Bi2223 相超伝導厚膜を電極にもつ TM₀₁₀ モード Ba(Sn,Mg,Ta)O₃ 誘電体共振器のマイクロ波特性

太田 昭男[†], 鷲本 大樹, 加藤 範洋, 金高 祐仁*

豊橋技術科学大学 豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1-1 ([†]E-mail: oota@eee.tut.ac.jp)

* (株) 村田製作所 京都府長岡京市天神 2-26-10

(2001 年 12 月 20 日受理)

Microwave Properties of Bi2223 Thick Films on Ba(Sn,Mg,Ta)O₃ Dielectric Disk

Akio OOTA, Daiki WASHIMOTO, Norihiro KATO and Yuji KINTAKA*

Toyohashi University of Technology, Tempaku-cho, Toyohashi 441-8580

*Murata Manufacturing Co., Ltd., Nagaokakyo 617-8555

(Received December 20, 2001)

Synopsis: We fabricated 2.1 GHz TM₀₁₀-mode microwave resonators with (Bi,Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O_x (Bi2223) superconducting thick films on a Ba(Sn,Mg,Ta)O₃ dielectric disk with a relative dielectric constant of $\epsilon_r=24$. The Bi2223 thick films were screen-printed on both sides of the dielectric disk and subjected to a double repetition of cold isostatic pressing at 0.4 GPa and sintering at various temperatures ranging from 820 to 840°C. An increase of the sintering temperature raises the Bi2223 phase purity up to 98% on the surfaces of the thick films, but high-temperature sintering above 830°C causes a chemical reaction at the interface between the Bi2223 thick film and the dielectric disk. An optimization of the sintering temperature to 830°C gives the unloaded quality factors Q_u as much as 74,000 at 70 K and 158,000 at 25 K, which correspond to surface resistances R_s of 0.34 and 0.15 mΩ for Bi2223 thick films, respectively. These values are approximately 20 times higher than those for the resonator using Ag electrodes with the same structure.

Keywords: microwave resonator, TM₀₁₀ mode, Q factor, surface resistance, Bi2223 thick film

1. はじめに

高温超伝導体を用いた移動体通信基地局受信用マイクロ波フィルタは、次世代通信システムにおける革新的なデバイスとして注目を集め、国内外で活発な研究が進められている。最近、YBa₂Cu₃O_{7-δ}系超伝導薄膜の微細加工によるストリップ・ライン型超伝導共振器フィルタを中心に試作及び実証試験の報告が相次いでいるが¹⁾、本格的な実用を指向した場合には経済性、工業生産性、耐電力性などに課題を残している²⁾。また、ストリップ・ライン型フィルタでは、超伝導が破壊された場合にフィルタ機能は停止

するため、いわゆるフェール・セーフ対応は困難であり、実用上の障害になると考えられる。

本論文では、低損失マイクロ波誘電体 Ba(Sn,Mg,Ta)O₃ (BSMT) のセラミックス円板の上下面に Bi2223 相超伝導厚膜電極を形成して TM₀₁₀ モード誘電体共振器を作製し^{3,4)}、共振器のマイクロ波特性と超伝導厚膜の微細構造との関係を研究した。このような多結晶誘電体セラミックスと超伝導厚膜電極の組み合わせでは、立体形状の共振器の作製が比較的容易であるため^{3,4)}、今後の研究の発展により、単結晶誘電体基板と超伝導薄膜電極の組み合わせによるストリップ・ライン型共振器フィルタの抱える諸

課題を克服できる可能性がある。

2. 実験方法

Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O セラミックス仮焼粉と有機ビニルから成る超伝導ペーストを、直径 35 mm、厚さ 3.0 mm の BSMT セラミックス円板の上下面にスクリーン印刷した^{5,6)}。その後、50 時間の焼成と 0.4 GPa の冷間等方圧プレス を 2 回繰り返すことにより、Bi2223 相超伝導電極を形成し、共振周波数 $f_0=2.1$ GHz, TM_{010} モードで動作する誘電体共振器を得た。

Fig. 1 A schematic diagram for a BSMT disk resonator with Bi2223 thick films at a TM_{010} -mode operation.

Fig. 2 A schematic diagram for the distribution of electromagnetic fields in BSMT dielectric disk and also for the distribution of surface current on superconductor electrodes under a TM_{010} mode operation.

その際、焼成温度 T_s を 820, 825, 830, 835, 840°C と変化させて Bi2223 相厚膜を作製した。超伝導厚膜及び誘電体円板表面の微細構造の評価は、走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察と X 線回折 (XRD) により行い、また組成分析はエネルギー分散型 X 線分析装置 (EDAX) により実施した。

共振器のマイクロ波特性を温度の関数として 20 K から 110 K の範囲で測定した。パソコンによる自動計測システムを構築して測定精度の向上を図るとともに、冷凍機の振動を排除するため測定は昇温過程で冷凍機を停止させた状態で行った。また試料温度の均一化を図るため、冷凍機のコールドステージ上にガス室を設けて共振器を配置し、ここにヘリウムガスを導入して実験を行った。Fig. 1 は Bi2223 相超伝導厚膜電極をもつ BSMT 共振器の概略図を示す。図より、励振ケーブルにより導入されたマイクロ波は BSMT 円板の中に閉じ込められる。共振周波数 $f_0=2.1$ GHz, TM_{010} モードにおける共振器の無負荷 Q (Qu) をネットワークアナライザ (HP: 8720D) により測定し、これより Bi2223 超伝導厚膜の表面抵抗 R_s を算出した。共振時の TM_{010} モードでの電磁界分布を Fig. 2 に示す。図より明らかなように、BSMT 円板の中では、電気力線は軸方向を向き、磁力線は電気力線を取り巻くように同心円状に分布する。一方、超伝導電極上では中心点から放射状に表面電流が流れる。

測定前の予備実験として、10.7 GHz における誘電体共振器法^{7,8)}を用いて BSMT の比誘電率 (ϵ_r) と誘電正接 ($\tan\delta$) を測定した。その結果、 ϵ_r は温度によらずに 24 となり、また $\tan\delta$ は 100 K から 20 K までの範囲では温度の低下につれて 2×10^{-5} から 5×10^{-6} まで単調に低下した。また同一形状をもつ多数の BSMT 基板間でのマイクロ波特性のばらつきを測定した結果、これが無視できるほど小さいことを確認した。

3. 実験結果と議論

Fig. 3 は種々の焼成温度 T_s で BSMT 上に形成した Bi2223 相超伝導厚膜表面の XRD パターンを示す。図中の黒丸 (●) は Bi2223 相の配向ピーク、白丸 (○) は Bi2212 相の配向ピークを示す。図より明らかなように、 T_s が 820°C から 840°C まで上昇するにつれて $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ (2212 相) の (00n) ピーク及び他の不

Fig. 3 XRD patterns on surfaces of Bi2223 thick films on a BSMT disk subjected to sintering at various temperatures.

Fig. 4 The surfaces of BSMT disks peeling off Bi2223 thick films subjected to sintering at various temperatures.

純物相ピークが大幅に減少し、逆に Bi2223 相の (00 n) ピークが急上昇する。これは、Bi2223 相の純度 (phase purity) の向上と相俟って Bi2223 相微結晶の c 軸配向性が著しく向上することを表す。ちなみに $T_s = 830, 840^\circ\text{C}$ で BSMT 上に形成した超伝導厚膜表面において、XRD ピークから算出した Bi2223 相の純度 (phase purity) はそれぞれ 90, 98 % となり、Bi2223 相 (0010) ピークの半値幅はそれぞれ 0.24, 0.18° となる。なお、 T_s の上昇に伴う c 軸結晶配向性の大幅な向上は、BSMT 上に形成した Bi2223 厚膜表面の SEM 観察からも確認されている。

Fig. 4 は Bi2223 相超伝導厚膜を剥離した後の BSMT 円板表面の観察結果を示す。図より、 T_s が 820°C から 830°C まで変化しても、焼成後の円板表面の様子は焼成前と比べてほとんど変化が無いことが分かる。しかし、 T_s が 835°C 以上になると円板表面は黒褐色に変色し、Bi2223 相厚膜と BSMT との間の界面反応が示唆される。そこで、黒褐色に変化した物質を同定するために円板表面の EDAX 分析を行った。

その結果、 $T_s > 830^\circ\text{C}$ で焼成した場合には、BSMT 円板の構成元素である Ba, Sn, Mg, Ta 以外にも Bi2223 相厚膜に含まれる Sr が微量検出された。また、Sr の量は T_s とともに増加し、界面反応が深刻になる。これは、高温での焼成の際に円板/厚膜界面付近で同族の元素である Ba と Sr の間の置換が生じ、それにより界面付近の Bi2223 相が Sr の欠乏した組成になっているものと判断される。

Fig. 5 には、Bi2223 相厚膜電極をもつ BSMT 共振器の 2.1 GHz, TM_{010} モードにおける無負荷 Q (Q_u) の温度依存性を T_s をパラメータとして示す。比較のため、銀電極を持つ同一構造の BSMT 共振器の温度依存性を図中に併せて示す。図から明らかなように、Bi2223 超伝導厚膜電極をもつ共振器はいずれも 100 K 付近を境に Q_u 値は銀電極をもつ共振器の特性を上回ることがわかる。とくに、 $T_s = 830^\circ\text{C}$ で焼成した場合に最も優れたマイクロ波特性が得られ、 Q_u は実用化温度 70 K では 74,000, また冷凍機の到達温度 25 K では 158,000 に達する。これらの値は、銀電極をもつ BSMT 共振器と比較していずれも 20 倍程度も高い値である。ところで、 TM_{010} モード共振器のマイクロ波特性は、BSMT 円板と接する界面側での厚膜面の微細構造に支配されるため (Fig. 2), 焼成の際の界面反応の有無が非常に重要になり、Fig. 3

Fig. 5 Temperature dependence of unloaded quality factor Q_u for a BSMT disk resonator with Bi2223 thick films at 2.1 GHz on a TM_{010} mode. A solid curve shows the result for the resonator with the same structure, comprising Ag electrodes.

に示す厚膜表面(すなわち露出面)での XRD の結果とは必ずしも整合しないことに注意してほしい。

無負荷 Q の測定結果より, 2.1 GHz における Bi2223 相超伝導厚膜電極の表面抵抗 R_s を次式より算出した⁹⁾。

$$R_s = \pi \frac{f_0 \mu_0 t}{Q_u} \quad (1)$$

ここで $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ H/m は真空の透磁率, $t = 3.0$ mm は基板の厚さである。上式より求めた R_s の温度依存性を T_s をパラメータとして Fig. 6 に示す。式 (1) より R_s は Q_u に反比例するため, Fig. 5 の結果がそのまま反映されることになる。このため, $T_s = 830^\circ\text{C}$ で焼成した場合の R_s が最も低く, その値は 70 K で 0.34 m Ω , 25 K では 0.15 m Ω に達する。上述した無負荷 Q の結果と同様に, これらの値は銀電極をもつ BSMT 共振器と比較するといずれも 20 倍程度も低い値である。

Fig. 5, 6 において, 低温で焼成した $T_s = 820^\circ\text{C}$ の

Fig. 6 Temperature dependence of surface resistance R_s for a BSMT disk resonator with Bi2223 thick films at 2.1 GHz on a TM_{010} mode. A solid curve shows the result for the resonator with the same structure, comprising Ag electrodes.

場合には, 共振器のマイクロ波特性は 60 K 付近で二段転移を示すが, T_s が 825 – 830°C と上昇するにつれて二段転移は緩和される。しかし, T_s を 835 , 840°C と上昇させると, 二段転移は解消されるがマイクロ波特性は大幅に低下する。これは前述した BSMT 基板と Bi2223 超伝導厚膜の界面反応が大きく影響していると考えられる。

4. まとめ

低損失マイクロ波誘電体材料 BSMT のセラミックス円板の上下面に Bi2223 相超伝導厚膜を形成し, TM_{010} モード誘電体共振器 (共振周波数 2.1 GHz) を作製した。作製の際に焼成温度 T_s を 820°C から 840°C まで変化させ, 共振器のマイクロ波特性と超伝導厚膜の微細構造との関係を系統的に研究した。

T_s が 820°C から 840°C まで増加すると, Bi2223 相表面の phase purity は 98% まで上昇し, 結晶配向性も向上する。しかし, 835°C 以上で焼成した場合には

Bi2223 相と BSMT との間で界面反応が発生し、焼成温度の上昇につれて界面反応は深刻になる。このため共振器のマイクロ波特性は、Bi2223 相の phase purity 及び結晶配向性の向上と、Bi2223 相/BSMT 間における界面反応の発生との兼ね合いで決まることが判明した。 $T_s=830^{\circ}\text{C}$ で焼成した場合に最高のマイクロ波特性が得られ、無負荷 Q (Qu) は 70 K で 74,000, また 25 K で 158,000 に達した。無負荷 Q から算出した Bi2223 相厚膜の表面抵抗 R_s は、70 K で $0.34\text{ m}\Omega$, 25 K で $0.15\text{ m}\Omega$ に低下した。これらのマイクロ波特性は、銀電極をもつ同一構造の BSMT 共振器と比較すると約 20 倍近くも優れている。

本論文で取り扱った多結晶誘電体セラミックスと超伝導厚膜電極の組み合わせでは、立体形状共振器の作製が比較的容易であるため^{3,4)}、今後の研究の発展により、ストリップ・ライン型共振器フィルタの抱える諸課題を克服できる可能性がある。

参 考 文 献

- 1) 最新の成果発表としては、超電導コミュニケーションズ第 9 巻第 6 号 (2000 年 12 月号) 頁 6-7, 応用物理学会超伝導分科会第 23 回研究会「超伝導高周波デバイス実用化に向けて」(2001 年 8 月 1 日, 超電導工学研究所)などを参照されたい。
- 2) Y. Ishikawa, S. Hidaka and N. Matsui, Extended Abstracts for the 8th International Workshop on Superconductivity (Hachimantai, Iwate, Japan) pp.97-100.
- 3) Y. Kintaka, T. Tatekawa, N. Matsui, H. Tamura, Y. Ishikawa and A. Oota, Inst. Phys. Conf. Ser. No.167 (1999) 53-56.
- 4) Y. Kintaka, N. Matsui, T. Tatekawa, H. Tamura, Y. Ishikawa and A. Oota, Advances in Superconductivity XI, (Springer-Verlag, Tokyo, 2000) 1054-1056.
- 5) A. Oota, H. Matsui, M. Funakura, J. Iwaya and J. Maeda, Appl. Phys. Lett. **63** (1993) 243-245.
- 6) A. Oota, K. Fujikawa, K. Yamashita, M. Tanaka, T. Tatekawa, N. Matsui, Y. Kintaka, Y. Ishikawa, Advances in Superconductivity X (Springer-Verlag, Tokyo, 1998) 1173-1176.
- 7) Y. Kobayashi and M. Katoh, IEEE Trans. MIT **33** (1985) 586-592.
- 8) Y. Kobayashi, T. Imai and H. Kayano, IEEE Trans. MIT **39** (1991) 1530-1538.
- 9) 鷺本大樹: 修士論文(豊橋技術科学大学, 2001 年 3 月)