

02,01

## Особенности нелинейного СВЧ-отклика многозонных сверхпроводников на основе ферроселенида натрия—калия $(\text{Na}_{0.3}\text{K}_{0.7})_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$

© Е.Е. Пестов<sup>1,2</sup>, Ю.Н. Ноздрин<sup>1</sup>, А.И. Елькина<sup>1</sup>, Ю.С. Ерин<sup>1</sup>, М. Лю<sup>3</sup>,  
А.И. Болталин<sup>3</sup>, И.В. Морозов<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт физики микроструктур РАН,  
Нижний Новгород, Россия

<sup>2</sup> Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
Нижний Новгород, Россия

<sup>3</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Москва, Россия

E-mail: pestov@ipmras.ru

С помощью метода нелинейной ближнепольной СВЧ-микроскопии были изучены температурные зависимости мощности третьей гармоники для монокристаллов ферроселенида натрия—калия  $(\text{Na}_{0.3}\text{K}_{0.7})_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ . Наряду с этим проведены измерения температурной зависимости магнитной восприимчивости на частоте 100 кГц для данного соединения. Полученные экспериментальные результаты указывают на возможную двухщелевую структуру сверхпроводящего состояния  $(\text{Na}_{0.3}\text{K}_{0.7})_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ .

Работа частично поддержана РФФИ (грант № 18-02-00912 и грант № 18-42-520021), РНФ (грант № 15-12-10020) и Программой фундаментальных исследований Президиума РАН „Фундаментальные проблемы высокотемпературной сверхпроводимости“. В работе использовано оборудование ЦКП „Физика и технология микро- и наноструктур“.

DOI: 10.21883/FTT.2018.11.46649.27NN

### 1. Введение

Экспериментальное обнаружение многозонной структуры сверхпроводящего состояния в дибориде магния в 2001 г. [1] и пниктидах и халькогенидах железа в 2008 г. [2] привело к появлению теоретических и экспериментальных работ, в которых было продемонстрировано, что хорошо известные эффекты и зависимости для однозонных  $s$ -волновых сверхпроводников эффекты и зависимости при переходе к многозонным сверхпроводникам существенно видоизменяются [3–7]. Поэтому для их объяснения требуется создание и разработка новых теоретических концепций. Одним из ключевых вопросов теории является выявление типа симметрии параметра порядка механизма спаривания куперовских пар в таких сверхпроводниках.

Основные методы исследования сверхпроводящего состояния базируются на изучении термодинамических, транспортных, магнитных или СВЧ свойств сверхпроводника [8–12]. С помощью этих методов могут быть определены такие фундаментальные параметры сверхпроводника, как критический ток, критическая температура, критические магнитные поля, длина когерентности, величина сверхпроводящей щели и др. В то же время изучение зависимостей различных измеряемых величин от температуры, магнитного поля, тока или интенсивности излучения позволяет сделать выводы о природе сверхпроводящего состояния. Для решения актуальных задач требуется создание новых методов

исследования сверхпроводящего состояния. Одним из таких перспективных методов является метод ближнепольной СВЧ-микроскопии [13–16]. Преимущество данной методики заключается в возможности локальной и бесконтактной диагностики наличия нескольких энергетических щелей и необычной симметрии параметра порядка в сверхпроводнике.

Первое теоретическое рассмотрение нелинейных СВЧ-эффектов однородных сверхпроводников было выполнено Горьковым и Элиашбергом [17] в рамках нестационарных уравнений Гинзбурга—Ландау для бесщелевого сверхпроводника. Затем в рамках этой модели и квазиклассической теории было исследовано влияние примесей на нелинейный СВЧ-отклик сверхпроводника [18,19]. Для высокотемпературных сверхпроводников было показано, что немонотонная зависимость нелинейности в области низких температур может свидетельствовать, например, о  $d$ -симметрии параметра порядка или о многозонной сверхпроводимости [20–22]. Для описания нелинейных СВЧ-свойств неоднородных по структуре образцов была предложена модель джозефсоновских (слабых) связей [23]. Кроме этого, было предложено большое количество механизмов нелинейности, описывающих поведение вихрей в сверхпроводнике [24]. Также было установлено, что нагрев сверхпроводников может являться существенным при высоких СВЧ-мощностях и даже приводить к разрушению СВЧ-устройств [25,26]. Хотя в случае локального нагрева поля, при которых проявляются нелинейные

эффекты, могут быть значительно уменьшены. Однако, несмотря на большое количество экспериментальных и теоретических работ посвященных этой проблеме, вопрос о механизмах нелинейности в высокотемпературных сверхпроводниках остается актуальным до сих пор. Это связано с тем, что нелинейные СВЧ-свойства несут информацию о природе сверхпроводящего состояния.

В данной работе были синтезированы ВТСП-монокристаллы  $(\text{Na,K})_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$  с размерами  $3 \times 3 \times 0.1 \text{ mm}$ . Нелинейные СВЧ-свойства высокотемпературных сверхпроводников исследованы с помощью метода ближнепольной СВЧ-микроскопии. Измерения магнитных свойств монокристаллов  $(\text{Na,K})_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$  на более низких частотах (100 kHz) были выполнены с помощью стандартного индуктивного метода исследования. При низких температурах обнаружена немонотонная температурная зависимость нелинейного СВЧ-отклика, связанная, по-видимому, с наличием двух щелей в сверхпроводнике.

## 2. Синтез монокристаллов $(\text{Na,K})_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$

В настоящей работе были исследованы монокристаллы ферроселенида натрия–калия  $(\text{Na}_{0.3}\text{K}_{0.7})_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$  с размерами  $3 \times 3 \times 0.1 \text{ mm}$ , синтезированные по методике, описанной в [12]. На рис. 1 показано изображение монокристалла  $(\text{Na}_{0.3}\text{K}_{0.7})_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ , полученное с помощью электронного микроскопа. Все этапы приготовления реакционных смесей были выполнены в перчаточном боксе, заполненном аргоном с содержанием  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  менее 0.1 ppm. На первой стадии нагреванием смеси порошков Fe (99.99%) и Se (99.9%) при температуре  $780^\circ\text{C}$  в вакуумированной кварцевой ампуле в течение 48 h был получен селенид железа  $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}$ . Далее были приготовлены поликристаллические образцы номинального состава  $\text{A}_{0.8}(\text{Fe}_{1.02}\text{Se})_2$ , где  $\text{A} = \text{Na}, \text{K}$ . Для этого кусочки K (99.9%) или Na (99.8%) смешивали с порошкообразным  $\text{Fe}_{1.02}\text{Se}$  в соотношении  $\text{A} : \text{Fe}_{1.02}\text{Se} = 0.8 : 2$  и нагревали приготовленные смеси в вакуумированных и запаянных кварцевых ампулах при температуре  $380^\circ\text{C}$  в течение 6 h. Монокристаллы  $(\text{K}_{0.7}\text{Na}_{0.3})_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$  выращивали методом кристаллизации из расплава собственных компонентов (self-flux). Реакционную смесь, состоящую из  $\text{Na}_{0.8}(\text{Fe}_{1.02}\text{Se})_2$  и  $\text{K}_{0.8}(\text{Fe}_{1.02}\text{Se})_2$  в молярном соотношении 3 : 7, помещали в тигель из оксида алюминия и запаивали в небольшую вакуумированную кварцевую ампулу, которую, в свою очередь, помещали в кварцевую ампулу большего диаметра, вакуумировали и запаивали. Приготовленную таким образом двойную кварцевую ампулу с реакционной смесью выдерживали при температуре  $1030^\circ\text{C}$  в течение 2 h, медленно охлаждали до  $700^\circ\text{C}$  со скоростью  $6^\circ\text{C/h}$ , после чего закачивали в воду. Чистота полученных образцов и однородное распределение щелочных металлов

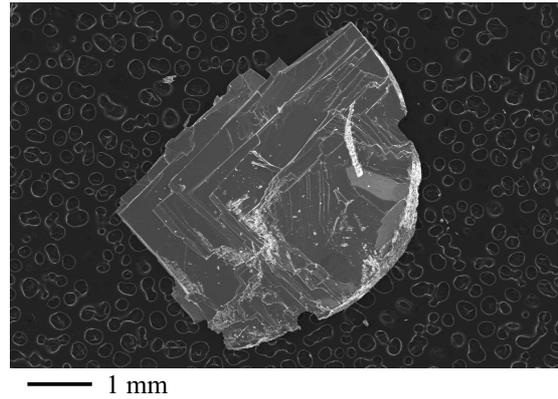


Рис. 1. Изображение монокристалла  $(\text{Na,K})_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ , полученное с помощью электронного микроскопа.

были подтверждены методами порошковой рентгеновской дифракции и рентгеноспектрального микроанализа.

## 3. Экспериментальные методики

В работе были исследованы сверхпроводящие свойства монокристаллов  $(\text{Na}_{0.3}\text{K}_{0.7})_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$  с помощью двух независимых методик. Измерения магнитных свойств монокристаллов на частотах 100 kHz были выполнены с помощью стандартного индуктивного метода исследования [8]. Этот метод основан на эффекте экранирования магнитного поля сверхпроводником (рис. 2, а). В этом случае катушка диаметром 2 mm по-

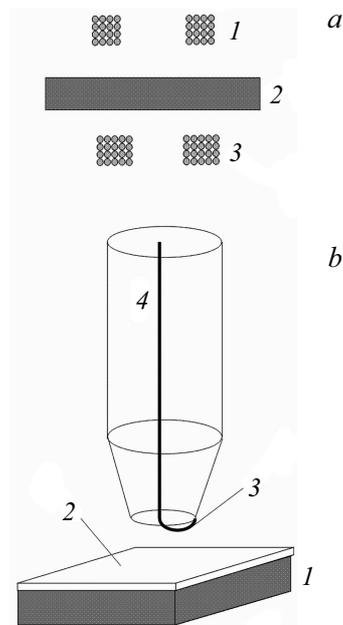


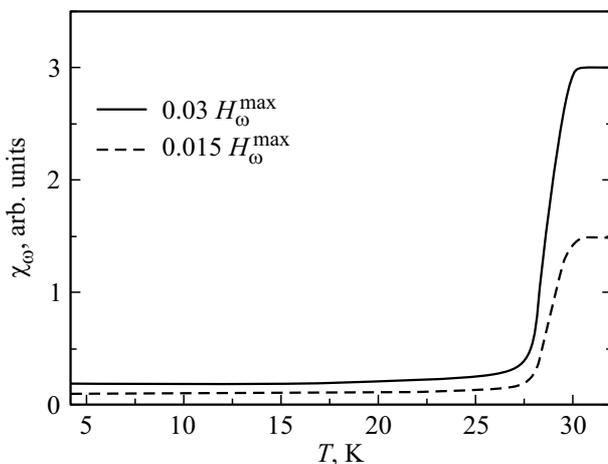
Рис. 2. а) блок-схема зонда для измерений восприимчивости монокристаллов. 1 — передающая катушка, 2 — монокристалл ВТСП, 3 — приемная катушка; б) блок-схема ближнепольного СВЧ зонда. 1 — ВТСП монокристалл, 2 — тефлоновая пленка, 3 — ближнепольный СВЧ зонд, 4 — коаксиальный кабель.

мешалась с одной стороны пленки и создавала переменное магнитное поле на частоте 100 кГц. С помощью второй катушки с другой стороны пленки принимался сигнал на той же частоте. С помощью этого метода магнитная восприимчивость монокристаллов  $\chi_\omega(T)$  на частоте первой гармоники измерялась в зависимости от температуры и амплитуды переменного магнитного поля.

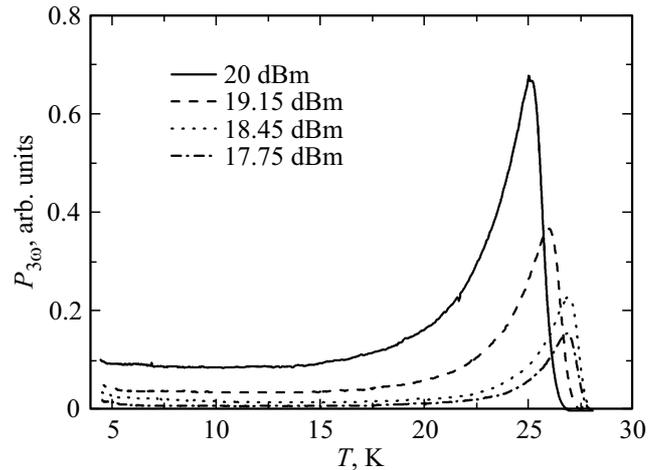
Второй метод ближнепольной СВЧ-микроскопии основан на регистрации нелинейного СВЧ-отклика с помощью зонда индуктивного типа (рис. 2, б). Зонд представляет собой тонкую медную проволочку закорачивающую внутренний и внешний проводники коаксиального кабеля. Частота первой гармоники в эксперименте была равна 472 МГц. Максимальный уровень падающей мощности на частоте первой гармоники при измерениях был порядка 100 мВт. С помощью данного метода мощность отраженного сигнала на частоте третьей гармоники  $P_{3\omega}$  измерялась в зависимости от температуры и мощности СВЧ-сигнала. Также следует отметить, что перед измерениями для получения ровной поверхности монокристалла производился скол поверхности образца с помощью скотча. Для предотвращения контактной нелинейности между образцом и ближнепольным СВЧ-зондом помещалась тефлоновая пленка. Более подробно метод ближнепольной СВЧ-микроскопии описан в [13,14].

#### 4. Экспериментальные результаты

На рис. 3 показана температурная зависимость магнитной восприимчивости монокристалла  $(\text{Na}_{0.3}\text{K}_{0.7})_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$  на частоте первой гармоники  $\chi_\omega(T)$  при различных амплитудах переменного магнитного поля. Как видно из рис. 3, критическая температура монокристаллов  $(\text{Na}_{0.3}\text{K}_{0.7})_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$  составляет величину  $T_c \cong 30$  К, что согласуется с литературными данными [12]. Также следует отметить, что температурная зависимость  $\chi_\omega(T)$  для монокристалла



**Рис. 3.** Температурная зависимость магнитной восприимчивости  $\chi_\omega(T)$  для монокристалла  $(\text{Na,K})_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$  при различных амплитудах переменного магнитного поля.

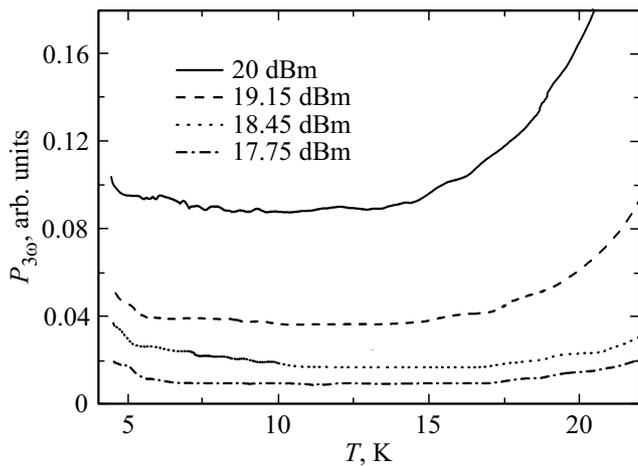


**Рис. 4.** Температурная зависимость мощности третьей гармоники  $P_{3\omega}(T)$  для монокристалла  $(\text{Na,K})_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$  при различных СВЧ-мощностях в диапазоне температур от 4.2 К до критической температуры  $T_c$ .

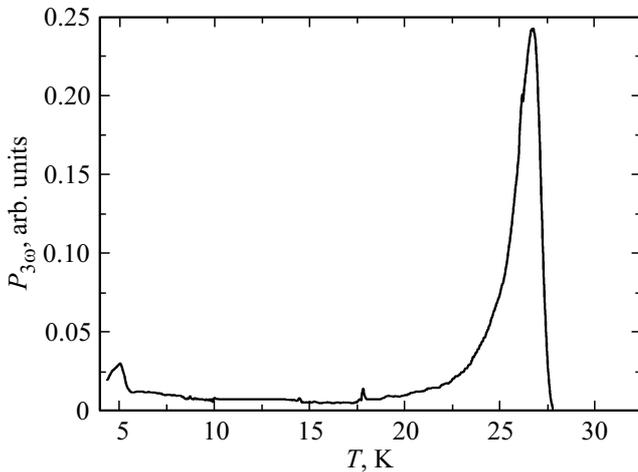
халькогенида железа демонстрирует один однородный сверхпроводящий переход при различных амплитудах переменного магнитного поля.

На рис. 4 показаны температурные зависимости мощности третьей гармоники  $P_{3\omega}(T)$  для монокристалла  $(\text{Na}_{0.3}\text{K}_{0.7})_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$  при различных СВЧ-мощностях сигнала в диапазоне температур от 4.2 К до  $T_c$ . Ранее было показано, что для различных сверхпроводников температурная зависимость  $P_{3\omega}(T)$  имеет ярко выраженный максимум, который появляется, когда удельное сопротивление образца обращается в нуль [13,14]. Поэтому с помощью метода ближнепольной СВЧ-микроскопии можно бесконтактно определить локальную критическую температуру для монокристалла  $T_c^{loc} \cong 27$  К. Как и следовало ожидать, критические температуры, определенные с помощью двух методик близки между собой. Из рис. 4 также видно, что температура появления нелинейного СВЧ-отклика немного уменьшается при больших амплитудах падающей СВЧ-мощности. Это связано, по-видимому, с небольшим нагревом образца СВЧ-зондом.

На рис. 5 показаны температурные зависимости мощности третьей гармоники  $P_{3\omega}(T)$  для монокристалла  $(\text{Na}_{0.3}\text{K}_{0.7})_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$  при различных СВЧ-мощностях сигнала при низких температурах. Следует отметить, что поведение температурной зависимости мощности третьей гармоники для монокристаллов  $(\text{Na}_{0.3}\text{K}_{0.7})_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$  качественно отличается от низкотемпературных сверхпроводников [13,14]. В частности, во-первых, из рис. 5 видно, что в области средних температур  $P_{3\omega}(T)$  имеет вид плато, т.е. нелинейный СВЧ-отклик практически не зависит от температуры. Во-вторых, при уменьшении температуры от 10 до 4.2 К мощность третьей гармоники немного увеличивается. Кроме этого, наблюдается небольшой сдвиг по темпера-



**Рис. 5.** Температурная зависимость мощности третьей гармоники  $P_{3\omega}(T)$  для монокристалла  $(\text{Na,K})_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$  при различных СВЧ-мощностях в области низких температур.



**Рис. 6.** Температурная зависимость мощности третьей гармоники  $P_{3\omega}(T)$  в другом положении СВЧ-зонда на поверхности монокристалла  $(\text{Na,K})_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ .

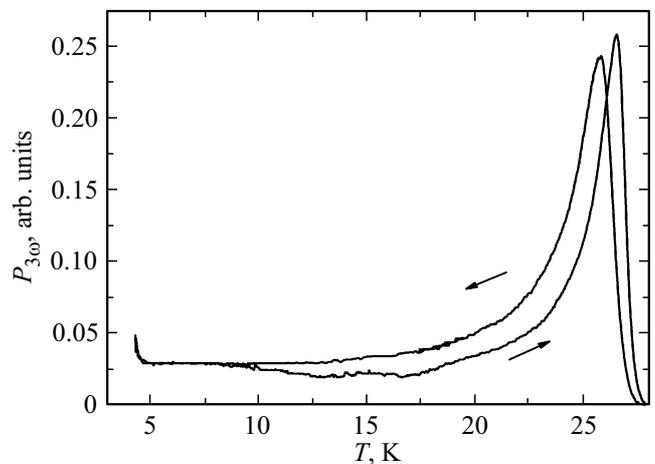
туре  $P_{3\omega}(T)$  в зависимости от положения зонда на образце, и в некоторых точках монокристалла температурная зависимость нелинейного СВЧ-отклика демонстрирует второй низкотемпературный пик при температуре примерно 6.5 К (рис. 6). Следует отметить, что небольшие отличия температурных зависимостей  $P_{3\omega}(T)$  в различных точках на поверхности образца (рис. 5 и 6) связаны, по-видимому, с незначительной неоднородностью состава монокристаллов  $(\text{Na}_{0.3}\text{K}_{0.7})_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ .

Из теории известно, что в приближении слабого сигнала, т.е. когда плотность тока  $j$  много меньше плотности критического тока  $j_c$ , связь напряженности электрического поля  $E$  с плотностью тока  $j$  может быть записана в следующем виде:  $E(j) = \alpha(T)j(1 + b(T)j^2)$ , где  $b(T)$  — коэффициент нелинейности. Ранее в работе [22] для двухщелевого сверхпроводника было теоретически показано, что при температурах ниже  $0.3T_c$  наблюдает-

ся небольшой максимум на температурной зависимости коэффициента нелинейности  $b(T)$ . Поэтому, поскольку мощность третьей гармоники пропорциональна квадрату коэффициента нелинейности,  $P_{3\omega} \sim b^2(T)$ , мы считаем, что плато на  $P_{3\omega}(T)$  и наличие второго пика нелинейности обусловлено появлением второй щели в энергетическом спектре монокристалла  $(\text{Na}_{0.3}\text{K}_{0.7})_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$  в области низких температур (рис. 5 и рис. 6). Следует отметить, что наш вывод также согласуется с результатами, полученными ранее авторами работы [12] методом андреевской спектроскопии для монокристаллов  $(\text{Na}_{0.3}\text{K}_{0.7})_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ . В частности, в работе для этого соединения было обнаружено наличие двух сверхпроводящих щелей величиной  $\Delta_L \cong 9 \text{ meV}$  и  $\Delta_S \cong 2 \text{ meV}$ .

С другой стороны, следует отметить, что появление двух максимумов на температурной зависимости  $P_{3\omega}(T)$  может быть также связано с наличием дополнительной сверхпроводящей фазы в монокристалле, имеющей более низкую критическую температуру перехода. Однако, как было отмечено выше, температурная зависимость магнитной восприимчивости  $\chi_\omega(T)$  демонстрирует однородный переход вблизи критической температуры и не содержит дополнительных особенностей в области низких температур (рис. 3). Поэтому мы считаем, что наличие второго низкотемпературного пика на  $P_{3\omega}(T)$  (рис. 6) не связано с наличием дополнительной сверхпроводящей фазы в монокристалле  $(\text{Na}_{0.3}\text{K}_{0.7})_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ .

На рис. 7 показаны температурные зависимости мощности третьей гармоники  $P_{3\omega}(T)$  для монокристалла  $(\text{Na}_{0.3}\text{K}_{0.7})_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$  в нулевом и в остаточном магнитном поле, перпендикулярном плоскости образца. Из рис. 7 видно, что при включении магнитного поля до величины 250 Ое и его уменьшении до нуля при температуре 4.2 К температурная зависимость  $P_{3\omega}(T)$  немного сдвигается в сторону более высоких температур. В то же время, при повышении температуры



**Рис. 7.** Температурная зависимость мощности третьей гармоники  $P_{3\omega}(T)$  для монокристалла  $(\text{Na,K})_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$  в нулевом магнитном поле (уменьшение температуры) и в остаточном магнитном поле (увеличение температуры).

выше  $T_c$  температурная зависимость  $P_{3\omega}(TF)$  в нулевом магнитном поле полностью повторяется. Поэтому мы считаем, что влияние постоянного магнитного поля на  $P_{3\omega}(T)$ , по-видимому, обусловлено наличием запиннигованных вихрей, созданных постоянным магнитным полем.

## 5. Заключение

В заключении, в работе методом кристаллизации из расплава собственных компонентов были синтезированы монокристаллы  $(\text{Na}_{0.3}\text{K}_{0.7})_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$  с размерами  $3 \times 3 \times 0.1$  mm. С помощью метода ближнепольной СВЧ-микроскопии исследованы их нелинейные свойства. В отличие от низкотемпературных сверхпроводников, в халькогенидах железа обнаружено, во-первых, что в области средних температур мощность третьей гармоники практически не зависит от температуры. Во-вторых, в диапазоне низких температур в монокристаллах  $(\text{Na}_{0.3}\text{K}_{0.7})_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$  наблюдается второй максимум нелинейности. Наличие этих особенностей на температурной зависимости нелинейного СВЧ-отклика связано, по нашему мнению, с двухщелевой структурой сверхпроводящего состояния в халькогенидах железа. В то же время следует отметить, что для монокристаллов наблюдается влияние внешнего постоянного магнитного поля на температурную зависимость нелинейного СВЧ-отклика монокристаллов. Полученные результаты показывают возможность метода ближнепольной СВЧ-микроскопии локальной и бесконтактной диагностики наличия нескольких энергетических щелей в сверхпроводнике.

Авторы благодарны А.С. Мельникову за полезные замечания при подготовке статьи и А.М. Клушину за помощь в проведении эксперимента.

## Список литературы

- [1] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu. *Nature* **410**, 63 (2001).
- [2] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, H. Hosono. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3296 (2008).
- [3] Z. Ren, G. Che, X. Dong, J. Yang, W. Lu, W. Yi, X. Shen, Z. Li, L. Sun, F. Zhou, Z. Zhao. *EPL* **83**, 17002 (2008).
- [4] J. Ge, Z. Liu, C. Liu, C. Gao, D. Qian, Q. Xue, Y. Liu, J. Jia. *Nature Mater.* **14**, 285 (2015).
- [5] I.I. Mazin, D.J. Singh, M.D. Johannes, M.H. Du. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 057003 (2008).
- [6] Y. Tanaka. *Supercond. Sci. Technol.* **28**, 034002 (2015); Y.S. Yerin, A.N. Omelyanchouk. *Low Temp. Phys.* **43**, 1263 (2017).
- [7] S. Lin. *J. Phys.: Condens. Matter* **26**, 493202 (2014).
- [8] J.H. Claassen, M.E. Reeves, R.J. Soulen. *Rev. Sci. Instrum.* **62**, 996 (1991).
- [9] М.Р. Трунин. *УФН* **168**, 931 (1998).
- [10] Т.Е. Кузьмичёва, С.А. Кузьмичёв, М.Г. Михеев, Я.Г. Пономарёв, С.Н. Чесноков, В.М. Пудалов, Е.П. Хлыбов, Н.Д. Жигадло. *УФН* **184**, 888 (2014).
- [11] G. Mu, X.Y. Zhu, L. Fang, L. Shan, C. Ren, H.H. Wen. *Chin. Phys. Lett.* **25**, 2221 (2008).
- [12] M. Roslova, S. Kuzmichev, T. Kuzmicheva, Y. Ovchenkov, M. Liu, I. Morozov, A. Boltalin, A. Shevelkov, D. Chareev, A. Vasiliev. *Cryst. Eng. Commun.* **16**, 6919 (2014).
- [13] Е.Е. Пестов, Ю.Н. Ноздрин, В.В. Курин. *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **11**, 131 (2001).
- [14] А.Ю. Аладышкин, А.А. Андронов, Е.Е. Пестов, Ю.Н. Ноздрин, В.В. Курин, А.М. Cucolo, R. Monaco, M. Boffa. *Изв. вуз. Радиофизика* **46**, 123 (2003).
- [15] S.M. Anlage, D.E. Steinhauer, C.P. Vlahacos, B.J. Feenstra, A.S. Thanawalla, W. Hu, S.K. Dutta, F.C. Wellstood. *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **9**, 4127 (1999).
- [16] T. Tai, B.G. Ghamsari, J.H. Kang, S. Lee, C.B. Eom, S.M. Anlage. *Physica C* **532**, 44 (2017).
- [17] Л.П. Горьков, Г.М. Элиашберг. *ЖЭТФ* **54**, 612 (1968).
- [18] O. Entin-Wohlman. *Phys. Rev. B* **18**, 4762 (1978).
- [19] T. Jujo. *J. Phys. Soc. Jpn.* **87**, 024704 (2018).
- [20] B.A. Willemsen, K.E. Kihlstrom, T. Dahm, D.J. Scalapino, B. Gowe, D.A. Bonn, W.N. Hardy. *Phys. Rev. B* **58**, 6650 (1998).
- [21] В.В. Курин, А.А. Уткин. *ЖЭТФ* **127**, 652 (2005).
- [22] T. Dahm, D.J. Scalapino. *Appl. Phys. Lett.* **85**, 4436 (2004).
- [23] J. Halbritter. *J. Supercond.* **8**, 691 (1995).
- [24] А.И. Ларкин, Ю.Н. Овчинников. *ЖЭТФ* **68**, 1915 (1975).
- [25] M.A. Hein. *High-Temperature-Superconductor Thin Films at Microwave Frequencies*. Springer, Berlin (1999). 394 p.
- [26] T.M. Mishonov, N. Cheenne, D. Robbes, J.O. Indekeu. *Eur. Phys. J. B* **26**, 291 (2002).

Редактор Е.Ю. Флегонтова