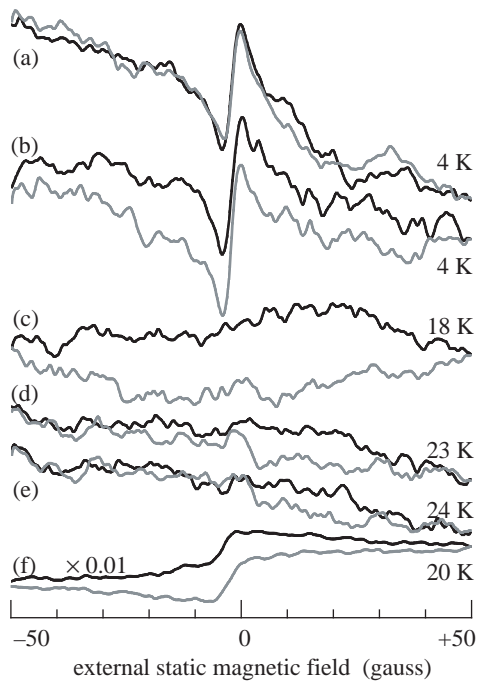
はじめに、アルカリ金属蒸気によるドーピングを試みた。窒素ガスフロー温度コントローラにより試料管中の $C_{60}$  LB膜を加熱し、自家製の比例制御式ヒーターで同じ試料管の上部に封入したアルカリ金属を加熱することで、ESRのその場観測によるドーピング過程の検討を行った。しかし、アルカリ金属としてKを用いた場合には上記欠陥信号の消失を検出したのみであり、またRbを用いた場合も欠陥信号の消失と極少数の $C_{60}$ アニオンの生成を検出したのみであった。WangらはK金属蒸気によるドーピングで $C_{60}$  LB膜中に超電導相(超電導転移温度約8 K)を生成したと報告している<sup>11)</sup>が、注意深い検討にも拘わらず、我々は彼等の実験結果を再現することは出来なかった。

そこで、 $C_{60}$  LB膜をアルカリ金属アジ化物の粉末と共に加熱処理するドーピング法を試みた。 $KN_3$ を用いた場合には少数の $C_{60}$ アニオンの生成を検出したのみであったが、 $RbN_3$ を用いた場合には大量の $C_{60}$ アニオンを生成することができた。Fig. 6は、 $C_{60}$  LB膜を $RbN_3$ と共に400で60分間熱処理した場合のESR信号で、 $g$ 値は2.001である。Fig.7には、このESR信号の積分強度(スピン帯磁率)及び線幅の温度依存性を示す。スピン帯磁率には、キュリー成分の他に、温度に対して一定の成分、即ちパウリ帯磁率的な成分が存在する。また、線幅は温度と共に減少するエリオットの成分が支配的である。これらの結果から、観測されたESR信号においては、金属的な $o-Rb_1C_{60}$ 相からの寄与が支配的である事が唆された。

次に、超電導相の検出をする目的で、微少な超電導相の集積体に対して最も高い感度を有する検出法である、低磁場マイクロ波吸収(LFMA)法の測定を行った。 $RbN_3$ 粉末と共に400で60分間熱処理した試料の示すLFMA信号(Fig.8)は、低温で明確なヒステリシスを示し、超電導相が試料中に生成されたことを示す。超電導転移温度は約23Kであり、LB膜系としては最高の転移温度である。

### § 3 今後の課題

本研究の遂行により、(a)様々な電荷移動錯体をLB法により超薄膜化できる、(b)その中のある物は2次元的な電子移動を実現して金属的に振舞う、(c)アルカリ金属をドーブしたフラーレンLB膜は比較的高い温度で超電導転移する、ということが明らかにされた。これらの知見を延長する方向として、(a)電気伝導度の高さのみに拘るのではなく有機物の多様性を活かして複合的な機能性を発現する有機超薄膜を開発する、(b)分子エレクトロニクスにおける配線材料として安定した高導電性有機超薄膜を開発する、(c) LB膜系における巨視的な超電導現象を実証す



**Fig.8** Low field microwave absorption (LFMA) signals observed for a  $C_{60}$  LB-film sample (a) before and (b)-(e) after doping with  $RbN_3$  powder at 670 K for 60 minutes. Curve (f) is the signal observed for a  $C_{60}$  powder sample doped with metallic Rb vapors. Solid and hatched lines were recorded when  $dH/dt > 0$  and  $< 0$ , respectively, where  $H$  is the external static magnetic field and  $t$  is the time. Curve (a) corresponds to the back ground due to the instruments, sample tube, substrate, and pristine  $C_{60}$  molecules. Clear hysteresis is observed for the doped film below 23 K, reflecting the existence of a superconducting phase in the sample.

る, という3つの課題がある。これらの課題はそれぞれ非常に大きな課題であるので, 現在当所では課題(a)に焦点を当てて, 研究を継続中である。

#### 参 考 文 献

- 1) T. Nakamura, M. Matsumoto, F. Takei, M. Tanaka, T. Sekiguchi, E. Manda and Y. Kawabata: Chem Lett., 1986 (1986) 709.
- 2) Z.G. Soos and S.R. Bondeson: Phys. Rev., B22 (1980) 289.
- 3) R.E. Dietz, F.R. Merritt, R. Dingle, D. Hone, B.G. Silbernagel and P.M. Richards: Phys. Rev. Lett., 26 (1971) 1186.
- 4) M.J. Hennessy, C.D. McElwee and P.M. Richards: Phys. Rev., B7 (1973) 930.
- 5) M. Matsumoto, T. Nakamura, E. Manda, Y. Kawabata, K. Ikegami, S. Kuroda, M. Sugi, and G. Saito: Thin Solid Films, 160 (1988) 61.
- 6) T. Nakamura, H. Tanaka, M. Matsumoto, H. Tachibana,

- E. Manda and Y. Kawabata: Chem. Lett., 1988 (1988) 1667.
- 7) T. Nakamura, G. Yunome, R. Azumi, M. Tanaka, H. Tachibana, M. Matsumoto, S. Horiuchi, H. Yamochi and G. Saito: J. Phys. Chem. 98 (1994) 1882.
- 8) R. Elliott: Phys. Rev., 96 (1954) 266.
- 9) K.I. Pokhodina, M.E. Kozlov, V.G. Onischenko, D. Schweitzer, J. Moldebhauer and R. Zamboi: Synth. Met., 55-57 (1993) 2364.
- 10) J. Moldebhauer, K.I. Pokhodina, D. Schweitzer, I. Heinen and H.J. Keller: Synth. Met., 55-57 (1993) 2548.
- 11) P. Wang, R.M. Metzgar, S. Bandow, and Y. Maruyama: J. Phys. Chem., 97 (1993) 2926.

#### 成果リスト

- 1) M. Matsumoto, T. Nakamura, E. Manda, Y. Kawabata, K. Ikegami, S. Kuroda, M. Sugi and G. Saito: Highly conducting Langmuir-Blodgett films of the TMTTF- $C_n$ TCNQ system, Thin Solid Films, 160 (1988) 61.
- 2) K. Ikegami, S. Kuroda, M. Saito, K. Saito, M. Sugi, T. Nakamura, M. Matsumoto and Y. Kawabata: Electron spin resonance study of Langmuir-Blodgett films of N-docosylpyridinium-di(tetracyanoquinodimethane), Thin Solid Films, 160 (1988) 139.
- 3) K. Ikegami, S. Kuroda, K. Saito, M. Saito, M. Sugi, T. Nakamura, M. Matsumoto, Y. Kawabata and G. Saito: Anomalous low-temperature behavior of Langmuir-Blodgett fFilms of  $(TMTTF)_3$ -(tetradecylTCNQ) $_2$ , Synth. Met., 27 (1988) B587.
- 4) K. Ikegami, S. Kuroda, K. Saito, M. Saito, M. Sugi, T. Nakamura, M. Matsumoto, Y. Kawabata and G. Saito: Anomalous line width of electron spin resonance in Langmuir-Blodgett films of the 3:2 Complex of tetradecyltetracyanoquinodimethane, Thin Solid Films, 179 (1989) 177.
- 5) K. Ikegami, S. Kuroda, K. Saito, M. Saito, M. Sugi, T. Nakamura, H. Tachibana, M. Matsumoto and Y. Kawabata: Electron spin resonance study of Langmuir-Blodgett films of the complexes of alkylammonium and metal(dmit) $_2$  anion, Thin Solid Films, 179 (1989) 245.
- 6) K. Ikegami, S. Kuroda, Y. Tabe, K. Saito, M. Saito, M. Sugi, H. Tachibana, T. Nakamura and Y. Kawabata: Random-exchange Heisenberg AF chains in Langmuir-Blodgett films of amphiphilic charge-transfer

- complexes, *J. Magn. Magn. Mater.*, 90&91 (1990) 239.
- 7) K. Ikegami and M. Sugi: Possibility of normal-metal-assisted global superconducting transition in granular organic thin films, *Bul. Electrotech. Lab.*, 54 (1990) 955.
- 8) K. Ikegami, S. Kuroda, Y. Tabe, K. Saito, M. Saito, M. Sugi, T. Nakamura, H. Tachibana, M. Matsumoto and Y. Kawabata: Molecular orientation in conductive Langmuir-Blodgett films of a charge-transfer complex, *Thin Solid Films*, 210/211 (1992) 303.
- 9) K. Ikegami, S. Kuroda, M. Sugi, T. Nakamura, H. Tachibana, M. Matsumoto, and Y. Kawabata: Quasi one-dimensional spin system in Langmuir-Blodgett films of a charge-transfer complex, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 61 (1992) 3752.
- 10) K. Ikegami, S. Kuroda, Y. Tabe, K. Saito, M. Sugi, M. Matsumoto, T. Nakamura and Y. Kawabata: Flow orientation in Langmuir-Blodgett films of a charge-transfer complex (TMTTF)<sub>3</sub>(C<sub>14</sub>TCNQ)<sub>2</sub>, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 31 (1992) 1206.
- 11) K. Ikegami, S. Kuroda, M. Sugi, T. Nakamura, M. Matsumoto, H. Tachibana and Y. Kawabata: ESR analysis of columnar structure in conductive LB films of TCNQ salts with alkylpyridinium and its derivatives, *Synth. Met.*, 55-57 (1993) 1899.
- 12) K. Ikegami: Quasi one-dimensional spin system in Langmuir-Blodgett films of N-docosylpyridinium-bistetraacyanoquinodimethane, *Researches of the Electrotech. Lab.*, No. 956. [K. Ikegami, Thesis, Univ. Tokyo (1993).]
- 13) S. Kuroda: Characterization of Langmuir-Blodgett films using electron spin resonance spectroscopy, *Colloids and Surfaces*, A72 (1993) 127.
- 14) K. Ikegami, S. Kuroda, M. Sugi, H. Tachibana, T. Nakamura and M. Matsumoto: One-dimensional columnar structure in conductive LB films of long chain pyridinium-(TCNQ)<sub>2</sub> salts studied by ESR, *Thin Solid Films*, 242 (1994) 11.
- 15) K. Ikegami, S. Kuroda, T. Nakamura, G. Yunome, M. Matsumoto, S. Horiuchi, H. Yamochi and G. Saito: Conduction-electron spin resonance in Langmuir-Blodgett films of a charge-transfer complex, *Physical Review*, B49 (1994) 10806.
- 16) K. Ikegami and S. Kuroda: Characterization of conductive LB films using ESR spectroscopy, *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.*, 15A (1994) 499.
- 17) K. Ikegami, S. Kuroda, T. Nakamura, R. Azumi, G. Yunome, M. Matsumoto, S. Horiuchi, H. Yamochi and G. Saito: ESR study of the LB films containing metallic domains, *Synth. Met.* 71 (1995) 1909.
- 18) K. Ikegami, S. Kuroda, M. Matsumoto and T. Nakamura: Alkali-metal doping of Langmuir-Blodgett films of C<sub>60</sub> studied by ESR, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2*, 34 (1995) L1227.

(1999. 2.25受付)



