



焼成ナノ構造金属の特殊な振る舞い —MHz帯高周波での電気抵抗の消失—

このたび、システム理工学部電気電子情報工学科の 佐伯 拓 准教授のグループが、金属ナノ粒子の焼成で得られる金属が、常温においてMHz帯で電気抵抗が極めて0に近づく（消失する）ことを実験で明らかにしました。

今回、金属ナノ粒子を焼成しnmスケールの結晶構造を持つナノ多結晶で密に構成される新規の鉄及び金属グレードシリコン材料を試作しました。金属グレードシリコンナノ多結晶材料は、それが持つ多くの不対電子により強磁性を示すことを実験で明らかにしました。

金属は印加される電圧が高周波になると表皮効果と呼ばれる金属中を流れる電流が金属表面に生じる効果があります。電流が金属表面に偏るため、電気抵抗が増大しジュール損（熱への変換）が増加します。

今回、強磁性を示す金属ナノ多結晶体で、この表皮効果を逆手に取り、常温において磁気共鳴周波付近で材料の透磁率実部が負となる場合、磁場によって発生する金属内部の電界の向きを反転させ電子を加速させる効果が生じることにより、実効的に電気抵抗が極めて0に近づく（消失する）ことを実験で明らかにしました。

通常の金属の場合でもMHz帯では磁気共鳴が生ずるため、電気抵抗は条件によって若干小さくなりますが、完全に0とはなりません。今回初めて我々が発見した現象は、強磁性を持つ金属ナノ多結晶体に特有の効果であると考えます。

この技術の応用先として、高周波回路やエネルギー伝送線路の低損失化や半導体デバイスのさらなる消費電力化が今後期待されます。

研究成果の概要については、次ページ以降にて紹介いたします。

1 テーマ

「焼成ナノ構造金属の特殊な振る舞い –MHz帯高周波での電気抵抗の消失–」

2 発表者 関西大学 システム理工学部

電気電子情報工学科 准教授 佐伯 拓

3 発表日 2018年 6月25日 (月)

4 内容 (主な項目)

1. ポイント
2. 背景
3. 研究の経緯
4. 研究内容
5. 今後の展望

1 ポイント

1. 金属グレードシリコンの強磁性化について初めて実験により示した。今回作成した焼成高純度シリコンナノ多結晶体は強磁性を持つ。ネオジウム磁石に引き寄せられる。よく行われる強磁性材料の添加は行っていない。
2. 超伝導のように低温でなく常温状態のある電流範囲条件下で強磁性を持つ金属ナノ多結晶体の高周波 (MHz 帯) における電気抵抗が 0 近く (消失する) となる。今回報告する材料は、鉄と金属グレードシリコンである。
3. 通常の金属の場合でも MHz 帯周波数では磁気共鳴が生ずるため条件により電気抵抗は若干小さくなるが、0 とはならない。
4. 金属ナノ多結晶体では負性抵抗特性が現われる。

2 背景

送電線等の導線 (金属) や電気電子回路において高周波における表皮効果を低減する各種の提案や研究が進められている。金属中の高周波電流に対する表皮効果を抑え抵抗値を下げる事ができればシリコンを用いた半導体電子デバイスや金属のエネルギー伝送ロスを抑え、省エネルギー化、発熱の減少が可能となる。

一方、金やプラチナなどの微粒子の磁性に関する研究が行われてきた。金属をナノ粒子化すると磁性が強まることが言われていた。フントの法則に従い金属ナノ粒子などの微粒子は、電子による軌道磁気モーメントにより粒子表面の影響が強く表れ、新たな磁性が発現することが示されている。

金属膜材料の作成や研究は多く行われてきたが、粒子径サイズをほぼ均一としたナノ多結晶金属板の試作報告例は我々以外今だかつてなかった。

3 研究の経緯

金属中高周波電流の表皮効果の低減に関して、すでに通常の金属と磁性体を多層構造とし磁性体の磁気共鳴周波数における負の透磁率を利用して透磁率の

実部を実効的に 0 とすることで高周波における表皮効果を低減する研究は過去行われている。しかしながら、高周波での抵抗の増加を抑えることはできても抵抗は直流の場合よりも大きいままである。

我々は、太陽光から生成したレーザー光を用いて生産される金属ナノ粒子を用いたエネルギーサイクルに関する研究を行なっている。その過程で、多結晶構造を持つ各種金属を生産することに成功している（参考文献[1-5]）。

我々のグループは、すでにアルミナノ多結晶体が強磁性を示すことを明らかにした。アルミだけでなく従来磁性を持たないと考えられてきた銅、マグネシウム等も同様に磁石に引き寄せられることを明らかにした。新聞記事 日刊工業新聞 2016年3月3日（当大学システム理工学部 稲田 貢先生と佐伯 拓先生との共同発表）、論文3-[1-2]。

今回、強磁性体である焼成鉄ナノ多結晶体、さらに、シリコンナノ多結晶体の MHz 帯の高周波の交流電流を流した場合、非常に特異な特定周波数における抵抗の大幅な減少特性を明らかにした。さらに、実験で得られた抵抗の周波数特性は負の透磁率を考慮した計算機シミュレーションで説明可能であることも確認した。

4 研究内容

4-1 液相レーザーアブレーション法で高効率に金属ナノ粒子を還元

我々は、高効率な酸化金属の還元を行なうために液相レーザーアブレーション法を用いた。この方法では、高強度のパルスレーザー光が溶液に照射されると溶液中の酸化金属粒子が高温となって熔融し、酸素が金属コロイドの外側に配列して還元され、同時にナノ粒子化して溶液で瞬時に冷却される。この方法では、1) 還元材を用いる必要がない、2) 急速冷却により酸素と金属粒子の再結合が防止されるため還元効率が高い、3) 粒子回収が容易で4) 低コスト等の利点がある。太陽光励起レーザーと同じ波長 1064nm の低・高繰返しパルスレーザー光による酸化金属の還元とナノ粒子化に成功した。数 μm の微粒子から平均 20nm 程度の還元アルミナノ粒子が得られた。酸化金属を浮遊させる液体として水を用いることが可能である。この時用いた、酸化金属微粒子（高純度化学）の純度は 99.9% である。

4-2 焼成金属ナノ多結晶金属体の作成

我々は鉄とシリコンをナノ粒子のまま低温で焼成した金属板を作成することに世界で初めて成功した2-[1]。外見上は通常の金属板と変わらない。高純度酸化金属微粉末を液相レーザーアブレーション法により、還元・ナノ粒子化し、その後、ペースト化して焼成を行った。ホットプレートにより 250 度で金属ナノペーストを焼成し、焼成金属板を得る。この時、ナノ粒子の結晶粒径を維持した状態で焼結が行われる。

これらの焼成金属ナノ多結晶金属を、SEM（走査型電子顕微鏡）で観測した。その結果、3次元的にこのナノ粒子が近接した状態となっていることが明らかとなった。1 μm 以下のボール形状をした焼成金属塊が多数存在し、その1個の塊は、平均粒径が10数nmの微小金属結晶が3次元的に密に自己配列された構造となることが分かった。不純物として5%の銀微粒子を含むが、焼成されたボール形状をした焼成金属塊の中には銀粒子はほぼ存在せず、空間的に金属塊と銀ナノ粒子が分離された状態となる。焼成金属の体積抵抗率は、固体の場合の数倍以内である。



図1、焼成鉄ナノ多結晶体 写真

4-3 焼成シリコンナノ多結晶金属における強磁性の発現

通常のシリコン材料と異なり作成した焼成シリコンナノ多結晶金属体は磁石に引き寄せられた。そこで、この試料の磁化特性をVSM（振動試料型磁力計）にて調べた。図2に示すようにシリコンナノ多結晶体のM-H曲線には明瞭なヒステリシスが見られ、強磁性体であることがわかる。また、焼成された銀ペーストのみでも磁石に引き寄せられないことが分かっている。

さらに、ESR（電子スピン共鳴）により不対電子の数密度を特定した。通常のシリコン材よりもけた違いに多くの不対電子が存在することが確認された。

これらの結果から、シリコンナノ多結晶体では、多くの格子欠陥が存在し、多くの不対電子が存在し、その相互作用が大きくなり強磁性を示したと考えられる。

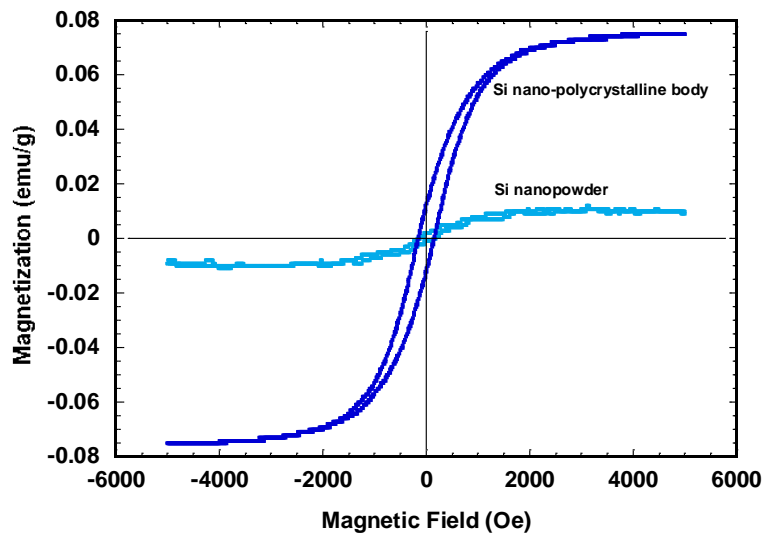
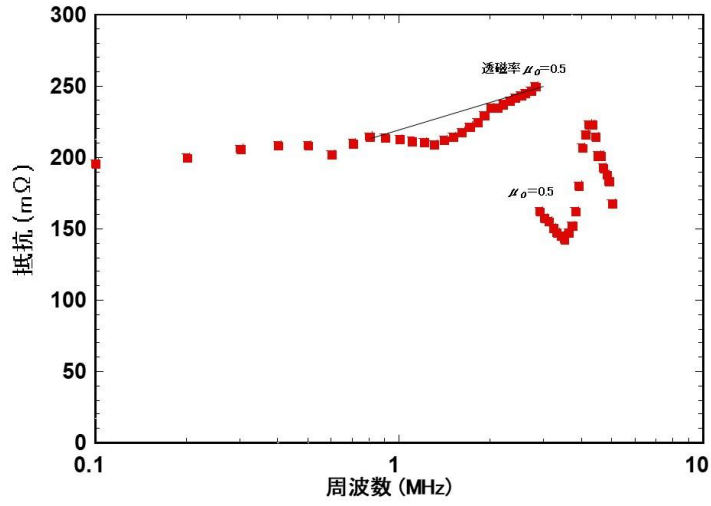


図 2、焼成シリコンナノ多結晶金属体の常温における M-H ヒステリシス曲線

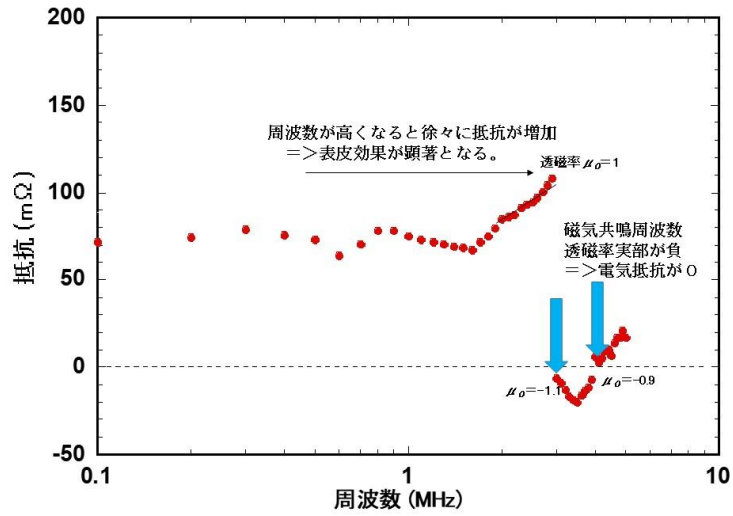
4-4 焼成ナノ多結晶体の高周波抵抗の計測

スティック状金属の抵抗、自己インダクタンスの計測には、LCR メータ (3532-50 LCR ハイテスタ、日置電機) を用いた。液相レーザーアブレーション法で還元鉄ナノ粒子を作成した。数 μm の酸化鉄微粒子から調整された鉄ナノ粒子をペースト化し焼成して焼成鉄ナノ多結晶体を得た。抵抗値を調べるために用いたスティック型焼成鉄ナノ多結晶体サンプルのサイズは、厚み 0.5mm、幅 5mm 長さ 10mm であった。LCR メータを用いインダクタンスと直列抵抗を計測した。インダクタンスの計測には LCR メータ (3532-50 LCR ハイテスタ、日置電機) を用いた。インダクタンスの計測周波数は 42Hz から 5MHz とした。導体は抵抗とインダクターの直列接続であると仮定し上記 LCR メータにてそれらの数値を測定した。図 3 (a) (b) に計測した抵抗値の周波数特性 (電流 10mA) を示す。赤丸は還元鉄ナノ粒子をペースト化した焼成体の結果である。焼成鉄の 100Hz での体積抵抗率はバルクの場合の数倍であった。今回のサンプルは焼成シリコン体の抵抗値の計測結果 3-[3] と同様に 200kHz で抵抗値が少し下がり 3MHz と 5MHz 付近で抵抗が実効的に $0\text{m}\Omega$ となった。図 3 (c) に直列インダクタンスの周波数特性の実験結果を示す。200kHz、3MHz、5MHz でインダクタンスの飛びが確認された。それらは同周波数での位相の飛びと一致し、これらの周波数は磁気共鳴周波数であると考えられた。これらの磁気共鳴周波数付近で実効的抵抗の大幅な低下が

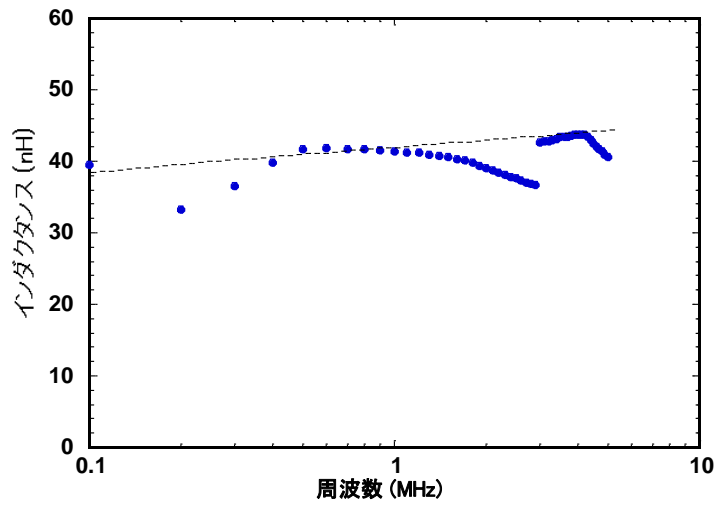
確認された。



(a)

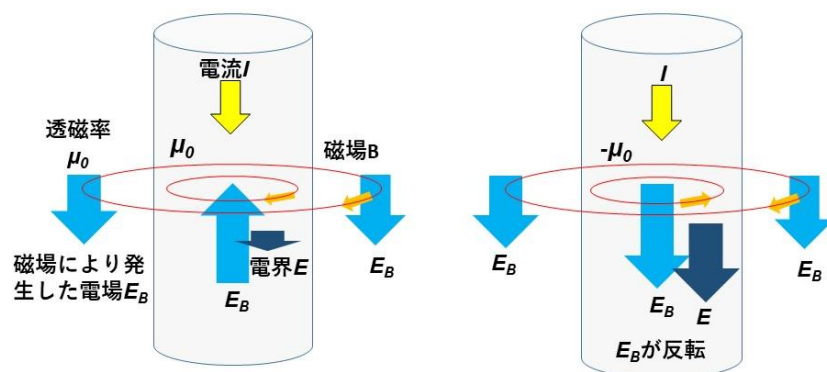


(b)



(b)

図 3、抵抗とインダクタンス計測結果 (a)通常鉄の場合、(b)焼成鉄ナノ多結晶の場合、(c)計測された焼成鉄のインダクタンス、電流 10mA。200kHz、3MHz、5MHz の各周波数におけるインダクタンスのとびは、その周波数付近で磁気共鳴が生じていることを示す。



(a)

(b)

図 4、表皮効果と抵抗が実効的に 0 となる原理の説明 (a)通常、透磁率実部が

正の場合 (b) 透磁率実部が負の場合

原理の説明

図4に表皮効果と実効的に抵抗が0となる原理の説明を示す。通常、表皮効果はレンツの法則で説明される。交流電流により磁場が生じ、その磁場により逆起電力が金属に生じて図4の(a)に示すように中心付近で電流が流れにくくなる。これは、透磁率の実部が正の場合である。透磁率の実部が負の場合、図4の(b)に示すようにこの逆起電力の向きが逆転し、逆に電流が流れるのを補助するように働くため、実効的に抵抗が減少する。

計測された抵抗値は加えた電圧・電流の周波数に対して非連続となり急激に抵抗が変化することが明らかとなった。鉄材自身の磁気共鳴により透磁率の実部が負から正の状態に変化したため抵抗値が変化したと考えられる。焼成鉄は金属であり、MHzの高周波磁界に追いつくことができず μ_r は1付近までに低下している。さらに、鉄が金属なのでアルミのように反磁性的になり、実効的に μ_r は0.5まで低下することも計算機解析により明らかとなった。しかし、一方、焼成体では計算機解析の結果、 μ_r は1付近にとどまることも明らかとなった。これが意味するところは、マクロなスケールで直線的に電流が流れているがミクロなスケールでは構造的理由により渦電流の発生が阻止されていると考えられる。また、強磁性である焼成鉄ナノ多結晶体では、金属ナノ粒子の磁気モーメントの緩和時間とスピン伝搬距離が長くなるため、スピン波が全体に伝わり安くなり透磁率の周波数特性にも影響を及ぼしていると考えられる。この今回発見した現象は、焼成金属ナノ多結晶体特有のものであると推測される。今回ここで示したデータは鉄材料のみであるが、強磁性である金属グレードシリコン材料でも同様に抵抗が変化する(0となる)ことも実験で確認済みである。

通常鉄の場合、抵抗値は同様の特定の周波数帯で低下するが、実効的な μ_r が1以下のため、0まで低下しないことを今回実験で示した。焼成鉄の場合、電流特性について電流が1.0mA(電流密度が400A/m²)以上から抵抗値が負を示した。これは負性抵抗を意味し、発振器に応用できる可能性がある。高周波における抵抗値が0に漸近する特異な特性が確認された。本来、抵抗値は負となるはずであるが、何らかの原因で0に近づいている可能性がある。完全に抵抗値は3桁まで0とはなっていない。印加電圧の周波数が共鳴周波数に近づくと注入同

期発振のように抵抗値が 0 となる引き込み現象を生じている可能性がある。電流を 20mA まで大きくすると 3MHz では抵抗値が 0 付近に維持され 5 MHz での抵抗値は負となった。これは 5MHz の高周波において強まった磁界の変化に鉄の磁気モーメントが追いつくことができなくなったためと考えられる。一方、実験において、焼成ナノ他結晶体の構造による電流分布密度均一化のための表皮効果の低減については確認できなかった。他の金属材料を用いた焼成金属ナノ多結晶体は、高周波帯域において実効的な透磁率が通常の金属よりも大きくなるため、通常の表皮効果による抵抗値の増大は生じやすい一方、強磁性化するので磁気共鳴周波数付近の高周波における抵抗値は十分低くなることが予想される。

5 今後の展望

焼成各種ナノ多結晶金属板における高周波抵抗の計測
送電実験
抵抗の温度特性
電流の流れを直接観察等

応用先： 高周波回路やエネルギー伝送線路の低損失化や半導体デバイスの消費電力化

《用語説明》

還元材

通常、高温を用いて酸化金属から酸素を取り除く際、カーボンやその他の金属を混ぜて反応温度を低化させることができる。これらの材料を還元材と呼ぶ。この脱酸素法は、高コストであり、還元材を量的に確保するのが問題となる。

液相（液中）レーザーアブレーション法

液体中に材料を入れ攪拌すると同時に高強度のレーザー光を入射する。材料はプラズマ化し、急冷を行なうことでナノサイズの粒子が生成し同時に酸化金属から酸素が引き離されて金属に還元される。

ナノ粒子

数~100 ナノメートル程度の微粒子を指す。単位体積に対して表面積が大きくなり通常の固体とは異なる性質が現れ化学反応が活性化する。

ナノ多結晶組織金属

通常の熔融炉で作られる金属を高温でどろどろの状態に溶かし冷却して固める通常の製法では、この金属における結晶サイズは不均一であり、大きなものも含まれている。ここでは、金属結晶のサイズが数 nm である程度そのサイズがある程度そろっているものを指す。

磁気モーメント

磁石の磁力の大きさと向きを表すベクトル量

磁化

磁性体に外部磁場をかけたとき磁氣的に分極して磁石となる現象

磁化特性 (M-H 曲線、磁気ヒステリシス曲線)

磁性体にかかる磁界の強さを強くしていくとどこまでも磁化されるわけではなく、ある一定値で飽和する。この値を飽和磁化と呼ぶ。その飽和点から逆に磁界を弱くしていくと、逆方向の磁界のある値のところまで磁化が 0 になる。この時の磁界の大きさを保磁力と呼ぶ。このように磁性体の磁化は、磁界を強くするときと弱くするときとは別のルートを辿り、特徴的なループを描く曲線になる。この、磁場を逆方向も含め交互にかけた時の磁化曲線を磁気ヒステリシス曲線と呼ぶ。

強磁性

常磁性と異なり外部磁場が無いときにも磁化している。この性質を保持力というが、磁場を物質に印加した場合、その方向に強く磁化する性質のことを言う。強磁性体は M-H カーブにおいてヒステリシスを持ち、これが磁場に対する保持力を示している。

VSM (振動試料型磁力計)

均一磁界中におかれた試料を一定振動数及び一定振幅で単振動させて、試料近傍に配置された検出コイルに誘起する誘導起電力により磁化特性を連続的に測定する装置

ESR (電子スピン共鳴)

電子スピン(不対電子)を選択的に観測しその磁気モーメントの大きさや、他の電子スピンや核スピンの相互作用を通じて反応性、運動性、構造に関する情報を明らかにする磁気共鳴分光法

参考文献

1. エネルギーサイクルに関して

- [1] T. Okada, T. Saiki, S. Taniguchi, T. Ueda, K. Nakamura, Y. Nishikawa, and Y. Iida, "Hydrogen Production using Reduced-iron Nanoparticles by Laser Ablation in Liquids", *ISRN Renewable Energy* **2013**, ID 827681-1-7 (2013).
- [2] T. Saiki, T. Okada, K. Nakamura, T. Karita, Y. Nishikawa, Y. Iida, Air Cells Using Negative Metal Electrodes Fabricated by Sintering Pastes with Base Metal Nanoparticles, *International Journal of Energy Science* **2**, 228-234 (2012).
- [3] T. Saiki, S. Uchida, T. Karita, K. Nakamura, Y. Nishikawa, S. Taniguchi, Y. Iida, "Recyclable metal air fuel cells using sintered magnesium pastes with reduced Mg nanoparticles by high-repetitive ns pulse laser ablation in liquid", *International Journal of Sustainable and Green Energy* **3**, 143-149 (2014).
- [4]佐伯 拓、谷口誠治、中村和広、飯田幸雄
"太陽光励起レーザー開発とその応用"、電気学会A部門、(2015)、Vol. 125 No.10, Oct., pp.559-564.
- [5]T. Saiki, M. Nakatsuka, K. Imasaki, "Highly efficient lasing action of Nd³⁺- and Cr³⁺-doped yttrium aluminum garnet ceramics based on phonon-assisted cross-relaxation using solar light source", *Jpn. J. App. Phys.* **49**, 082702-1-8 (2010).

2. 焼成金属板の試作

- [1]T. Saiki, T. Okada, K. Nakamura, T. Karita, Y. Nishikawa, Y. Iida, "Air Cells Using Negative Metal Electrodes Fabricated by Sintering Pastes with Base Metal Nanoparticles for Efficient Utilization of Solar Energy", *Int. J. of Energy Science*, Vol. 2 Iss. 6 Dec.

(2012) pp.228-234.

3. 強磁性の発現

[1] 稲田貢, 佐伯拓, 松尾晶, 金道浩一, 飯田幸雄, 齊藤正,
“液相レーザーアブレーション法を利用して作成した超凝集アルミニウムの磁化特性”、第61回応用物理学会春期学術講演会、神奈川 相模原、青山学院大学、2014年 3月17日 17a-F10-4.

[2] S. Masuda, T. Saiki, Y. Iida, M. Inada,
“High Frequency Core Inductor Using Sintered Aluminum Nano-paste with Aluminum Nano-polycrystalline Structure”, Conference on the Lasers and Electro-Optics (CLEO) (2017), San Jose, CA, USA, May 18, STh1J.

[3] T. Saiki, Y. Iida,
,"Application of Sintered Si Nanopaste with Si Nano-polycrystalline to Magnetic Materials and Vanishing of Resistance at Local High Frequency",
The 6th Advanced Lasers and Photon Sources (ALPS'17), Yokohama, Japan, April 20, 2017, APLSp14-5.

プロフィール

氏 名 佐伯 拓 (さいき・たく)
生年月日 昭和47年9月29日 (45歳)
本 籍 大阪府
現 職 関西大学システム理工学部 電気電子情報工学科 准教授
学 歴 大阪大学大学院工学研究科 電子情報エネルギー工学専攻 博士後期課程修了
工学博士 (大阪大学)
職 歴 財団法人レーザー技術総合研究所研究員、平成22年4月より現職
この間、大阪大学レーザー核融合研究センター (現レーザー科学研究センター) に所属

研究業績

(財)レーザー技術総合研究所に入所後、太陽光励起レーザーの研究に従事した。日本宇宙航空研究開発機構 (JAXA) と共に、100万kW級の宇宙太陽光発電システム (SSPS) エネルギー伝送のための太陽光直接励起レーザーの開発を行なう。近年、Nd/Cr:YAGセラミックが太陽光励起レーザーの開発では標準材料となっている。従来のYAG結晶では、Crイオンの価数制御が困難であったが、Crイオン価数の制御されたNd/Cr:YAGセラミックの開発とレーザー発振に世界で初めて成功した。ロッド型レーザーを試作し、模擬太陽光 (CWランプ光) で43% (世界最高値) を達成した。さらに、実効誘導放出断面積の増大、Nd上準位寿命の増大、300度の高温での高効率レーザー動作が可能であることも明らかにした。アクティブミラー増幅器を用いたkW級MOPA型レーザーシステムを設計・試作しシングルモードレーザー発生実験に成功した。また、連続波出力の太陽光励起レーザーの開発のみでなく、応用範囲が広がるパルス化にも成功した。太陽光励起レーザーの研究では世界のトップを走り続けている。2010年Nature Photonics誌に太陽光励起レーザーの研究成果が取り上げられた。太陽光直接励起レーザーは、その性質上、従来のレーザーシステムと比較して構造が単純で、低コストである。現在、この低フォトンコストレーザーを用いた金属・非金属のナノ粒子大量製造、各種金属ナノ粒子から作成された焼成金属板を用いるリサイクル可能な1次金属空気電池、光コンピューター用可視発光ナノ多結晶シリコンに関する研究、世界で初めてのアルミやシリコン等の非磁性金属の強磁性化に関する研究へと展開中である。



- 専門分野 レーザー工学・エネルギー
- 所属学会 応用物理学会、レーザー学会、静電気学会
- 社会活動 カarbonナノ材料検討会委員
レーザー学会編集委員会委員幹事（2008年1月～2010年3月）
電気学会 光エネルギー応用技術調査専門委員会（2012年12月1日～2014年11月30日）
- 受賞 2007年（財）レーザー技術総合研究所 個人研究貢献賞（現在の泰山賞）
- 新聞報道 1. 日本経済新聞 2012年7月10日 朝刊 14面
“京大など、太陽電池変換効率を40%に改善”
2. 日本経済新聞 2012年9月9日朝刊 19面
“太陽光を使いつくせ”
3. 日刊工業新聞 2016年3月3日（木） 23面
“焼成アルミ粒子に強磁性 関西大が発見”
2005-2008年 太陽光励起レーザー関連 テレビ、新聞報道 時事通信 3件