科学研究費助成事業

研究成果報告書

科研費

機関番号: 24506 研究種目: 挑戦的萌芽研究 研究期間: 2015~2017 課題番号: 15K13682 研究課題名(和文)非磁性物質を用いた超高感度磁気センサーの開発

研究課題名(英文) Magnetic sensors using non magnetic organic materials

研究代表者

田島 裕之(Tajima, Hiroyuki)

兵庫県立大学・物質理学研究科・教授

研究者番号:60207032

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文):高分子バルクヘテロ接合型有機太陽電池を用いて、10 K以下の温度で、光CELIVシグ ナルの磁場効果を調べた。遅延時間(td)を変え、磁場効果のtd依存性を詳細に調べた。その結果、td<0.08ms では、磁場が0.1T以下のときで正、0.2T以上で負、の磁場効果を観測した。td>8msでは、正の磁場効果のみを 観測した。パルス光照射直後のパルス電流は磁場効果を示さなかった。td=800msでは、温度が1.8K、磁場が15T のとき、80%という非常に大きな正の磁場効果を観測した。一連の実験結果を、磁場中の三重項-一重項(一重 項-三重項)転換モデルに基づき解釈した。

研究成果の概要(英文):We report an experimental investigation of the magnetic field effect (MFE) in polymer bulk heterojunction devices at temperatures below 10 K using photocarrier extraction by linearly increasing voltages (photo-CELIV). In the experiments, the delay time (td) dependence of the MFE was investigated in detail. For td < 0.08 ms, a positive MFE was observed in the field region B < 0.1 T and a negative MFE was observed for B > 0.2 T. For td > 8 ms, only a positive MFE was observed. For the photocurrent pulse detected immediately after light irradiation, the MFE was negligibly small. In a high magnetic field of 15 T, a significant MFE exceeding 80% was observed at 1.8 K for td = 800 ms. We discuss the results based on a model of triplet-singlet (or singlet-triplet) conversion in the magnetic field.

研究分野: 有機電子物性

キーワード: 弱磁場磁気抵抗 有機スピントロニクス 導電性高分子 光CELIV 有機薄膜太陽電池 バルクヘテロ接合

1.研究開始当初の背景

磁場効果の起源となる電子のゼーマンエ ネルギーおよびランダウ量子エネルギーは、 電子のg値あるいは質量を用いて計算すると、 ともに 1 T (10000 G) あたり 1.3 K $(e/m_e \approx g_e \mu_B / k_B = 1.34 \text{ K/T})と非常に小さ$ く、強磁性体等特別な物質でなければ、室温・ 弱磁場(1000G 程度の弱い磁場)では大きな磁 場効果を観測するのは難しいとこれまで考 えられてきた。これに対して、強磁性体をま ったく含まない通常のサンドイッチ型有機 薄膜デバイス(有機 EL とまったく同じ構造 の接合デバイス)で、弱磁場領域で観測にか かる磁気抵抗(電気抵抗の磁場による変化) が最近報告されており、注目されている。類 似の現象は、光電流あるいは電界発光強度等 でも報告されており、励起状態の有機スピン トロニクスとして知られている。

「励起状態有機スピントロニクス」は、磁場効果が正になる場合と負になる場合が報告されている。またトラップの存在により磁場効果が大きくなることも報告されている。磁場効果の起源が、「化学反応の磁場効果」や「鳥の方向認識」と原理が類似しているとも指摘されており、磁場による一重項励起子と三重項励起子の変換、一重項励起子と三重項励起子の変換、一重項励起子と三重項励起子の方命の違いが起源ではないかと示唆されている。ただし、この現象の起源に関しては未解明な部分が多く、どのような物質・実験手法を用いれば、より大きな磁場効果が期待できるか、に関しては解明されていない。また多くの報告で観測されている磁場効果は、10%程度にとどまっている。

2.研究の目的

この現象を実用レベルにするためには、磁場効果の大きさを飛躍的に増大させると同時にメカニズムを解明する必要がある。目標とする磁場効果は、その起源から時間依存性があることが予想されるので、図1に示したような「遅延時間による磁場効果増強」が起こるかどうかを詳細に調べることを本研究課題の目的とした。この実験のために、光で電子-正孔対を発生させ、遅延時間後に電圧を印加して電流を測定する実験手法(光CELIV法:後述)を採用した。



対が生成された直後(時間領域 A)よりも、 十分時間がたった時間領域 B のほうが大き くなる。

3.研究の方法

(1) 光 CELIV 法について



図 2 光 CELIV 法の模式図 (上図:電流; 下図:印加電圧)上図に影で示した部分が、 光キャリアによって生じた CELIV シグナル である。

図2に光 CELIV 法の模式図を掲載する。こ の方法では、光照射により、サンドイッチ 型有機薄膜接合デバイス中に電子 - 正孔対 を生成する。その後、遅延時間(t_d)後に、電 場により電子 - 正孔対を分離させ、結果と してできる電荷キャリアを逆バイアス電圧 Sweep により抽出する。サンドイッチ型薄膜 デバイスは、逆バイアスに対してはコンデ ンサーとして振舞うため、電圧 Sweep に対 してはステップ状の変位電流が観測される。 CELIV シグナルはこのステップ状の変位電 流に重畳するように現れる。磁場効果測定 は、この CELIV シグナル強度を磁場強度に 対して測定する。本研究では、磁場効果の 測定をする際、遅延時間をいろいろ変えて、 磁場効果の遅延時間依存性を調べた。

磁場効果の遅延時間依存性を、CELIV 法を 用いて行う利点としては、ゼロ電場での時間 遅延の影響を観測できるという点がある。こ れに対して、例えば time-of -flight 法では、常 に一定電圧が印加された状況で実験を行う ため、ゼロ電場での時間遅延の影響を観測で きないという問題がある。

測定は、CELIV シグナルの波形計測と強度 測定の両方を行った。弱磁場での実験では、 精度の高い波形計測を行うのが難しいため、 光強度の補正を行い、強度計測のみ行った。

(2) 測定試料



測定は図3(a),(b)に示した、2種類の構造の有 機薄膜太陽電池に関して行った。いずれの試 料に関しても、光活性層はP3HT:PCBMであ る(P3HT は、p型の導電性高分子 poly(3hexylthiophene)、PCBM は C₆₀ 誘導体である [6,6]-phenyl-C₆₁-butyric acid methyl ester の略)。 試料(a)は正孔輸送層である PEDOT: PSS(poly-(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styr ene-sulfonate)の略)を用いた旧型の有機薄膜 太陽電池であり、陰極のアルミニウムが試料 表面になる。試料(b)は逆型の有機薄膜太陽電 池試料であり、不安定であった試料表面の AI 電極の代わりに、銀電極と酸化モリブデン (MoO₃)で形成される陽極を試料表面に形成 する。PEI (polvethyleneimine)は、電気分極に より仕事関数をシフトさせる役割を担って いる。実験は極低温でバイアス電圧を加えた 状態で行っている。いずれの試料でも P3HT:PCBM 層での光電荷分離を観測してい るので、どちらのタイプの試料を用いても実 験結果に関する本質的な差は生じない。

- 4.研究成果
- (1) 強磁場(B=15 T)効果



図 4 (a)-(e) 電場に対してプロットしたお よび CELIV シグナル。B=0Tのデータが赤 線で、B=15Tのデータが青線でプロットさ れている。緑線は0Tと15Tのシグナル形状 を比較するために、0Tのデータを定数倍し ている。(f) 光パルス照射後8ms 経過したと きに残存する電荷移動励起子のエネルギー 分布。このデータはPoole-Frenkel モデルを用 いて、図4eのグラフを解析して得ている。

図 4 (a)-(e)に 1.8 K および 5 K の光 CELIV シ グナルの磁場依存性を示す。CELIV シグナル の強度は遅延時間を増せば、当然小さくなる が、温度が低下すると CELIV シグナルの減少 は抑えられることがわかる。B = 15 T の強磁 場下では、CELIV シグナルの減少は特に小さ い。CELIV シグナルの形状は一見すると、B = 15 T とゼロ磁場下で変化がないように見え るが、緑と青の線を比較してみるとB = 15 T では、ごくわずかに高電場側にシフトしてい ることがわかる。

磁場効果 (magnetic field effect: MFE)は

MFE(B) = (I(B) - I(0)) / I(0)

として通常定義されるが、I(B)として、磁場 印加時の CELIV シグナルの積分強度を用い ると、T = 5 K の時の MFE(15 T)は、 $t_d = 8$ µs の時に $0.6 \pm 4\%$ 、 $t_d = 800$ ms の時に $18 \pm 4\%$ で あった。また T = 1.8 K の時の MFE(15 T)は、 $t_d = 8$ µs の時に $24 \pm 4\%$ 、 $t_d = 800$ ms の時に $85 \pm 4\%$ であった。1.8 K、5 K 両方の場合で、 遅延時間を増加することにより磁場効果が 増加することを示しており、光照射によって 生じた電荷移動励起子の寿命が磁場下で延 びることが、磁場効果の遅延時間依存性の起 源であること示唆している。

われわれは以前、極低温における光 CELIV シグナルの電場依存性 $J_{CE}(F)$ を、以下の式を 用いて解析することにより、電荷移動励起子 密度の解離エネルギー ε 依存性 $\rho(\varepsilon)$ が得られ ることを報告した [H. Tajima et al, *Org. Electron.*, **13**, 2272(2012)]

$$\frac{J_{CE}(F)}{A} = \frac{e\beta F^{-1/2}}{2} \rho \Big(\beta F^{1/2}\Big)$$

ここで F は電場、A は電圧印加速度、 β は Poole-Frenkel のパラメータである。 式を用 いるためには、実験においていくつかの条件 が必要である。まず第一に、電荷移動励起子 は自然消滅するので、測定に当たってはその 影響の影響を受けないようにする必要があ る。光照射直後は、電荷移動励起子の自然消 滅も起こりやすいので、これを避けるように ある程度の長さの遅延時間を選ぶ必要があ る。電圧印加速度を大きくすれば自然消滅の 影響は受けにくくなるが、一方であまり電圧 印加速度が大きいと、電荷キャリアの移動度 が有限である事の影響を受けて、CELIV シグ ナルの波形はゆがむ。従って電圧印加速度は 極端に大きくすることはできない。このよう なことを考慮して、8 msの遅延時間、2000 V/s の電圧印加速度で測定した CELIV シグナル が図 4e である。この CELIV シグナルから 式を用いて電荷移動励起子の解離エネルギ ーに関する分布関数を求めたのが図 4f であ る。図からわかるように分布関数はガウス関 数で Fitting できる形状をしており、解離エネ ルギーの中心値は約 0.09eV である。また磁場 下で時間遅延を行った場合、解離エネルギー の中心値がゼロ磁場で時間遅延を行った場 合と比較して、ごくわずかに増加しているこ とがわかる。この中心値のずれは、磁場下で の CELIV 波形の強電場側へのシフト [図 4(a)-(d)の結果]とも一致している。ピークシ フトの大きさを図 4(f)から大雑把に見積もる と、その大きさは約 0.003eV であった。後述 するようにこの CELIV シグナルの変化は強 磁場中で一重項電荷移動励起子が三重項電 荷移動励起子に転換すると解釈できるので、 0.003eV は一重項と三重項の電荷移動励起子

の磁場下の解離エネルギーが異なることを 反映していると解釈できる。

(2) 弱磁場(B<0.2 T)および中間磁場(B<3 T)効果



図 5 弱磁場領域 (*B* < 0.2 T) での磁場効果 の遅延時間依存性 Pulse はパルス光照射直 後に現れる電流パルス強度を表す。



図 6 中間磁場領域 (*B* < 3 T) での磁場効果 の遅延時間依存性 Pulse はパルス光照射直 後に現れる電流パルス強度を表す。

強磁場での実験から、磁場効果 (MFE) は遅 延時間依存性を有することがわかったので、 より詳細な実験を弱磁場(B<0.2T)および 中間磁場(B<3T)で行った。この実験では、 波形計測は行わずに、CELIV シグナルの強度 のみを測定し、MFE を算出した。その結果を 図 5、図 6 に示す。見やすくするために、図 6のデータの遅延時間が 800ms と 8µs のもの に関してはガイドの赤線と黒線が引かれて いる。図からわかるように、光パルス照射後 に観測される電流パルス (図で Pulse と示し たもの)に関しては、磁場効果は弱磁場(図 5) および中間磁場(図6) 領域の両方で、観 測できていない。弱磁場領域では、遅延時間 が 3ms ぐらいまで MFE は観測されるが、そ れ以上になるとはっきりと見えなくなる。 8µs のデータは磁場が小さいところで非常に シャープな変化を示していることがわかる。

中間磁場領域のデータを見ると、遅延時間が 長くなるにつれて負の磁場効果が見えなく なり、正の磁場効果が生じることがわかる。 この反転は遅延時間が400µsぐらいで起こっ ている。800msのデータを見る限り、正の磁 場効果の大きさはおおよそ B²に比例して増 加している。これは、図4で示した強磁場 (B=15 T)効果で85%という大きな正の磁場効 果が観測されているのと一致している。



図7 CELIV 強度の遅延時間依存性

図7はシグナル強度の遅延時間依存性を示したデータである。遅延時間が小さい領域(t_d < 400 μ s)では、弱磁場(B = 0.1 T)と中間磁場(B = 3 T)の両方で磁場効果が観測され、前者は正、後者は負であることがわかる。また、遅延時間が大きい領域(t_d > 400 μ s)では、弱磁場効果は観測されず、中間磁場(および強磁場下)での正の磁場効果のみが観測されることがわかる。

(3)データの解釈



図 8 バルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池 における光電荷分離にかかわる主プロセス のエネルギーダイアグラム。このエネルギー ダイアグラムでは、磁場効果を考えるために、 プロセスを1重項と3重項に分けている。

(1)、(2)で述べたように、P3HT:PCBM を活性 層とする有機薄膜太陽電池の磁場効果は、当 初の予想どおり遅延時間依存性をもってい ることが明らかとなった。一方で、磁場効果 の起源は単純ではなく、非常に複雑であるこ とも明らかになった。

ー連の実験データを、以下図8のエネルギ ーダイアグラムに基づいて解釈する。このダ イアグラムはバルクヘテロ接合型有機太陽 電池における光キャリア生成に関する主プ ロセスを示したものである。この太陽電池に おいては、光照射直後には、ドナー分子 D (P3HT)あるいはアクセプター分子 A (PCBM)に局在した、強くクーロン力で結 合した電子 - 正孔対、すなわち Frenkel exciton (FRE)がまず形成される。FRE は D/A 界面 へと移動して、charge-transfer exciton (CTE) へと変化する。FRE から CTE への転換は数 10fs 程度で起こるといわれている。CTE を形 成する電子 - 正孔対の結合力はそれほど大 きくはないので、熱あるいは外部電場による 解離が比較的容易に起こり、電流を運ぶ free polaron が形成される。また、free polaron の一 部は再結合して polaron pair (PP)を形成する。

実験データを解釈する上で重要な点は、第 ーに、パルス光照射直後のパルス電流に関し ては、図 5,6 からわかるように、磁場効果が 現れていない点にある。このことは光照射直 後に生成する FRE は磁場効果に関与してい ないことを示唆する。FRE は大きな交換相互 作用を持つことから、磁場効果に関与してい ないということがこれまでも推測されてき たが、この実験結果はこの解釈が正しいこと をはっきりと示したものとなっている。

次に遅延時間が短いとき ($t_d < 80 \ \mu s$)に観 測される弱磁場領域の正の磁場効果と中間 磁場領域の負の磁場効果であるが、これは三 重項が主になっている PP に対する、hyperfine 機構による磁場効果(弱磁場領域の正の磁場 効果に関して) および Δg 機構による磁場効 果(中間磁場領域の負の磁場効果に関して) として解釈できる。これらの磁場効果が生じ るためには、三重項が主となる励起状態で、 かつ交換相互作用が非常に小さいことが必 要であるが、free polaron の再結合によって生 じる PP はこの条件を満たしている。PP はそ の起源からあまり密度が高くないと考えら れる。遅延時間が短いときの磁場効果があま り大きくないのはそのためと考えられる。

最後に遅延時間が長いとき (t_d>8 ms) に観 測される磁場効果について議論する。既に述 べたように、この場合は、 B^2 に比例する正の 磁場効果のみが観測される。極低温ではこの 磁場効果は、きわめて大きく、既に述べたよ うに15Tで85%ものMFEが観測されている。 一方で、ゼロ磁場付近の磁場効果はこの遅延 時間領域では観測されない。現時点では我々 はこの磁場効果は、CTE の thermal spin polarization [J. Wang et al, Nat. Commun., 2012, 3,1191.] によるものと考えている。この機 構は、磁場中で安定な三重項状態へ、一重項 からの熱緩和を考えるもので、hyperfine 機構 あるいは∆g 機構と異なり、交換相互作用 J が大きくても起こる。ただし、この機構が実 現するためには、一重項 CTE の寿命が熱緩和 時間よりも充分な長い必要がある。実際2K においては、CELIV シグナルはほとんど減衰 しなくなっており、この条件は満たされてい ると考えられる。CELIV シグナルの解析から、 15 T の磁場下で観測される電子 - 正孔対の

解離エネルギーは、ゼロ磁場下での電子 - 正 孔対の解離エネルギーよりもわずかに大き くなっていることを既に述べた(図4(e))。こ の解離エネルギーの増加は、熱緩和により 15T では三重項 CTE の population が一重項 CTE の population よりも大きいとすれば理解 できる。なぜならば、交換相互作用を考慮す れば、三重項 CTE は一重項 CTE よりもエネ ルギーが低い。従って、free polaron への解離 エネルギーは、その分だけ、三重項 CTE の方 が一重項 CTE よりも大きいはずである。遅延 時間が長いときに弱磁場効果が観測されな いのは、CTE は交換相互作用が比較的大きい ためと考えられる。言い換えれば、有限の交 換相互作用を持つ CTE を対象として、弱磁場 効果を観測するのは難しいと考えられる。

d)まとめと展望

ー連の実験と解釈の結果、交換相互作用が強いFRE については磁場効果の観測は難しいということが明らかになった。また CTE に関しては、極低温・強磁場下で熱緩和による大きな磁場効果が観測できる可能性があるものの、弱磁場下の磁気抵抗を観測するのは難しいという結論が得られた。その意味で、弱磁場下の磁気抵抗を観測するために、もっとも有利なのは free polaron から形成される PP であり、PP の濃度を増すことが、弱磁場下で大きな磁場効果を観測するためには重要と考えられる。





図 9 蓄積電荷測定法で求めた pentacene/ Ag の電荷注入障壁

本研究課題に関連して、「蓄積電荷測定法」 という新しい実験手法の開発を行った。図9 にこの実験方法で得たpentacene/Agの電荷注 入障壁を示す。この実験で用いる素子の特徴 は、絶縁層 SiO2を電極間に挟んだ構造になっ ている点である。このことを利用すると電子 あるいは正孔のみの電荷注入が可能である。 蓄積電荷測定法を用いると、表面電極/有機 半導体界面の電荷注入障壁を直接決定する ことが可能となる。ちなみに有機半導体にお ける電荷注入障壁の決定は、光電子分光測定 が標準的手法になっており、電気測定で直接 電荷注入障壁を決定したのは、本研究課題に 関連して行った一連の実験が初めてである。

5.主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者に は下線)

〔雑誌論文〕(計11件)

1) (DOI:10.7567/JJAP.54.07JB06);

"Crystal growth and characterization of Mg₂Si for IR-detectors and thermoelectric applications"; H. Udono, <u>H. Tajima</u>, M. Uchikoshi, and M. Itakura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **54**, 07JB06-1-11 (2015). 2)

(DOI:10.1103/PhysRevB.91.224422) ; "Spin relaxation mechanism in a highly doped organic polymer film"; M. Kimata, D. Nozaki, Y. Niimi, <u>H. Tajima</u>, Y. Otani, *Phys. Rev. B*, **91**, 224422-1-6 (2015).

3) (DOI:10.7566/JPSJ.85.024713);

"Effect of Localized Spin Concentration on Giant Magnetoresistance in Molecular Conductor TPP[Fe_xCo_{1-x}(Pc)(CN)₂]₂"; M. Ikeda, A. Kanda, H. Murakawa, M. Matsuda, T. Inabe, <u>H. Tajima</u>, N. Hanasaki, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **85**, 024713-1-9 (2016).

4) (DOI:10.1016/j.orgel.2016.04.029); "Determination of charge injection barrier using the displacement current measurement technique"; <u>H. Tajima*</u>, F. Miyao, M. Mizukoshi, <u>S. Sato</u>, *Org. Electron.*, **34** 193-199 (2016).

5) (DOI:10.1039/c6dt02132h);

"Magnetic field effects of photocarrier generation in bulk heterojunctions at low temperature"; <u>H. Tajima*</u>, Y. Nishioka, <u>S.</u> <u>Sato</u>, T. Suzuki, M. Kimata, *Dalton Trans.*, **45**, 16616-16623 (2016).

6) (DOI:10.1039/c6dt04481f);

"Magnetoresistance effect in a conducting molecular crystal consisting of dicyano(phthalocyaninato)manganese(III)"; M. Matsuda, G. Yoshida, J. Yamaura, T. Inabe, <u>H.</u> <u>Tajima</u>, *Dalton Trans.*, **46** 1892-1897 (2017). 7) (DOI:10.1021/acs.jpcc.6b12215);

"Estimation of charge-Injection barriers at the metal/Pentacene interface through accumulated charge measurement"; T. Kadoya*, M. Otsuka, A. Ogino, <u>S. Sato</u>, T. Yokomatsu, K. Maenaka, J. Yamada, <u>H. Tajima*</u>, *J. Phys. Chem. C*, **121**, 2882–2888 (2017).

8) (DOI:10.1063/1.4983076); "Optical transmittance and reflectance studies and evidence of weak electron–phonon interaction in Type-I Ge clathrate Ba₈Ga₁₆Ge₃₀"; H. Udono, M. Imai, S. Kojima, T. Kume, K. Tanigaki, <u>H. Tajima</u>, *J. Appl. Phys.*, **121**, 175105-1-5 (2017).

9) (DOI:10.1021/acs.jpcc.7b04456);

"Estimation of the charge injection barrier at a metal/organic semiconductor interface based on accumulated charge measurement: the effect of offset bias voltages"; <u>H. Tajima*</u>, K.

Yoshida, <u>S. Sato</u>, T. Kadoya, J. Yamada, *J. Phys. Chem. C*, **121**, 14725-14730 (2017).

10) (DOI:10.7566/JPSJ.86.114709); "Weak-ferromagnetic response of *d* electrons, and antiferromagnetic Response of Electrons in TPP[Mn(Pc)(CN)₂]₂ in torque magnetometry experiments"; K. Torizuka, Y. Uwatoko, M. Matsuda, G. Yoshida, M. Kimata, <u>H. Tajima</u>, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **86**, 114709-1-10 (2017).

11) (DOI:10.1016/j.orgel.2017.09.008); "Estimation of hole injection barrier at the poly-3(hexylthiophene)/ metal interface using accumulated charge measurement"; <u>H. Tajima*</u>, N. Yasukawa, H. Nakatani, <u>S. Sato</u>, T. Kadoya, J. Yamada, *Org. Electrons*, **51**, 162-167 (2017).

[学会発表](計 32件) (招待講演のみ記載)

1) "Magnetophotocurrent Associated with Excited States in Organic Compound: An approach using photo-CELIV Measurements"; H. Tajima, 2015年5月24日~5月28日, ブ ラジル物理学会, Foz do Iguaçu, ブラジル連 邦共和国

2) "Photo-CELIV experiments under Magnetic Field"; H. Tajima, Pacifichem, 2015 年 12 月 15-20、Honolulu, Hawaii, USA

3) "光 CELIV 法によるトラップ密度解析"、田 島裕之、有機エレクトロニクス材料研究会 (JOEM)、2015 年 12 月 11 日、東京理科 大学森戸記念館

6 . 研究組織

(1)研究代表者 田島 裕之(TAJIMA, Hiroyuki) 兵庫県立大学·物質理学研究科·教授 研究者番号:60207032

(3)連携研究者

佐藤 井一 (SATO, Seiichi) 兵庫県立大学·物質理学研究科·助教 研究者番号:90326299

(4) 研究協力者

- 角屋 智史 (KADOYA, Tomofumi)
- 山田 順一 (YAMADA, Jun-ichi)
- 以上 兵庫県立大学物質理学研究科

横松 得滋(YOKOMATSU, Tokuji) 前中 一介 (MAENAKA, Kazusuke) 以上 兵庫県立大学工学研究科

上記に加えて以下の兵庫県立大学物質理学 研究科修士課程在学生が研究に参加した。 西岡友輔、宮尾文啓、安川直人、森雄一、 吉田恵亮、大塚理人、中谷比沙希、荻野晃成、 宮本裕太、谷村利精