

УДК 538.915

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ОПТИЧЕСКОЙ ЗОННОЙ ПЛАВКИ ДЛЯ ВЫРАЩИВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ СВЕРХПРОВОДНИКОВ

© 2022 г. А. Д. Шовкун<sup>а, \*</sup>, А. Ф. Шевчун<sup>а</sup>, Д. В. Шовкун<sup>а</sup>, Н. В. Барковский<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, 142432 Россия

\*e-mail: afsharov@gmail.com

Поступила в редакцию 31.05.2021 г.

После доработки 22.06.2021 г.

Принята к публикации 30.06.2021 г.

Степень достоверности фундаментальных исследований сверхпроводимости зависит от качества исследуемых материалов. Метод оптической зонной плавки позволяет получить высококачественные монокристаллы без посторонних примесей, что бывает затруднительно сделать при использовании других технологий. В работе описана процедура роста монокристаллов нескольких семейств сверхпроводников – висмутовых высокотемпературных сверхпроводников  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  и  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$ , и сверхпроводника с предполагаемой  $p$ -симметрией сверхпроводящего параметра порядка  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ . Обсуждаются поисковые условия синтеза методом оптической зонной плавки иттриевых высокотемпературных сверхпроводников  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ , которые не привели к образованию монокристаллов. Процедура получения монокристаллов включает несколько шагов. Первый шаг – отжиг смеси порошков необходимых оксидов и карбонатов, взятых в определенных пропорциях, при температурах до  $850^\circ\text{C}$ . Проходит твердофазная реакция, ведущая к образованию нужного поликристаллического сложного оксида, из которого с помощью гидравлического пресса получают стержни длиной порядка 5–10 см. Второй шаг – отжиг стержней на воздухе при температуре до  $940^\circ\text{C}$  и по необходимости плавление на установке оптической зонной плавки с помощью ламп номинальной мощностью 500 Вт при регулируемой мощности от 20 до 95% со скоростью протягивания 20–30 мм/ч. Третий шаг – непосредственно рост монокристалла при мощности от 20 до 95% со скоростью 0.1–20 мм/ч. В результате получается шихта, которая при раскалывании рассыпается на монокристаллы размером до нескольких миллиметров. Проведены измерения температурной зависимости динамической магнитной восприимчивости синтезированных монокристаллов на частоте 100 кГц, которые позволили определить температуру сверхпроводящего перехода и его ширину.

**Ключевые слова:** ростовая машина, оптическая зонная плавка, синтез, рост кристалла, монокристалл, сверхпроводимость, высокотемпературные сверхпроводники,  $p$ -симметрия параметра порядка, динамическая магнитная восприимчивость.

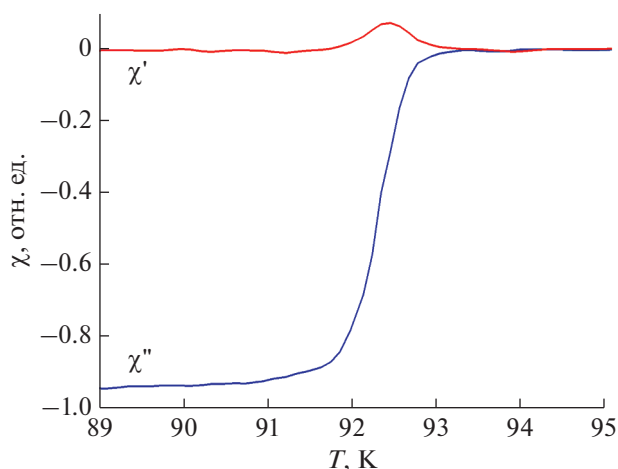
DOI: 10.31857/S1028096022020133

### ВВЕДЕНИЕ

Особенностью высокотемпературных сверхпроводников является малая длина когерентности  $\xi_0$ , характеризующая размер куперовских пар. Это напрямую обусловлено высокой температурой сверхпроводящего перехода  $T_c$ , поскольку длина когерентности обратно пропорциональна  $T_c$ . В купратных высокотемпературных сверхпроводниках с  $T_c \approx 100$  К длина когерентности порядка 10 нм, что сравнимо с размером элементарной ячейки сверхпроводника. Сверхпроводящие свойства материалов очень чувствительны к дефектам кристалла с размерами порядка  $\xi_0$ , т.е. в случае высокотемпературных сверхпроводников сравнимыми с размерами элементарной ячейки. Поэтому при экспериментальном исследовании физи-

ческих свойств высокотемпературных сверхпроводящих материалов крайне важным оказывается их однородность на атомарных размерах. Это накладывает повышенные требования к качеству исследуемых кристаллов.

Среди методов, позволяющих вырастить совершенные образцы, выделяется метод бестигельной оптической зонной плавки, с использованием которого можно получить высококачественные монокристаллы без посторонних примесей, что бывает затруднительно сделать при использовании других технологий. С его помощью в основном выращивают различные оксидные системы [1–6]. В настоящей работе описано не только получение хорошо известных веществ – чистых висмутовых высокотемпературных сверхпроводников  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ,



**Рис. 1.** Температурная зависимость действительной ( $\chi'$ ) и мнимой ( $\chi''$ ) компонент динамической магнитной восприимчивости монокристалла  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  на частоте  $f = 100$  кГц.

но и предпринята попытка расширить границы применимости метода для выращивания висмутовых высокотемпературных сверхпроводников, допированных лантаном:  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$ . Также подробно описан синтез экзотического сверхпроводника  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  с предполагаемой  $p$ -симметрией сверхпроводящего параметра порядка. Ограничения метода продемонстрированы при синтезе иттриевых высокотемпературных сверхпроводников.

### ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для выращивания монокристаллов методом оптической зонной плавки используется ростовая машина FZ-T-4000-N-VI-VPO-PC. На этой установке нагрев материала осуществляется четырьмя сменными галогеновыми лампами мощностью от 150 до 1000 Вт. В рабочей зоне находятся два спрессованных стержня из нужного материала, расположенных на одной оси один над другим. Нижний стержень называется затравочным, на нем начинается рост кристалла, верхний — питающим, его вещество кристаллизуется. Стержни находятся внутри герметичной кварцевой трубы. Такая конструкция позволяет проводить рост кристаллов на воздухе, в атмосфере аргона, кислорода или в вакууме (порядка  $10^{-3}$  атм.). В рабочем режиме стержни вращаются в противоположных направлениях со скоростью около 375 об./мин. Свет ламп фокусируется на концах стержней, они плавятся, и между ними образуется жидкая перемычка. Перемещая платформу с лампами вдоль стержней, меняют зону плавления и кристаллизации. Процесс роста контролируют с помощью, направленной в рабочую зону видеокамеры.

Устойчивого роста кристалла достигают путем оптимизации ряда параметров: мощности ламп, скорости вращения стержней, положения верхнего стержня относительно нижнего, скорости движения платформы с лампами.

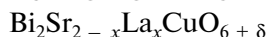
С помощью изготовленной экспериментальной установки [7] на частоте 100 кГц были проведены измерения температурной зависимости динамической магнитной восприимчивости синтезированных материалов, что позволило определить параметры сверхпроводящего перехода.

### СИНТЕЗ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$

Процедура получения монокристаллов  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  (Bi-2212) с  $T_c = 92$  К хорошо известна [8, 9]. Для синтеза используют порошки  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CuO}$  с чистотой не хуже 99.99% и  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  с чистотой не хуже 99.75%. Эти вещества смешивают с переизбытком Bi так, что итоговый состав достаточен для  $\text{Bi}_{2.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ . Смесь дополнительно перетирают в агатовой ступке до выравнивания цвета, после чего ее отжигают в печи при температуре до  $860^\circ\text{C}$ . В процессе отжига идет твердофазная реакция, приводящая к образованию сложного поликристаллического оксида черного цвета. Из синтезированного порошка с помощью гидравлического пресса получают цилиндрические стержни диаметром 7 мм и длиной до 10 см. Далее стержни дополнительно отжигают на воздухе при температуре до  $850^\circ\text{C}$ , а потом проплавляют на установке оптической зонной плавки для увеличения плотности, прочности и гомогенности состава. Плавление ведут с помощью четырех ламп номинальной мощностью 500 Вт при мощности около 25% со скоростью протягивания от 20 до 30 мм/ч на воздухе. Также проводили плавление в атмосфере  $\text{O}_2$ , но изменений по сравнению с воздухом не наблюдали.

Рост монокристалла Bi-2212 проводят на воздухе со скоростью 0.2 мм/ч при мощности ламп около 25%. Синтез обычно идет непрерывно в течение недели. Образуется сросток шихты черного цвета длиной около 3 см, при раскалывании которого можно найти монокристаллы площадью  $\sim 1$  мм<sup>2</sup>. На рис. 1 представлен результат измерения динамической восприимчивости такого монокристалла. Температура сверхпроводящего перехода составляет  $T_c = 92$  К, ширина перехода  $\delta T \sim 0.5$  К, т.е. исходя из параметров сверхпроводящего перехода это кристалл высокого качества.

## СИНТЕЗ МОНОКРИСТАЛЛОВ



Синтез монокристаллов  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$  был осуществлен с целью изучения новых свойств высокотемпературных сверхпроводников [10–17]. Необычным свойством таких монокристаллов является то, что в этих материалах температуру сверхпроводящего перехода можно регулировать не только уровнем допирования кислорода  $\delta$ , но и варьированием содержания лантана  $x$ . Были синтезированы монокристаллы с  $x = 0.4, 0.7$  и  $0.75$ . Состав с  $x = 0.4$  обладал наивысшей для данного семейства материалов температурой сверхпроводящего перехода  $T_c = 34$  К.

Для синтеза используют порошки  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$  с чистотой не хуже 99.99% и  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  с чистотой не хуже 99.75%. Смесь этих веществ, взятых в стехиометрических количествах, отжигают при температуре до  $850^\circ\text{C}$ , что в ходе твердофазной реакции приводит к образованию поликристаллического сложного оксида. Затем из этого порошка прессуют стержни диаметром 7 мм и длиной до 10 см и отжигают их на воздухе при температуре до  $940^\circ\text{C}$ . По данным рентгенофазового анализа, такие стержни являются однофазным продуктом. Первичное проплавление проводится на установке оптической зонной плавки с помощью четырех ламп номинальной мощностью 500 Вт при мощности около 30% со скоростью протягивания 20–30 мм/ч в атмосфере кислорода. Проплавление идет с определенными сложностями: часто происходят биения верхнего стержня и образование пузырей в жидкой зоне. Рост монокристалла осуществляется на установке оптической зонной плавки в атмосфере  $\text{O}_2$  со скоростью 0.1 мм/ч при мощности ламп около 30%. Синтез обычно идет непрерывно в течение недели, получается сросток шихты черного цвета длиной около 1.5 см, при раскалывании которого обнаруживаются монокристаллы площадью  $\sim 1$  мм<sup>2</sup>. Для равномерного распределения допирующего вещества требуется дополнительный отжиг кристалла в печи на воздухе. Монокристалл помещают в затравочный порошок и держат при температуре  $700\text{--}900^\circ\text{C}$  в течение нескольких недель (до двух месяцев). На рис. 2 представлен результат измерения динамической магнитной восприимчивости монокристаллов с разным содержанием лантана  $x$ . Температура сверхпроводящего перехода монокристалла с  $x = 0.4$   $T_c = 34$  К и ширина перехода  $\delta T \sim 0.5$  К, при  $x = 0.7$   $T_c = 18$  К и  $\delta T \sim 1.1$  К, при  $x = 0.75$ ,  $T_c = 10.5$  К и  $\delta T \sim 0.6$  К. Исходя из параметров сверхпроводящего перехода получены кристаллы хорошего качества.

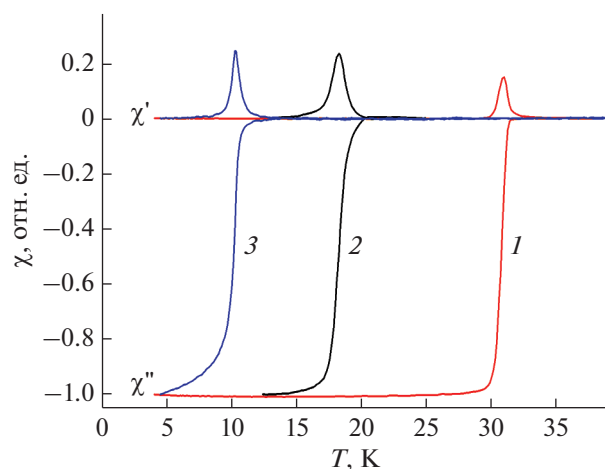
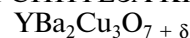


Рис. 2. Температурная зависимость динамической магнитной восприимчивости монокристаллов  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$ ,  $x$ : 0.4 (1); 0.7 (2); 0.75 (3).

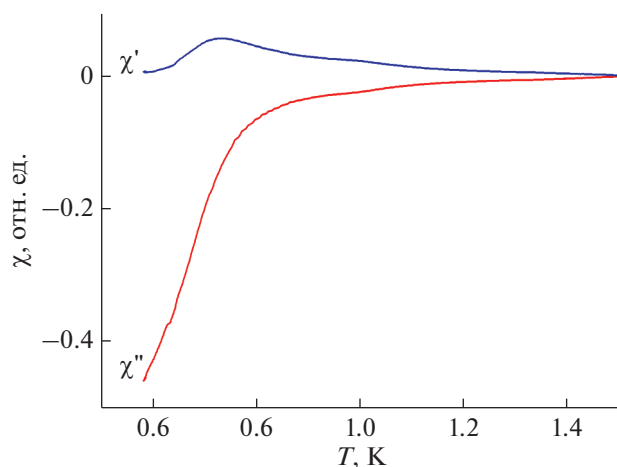
СИНТЕЗ МОНОКРИСТАЛЛОВ  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ 

Это вещество обладает необычными свойствами, в частности оно предположительно является сверхпроводником с  $p$ -симметрией сверхпроводящего параметра порядка [18, 19]. Для синтеза используют  $\text{RuO}_2$  и  $\text{SrCO}_3$  с чистотой не хуже 99.99%. Смесь этих веществ, взятых в стехиометрических количествах, отжигают при температуре  $900^\circ\text{C}$ . Полученный порошок прессуют в стержни диаметром 7 мм и длиной до 10 см и отжигают на воздухе при температуре  $900^\circ\text{C}$ . Дополнительное проплавление стержней в данном случае не проводят. Рост монокристалла на установке оптической зонной плавки осложнен тугоплавкостью вещества – плавление началось только при повышении мощности четырех ламп (500 Вт) до 95%. Рост проходит в атмосфере  $\text{O}_2$  со скоростью 26 мм/ч при мощности около 98% в течение 30 мин. Синтез протекает с рядом сложностей – в рабочей зоне образуется черный налет, содержащий Ru, который постепенно уменьшает прозрачность кварцевой трубы. По окончании роста был получен сросток шихты черного цвета длиной 15 мм, который через некоторое время развалился на кристаллы. На рис. 3 представлен результат измерения динамической восприимчивости такого кристалла. Температура сверхпроводящего перехода составляет  $T_c = 0.7$  К, но ширина перехода порядка  $T_c$  – переход начинается при  $T = 1.5$  К.

## ПОПЫТКИ СИНТЕЗА КРИСТАЛЛОВ



Метод оптической зонной плавки по тем или иным причинам оказался непригоден для синтеза монокристаллов некоторых веществ. Так, не уда-



**Рис. 3.** Температурная зависимость действительной ( $\chi'$ ) и мнимой ( $\chi''$ ) частей динамической магнитной восприимчивости кристалла  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ .

лось получить монокристаллы известного высокотемпературного проводника  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$  (YBCO). Попытку вырастить монокристаллы этого вещества указанным методом осуществляли в соответствии с процессом, описанным в [20].

Для этой работы использовали заранее приготовленный поликристаллический сложный оксид YBCO в виде порошка. Стандартным способом из этого порошка изготовили стержни диаметром 7 мм и длиной до 10 см, затем отожгли их в печи при  $920^\circ\text{C}$ . Согласно [20] проплавление стержней в этом случае не проводили, а перед началом роста кварцевую трубу продували газом аргона при атмосферном давлении в течение 20 мин.

Рост монокристалла на установке оптической зонной плавки проводили в атмосфере Ar. Жидкую зону удалось создать при мощности четырех ламп (150 Вт) 50%, но по сравнению с ростом кристаллов других составов она имела малый размер — порядка 1 мм. Затем мощность постепенно поднимали до 65%, чтобы стабилизировать зону проплава, и попробовали протягивать материал со скоростью 0.4 мм/ч. Но во время синтеза постоянно возникали деформации зоны, приводящие к ее обрыву. Также в ходе процесса кварцевая труба покрылась желтым налетом, который задерживал часть светового потока. Поскольку не удалось добиться существования устойчивой жидкой зоны, рост монокристалла этого вещества оказался невозможен. Были проведены поисковые эксперименты, в ходе которых меняли давление, расход и состав газа в кварцевой трубе, подбирали температурные режимы стабилизации зоны расплава, но кристалл YBCO таким методом получить не удалось.

Ниже перечислены причины, из-за которых, по нашему мнению, не удалось получить моно-

кристалл YBCO методом оптической зонной плавки.

Визуально при нагреве расплавленное вещество стекает от верхнего стержня к нижнему. Жидкость впитывается в материал нижнего стержня, зона расплава становится тонкой, и в какой-то момент происходит ее обрыв.

В случае термического разложения вещества жидкой зоны или образования в ней нескольких фаз с различной кристаллической структурой и температурой плавления возможно испарение компонентов расплава с образованием на стенках кварцевой трубы налета, затрудняющего прохождение света в рабочую зону. Это ведет к снижению температуры жидкой зоны и ее постепенному отвердеванию.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе описана процедура роста монокристаллов нескольких семейств сверхпроводников — висмутовых высокотемпературных сверхпроводников  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$  и сверхпроводника с предполагаемой  $p$ -симметрией сверхпроводящего параметра порядка  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ . Также приведены условия синтеза методом оптической зонной плавки иттриевых высокотемпературных сверхпроводников  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ , которые не привели к образованию монокристаллов.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках Госзадания ИФТТ РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Akashi T., Matumi K., Okada T., Mizutani T. // IEEE Trans. 1969. V. 5. P. 285. <https://doi.org/10.1109/TMAG.1969.1066457>
2. Dabkowska H., Gaulin B.D. // J. Optoelectronics Adv. Mater. 2007. V. 9. P. 1215.
3. Koohpayeh S., Fort D., Abell J. // Progress Cryst. Growth Charact. Mater. 2008. V. 54. P. 121. <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2008.06.001>
4. Wolff N., Schwaigert T., Siche D., Schlom D., Klimm D. // J. Cryst. Growth. 2019. V. 532. P. 125426. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2019.125426>
5. Ning Sh., Wang Y., Zhu Zh., Zhang J. // CrystEngComm. 2020. V. 22. P. 8236. <https://doi.org/10.1039/D0CE01236J>
6. Gao M., Zhang P., Luo L., Guo R., Wang Yu. // Optik. 2021. V. 225. P. 165814. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.165814>
7. Neminsky A.M., Nikolaev P.N., Shovkun D.V., Laukhina E.E., Yagubskii E.B. // Phys. Rev. Lett. 1994. V. 72. P. 3092. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.72.3092>

8. Wen J.S., Xu Z.J., Xu G., Hücker M., Tranquada J., Gu G.D. // J. Cryst. Growth. 2008. V. 310. P. 1401. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2007.09.028>
9. Gu G., Takamuku K., Nakamura N., Kagiya S., Koshizuka N., Tanaka S. Crystal growth of high- $T_c$  superconductor  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$  by floating zone method // Advances in Superconductivity V – Proc. 5th Int. Symposium on Superconductivity. Kobe, 1992. P. 573. [https://doi.org/10.1007/978-4-431-68305-6\\_128](https://doi.org/10.1007/978-4-431-68305-6_128)
10. Кулаков А.Б., Шовкун Д.В., Трунин М.Р. // Неорганические материалы. 2019. Т. 55. № 12. С. 1319. <https://doi.org/10.1134/S0002337X19120091>
11. Vinnikov L.Ya., Yukina A.G., Zverev V.N., Shovkun A.D., Kulakov A.B. // J. Exp. Theor. Phys. 2014. V. 119. P. 514. <https://doi.org/10.1134/S1063776114080196>
12. Smits A.J., Elion W.J., van Ruitenbeek J., Jongh L.J., Groen P. // Physica C. 1992. V. 199. P. 276. [https://doi.org/10.1016/0921-4534\(92\)90411-5](https://doi.org/10.1016/0921-4534(92)90411-5)
13. Ono S., Ando Y. // Physica C. 2003. V. 388. P. 321. [https://doi.org/10.1016/S0921-4534\(02\)02472-3](https://doi.org/10.1016/S0921-4534(02)02472-3)
14. Röhler J. // Physica C. 2009. V. 470. P. 39. <https://doi.org/10.1016/j.physc.2009.11.027>
15. Ando Y., Murayama T., Ono S. // Physica C. 2000. V. 341. P. 1913. [https://doi.org/10.1016/S0921-4534\(00\)01363-0](https://doi.org/10.1016/S0921-4534(00)01363-0)
16. Müller R., Schneider M., Janowitz Ch., Unger R.-S., Stemmler T., Krapf A., Dwelk H., Manzke R., Roßnagel K., Kipp L., Skibowski M. // J. Superconduct. 2001. V. 14. P. 659. <https://doi.org/10.1023/A:1013235407579>
17. Shastry B., Mai P. // Phys. Rev. B. 2020. V. 101. P. 115 121. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.115121>
18. Kashiwaya S., Kambara H., Kashiwaya H., Furuta T., Yaguchi H., Asano Y., Tanaka Y., Maeno Y. // Physica C. 2010. V. 470. P. S736. <https://doi.org/10.1016/j.physc.2010.02.007>
19. Bakurskiy S.V., Fominov Ya.V., Shevchun A.F., Asano Y., Tanaka Y., Kupriyanov M.Yu., Golubov A.A., Trunin M.R., Kashiwaya H., Kashiwaya S., Maeno Y. // Phys. Rev. B. 2018. V. 98. P. 134508. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.134508>
20. Oka K., Ito T. // Physica C. 1994. V. 235–240. № 1. P. 355. [https://doi.org/10.1016/0921-4534\(94\)90359-X](https://doi.org/10.1016/0921-4534(94)90359-X)

## Using the Optical Zone Melting for Growing Single Crystals of Superconductors

A. D. Shovkun<sup>1</sup>\*, A. F. Shevchun<sup>1</sup>, D. V. Shovkun<sup>1</sup>, and N. V. Barkovskii<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Solid State Physics RAS, Chernogolovka, 142432 Russia

\*e-mail: afsharov@gmail.com

The degree of reliability of fundamental studies of superconductivity depends on the quality of the materials under study. The traveling solvent floating zone method makes it possible to obtain high-quality single crystals without impurities, which can be difficult to do when using other technologies. The paper describes the growth procedure for single crystals of several families of superconductors – bismuth high-temperature superconductors  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  and  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{CuO}_{6+\delta}$  and a superconductor with an assumed  $p$ -symmetry of the superconducting order parameter  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ . The search conditions for the traveling solvent floating zone synthesis of yttrium high-temperature superconductors  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+\delta}$ , which did not lead to the formation of single crystals, are discussed. The procedure for obtaining single crystals includes several steps. The first step is to anneal a mixture of powders of the required oxides and carbonates, taken in certain proportions, at temperatures up to 850°C. A solid-phase reaction takes place, leading to the formation of the polycrystalline complex oxide, from which rods with a length of about 5–10 cm are obtained using a hydraulic press. The second step is annealing the rods in air at temperatures up to 940°C and, if necessary, melting in a traveling solvent floating zone unit using 500 W lamps at a power of 20–95% at a pulling rate of 20–30 mm/h. The third step is the direct growth of a single crystal at a power from 20 to 95% at a rate of 0.1–20 mm/h. As a result, a mixture is obtained, which, when cracked, disintegrates into single crystals up to several millimeters in size. Measurements of the temperature dependence of the dynamic magnetic susceptibility of the synthesized single crystals have been carried out at a frequency of 100 kHz, which made it possible to determine the temperature of the superconducting transition and its width.

**Keywords:** growth machine, optical zone melting, synthesis, crystal growth, single crystal, superconductivity, high-temperature superconductors,  $p$ -symmetry of the order parameter, dynamic magnetic susceptibility.