

カルシウムのインターカレートにより 誘起される特異なグラフェン超伝導

東京大学大学院理学系研究科 遠山晴子・秋山了太・長谷川修司

§1 はじめに

2004年に初めて劈開法でグラファイトからの分離が報告されて以来、グラフェンは2次元物性探索の舞台として精力的に研究されてきた¹⁾。炭素原子がハニカム格子を組んでいる2次元構造であるグラフェンの最大の特徴は、電気伝導を担うのがディラック電子である点であり、そのために10,000 cm²/Vs以上の高い移動度を持つ。グラフェンでは、結合性 π バンドと反結合性 π^* バンドが、ブリルアン・ゾーン(BZ)内の対称性の良いK点およびK'点でのみギャップが閉じて、半金属(あるいはゼロギャップ半導体とも呼ばれる)となっている。一般的な2次元自由電子系ではバンド分散は放物線状だが、グラフェンではギャップレスとなっている点の近傍でバンド分散が線形になる。そのため、K点およびK'点の近傍では電子とホールともに、相対論的量子力学の基礎方程式であるディラック方程式に従って振る舞う。ギャップレスになる点をディラック点、その近傍で線形になるバンド分散はディラックコーンと呼ばれ、グラフェンのキャリアはディラックフェルミオンとして振る舞う。また、相対論的粒子であるため、グラフェン内の電子の移動度は前述のように非常に大きくなり、最も普及した半導体のシリコンと比較するとその約100倍にも及ぶ。そのため、高速動作するトランジスタやレアメタルフリーなタッチパネルなど広範な分野への応用研究が進められている。

グラフェンの特性を制御したり新奇物性を創発したりするために、何かしらの「操作」を加える試みも盛んに行われており、その1つとして、グ

ラフェン層間に原子や分子を挿入させる「インターカレート」があり、われわれはカルシウム(Ca)原子のインターカレートによってグラフェンを超伝導化できることを発表した²⁾。インターカレート誘起超伝導については、グラファイトを舞台とした研究が先行して行われており、1965年に初めてカリウム(K)をインターカレートさせたC₈Kにおいて超伝導が観測され³⁾、以降アルカリ金属やアルカリ土類金属を中心に、C₂Li⁴⁾やC₈Rb⁵⁾、C₆Yb⁶⁾などさまざまな原子種および組成でグラファイトにおけるインターカレート誘起超伝導の発現が報告された。その中でも、2005年に超伝導が報告されたCaインターカレートグラファイトC₆Caは、11.5 Kという最も高い超伝導転移温度を示した^{6,7)}。そして、この系ではインターレイヤーバンド(ILB)と呼ばれるグラファイト層間に分布した混成電子状態が超伝導発現に必要なものと見方がなされていた⁸⁾。さらに角度分解光電子分光(ARPES)測定からILBの重要性が指摘されたが⁹⁾、そのほかグラファイトの持つ π/π^* バンドこそが重要という説¹⁰⁾、そしてILBと π/π^* のカップリングが重要という説^{11,12)}も現れ、超伝導発現に足る大きさの電子格子相互作用がどの電子バンドで実現しているかについて活発に議論が行われた。

その後、グラフェンの実験的発見の発表を受けて、グラフェンにおいてもグラファイトと同様にインターカレートで超伝導が発現するのではないかと考えられた。CaインターカレートグラファイトC₆Caを極限まで薄くした系としては、2層のグラフェンの間にCaが位置するC₆CaC₆という構造が考えられるが、Ca原子からグラフェン

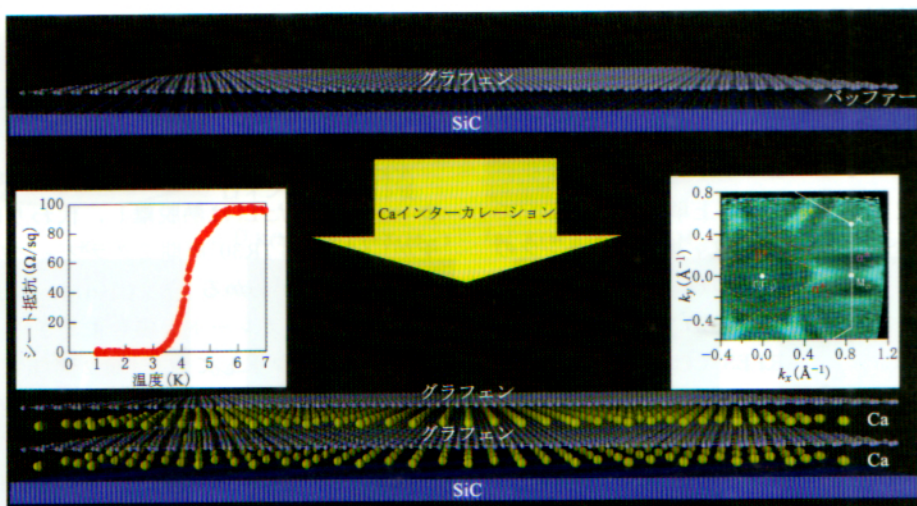
C原子へとドーブされる想定電子数が3次元グラファイトの場合と比較して半減してしまうため、超伝導が保持されるかは不明であった。そんな中の2010年、グラフェンにおけるCaインターカレート誘起超伝導が第一原理計算によって理論的に予測された¹³⁾。その根拠は、グラファイトでは超伝導発現に重要だと示されたILBが、Caインターカレートされたグラフェンにおいても伝導に寄与することが、計算から示されたことにある。さらに、2012年にはKanetaniらがシリコンカーバイド(SiC)基板の上に成長した2層グラフェンへのCaインターカレートを実験的に成功させ、第一原理計算で示唆されていた通りにILBが占有状態になっていることが観測されたため、超伝導観測への期待がより高まった¹⁴⁾。そして2016年、われわれのグループで同構造において電気伝導測定により超伝導ゼロ抵抗の観測に成功し、グラフェンにおいてもインターカレート誘起超伝導が発現することを明らかにした²⁾。超伝導転移温度については、ゼロ抵抗になる温度 T_{zero} が ~ 2 K、降温で抵抗値の減少が始まる温度 T_{onset} が ~ 4 Kと求められ、2次元超伝導群の中では比較的高い値を示した点からも注目を集めた。

しかし、ここには2つの課題があった。1つ目は、超伝導を引き起こしている電子状態が不明な点である。Yangらは3次元系のグラファイトベースの C_6Ca においては、ILBと π^* バンドの両者がカップリングすることで大きな電子格子相互作用が得られ超伝導が発現すると報告¹²⁾したが、MargineらはDFT計算に基づき、フリースタンディングなCaインターカレート C_6CaC_6 の超伝導について2次元の場合も同様のカップリングが超伝導発現の背景にあるとの予測をした¹⁶⁾。しかし、それを実証する実験結果はこれまで報告されていない。さらに興味深いことには、近年ではさらなる超伝導発現機構の候補として、ファンホーベ特異点(vHs)が提案されている。グラフェンのvHsは、 π^* バンドがBZ内のM点およびM'点に現れ、局所的にバンドが鞍点構造になることで電子の状態密度が非常に大きくなる特異点のことである。銅酸化物高温超伝導体では、このvHsのために電子-電子相互作用が引き起こすと

言われる非従来型超伝導が観測されているが、グラフェンでも同様の非従来型超伝導が起こるという理論予測があり¹⁶⁻¹⁸⁾、vHsの超伝導への関与の有無は大変興味が持たれる。よって、候補として挙げられる π^* バンド、ILB、vHsのうちどの電子状態がどういったメカニズムでCaインターカレートグラフェンの超伝導の誘起に関与しているのかの解明が求められている。

そして2つ目は、SiC(0001)上グラフェンに対してCaインターカレートするとどのような原子構造になるのかが明らかになっていないことである。SiC上2層グラフェンで超伝導が発見された当初は、3次元グラファイトのアナロジーとして、最表面の2層グラフェン層間にCa原子が挿入されるものと想定されていた。しかし、仮想的なフリースタンディンググラフェンとは異なり、SiC基板上にグラフェンが成長するときには、実はグラフェンとSiC基板との間にバッファ層と呼ばれる炭素原子層が存在することが重要となってくる。バッファ層はグラフェンと同様に炭素原子がハニカム格子を組んだ層だが、グラフェンとは異なりSiC基板表面と部分的に共有結合を形成しているため、ディラックコーンを持たず、絶縁的な電気特性を持つ。2020年にわれわれのグループは、SiC上2層グラフェンにCaをインターカレートすると、グラフェン層間ではなくバッファ層とグラフェン層との間にCa原子が位置していることを全反射高速陽電子回折法から示し、グラファイトのアナロジーは単純には適用できないことを報告した¹⁹⁾。一方で、SiC上グラフェンにH、Li、Pbなどさまざまな原子を堆積・アニールすると、バッファ層はSiC基板表面から引きはがされ、グラフェン層へと変化し得ることが広く知られている²⁰⁻²²⁾。しかし、CaインターカレートされたSiC上2層グラフェンでは、その可能性についてはほとんど検討されていなかった。インターカレート誘起超伝導のより正確な理解のためには、最表面グラフェン層だけではなく、グラフェンとSiC基板との界面まで考慮し、全体の積層構造について考えるべきなのである。

そこでわれわれは、Ca挿入位置のモデル単純化のためSiC上の「単層」グラフェンを出発点



第1図 SiC 基板上単層グラフェンに Ca がインターカレートされる様子の模式図。挿入図(左)：Ca インターカレートグラフェンにおけるシート抵抗の温度依存性。挿入図(右)：ARPES 測定により得られた超伝導 Ca インターカレートグラフェンのフェルミ面マッピング。文献²³⁾掲載図より改変。

として Ca インターカレーションを行い、電気伝導評価を行った。その結果、2 層グラフェンと同様に超伝導が発現した²³⁾。これをどう理解したら良いだろうか。答えを言ってしまうと、SiC 上単層グラフェンから始めても、バッファ層がグラフェンへ変化するために最終的には 2 層グラフェンとなり、さらにそのグラフェン層間に Ca がインターカレートするために超伝導が実現していると、RHEED や ARPES 観測を通じてわかった(第1図)。また超伝導に関与する電子に注目すると、SiC 基板表面からのドーピングの影響が大きいことがわかり、グラフェンと SiC 基板との界面が超伝導発現に重要な役割を担っていることが示された。さらに、興味深いことに超伝導転移温度が常伝導伝導率に対してドーム状に振る舞うという傾向が初めて観測され、単なる BCS 理論に従う一般的な s 波超伝導とは違う特異な性質を持つことが示された。この傾向は ILB のみからは説明できず、vHs の関与が示唆され、グラフェンにおける非従来型超伝導実現の可能性に期待が高まる結果となった。本稿では、これらの研究成果について以下に詳細を述べる。

§2 試料作製・実験手法

本研究では、n 型の 4H-SiC(0001)を基板とし、Ar 雰囲気中でおおよそ 1620 °C まで加熱することで、基板表面から Si 原子のみを熱脱離させグラフェンを作製した²⁴⁾。作製された SiC 上グラフェンの質や層数は、ラマン分光や ARPES 測定で評価した。その後 $\sim 10^{-10}$ Torr の超高真空チャンパーの中に導入し、脱ガス処理の後に Li や Ca のインターカレートを行った。Li 蒸着には SAES Getters 社製のディスペンサーを、Ca 蒸着には自作の Knudsen cell を用いた。

ARPES 測定は、光源として He-I α (21.2 eV) と He-II α (40.8 eV) を、エネルギー分析器は Scienta Omicron 社製 R4000 と R3000 を用い室温で行った。走査トンネル顕微鏡 (STM) の測定は超高真空下で、温度は 100 mK 以下で PtIr チップを用いて行った。その場電気伝導測定は UNISOKU 社製 USM-1300S の STM ヘッドをマイクロ 4 端子プローブに付け換えた装置を用いて、最低到達温度 ~ 0.8 K、最大面直印加磁場 7 T で行った。いずれの装置においても、作製した試料の表面構造は反射高速電子回折 (RHEED) あるいは低速電子回折 (LEED) により評価し、大気暴露することなく超高真空中で試料を測定槽へと搬送した。

§3・実験結果

3.1 Ca インターカレート過程における構造変化の解明

まず, Ca インターカレート過程の構造変化の様子を第2図に示す. SiC 上単層グラフェンでは, 基板の SiC-1×1 に加えて, 単層グラフェンの 1×1 およびバッファ層の $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ 由来の回折スポットが RHEED で観察される [第2図(a)]. このとき ARPES では K 点近傍に単一のディラックコーンが見えていることから, グラフェンの層数は1層だとわかる [第2図(e)].

本研究では, Ca をインターカレートするためにはまず Li をプレインターカレートするという先行研究の手法に従って試料を作製した¹⁴⁾. 室温で Li を蒸着したのち $\sim 220^\circ\text{C}$ でアニールすると, バッファ層由来の周期構造が消失し, 新たに $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 周期構造が現れた [第2図(b)]. これは, Li がバッファ層と SiC 基板表面の間に入り込んで両者間の結合を切ることによってバッファ層がグラフェンに変化し, さらに Li がグラフェン層間にインターカレートしたことを意味する. E - k 像 [第2図(f)] やフェルミ面マッピングを見ると, ディラックコーンを構成する π^* バンドは4重 (α_1^* , α_2^* , β_1^* , β_2^*) になっていることがわかるが, これはグラフェンの層数が1層から2層に変化し, かつ Li による $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ の超周期が現れてバンドが折り返されたことに起因する. また, ディラック点のエネルギー位置を見ると, インターカレート前のグラフェンの場合よりも 0.9 eV ほど下がっており, Li からグラフェンへ電子がドープされたことがわかる. したがって, Li の蒸着とアニールの工程では, バッファ層がグラフェンに変化することで全体としてグラフェン層数が1から2に増加し, その2層グラフェンの層間に Li 原子がインターカレートしていると理解できる.

次の工程として, 基板を $\sim 180^\circ\text{C}$ に維持しながら Ca を蒸着したところ, Ca バルク結晶と類似的な周期構造が新たに RHEED パターンに現れたことから, 最表面に Ca のクラスターが形成されたことがわかった [第2図(c)]. ただし, この工程

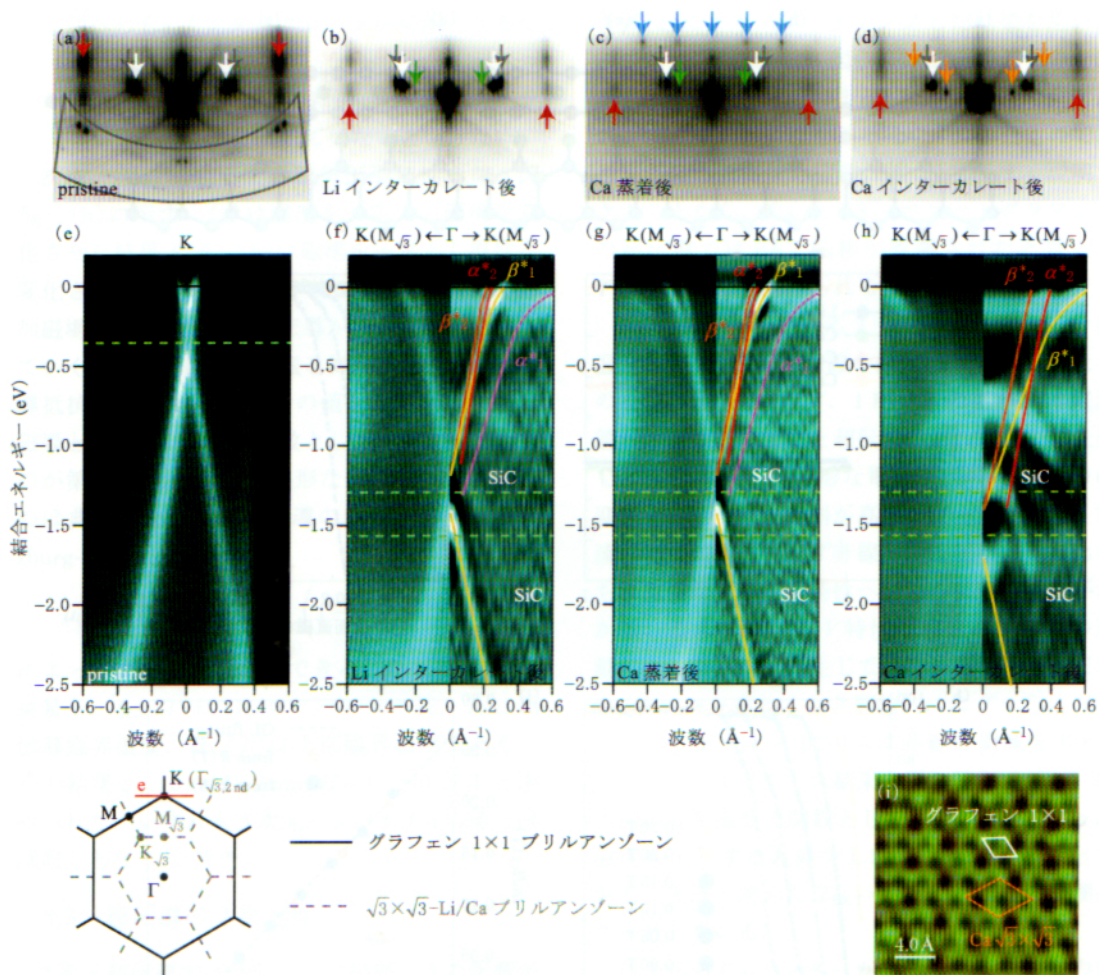
では電子状態にほとんど変化がない [第2図(g)]. これは, 最表面の Ca クラスターからグラフェンへの電子ドープはほとんど起きていないことを意味する.

次に基板を $\sim 300^\circ\text{C}$ まで加熱すると, インターカレートされた Li は熱脱離し, 代わりに Ca 原子が $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 周期でグラフェンの層間に入り込むことがわかる [第2図(d)]. 電子バンドは Li インターカレートの場合よりさらに 0.3 eV 程度下方ヘシフトしており [第2図(h)], Ca インターカレートによってグラフェンへより多くの電子がドープされている様子が明らかとなった. なお, このときの表面構造を STM で観測すると, インターカレートされた Ca 原子による $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ の超周期が原子レベルで確認できる [第2図(i)].

3.2 超伝導の発現と原子構造の関連

§3.1 で明らかにした積層構造の変化を, 模式的に示してまとめる. バッファ層をともなった単層グラフェン [第3図(a)] に Li を蒸着, アニールすると, バッファ層と SiC 基板との間の共有結合が切れて, SiC 表面が Li によって終端されることで, バッファ層はグラフェンに変化し, 2層グラフェンが得られる [第3図(b)]. そして, 続いてその2層グラフェンの層間に Li 原子がインターカレートする [第3図(c)]. そこへ Ca を蒸着すると Ca は試料最表面に乗った状態となるが [第3図(d)], $\sim 300^\circ\text{C}$ でのアニールによってグラフェンの層間から Li は熱脱離し代わりに Ca 原子がインターカレートされる [第3図(e)]. このとき, グラフェンの層数は2層のまま保持されているが, SiC 基板表面を終端する原子は Li から Ca に置き換わりうる.

試料作製の各ステップにおいて, 電気伝導特性を調べた結果を第3図(f)に示す. Li インターカレート (青), およびその上に Ca クラスターが乗っている場合 (緑) には, 低温で抵抗値が温度によらず一定となる常伝導金属的な振舞いが見られた. 対して, Ca がグラフェン層間にインターカレートされると (赤), 温度 $T_c^{\text{onset}} = 5.7\text{ K}$ で抵抗値の減少が始まり, 温度 $T_c^{\text{zero}} = 3.0\text{ K}$ 以下ではゼロ



第2図

SiC 基板上単層グラフェンへの Ca インターカレート過程.

(a)–(d) それぞれ pristine, Li インターカレート後, Ca 蒸着後, Ca インターカレート後の RHEED パターン. 矢印や線で示された点はそれぞれ SiC (0001)-1×1 (白), グラフェン-1×1 (赤), $(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})R30^\circ$ 周期構造のバッファ層 (グレー), グラフェン層間にインターカレートされた $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 周期構造の Li (緑), バルクと類似した構造の最表面 Ca (水色) とグラフェン層間にインターカレートされた $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 周期構造の Ca (オレンジ) による電子回折スポットを示す.

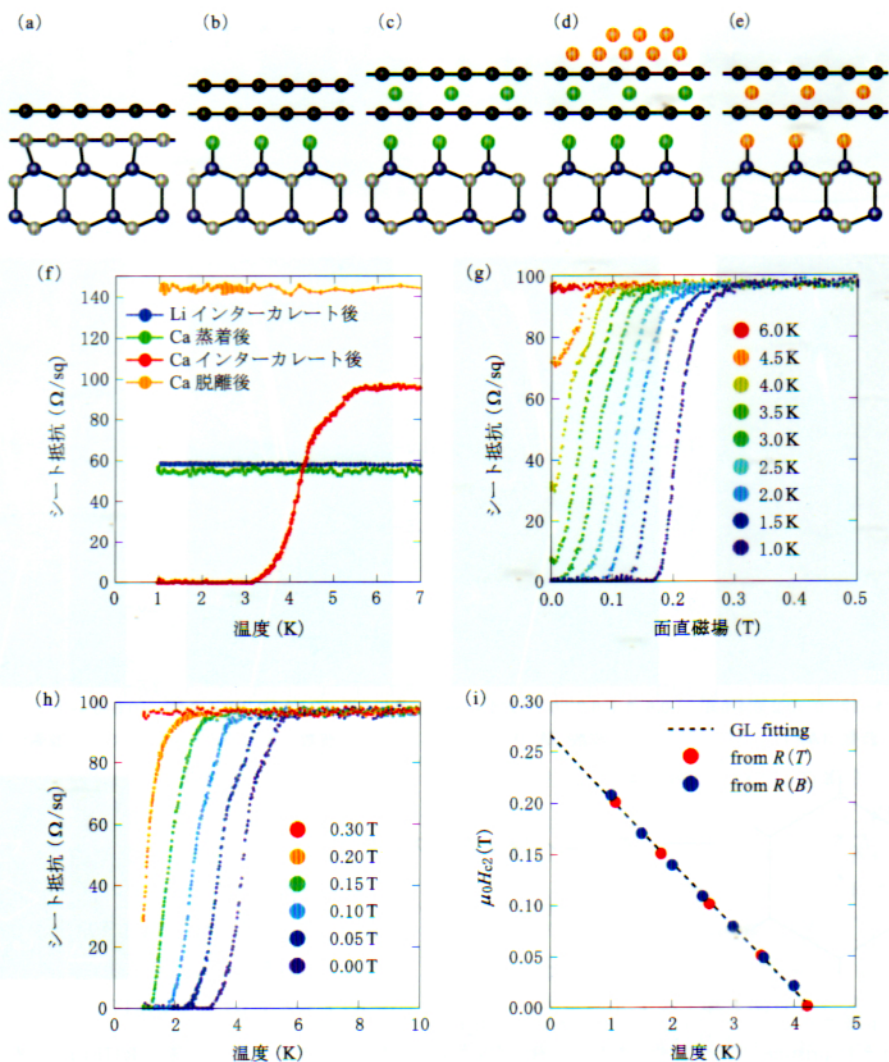
(e)–(h) He-I α (21.2 eV) 光源による ARPES 観測から得られたバンド分散. (e)–(f) は, それぞれ (a)–(d) の試料に対応する. (f)–(h) の各図において右半分は左半分の像の線対称像を 2 階微分したものである. 緑の破線はディラック点に相当する箇所のエネルギー単位を示す. 左下にグラフェンおよび Li/Ca の $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 周期のブリルアンゾーン (BZ) をそれぞれ黒の実線とグレーの破線で示す. (e) は K 点近傍で Γ -K-M 方向に垂直な方向 (BZ 内で赤線で示した方向) に, (f)–(h) は Γ 点近傍で $K(M_{\sqrt{3}})$ - Γ - $K(M_{\sqrt{3}})$ 方向に沿って測定したものである.

(i) Ca インターカレートグラフェンの $2 \times 2 \text{ nm}^2$ 領域の STM 像. 白線はグラフェン-1×1 のユニットセル, オレンジ線は Ca インターカレート $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 周期のユニットセルを示す.

文献23)掲載図より改変.

抵抗となり, 超伝導転移が観測された. この転移温度は2016年に2層グラフェン出発で超伝導を実現した当時の値 ($T_{\text{onset}} = 4.0 \text{ K}$, $T_{\text{zero}} = 2.0 \text{ K}$) を更新した²⁾. なお, 続いて $\sim 400^\circ\text{C}$ まで基板温度を

上げて層間 Ca 原子を熱脱離させてから測定を行ったところ, 超伝導は消失した (オレンジ). この一連の結果から述べられるのは, 次の2点である.



第3図

- (a)–(e) Ca インターカレートグラフェン作製の各過程における構造の模式図。(a) pristine 単層グラフェン, (b) SiC 基板表面が Li によって終端され, その上に形成された擬フリースタANDING 2 層グラフェンの様子。(c) その状態からさらに Li 蒸着し, Li がグラフェン層間にインターカレートした様子。(d) その上に Ca を蒸着した様子。(e) 続いてアニールによってグラフェン層間に Ca がインターカレートした様子。
- (f) 各状態でのシート抵抗 $R(T)$ の温度依存性。それぞれ Li インターカレートグラフェン(青), Ca 蒸着後(緑), Ca インターカレートグラフェン(赤), Ca 脱離後(オレンジ)の場合の結果を示す。
- (g) 1.0 K から 6.0 K の一定温度下で面直印加磁場を変化させた際のシート抵抗。
- (h) 0 から 0.30 T の一定面直磁場で温度を変化させた際のシート抵抗。
- (i) 上部臨界磁場の温度依存性。青と赤のデータ点はそれぞれ (g) と (h) から求めている。破線は Ginzburg–Landau 理論によるフィッティングの結果を示す。
- 文献23)掲載図より改変。

● SiC 上グラフェンの層数は, 従来考えられていた 2 層ではなく単層でも, Ca インターカレートによって超伝導が実現できる。なぜな

ら, 試料作製過程でバッファー層がグラフェンに変化し, 単層グラフェンが 2 層グラフェンに結果的に変化することで, グラフェン層

間への Ca インターカレートが可能となるためである。

- 超伝導が発現するためには、Ca 原子がグラフェンの層間に位置していないといけない。

次に、面直磁場下での電気伝導特性を第3図(g), (h)に示す。(g)は温度を一定とし磁場を変化させた結果 $R(B)$, (h)は磁場を一定とし温度を変化させた結果 $R(T)$ を示しているが、温度や印加磁場の増大によって超伝導から常伝導へ転移していく典型的な超伝導の振る舞いが見える。常伝導抵抗率 $96.6 \Omega/\text{sq}$ の半分の値をとる磁場を臨界磁場と定義し、温度の関数としてプロットしたものが第3図(i)である。線形な関数として現れるのは典型的な2次元超伝導の特性であり、Ginzburg-Landau (GL)理論²⁵⁾

$$\mu_0 H_{c2}(T) = \frac{\phi_0}{2\pi\xi_{\text{GL}}(0)^2} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) \quad (1)$$

によってフィッティングできる。ただし ϕ_0 は磁束量子、 $\xi_{\text{GL}}(T)$ は GL コヒーレンス長、 T_c は超伝導臨界温度、 $H_{c2}(T)$ は上部臨界磁場である。その結果 $\xi_{\text{GL}}(0) = 35.2 \text{ nm}$, $H_{c2}(0) = 0.27 \text{ T}$ と求められた。いずれも3次元バルク C_6Ca の値とはほぼ同じとなった^{7,26-28)}。

3.3 超伝導の2次元性

2次元超伝導では低温でも位相揺らぎの影響が大きく現れるため、クーパー対が存在する T_c 以下であっても転移温度 $T_{\text{BKT}}(<T_c)$ 以上では渦糸-反渦糸対が解離して運動することで電気抵抗が有限値をとる。これを Berezinskii-Kosterlitz-Thouless (BKT) 転移と呼び、 $T < T_{\text{BKT}}$ では渦糸-反渦糸対を維持して抵抗はゼロとなる。なお、渦糸対の解離によって生じる有限抵抗 $R(T)$ は、温度の関数として下記のように表わされる。

$$T - T_{\text{BKT}} \propto \left(\frac{d \ln R(T)}{dT} \right)^{-2/3} \quad (2)$$

本研究では、Ca インターカレートグラフェンの超伝導の2次元性を確認するために、2通りの方法で BKT 転移の観測を行った。まず第4図(a)は、第3図(f)のシート抵抗の温度依存性(赤)のみをプロットしたものだが、3-4 K 付近で抵抗は緩やかに減少していることがわかる。これ

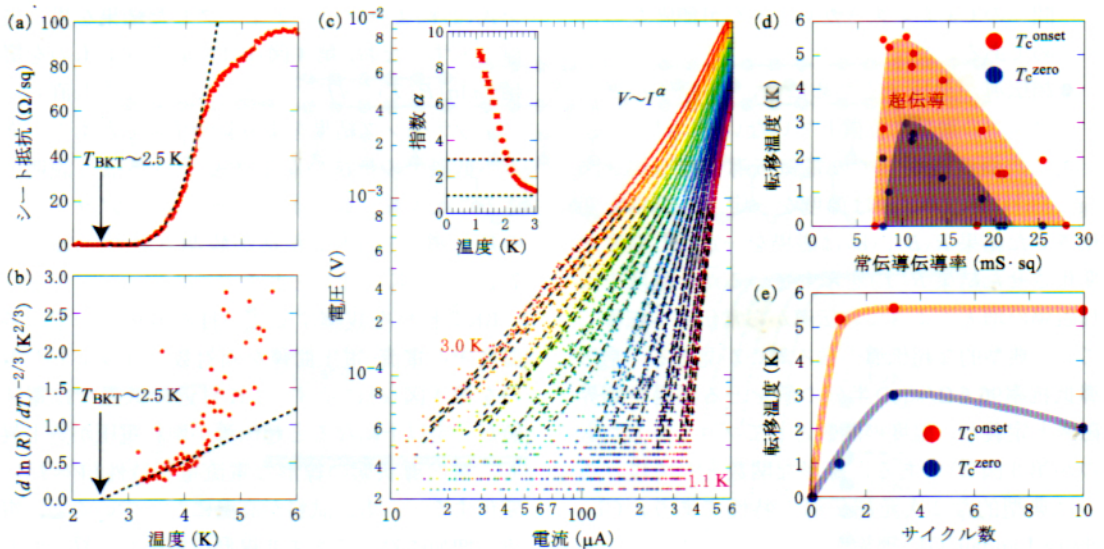
を式(2)によりフィッティングした結果を黒の破線で示す。なお、第4図(b)は(a)と同じものを縦軸 $[d \ln(R(T))/dT]^{-2/3}$ としてプロットし直し、フィッティング結果をより見やすくしたものである。低温での抵抗の変化は式(2)でうまく説明できることから、Ca インターカレートグラフェンの超伝導では BKT 転移が観測されたと言え、 T_{BKT} は 2.5 K と求められる。

BKT 転移を観測する2つ目の方法として、各温度での電流-電圧曲線を両対数プロットしたものを第4図(c)に示す。1 K 付近の低温では電流値が一定以上になると超伝導が壊れ電圧が急上昇し、常伝導状態の線形な電流電圧特性 ($V \propto I$) に変化する。一方、試料が高温になっていくと、電流の増加に対してまず非線形に電圧が上昇したのちに線形な電流電圧特性へ変わっていくことがわかる。この非線形 I - V 特性は超伝導渦糸対の運動により有限抵抗が生じていることに相当しており、 $V \propto I^\alpha$ と表わすとき理論的には $T = T_{\text{BKT}}$ で $\alpha = 3$ となる。(c)の図中には非線形領域を $V \propto I^\alpha$ でフィッティングした結果を黒の破線で示し、挿入図に α を温度の関数としてプロットした。 α は温度が上昇すると減少し 2.1 K で $\alpha = 3$ となっており、先ほど求めた $T_{\text{BKT}} = 2.5 \text{ K}$ と誤差の範囲内で一致している。

以上から Ca インターカレートグラフェンの超伝導の2次元性が明瞭に示された。なおここで注意されたいのが、通常 α 値は T_{BKT} で 1 から 3 に急峻に変化するが、本系では第4図(c)挿入図のように緩やかな変化を示す点である。過去に同様の比較的ブロードな転移を示すものも報告されているが³¹⁾、原因としては試料の不均一性などが考えられる。つまり本試料では、試料表面の構造が多少なりとも不均一なことでローカルに T_c が異なるというような可能性も示唆しており、これは特に pristine グラフェンの層数の不均一性による影響が効いている可能性があると考えられる。

3.4 超伝導臨界温度に見られる特異性

ここで本系の超伝導転移温度の特徴をさらに見てみる。 T_c を、常伝導状態におけるシート抵抗の逆数である常伝導伝導率の関数として表わした



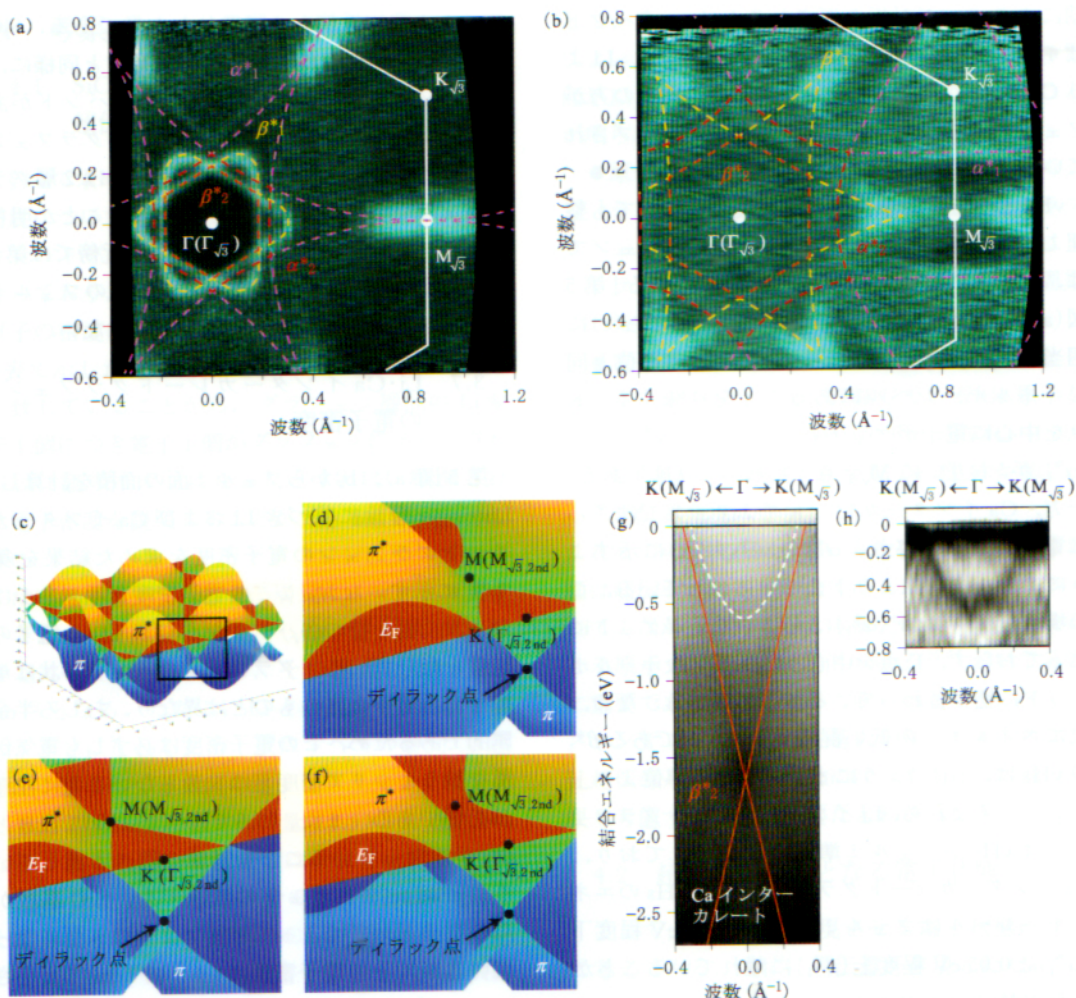
第4図

- (a) 第3図(f)に赤点で示したCaインターカレートグラフェンの測定データに対して、BKT転移を表わす式(2)によるフィッティングを行った結果(黒の破線)。
 (b) 図(a)の結果を、縦軸を $(d \ln(R(T))/dT)^{-2/3}$ にしてプロットし直したもの。
 (c) 試料温度1.1 Kから3.0 KにおけるCaインターカレートグラフェンの電圧-電流特性。それぞれの低電流領域でのデータに対し $V \sim I^\alpha$ の関係式でフィッティングした結果を破線で示す。挿入図：指数 α の温度依存性。
 (d) 複数のCaインターカレート試料において、超伝導転移温度 T_c を、常伝導伝導率(常伝導シート抵抗の逆数)を横軸にとってプロットした結果。 $T_{c\text{onset}}$ (赤)は超伝導転移により抵抗値が減少を始める温度、 $T_{c\text{zero}}$ (青)はゼロ抵抗が実現する温度を示す。
 (e) T_c とインターカレートサイクル数の関係。1サイクルとはLiインターカレーション、Ca蒸着、アニールの一連の工程のことである。
 文献23)掲載図より改変。

ものが第4図(d)、インターカレーション操作(Li-Caの挿入・脱離の一連の操作)のサイクル数の関数として表わしたものが(e)である。まず第4図(e)を見ると、 $T_{c\text{onset}}$ はひとたびCaがインターカレートされたらサイクル数に依存せず一定値を示すのに対し、 $T_{c\text{zero}}$ はサイクル数に対して変化を見せていることがわかる。サイクル数を増加させると、Caインターカレートが進行して試料の均一性が上がるが、挿入・熱脱離の回数が多すぎるとグラフェンシートに欠陥が増加し、かえって試料の均一性が下がると考えられ、 $T_{c\text{zero}}$ が試料の均一性を反映していることがわかる。よって、より物質の本質的な特性を反映しているのは $T_{c\text{onset}}$ であると考えられる。

ここで第4図(d)について考える。このグラフは、Li/Ca蒸着量やアニール温度などの試料作製条件を変えた異なる多数のCaインターカレート

グラフェン試料から、 $T_{c\text{zero}}$ と $T_{c\text{onset}}$ を抽出してプロットしたものである。横軸を常伝導伝導率で示しているが、1回目のインターカレートした試料と複数回のインターカレートサイクルを経た試料とではほぼ抵抗値に変化がないことから、移動度やキャリア緩和時間よりもキャリア密度が常伝導伝導率に支配的に寄与していると考えられるので、常伝導伝導率はおおよそキャリア密度に対応しているものと考えてよい(また通常、こういった議論の際によく見られるのは T_c をキャリア密度の関数として示したグラフであるが、本研究では装置の都合上キャリア密度を定量的に求められないため常伝導伝導率を横軸に用いている)。まず目を引くのは、興味深いことに T_c がドーム型の形状を見せている点である。通常の自由電子的な2次元金属における超伝導では、キャリア密度の増加に対して T_c は単調増加し、やがて飽和



第5図

(a), (b) LiおよびCaインターカレートグラフェンのフェルミ面マッピング。白の実線は $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 周期のBZを示す。(c) 強束縛近似計算によるフリースタンディング単層グラフェンのバンド構造。黄色と青色の曲面はグラフェンの π^* および π バンドを、赤い平面はフェルミ準位を示す。黒い長方形で囲われた領域の拡大図を(d)–(f)に示す。フェルミ準位はそれぞれ(d) vHsの下, (e) vHsと同じエネルギー準位, (f) vHsより上に位置している。なお、 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 超周期がある場合にはバンドが折りたたまれるため、K点に位置するディラック点は、(a), (b)図内では $\Gamma_{\sqrt{3}}$ 点に、M点に位置するvHsは(a), (b)図内では $M_{\sqrt{3}}$ 点にも現れている。(g) Γ 点近傍で $K(M_{\sqrt{3}}) \rightarrow \Gamma \rightarrow K(M_{\sqrt{3}})$ 方向に沿って、He-II α (40.8 eV)を用いてARPES測定したCaインターカレートグラフェンのバンド分散。ILBを白の破線で示す。(h) 図(g)のフェルミ準位近傍を2階微分した像。文献23)掲載図より改変。

する。そのため、第4図(d)に示すようなドーム型の傾向、特に $\sim 10 \text{ mS} \cdot \text{sq}$ よりも常伝導伝導率が増加すると T_c が減少するような振る舞いは特異である。この原因について§4.2, §4.3にて考察を行う。

3.5 Li・Ca インターカレートグラフェンのフェルミ面

ARPES観測から得られたLiおよびCaインターカレートグラフェンのフェルミ面マッピングを第5図(a), (b)に示す。第2図でも述べたように、グラフェンが2層化し $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 超周

期によりバンドが折り返されるため、 π^* バンドは4つに見える．(a)と(b)を比較すると，LiよりCaがインターカレートされている場合の方がフェルミ面が大きく，より多く電子がドーピングされていることがわかる．

vHsとフェルミ準位との位置関係についても整理したい．Liインターカレートグラフェンでは， α^*_1 が $M_{\sqrt{3}}$ 点近傍に分散を持っている[第5図(a)]．これは第5図(c)-(f)に示したうち(e)に相当し， α^*_1 のvHsがちょうどフェルミ準位と同じエネルギーレベルにあることを意味する．K点を中心に電子ポケットとなっていた π^* バンド(α^*_1)が，お互いに $M_{\sqrt{3}}$ 点で接触した状態である．一方，Caインターカレートグラフェンではさらに電子がドーピングされ， α^*_1 のvHsは(f)に示すようにフェルミ準位より下までシフトしている．この場合， π^* バンド(α^*_1)はもはや電子ポケットになっておらず， Γ 点を中心とした大きなホールポケットに切り替わっていることがわかる．なお，次にエネルギーの低い混成 π^* バンドである β^*_1 のvHsは，(d)のようにまだフェルミ準位より上にある．すなわち，LiインターカレートグラフェンではvHsがフェルミ準位に調節されており，CaインターカレートグラフェンではvHsのエネルギーレベルはフェルミ準位から0.8 eV程度下(α^*_1)と0.05 eV程度上(β^*_1)に離れていることがわかった．

3.6 Ca インターカレート グラフェンの ILB

第5図(g)は，Caインターカレートグラフェンの Γ 点近傍のバンド分散を，He-II α (40.8 eV)を光源に用いて測定した結果であり，(h)は(g)の

フェルミ準位近傍を2階微分した像である．SiC上2層グラフェンにおける先行研究¹⁴⁾と同様に，-0.5 eVを底に持つ放物線状の電子バンドがあることがわかる．よって，SiC上単層グラフェンにCaをインターカレートしてもILBは2層グラフェンの場合と同じく占有状態となることが明らかになった．ただし，フェルミ準位近傍では第5図(b)，(g)でわかるようにILBと β^*_2 のフェルミ面が重なり両者を区別することができない．

3.7 Li・Ca インターカレート グラフェンの電子密度

第5図(a)，(b)からフェルミ面の面積を計算し，Luttinger理論に基づきLiおよびCaインターカレートグラフェンの電子密度を求めた結果を第1表に示す．なお，ここで電子密度と呼ぶものはフェルミ面を持つ各バンドを占有している電子の総量を指している．グラフェンのバンド形状は単純な自由電子金属のものとは異なり，むしろ半金属的であるため，この電子密度は必ずしも電気伝導を担うキャリア密度とは一致しないことに注意が必要である．また，§3.6で述べたようにILBと β^*_2 が重なっていることも計算の際に考慮している．pristineグラフェンの状態でも，SiC基板からの電子ドーピングによってグラフェンはn型になっているが，その電子密度は $1.1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ と小さい．Liがインターカレートされると混成 π^* バンドを合計して $5.3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ となり，pristineのおよそ50倍もの電子密度が実現している．さらにCaインターカレートグラフェンでは， π^* バンドとILBの合計で $1.9 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ というpristineのおよそ200倍，Liインターカレートグラフェンの4倍近い大きな電子密度が得られた．

第1表
pristine，Liインターカレート，Caインターカレートグラフェンの試料において，フェルミ面マッピングの結果から見積った各バンドの電子数密度．

試料 \ バンド	α^*_1, α^*_2 ($\times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$)	β^*_1, β^*_2 ($\times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$)	ILB ($\times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$)	Total ($\times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$)
pristine グラフェン	—	0.11	—	0.11
Li インターカレート	3.6	1.8	—	5.3
Ca インターカレート	12.7	4.4	1.9	18.9

§4 考察

4.1 SiC 基板-グラフェン界面の 超伝導への寄与

§3.7で求められた、ドーピングされて増加した電子密度について考察をしてみる。まず、Li インターカレートグラフェンの構造は第3図(c)のようになっており、 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 周期を持つ層間 Li 原子の密度は $6.4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ である。この値は第1表で示した電子密度 $5.3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ とおおよそ一致していることから、グラフェン層間の Li 原子 1 個につき電子 1 個がグラフェンにドーピングされ Li は 1 価のイオンになったとすれば、観測された電子密度を説明することができる。

Ca インターカレートグラフェンについてもまずは同様に考えてみると、層間にインターカレートされた Ca 原子は同じく $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 周期で並んでいることから、その密度は $6.4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ となる。ただし、Li とは異なり Ca は 2 価のイオンになれるため、仮にすべての層間 Ca 原子が 1 原子につき 2 個の電子をグラフェンにドーピングしたとすれば電子ドーピング量は $1.3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ になる。ところが、本研究ではそれを上回る $1.9 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ となっており、その差は $6.2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ となる。そのため、層間の Ca 原子以外にもグラフェンに $6.2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ の電子をドーピングする供給源がないと説明できない。グラフェンの上に乗っている Ca クラスターは電子をドーピングしていないことがわかっているため、電子供給源ではない。よって、グラフェンに電子をドーピングしているのは SiC 表面を終端している Ca 原子だと考えられる。SiC 表面の Si 原子と Ca 原子が Si-Ca 結合を形成する際には、Ca 原子から電子を 1 個供給するため、もう 1 個の電子をグラフェンに供給できるものと推測される。終端 Ca 原子の周期構造は本研究では明らかになっていないが、層間 Ca 原子と同様に $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 周期になっていることを仮定すれば、終端 Ca 原子から供給し得る電子は、 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 周期の原子密度と同じ $6.4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ となる。この値は、先ほど述べた不足分 $6.2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ とほぼ一致しており、終端 Ca 原子からの電子ドーピングという説が妥当であることを示

している。

よってまとめると、SiC 基板とグラフェンの界面が以下の 2 つの重要な役割を果たしていることが明らかとなった。

- 原子構造：バッファー層が試料作製過程でグラフェンに変化するため、SiC 上単層グラフェンは 2 層グラフェンへと変化し、さらにグラフェン層間へ Ca が $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 周期でインターカレートされる。
- 電子状態：グラフェン層間の Ca のみならず、SiC 基板表面を終端している Ca 原子からもグラフェンへ電子がドーピングされ、 $1.9 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ という大きな電子密度が実現し、超伝導発現に寄与している。

これまでの研究では、SiC 基板とグラフェンの界面は超伝導への寄与の面ではほとんどフォーカスされてこなかった。しかし本研究により、界面で起こる原子・電子構造の変化が超伝導において非常に重要であることが初めて明らかとなり、フリースタANDINGではなく基板を伴った実際の 2 次元超伝導系の理解のためには、基板との界面の効果も考慮することが重要だとわかった。

4.2 超伝導の起源となる電子状態

ここで、超伝導を発現させる電子状態について考えてみる。まず、超伝導が発現した Ca インターカレートグラフェンでは ILB が占有状態として観測された一方で、0.8 K まで降温しても超伝導転移が見られない Li インターカレートグラフェンでは ILB が非占有状態だとわかった。このことから、グラファイト層間化合物の場合と同様に、ILB が占有状態であることが超伝導発現には必要だと推測される。加えて、第5図(b)に示した Ca インターカレートグラフェンのフェルミ面マッピングの結果は、Margine らが第一原理計算から求めたフェルミ面と非常に良く一致している¹⁵⁾。そのため、彼らの主張する π^* バンドと ILB のカップリングによる超伝導というモデルが実験的にも確からしいと言える。

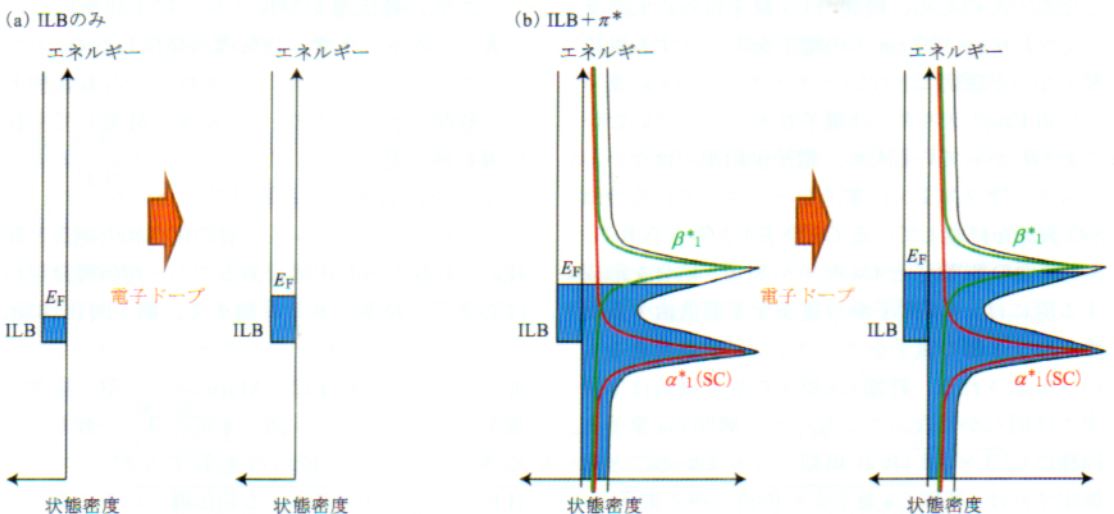
ここで、第4図(d)に示した T_c -常伝導伝導度の振る舞いの特異性について議論したい。§3.4でも述べたように、特に常伝導伝導度が $\sim 10 \text{ mS}$ ・

sq 以上の領域では、電子ドープ量が増加することでキャリアが増えると同時に、 T_c が減少している。この減少は超伝導に寄与するキャリアの減少が直接の原因と考えられる。仮に超伝導がILBのみによって引き起こされるとすると、こうした非単調な変化は起こらないため、それは否定される。なぜなら、ILBは2次元自由電子的な性質を持ち、状態密度はエネルギーに依存せず一定値をとるため¹³⁾、電子ドープによりフェルミ準位がシフトしようとも、シンプルに考えれば超伝導に寄与するキャリアの密度は一定となり、 T_c もまた一定となるはずだからである[第6図(a)]。

そこで、 π^* バンドとILBのカップリングによる超伝導を考えてみる。Ca インターカレートグラフェンのフェルミ準位は、4本の混成 π^* バンドのうち α^*_1 のvHsと β^*_1 のvHsの間に位置していることは§3.5で示した。vHsは局所的に状態密度が大きくなる特異点であるから、フェルミ準位がvHsに近いほどキャリア密度が大きくなり常伝導伝導率が高くなる。また、 α^*_1 はグラフェン層間に電子分布を持つため、層間に位置するILBとのカップリングが大きく超伝導発現に足る大きさの電子-格子相互作用が期待されるのに対

し、 β^*_1 はグラフェン層間でノードを持ちILBとのカップリングが小さいため、電子-格子相互作用は小さくなり常伝導的なキャリアとなることが予想される。よって第6図(b)に示すように、超伝導Ca インターカレートグラフェンに電子ドープすると、フェルミ準位が β^*_1 のvHsに漸近する方向にシフトするため、系全体での状態密度が増大し、キャリア密度が増え、常伝導伝導率は大きくなる。しかし、このときに増えているキャリアは主に β^*_1 由来の常伝導的なキャリアとなる。 α^*_1 のvHsからは遠ざかる方向にフェルミ準位がシフトしているため、超伝導(SC)に寄与するキャリアはむしろ減少し、 T_c は低下すると考えられる。以上のことから、第4図(d)に示した T_c -常伝導伝導率の特異性は π^* バンドとILBのカップリングによる超伝導で説明できる。また、状態密度の特異点であるvHsがあるために、このようなドーム型の振る舞いになったと考えられるので、vHsが超伝導へ寄与していることが示唆される。

この考察から、 π^* バンドとILBがカップリングしつつフェルミ準位が α^*_1 のvHsに近いことが、今後さらに高い温度でインターカレート誘起



第6図

電子ドープがなされるときの状態密度の模式図。超伝導を誘起している電子状態が(a) ILBのみとした場合と(b) ILBと π^* バンドとのカップリングとした場合。水色で塗りつぶされた領域は占有領域、 E_F はフェルミ準位である。(b)の縦軸より左側にはILBの状態密度を示し、右側には α^*_1 (赤)と β^*_1 の状態密度(緑)、またそれらを合計した π^* バンドの状態密度(黒)を示す。

超伝導を実現するために必要な条件だと推測される。

4.3 非従来型超伝導の可能性について

最後に、vHs 由来の非従来型超伝導についてであるが、 T_c のドーム型の振る舞いは、電子-電子相互作用により非従来型超伝導が発現する銅酸化物高温超伝導体などでも見られる傾向であることは注目すべき点である。§4.2では電子-格子相互作用による超伝導を仮定すると説明できることを示したが、非従来型超伝導の可能性は捨てきれない。また、vHs が超伝導へ関与していることが示唆されたのはとても興味深い。Ca インターカレートグラフェンではフェルミ準位が vHs のエネルギーレベルからやや離れていると §3.5 で述べたが、これは先行研究の理論計算で示された、非従来型超伝導が実現すると予測される範囲内の乖離にとどまっており^{16,30)}、その可能性は残っている。このように、非従来型超伝導との関連を示唆する要素が随所に見られており、今後さらに直接的な検証が求められる。

§5 まとめ

本研究では、原子構造や電子状態、電気伝導特性を系統的に調べることによって、Ca インターカレートにより誘起される SiC(0001) 上グラフェンの超伝導の詳細を明らかにし、これまであまり注目されてこなかった SiC 基板とグラフェンとの界面が超伝導において重要な役割を担っていることを示した。界面に存在するバッファ層がグラフェンに変化することで SiC 上単層グラフェンにおいても Ca インターカレートにより超伝導が誘起されること、SiC-グラフェン界面からもグラフェンへ電子がドーピングされることで $1.9 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ という大きな電子密度が実現することが初めてわかった。そして、超伝導は Ca 原子がグラフェン層間にインターカレートされると発現するという、超伝導と原子構造の密接な関係を明らかにした。さらに、 T_c -常伝導伝導率の関係においてドーム型の傾向を見せるという特異性を発見したことから、超伝導が ILB だけでなく π^* バンド

とのカップリングにより引き起こされていることを示唆すると同時に、vHs が超伝導に関与していることを実験的に示した。これにより、インターカレート誘起グラフェン超伝導のさらなる高温化を目指すうえでの指標を見だし、グラフェンにおける非従来型超伝導への足掛かりができたと考えられる。

謝辞

本研究は、JSPS による科研費 (No. 20H00342, 20H02616, 18H03877, 19K15443, 21K14533) および特別研究員奨励費 (No. 20J11972) の支援を受け、行われました。また本研究は、東京工業大学理学院物理学系の平原徹教授、一ノ倉聖助教、橋爪瑞樹氏、堀井健太郎氏、東京大学物性研究所の小森文夫教授 (現 東京工業大学物質理工学院)、飯盛拓嗣博士、東京大学理学系研究科物理学専攻の保原麗氏、遠藤由大博士 (現 NTT 物性科学基礎研究所)、佐藤瞬亮氏、松井朋裕助教 (現 アンリツ先端技術研究所) との共同研究によって遂行されました。この場をお借りして厚く御礼申し上げます。Figure 1-5 were adapted with permission from H. Toyama *et al.*: ACS Nano **16** (2022) 3582. Copyright 2022 American Chemical Society.

【参考文献】

- 1) K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov: Science **306** (2004) 666.
- 2) S. Ichinokura, K. Sugawara, A. Takayama, T. Takahashi, and S. Hasegawa: ACS Nano **10** (2016) 2761.
- 3) N. Hannay, T. Geballe, B. Matthias, K. Andres, P. Schmidt, and D. MacNair: Phys. Rev. Lett. **14** (1965) 225.
- 4) I. T. Belash, A. D. Bronnikov, O. V. Zharikov, and A. V. Pal'nichenko: Solid State Commun. **69** (1989) 921.
- 5) M. Kobayashi, T. Enoki, H. Inokuchi, M. Sano, A. Sumiyama, Y. Oda, and H. Nagano: Synth. Met. **12** (1985) 341.
- 6) T. E. Weller, M. Ellerby, S. S. Saxena, R. P. Smith, and N. T. Skipper: Nat. Phys. **1** (2005) 39.
- 7) N. Emery, C. Hérold, M. d' Astuto, V. Garcia, Ch. Bellin, J. F. Maréché, P. Lagrange, and G. Loupiau: Phys. Rev. Lett. **95** (2005) 087003.
- 8) G. Csányi, P. B. Littlewood, A. H. Nevidomskyy, C. J. Pickard, and B. D. Simons: Nat. Phys. **1** (2005) 42.
- 9) K. Sugawara, T. Sato, and T. Takahashi: Nat. Phys. **5** (2009) 40.

- 10) T. Valla, J. Camacho, Z.-H. Pan, A. V. Fedorov, A. C. Walters, C. A. Howard, and M. Ellerby: Phys. Rev. Lett. **102** (2009) 107007.
- 11) L. Boeri, G. B. Bachelet, M. Giantomassi, and O. K. Andersen: Phys. Rev. B **76** (2007) 064510.
- 12) S. L. Yang, J. A. Sobota, C. A. Howard, C. J. Pickard, M. Hashimoto, D. H. Lu, S. K. Mo, P. S. Kirchmann, and Z. X. Shen: Nat. Commun. **5** (2014) 3493.
- 13) I. I. Mazin and A. V. Balatsky: Philos. Mag. Lett. **90** (2010) 731.
- 14) K. Kanetani, K. Sugawara, T. Sato, R. Shimizu, K. Iwaya, T. Hitosugi, and T. Takahashi: Proc. Natl. Acad. Sci. **109** (2012) 19610.
- 15) E. R. Margine, H. Lambert, and F. Giustino: Sci. Rep. **6** (2016) 21414.
- 16) M. L. Kiesel, C. Platt, W. Hanke, D. A. Abanin, and R. Thomale: Phys. Rev. B **86** (2012) 020507.
- 17) R. Nandkishore, L. S. Levitov, and A. V. Chubukov: Nat. Phys. **8** (2012) 158.
- 18) R. Nandkishore, R. Thomale, and A. V. Chubukov: Phys. Rev. B **89** (2014) 144501.
- 19) Y. Endo, Y. Fukaya, I. Mochizuki, A. Takayama, T. Hyodo, and S. Hasegawa: Carbon **157** (2020) 857.
- 20) C. Riedl, C. Coletti, T. Iwasaki, A. A. Zakharov, and U. Starke: Phys. Rev. Lett. **103** (2009) 246804.
- 21) C. Xia, S. Watcharinyanon, A. A. Zakharov, R. Yakimova, L. Hultman, L. I. Johansson, and C. Virojanadara: Phys. Rev. B **85** (2012) 045418.
- 22) S. Watcharinyanon, C. Virojanadara, and L. I. Johansson: Surf. Sci. **605** (2011) 1918.
- 23) H. Toyama, R. Akiyama, S. Ichinokura, M. Hashizume, T. Iimori, Y. Endo, R. Hobara, T. Matsui, K. Horii, S. Sato, T. Hirahara, F. Komori, and S. Hasegawa: ACS Nano **16** (2022) 3582.
- 24) M. Kusunoki, T. Suzuki, T. Hirayama, N. Shibata, and K. Kaneko: Appl. Phys. Lett. **77** (2000) 531.
- 25) V. L. Ginzburg and L. D. Landau: Zh. Eksprim. i Teor. Fiz. **20** (1950) 1064.
- 26) R. Xie, D. Rosenmann, A. Rydh, H. Claus, G. Karapetrov, W. K. Kwok, and U. Welp: Physica C **439** (2006) 43.
- 27) K. Kadowaki, T. Nabemoto, and T. Yamamoto: Physica C **460-462** (2007) 152.
- 28) N. Emery, C. Hérod, J.-F. Maréché, and P. Lagrange: Sci. Technol. Adv. Mater. **9** (2008) 044102.
- 29) Z. Lin, C. Mei, L. Wei, Z. Sun, S. Wu, H. Huang, S. Zhang, C. Liu, Y. Feng, H. Tian, H. Yang, J. Li, Y. Wang, G. Zhang, Y. Lu, and Y. Zhao: Sci. Rep. **5** (2015) 14133.
- 30) W.-J. Lin, W. LiMing, and T. Zhou: Phys. Rev. B **103** (2021) 174513.

アグネ技術センター 発行

社会を変えた 強力磁石の発明・事業化物語

岡本篤樹 著 四六判 290 頁 定価（本体 1,800 円 + 税）

【ネオジム磁石発明者・佐川真人の発想と、経営者の英断】

1982 年、日本で発明された世界最強の永久磁石は広範な分野で使われ、社会を変える原動力になった。ノーベル賞候補に名を連ねるネオジム磁石の発明者・佐川真人の発想と、量産化に踏み切った経営者の英断を詳細に語る。

- | | |
|----------------|------------------|
| 1 プロローグ | 11 新磁石応用製品の開拓 |
| 2 経営者の思いと出会い | 12 米国特許の壁 |
| 3 岡田の経営者への道 | 13 発明六年後の佐川と岡田 |
| 4 佐川の材料研究者への道 | 14 九〇年代の進展 |
| 5 新磁石の発想 | 15 磁石応用製品の拡がり |
| 6 新磁石の発明 | 16 住友から日立グループに |
| 7 実用磁石への課題 | 17 中国の攻勢と原料事情 |
| 8 対外発表 | 18 インターメタリックス社 |
| 9 量産設備の計画と資金調達 | 19 エピローグ—研究者と経営者 |
| 10 養父工場での実生産 | |