

АНОТАЦІЯ

Степанов В.Б. **Транспортні властивості і термоЕРС міді і мідно-оксидних ВТНП, роль дефектів.** – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 104 «Фізика та астрономія». – Фізико-технічний інститут низьких температур імені Б.І. Веркіна Національної академії наук України, Харків, 2021.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню основоположних електронних процесів, що виникають в полікристалічній міді і мідно-оксидних високотемпературних надпровідниках (ВТНП) $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ під впливом різних дефектів. Наявність домішок і дефектів, що виникають в модельному матеріалі – полікристалічній міді, під впливом пластичної деформації, досліджується за допомогою методу термоелектрорушійної сили (термоЕРС) – з метою отримання інформації про фізичну природу взаємодії електронної підсистеми з дислокаціями і домішками. Поряд з цим, за допомогою методу термоЕРС і псевдощільового аналізу в рамках моделі локальних пар, були досліджені полікристалічні зразки і тонкі плівки $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ при наявності домішок і дефектів, що виникають відповідно в результаті безкисневого відпалу полікристалів і в залежності від способу приготування плівок – з метою отримання інформації про фізичну природу взаємодії надпровідності і дефектів і їх можливий вплив на поверхню Фермі (ПФ). Показано, що вимірювання термоЕРС, яка залежить від величини і форми ПФ, є дуже інформативним методом дослідження позначених вище сполук.

У **вступі** коротко обґрунтована актуальність теми дисертаційної роботи, визначені мета та основні завдання досліджень, об'єкти, предмет і методи досліджень. Сформульована та викладена наукова новизна й практична значимість отриманих результатів. Наведено дані про особистий внесок дисертанта, апробацію роботи та публікації за темою дисертації, а також подається інформація про структуру та обсяг дисертаційної роботи.

Перший розділ «Поведінка коефіцієнту Зеєбека в міді та мідно – оксидних високотемпературних надпровідниках, основні властивості ВТНП $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (Огляд літератури)» присвячено аналізу літературних даних щодо структури та фізичних властивостей досліджуваних об'єктів. Розглянуті теоретичні основи фізики термоЕРС в металах, де приведені відомості про температурну залежність коефіцієнта Зеєбека, $S(T)$, в простих металах (міді), і складних з'єднаннях. Проведено аналіз поведінки термоЕРС в мідно-оксидних надпровідниках $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ в рамках різних моделей електронного транспорту. Описані основні властивості ВТНП, які відрізняють їх від низькотемпературних надпровідників (НТНП). Охарактеризовано такі поняття як псевдощільна і локальні пари, розглянуті різні точки зору на механізм надпровідного спарювання в ВТНП. Надається інформація стосовно структури і фазової діаграми купратів $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Звернута увага на процеси які відбуваються в ВТНП при зниженні щільності носіїв заряду і затронуті питання анізотропії властивостей і специфіка поведінки локальних пар в ВТНП. Для вивчення взаємозв'язку між впливом дефектів на поведінку флуктуаційних куперовських пар вище T_c і властивостями ВТНП нижче T_c були детально розглянуті теоретичні аспекти опису температурних залежностей густини критичних струмів в ВТНП в порівнянні із флуктуаційною провідністю в тонких плівках $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ з різною кількістю дефектів.

У другому розділі «Досліджувані зразки і експериментальні методики» наведено опис отримання і процедури підготовки до вимірювань досліджуваних зразків з міді (Cu), міднооксидних полікристалів і тонких плівок $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Детально розглянута методика пластичної деформації мідного дроту і технологія виготовлення полікристалів і тонких плівок $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ відповідно методами пресування і імпульсного лазерного напилення (PLD), а також технологія отримання зразків полікристалів $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ з різною щільністю носіїв заряду з використанням відпалу в безкисневому середовищі. Надано опис конструкції кріостата, вставки для кріплення зразків, а також процедури підготовки зразків до

досліджень питомого опору і термоЕРС. Описані методи вимірювання електроопору і термоЕРС при низьких температурах.

Третій розділ «Вплив пластичної деформації на температурні залежності питомого опору і термоЕРС в міді» присвячений визначенню властивостей реальних металів при низьких температурах при зміні типу і щільності дефектів кристалічної структури під впливом пластичної деформації. Виявлено істотні аномалії температурних залежностей питомого опору і термоЕРС в полікристалічній міді.

Один з методів дослідження пластичних деформацій заснований на вимірюванні термоЕРС, використовуючи який, в дисертації зроблена спроба дати відповідь на питання про взаємодію домішок і дислокацій в полікристалічній міді. Вперше в температурному інтервалі 4,2–300К були отримані порівняльні результати експериментального дослідження питомого електроопору, $\rho(T)$, і термоЕРС, $S(T)$, зразків полікристалічної міді, під впливом пластичної деформації при кімнатній температурі. Вперше з високою точністю (похибка $\sim 1\div 3\%$) виявлено ряд корелюючих між собою аномалій на температурних залежностях ρ і термоЕРС, пов'язаних з дислокаціями. Показано, що ймовірною причиною цих аномалій може бути резонансне розсіювання вільних електронів і теплових фононів на локалізованих поблизу дислокацій електронах.

Виявлено, що під впливом пластичної деформації на залежностях диференціальної термоЕРС, $S_{AB}(T)$, умовно чистих (Cu-99,99%) і умовно брудних (Cu-99,9%) зразків міді виникає чіткий мінімум при низьких температурах, який є чутливим індикатором процесів, що протікають в зразку при різних ступенях пластичної деформації. Доведено, що величина мінімуму і його температура ($T_{min} \sim 25$ К) більше в чистих зразках. Зрушення мінімуму до $T_{min} \sim 13$ К, виявлене в брудних зразках, обумовлене більшою інтенсивністю взаємодії домішок з дислокаціями, що виникають у результаті деформації.

Проведено детальні дослідження залежностей температури і абсолютної величини мінімуму S_{AB} від величини пластичної деформації ε , від нуля до $\varepsilon = 95\%$. Паралельно з термоЕРС вимірювалося значення відносного питомого

електроопору зразка після деформації ρ_d , нормованого на величину залишкового питомого опору недеформованого зразка ρ_{nd} , виміряного при 4,2 К. На підставі отриманих даних зроблено висновок, що виявлений немонотонний характер деформаційних залежностей мінімуму термоЕРС і електроопору безпосередньо відображає еволюцію дефектної структури зразків зі збільшенням деформації. З великою ймовірністю така поведінка може бути також пов'язана з трансформацією поверхні Фермі (ПФ), обумовленої спотвореннями кристалічної структури міді під впливом пластичної деформації, оскільки термоЕРС залежить від величини і форми ПФ.

У четвертому розділі «Порівняльний аналіз температурних залежностей питомого опору, псевдощільності та термоЕРС у полікристалах $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ при зниженні щільності носіїв заряду» наведено результати дослідження впливу дефектів, отриманих відпалом, на щільність носіїв заряду n_f , питомий опір $\rho(T)$, термоЕРС $S(T)$, флуктуаційну провідність (ФЛП) $\sigma'(T)$ і псевдощільну (ПЩ) $\Delta^*(T)$ текстурованого полікристала $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) з малим відхиленням від кисневої стехіометрії (зразок S1 з $T_c=90$ К). Перевагою полікристалів є те, що в них n_f може помітно зменшуватися в процесі відпалу зразків в безкисневому середовищі. У разі сильної зміни n_f в зразках можуть виникати різні дефекти, які помітно змінюють структуру зразка. Здавалося дуже бажаним з'ясувати, як змінюються зазначені вище властивості одного і того ж зразка, якщо відпалом міняти в ньому щільність носіїв заряду з урахуванням формування дефектів. Зазначимо, що такі дослідження раніше не проводились.

Виявлено, що під впливом відпалу n_f , а, отже, і T_c оптимально допованого (ОД) зразка (S1) зменшувалася від 90 К відповідно до 86 К (S2) і 80 К (S3). Таким чином показано, що при зменшенні n_f під впливом відпалу T_c знижується на 10 К, тоді як температура відкриття ПЩ, T^* , помітно збільшується на ~ 18 К, що знаходиться в повній відповідності з фазовою діаграмою ВТНП для YBCO. Одночасно, $\rho(T)$ помітно зростає, що вказує на формування додаткових дефектів в зразках. В хороших текстурованих полікристалах YBCO такими дефектами

можуть бути точкові дефекти, що виникають при збільшенні кількості кисневих вакансій в площинах CuO_2 .

Одночасно були виміряні залежності $S(T)$ для всіх трьох зразків. Вперше показано, що залежності $S(T)$, лінійні при високих температурах, змінюють нахил точно при $T = T^*$. Залежності $S(T)$ вдалося описати в рамках емпіричної “двухзонної моделі з додатковим лінійним по температурі вкладом”, в якій передбачається наявність у функції густини станів, $D(E)$, вузького резонансного піку лоренцевої форми, розташованого поблизу рівня Фермі. Також було враховано, що $S(T)$ падає в нуль при $T \sim T_c$. Вперше було показано, що модель відмінно описує $S(T)$ всіх трьох зразків в області високих температур, але відхиляється вниз від експерименту при $T = T^*$. Виявлені істотні аномалії на залежностях $S(T)$ дозволяють зробити висновок що така поведінка підтверджує трансформацію ПФ при $T \leq T^*$, яку припускають деякі сучасні теорії. *Це перший найбільш вагомий результат дисертації.*

Збільшення числа дефектів при відпалі підтверджується виявленою зміною температурних залежностей $\sigma'(T)$ та $\Delta^*(T)$. Як добре відомо, лінійний хід $\rho(T)$ вище T^* є невід'ємною частиною нормального стану купратів (наприклад, YBCO), який характеризується стабільністю поверхні Фермі. При $T \leq T^*$ $\rho(T)$ відхиляється від лінійності, що призведе до появи надлишкової провідності $\sigma'(T)$, яка визначається рівнянням $\sigma'(T) = 1/\rho(T) - 1/\rho_N(T)$, де ρ – вимірюваний в експерименті питомий опір, а $\rho_N(T) = aT + \rho_0$ являє собою питомий опір зразка в нормальному стані, екстрапольований в область низької температури. Нагадаємо, що при $T = T^*$ не тільки $\rho(T)$ відхиляється від лінійності, але і густина станів $D(E)$ на рівні Фермі починає поступово зменшуватися, що означає відкриття ПЩ. Крім того, як зазначено вище, при $T = T^*$, поверхня Фермі починає змінюватися, швидше за все, через формування локальних пар трохи нижче T^* . Таким чином, правильне визначення T^* має першорядне значення для аналізу ФЛП і ПЩ. Наведений в дисертації точний метод знаходження T^* дозволяє впевнено і з достатньою точністю визначати T^* і проводити аналіз і ФЛП, і ПЩ.

Відповідно до сучасних уявлень, невелика довжина когерентності, в поєднанні з квазідвовимірною структурою ВТНП, призводить до утворення помітного, в порівнянні зі звичайними надпровідниками, діапазону надпровідних (НП) флуктуацій, ΔT_{fl} , в купратах вище T_c . Зазвичай в YBCO $\Delta T_{fl} = T_{01} - T_G = (10-20)$ К, де T_G – це температура Гінзбурга, до якої працює теорія середнього поля Боголюбова. Як вже зазначалося, у цьому діапазоні флуктуаційні куперовські пари поведуться, як звичайні НП пари, але без дальнього порядку (так звані «коротко діючі фазові кореляції»), а надлишкова провідність, $\sigma'(T)$, підпорядковується класичним флуктуаційним теоріям. Головне, як вже згадувалося вище, поведінка термоЕРС в діапазоні НП флуктуацій раніше детально не вивчалася.

Показано, що $\sigma'(T)$ зразка S1 поблизу T_c добре описується флуктуаційною теорією Асламазова-Ларкіна для 3D систем, демонструючи 3D-2D кросовер при підвищенні температури. Вище температури кросовера $T_0 > T_c$, тобто в області 2D флуктуацій, експеримент відмінно апроксимується 2D рівнянням Макі-Томпсона (МТ) теорії Хікамі-Ларкіна для ВТНП, що характерно для YBCO без дефектів. Відповідно, в разі зразків S2 і S3 МТ внесок повністю пригнічений дефектами, і вище T_0 $\sigma'(T)$ апроксимується рівнянням моделі Лоуренса-Доніаха, що типово для YBCO при наявності дефектів.

Нагадаємо, що для аналізу надлишкової провідності $\sigma'(T)$ у всьому діапазоні температур від T^* до T_G ми використовуємо рівняння в якому $(1 - T/T^*)$ визначає кількість спарених ферміонів, що виникають при $T \leq T^*$, і $\exp(-\Delta^*/T)$ дає кількість пар, зруйнованих тепловими флуктуаціями при наближенні до T_c . Вирішуючи це рівняння щодо $\Delta^*(T)$, ми отримуємо рівняння для аналізу ПЩ в усьому зазначеному діапазоні температур. Аналіз залежностей $\Delta^*(T)$ показав, що для зразка S1 залежність $\Delta^*(T)$ така ж, як і у ОД монокристала YBCO без дефектів, але, як і очікувалось, змінюється при збільшенні числа дефектів при відпалі.

Вперше проведено порівняння експериментальних даних отриманих для питомого опору і термоЕРС з температурною залежністю ФЛП і псевдощільни

$\Delta^*(T)$ при різних стадіях відпалу (різних n_f). Виявлено, що, поблизу T_c , $S(T)$ завжди демонструє максимум при $T = T_{01}$, яка обмежує область надпровідних флуктуацій зверху, а потім, як і очікувалося, починає зменшуватися і швидко падає до нуля при $T \leq T_0$. Це область, де починають формуватися флуктуаційні куперовські пари, які, швидше за все, закорочують електронний транспорт, зменшуючи, таким чином, термоЕРС. Той факт, що термоЕРС демонструє максимум точно при $T = T_{01}$, також був виявлений вперше.

На жаль, механізм формування термоЕРС в ВТНП до кінця нез'ясований. Згідно з однією із теорій, розвиненою для широкого спектра сильно корельованих електронних систем в межах переважаючого розсіювання на домішках / дефектах, $S/T \sim (C_e/T)(1/n_f e)$, де C_e – питома електронна теплоємність і e – заряд електрона. Таким чином, при низьких температурах термоЕРС в першому наближенні представляє електронну теплоємність, нормовану на n_f . Щоб з'ясувати еволюцію термоЕРС і прояснити можливу зміну електронної взаємодії і трансформацію поверхні Фермі в наших зразках зі зменшенням n_f при відпалі, були проаналізовані залежності S/T від $\log T$ в рамках даної моделі.

Вперше спостерігалось три різних типи залежностей S/T від $\log T$ для зразків S1, S2, S3, що дозволяє припустити, що механізм електронної взаємодії в YBCO змінюється після відпалу, оскільки $S/T \sim 1/n_f$. Показано, що S1 ($T_c = 90$ К) проявляє досить незвичайну, майже плоску залежність S/T від $\log T$ в інтервалі від ~ 280 К до T_c , при цьому, як вже зазначалося, спостерігається зміна нахилу при T^* . Ця залежність типова для $p \geq p^*$, де приведена щільність носіїв заряду p^* відповідає квантовій критичній точці (ККТ) в купратах, нижче якої виникає ПЩ у ВТНП. Відповідно, S2 ($T_c = 86$ К) виявляє нелінійну залежність S/T при високих T , але, як і очікувалося, чітка лінійна залежність $\log(T_0/T)$, де T_0 визначає масштаб вздовж осі Y , спостерігається в широкому діапазоні температур при $T < T^*$, що типowo для $p \leq p^*$. Для зразка S3 з допудванням набагато менше, ніж p^* ($T_c = 80$ К), S/T нелінійна в цілому температурному діапазоні від ~ 280 К до T_c і піддається значному збільшенню при низькій температурі.

Виявлені незвичайні залежності S/T від $\log T$ дозволяють зробити висновок, що така поведінка термоЕРС в наших зразках підтверджує, що p^* являє собою квантову критичну точку, нижче за яку виникає зарядове впорядкування (charge density wave, CDW), яке викликає перебудову поверхні Фермі, флуктуації якої, найімовірніше, відповідають за логарифмічну термоЕРС виявлену при $p \leq p^*$. Таким чином, запропоновано феноменологічну інтерпретацію ефектів, які спостерігаються на температурній залежності термоЕРС полікристалів YBCO при переході щільності носіїв заряду через ККТ. *Це другий, найбільш вагомий результат дисертації.*

У п'ятому розділі «Критичні струми і флуктуаційна провідність в плівках $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ » наведено результати експериментальних досліджень густини критичних струмів нижче T_c в порівнянні з аналізом флуктуаційної провідності вище T_c в цих же зразках.

Механізми розсіювання нормальних носіїв в ВТНП вище T_c , також як і динаміка квазічастинок в ВТНП при $T < T_c$, як і раніше до кінця нез'ясовані. Як відомо температурна залежність довжини когерентності, як в площині ab , так і вздовж осі c , $\xi(T) = \xi(0)(1-T/T_c)^{-1/2}$, нижче T_c така ж, як і вище T_c . Логічно припустити, що поблизу T_c , де $\xi(T) \gg d$, також, як і для флуктуаційних куперовських пар (ФКП) вище T_c , при $T < T_c$ повинен спостерігатися 3D режим, який зі зменшенням температури переходить в 2D режим при $\xi(T) < d$, де d – розмір елементарної комірки YBCO уздовж осі c . Вочевидь, що при температурі 3D-2D кросовера T_0 при $T < T_c$ також має спостерігатися зміна температурної залежності критичного струму ВТНП, $j_c(T)$, проте це питання не було вивчено.

В дисертації вперше проведено порівняльний аналіз результатів, отриманих при вимірюванні флуктуаційної провідності $\sigma'(T)$ вище T_c та густини критичного струму $j_c(T)$ нижче T_c в плівках $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, які мають різну кількість дефектів – зразки W62, W136 і W154. Показано, що з ростом числа дефектів $\rho(T)$ плівок помітно зростає. Збільшення числа дефектів підтверджується очікуваною зміною температурних залежностей $\sigma'(T)$. Виявлено, що, також як і в полікристалах YBCO (див. Розділ 4), $\sigma'(T)$ зразка W136 поблизу T_c підпорядковується 3D теорії

Асламазова-Ларкіна, демонструючи 3D-2D кросовер при підвищенні температури. Вище температури кросовера $T_0 > T_c$ в області 2D флуктуацій, експеримент відмінно апроксимується 2D рівнянням Макі-Томпсона для ВТНП, що характерно для YBCO з малою кількістю дефектів. Відповідно, в разі зразка W154 МТ внесок повністю пригнічений дефектами, і вище T_0 $\sigma'(T)$ апроксимується рівнянням моделі Лоуренса-Доніаха, що типово для YBCO при наявності дефектів.

З іншого боку, доведено, що в плівках, які практично не мають дефектів (зразок W62), залежність $j_c(T)$ повністю відповідає моделі малокутових границь розділу кристалічних блоків (МГРБ), що визначає залежність $j_c(T)$ в таких ВТНП. В області низьких температур $j_c(T) \sim t^{1.45}$, де $t = (1 - T/T_c)$, що близько до залежності $j_c(T) \sim t^{3/2}$, яку передбачає теорія для плівок без дефектів. Відповідно, при наближенні до T_c залежність $j_c(T)$ наближається до квадратичного закону $j_c(T) \sim t^2$. Згідно МГРБ, при температурі t_c зміни нахилу від $s = 3/2$ до $s = 2$ критичний кут $\theta_c(T)$ дорівнює максимальному куту на шляхах протікання НП струму, що дозволяє оцінити величину характерних кутів разорієнтації кристалічних блоків в плівці W62.

Таким чином, використовуючи модель МГРБ визначено такі параметри плівки як критичний кут разорієнтації кристалічних блоків в плівці, при якому змінюється нахил $j_c(T)$, та коефіцієнт прозорості міжблочних границь, які збігаються з даними літератури. Істотно, що в даному випадку поблизу T_c нахил $j_c(T)$ зростає. З іншого боку, якщо в зразку формується специфічна структура дефектів, що виникає при певних умовах в c -орієнтованих епітаксійних ВТНП плівках, то спостерігається різке зростання величини j_c . В той же час, нахил залежностей $j_c(T)$ поблизу T_c , навпаки, зменшується. Таким чином, встановлено, що в плівках YBCO, які мають дефекти, модель МГРБ не працює.

Вперше з'ясовано, що в плівках YBCO з дефектами нахил залежностей $j_c(T)$ поблизу T_c змінюється при тому ж значенні відносної температури $t_0 = (1 - T/T_c)$, при якому вище T_c спостерігається 3D-2D кросовер на температурній залежності ФЛП $\sigma'(T)$. Таким чином, з вимірювань густини критичного струму

вперше доведено, що в ВТНП нижче T_c також відбувається 3D-2D кросовер причому при тому ж значенні відносної температури, що і вище T_c . Іншими словами, нижче T_c 3D-2D кросовер також відбувається при температурі, при якій $\xi_c(T) = d$. Це, фактично, третій, найбільш вагомий результат дисертації.

Поблизу T_c , де $\xi_c(T) \gg d$, довжина когерентності, особливо в площині ab , дуже велика і практично не «відчуває» дефекти. Тобто, фактично, в НП стані в ВТНП поблизу T_c реалізується 3D режим з плавною течією вихорів (режим «*r-flow*»). При цьому розподіл струму по перетину зразка стає однорідним і, як наслідок, реалізується залежність $j_c(T) \propto t^{3/2}$, яка передбачається для плівок YBCO з хорошою структурою. Саме така залежність, близька до $j_c(T) \propto t^{3/2}$, вперше спостерігалася в наших експериментах для зразків W136 і W154 при малих t , тобто в 3D області поблизу T_c , підтверджуючи зроблений висновок.

Нижче t_0 ВТНП стає квазідвовимірним, оскільки тепер $\xi_c(T) \ll d$ і куперовські пари розташовані в площинах CuO_2 , які при низьких температурах не пов'язані кореляційною взаємодією (2D режим). Вперше показано, що в цьому режимі вимірюється нахил $j_c(T)$, $s=1.78$, який є характеристикою 2D стану тонких плівок YBCO при низьких температурах при наявності дефектів. Таким чином, вперше запропоновано феноменологічну інтерпретацію ефектів, які спостерігаються в поведінці густини критичних струмів $j_c(T)$ в плівках YBCO при зміні кількості дефектів.

На закінчення можна зробити висновок, що всі отримані в дисертації результати показують, що різні дефектні ансамблі, що виникають як в міді, так і в полікристалах і тонких плівках $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ при різних способах виготовлення, істотно впливають на властивості зразків.

Ключові слова: полікристалічна мідь, високотемпературні надпровідники, купрати, питомий опір, термоЕРС, надлишкова провідність, псевдощілина, флуктуаційна провідність, полікристали, тонкі плівки, критичний струм.

ABSTRACT

Stepanov V.B. **Transport properties and thermoEMF of copper and copper-oxide HTSCs, the role of defects.** – Qualification scientific paper, manuscript.

The thesis to obtain a Doctor of Philosophy degree in the specialty 104 “Physics and astronomy”. – B.I. Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkiv, 2021.

The thesis is devoted to the study of fundamental electronic processes occurring in polycrystalline copper and copper-oxide high-temperature superconductors (HTSCs) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ under the influence of various defects. The thermoelectromotive force (thermoEMF) method was used to study the presence of impurities and defects in model substance, which is polycrystalline copper subjected to plastic deformation in order to obtain information on the physical nature of the interaction of the electronic subsystem with dislocations and impurities. In addition, using the method of thermoEMF and pseudogap analysis in the model of local pairs, polycrystalline samples and thin films of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ were studied in the presence of impurities and defects arising from oxygen-free annealing of polycrystals and depending on the method of films preparation, in order to obtain information about the physical nature of the interaction of superconductivity and defects and their possible impact on the Fermi surface (FS). It is shown that the measurement of thermoEMF, which depends on the size and shape of the FS, is a very informative method of studying the above compounds.

The **introduction** briefly justifies the relevance of the dissertation topic, defines the purpose and main tasks of the research, as well as objects, subject and research methods. The scientific novelty and practical value of the obtained results are formulated. The information about the publications, the personal applicant's contribution and the approbation of the results of thesis are discussed. The information about the structure and volume of the dissertation is also given.

The **first section "Behavior of the Seebeck coefficient in copper and copper-oxide high-temperature superconductors (HTSCs), the main properties of HTSCs $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Literature review)"** is devoted to the analysis of literature data on the

structure and physical properties of the studied objects. The theoretical foundations of thermoEMF physics in metals are considered, in which information on the temperature dependence of the Seebeck coefficient, $S(T)$, in simple metals (copper) and complex compounds, such as HTSCs, is given. The behavior of thermoEMF in copper oxide superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ is analyzed within the framework of various models of electron transport. The main properties of HTSCs that distinguish them from low-temperature superconductors (LTSCs) are considered. Concepts such as pseudogap and local pairs are characterized, and different points of view on the mechanism of superconducting (SC) pairing in HTSCs are discussed. Information on the structure and phase diagram of cuprates $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ is presented. Attention is paid to the processes occurring in HTSCs with decreasing charge carriers density and the issues of anisotropy of properties and specificity of local pair behavior in HTSCs are touched upon. To study the relationship between the effect of defects on the behavior of fluctuation Cooper pairs above T_c and the properties of the HTSCs below T_c , the fluctuation conductivity and critical current density in thin $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films with different numbers of defects were investigated. Theoretical aspects of the description of fluctuation conductivity, pseudogap and critical current density in HTSCs are discussed in detail.

The **second section "Researched samples and experimental methods"** describes the production and preparation of test samples of copper (Cu), copper oxide polycrystals and thin films $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. The method of plastic deformation of copper wire and the technology of manufacturing polycrystals and thin films of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ by compression method and pulse laser deposition (PLD), respectively, as well as the technology of obtaining $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ polycrystals samples with different charge carrier density using annealing in an oxygen-free environment are considered in detail. A description of the design of the cryostat, as well as the procedure for preparing samples for resistivity and thermoEMF studies are discussed. Methods for measuring electrical resistivity and thermoEMF at low temperatures are also described.

The **third section "Influence of plastic deformation on the temperature dependences of resistivity and thermoEMF in copper"** is devoted to determining the

properties of real metals at low temperatures by changing the type and density of defects in the crystal structure under the influence of plastic deformation. Significant anomalies of temperature dependences of resistivity and thermoEMF in polycrystalline copper were revealed.

One of the methods of studying plastic deformations is based on the measurement of thermoEMF, using which, in the dissertation an attempt is made to answer the question of the interplay between impurities and dislocations in polycrystalline copper. For the first time in the wide temperature range 4.2–300 K, comparative results of an experimental study of the resistivity, $\rho(T)$, and thermoEMF, $S(T)$, of polycrystalline copper samples under the influence of plastic deformation at room temperature were obtained. For the first time with a high accuracy (error $\sim 1\div 3\%$) a number of correlated anomalies on temperature dependences $\rho(T)$ and thermoEMF associated with dislocations were revealed. It is shown that the probable cause of these anomalies may be the resonant scattering of free electrons and thermal phonons on electrons located near the dislocations.

It is found that under the influence of plastic deformation on the dependences of differential thermoEMF, $S_{AB}(T)$, of conditionally clean (Cu-99.99%) and conditionally dirty (Cu-99.9%) copper samples, there is a clear minimum at low temperatures, which is a sensitive indicator of processes occurring in the sample at different degrees of plastic deformation. It is proved that the value of the minimum and its temperature ($T_{min} \sim 25$ K) is higher in clean samples. The shift of the minimum to $T_{min} \sim 13$ K, detected in dirty samples, is due to the greater intensity of interaction of impurities with dislocations, arising as a result of deformation.

Detailed studies of the dependences of the temperature and the absolute value of the minimum on the value of plastic deformation ε , from zero to $\varepsilon = 95\%$, have been carried out. In parallel with the thermoEMF, the relative electrical resistivity of the sample after deformation ρ_d was measured, normalized to the value of the residual resistivity of the undeformed sample ρ_{nd} , measured at 4.2 K. Based on the obtained data, it was concluded that the discovered non-monotonic character of the deformation dependences of the minimum of thermoEMF and electrical resistivity directly reflects

the evolution of the defect structure of the samples with increasing deformation. Most likely, this behavior can also be associated with the transformation of the Fermi surface (FS), due to distortions of the crystal structure of copper under the influence of plastic deformation, because the thermoEMF depends on the size and shape of the FS.

The **fourth section "Comparative analysis of temperature dependences of resistivity, pseudogap and thermopower in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ polycrystals with decreasing charge carrier density"** presents the results of the study of the effect of annealing defects on the charge carrier density n_f , resistivity $\rho(T)$, thermoEMF $S(T)$, fluctuation conductivity $\sigma'(T)$ and pseudogap $\Delta^*(T)$ (PG) of a textured polycrystal $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) with a small deviation from oxygen stoichiometry (sample S1 with $T_c = 90$ K). Polycrystals have the advantage that in them n_f can be significantly reduced during the annealing of the samples in an oxygen-free environment. In the case of a strong change in n_f in the samples, various defects can occur, which significantly change the structure of the sample. It seemed highly desirable to find out how the above properties of the same sample change if the carrier density in it is changed by annealing taking into account the formation of defects. Note that such studies have not been conducted before.

It was found that under the influence of annealing n_f , and, consequently, T_c of the optimally doped (OD) sample (S1) decreased from 90 K to 86 K (S2) and 80 K (S3), respectively. Thus, it is shown that with decreasing n_f under the influence of annealing T_c decreases by 10 K, while the opening temperature of the PG, T^* , markedly increases by ~ 18 K, which is in full accordance with the phase diagram of HTSCs for YBCO. At the same time, $\rho(T)$ noticeably increases, which indicates the formation of additional defects in the samples. In good textured YBCO polycrystals, such defects may be point defects that occur when the number of oxygen vacancies in the CuO_2 planes increases.

Simultaneously, the dependences $S(T)$ were measured for all three samples. It is shown for the first time that the dependences $S(T)$, linear at high temperatures, change the slope exactly at $T = T^*$. The dependences $S(T)$ have been described in the framework of an empirical "two-band model with an additional linear temperature term", which assumes the presence in the function of density of states, $D(E)$, a narrow

resonant Lorentz peak located near the Fermi level. It was also taken into account that $S(T)$ falls to zero at $T \sim T_c$. For the first time, it was shown that the model perfectly describes the $S(T)$ of all three samples in the high temperature region, but deviates downwards from the experiment at $T = T^*$. The revealed significant anomalies on the $S(T)$ allow us to conclude that this behavior confirms the transformation of FS at $T \leq T^*$, which is predicted by some modern theories. *This is the first most important result of the dissertation.*

An increase in the number of defects during annealing is confirmed by the detected change in the temperature dependencies $\sigma'(T)$ and $\Delta^*(T)$. As is known, the linear dependence $\rho(T)$ above T^* is an integral part of the normal state of cuprates (e.g., YBCO), which is characterized by the stability of the Fermi surface. At $T \leq T^*$ $\rho(T)$ deviates from linearity, which leads to the appearance of excess conductivity $\sigma'(T)$, which is determined by the equation $\sigma'(T) = 1/\rho(T) - 1/\rho_N(T)$, where ρ is the resistivity measured in the experiment, and $\rho_N(T) = aT + \rho_0$ is a resistivity of the sample in the normal state, extrapolated to low temperatures. Recall that at $T = T^*$ not only $\rho(T)$ deviates from linearity, but also the density of states $D(E)$ at the Fermi level begins to gradually decrease, which means the opening of the PG. In addition, as noted above, at $T = T^*$, the FS begins to change, most likely due to formation of local pairs slightly below T^* . Thus, the correct determination of T^* is of paramount importance for the analysis of FLC and PG. The method for accurately determining T^* given in the dissertation allows us to confidently determine T^* and perform FLC and PG analysis.

According to modern concepts, the small coherence length in combination with the quasi-two-dimensional structure of HTSCs leads to the formation of a noticeable, in comparison with conventional superconductors, range of superconducting (SC) fluctuations ΔT_{fl} in cuprates above T_c . Usually in YBCO $\Delta T_{fl} = T_{01} - T_G = (10-20)$ K, where T_G is the Ginzburg temperature, down to which the Bogolyubov mean field theory works. As already noted, in this range, fluctuating pairs behave like ordinary SC pairs, but without long-range order (the so-called "short-range phase correlations"), and the excess conductivity $\sigma'(T)$ obeys the classical theories of fluctuations. The main

thing, as already mentioned above, has not been previously studied in detail the behavior of the thermoEMF in the region of SC fluctuations.

It is shown that the $\sigma'(T)$ of sample S1 near T_c is well described by the Aslamazov-Larkin fluctuation theory for the 3D systems, demonstrating a 3D-2D crossover with increasing temperature. Above the crossover temperature $T_0 > T_c$, i.e. in the range of 2D fluctuations, the experiment is perfectly approximated by the 2D Maki-Thompson (MT) equation of the Hikami-Larkin theory for HTSCs, which is characteristic of YBCO without defects. Accordingly, in the case of samples S2 and S3, the MT contribution is completely suppressed by defects, and above T_0 $\sigma'(T)$ is approximated by the Lawrence-Doniach model equation, which is typical for YBCO in the presence of defects.

Recall that to analyze the excess conductivity $\sigma'(T)$ over the entire temperature range from T^* to T_G , we use an equation in which $(1 - T/T^*)$ determines the number of paired fermions that arise at $T \leq T^*$, and $\exp(-\Delta^*/T)$ gives the number of pairs destroyed by thermal fluctuations when approaching T_c . Solving this equation with respect to $\Delta^*(T)$, we obtain an equation for the analysis of PG over the entire specified temperature range. Analysis of the dependences $\Delta^*(T)$ showed that for sample S1 the dependence $\Delta^*(T)$ is the same as in the OD YBCO single crystal without defects, but, as expected, changes with increasing number of defects during annealing.

For the first time, a comparison of experimental data obtained for resistivity and thermoEMF with the temperature dependences of FLC and pseudogap $\Delta^*(T)$ at different annealing stages (different n_f) was performed. It has been found that near T_c , $S(T)$ always demonstrates a maximum at $T = T_{0I}$, which limits the region of superconducting fluctuations from above, and then, as expected, begins to decrease and rapidly falls to zero at $T \leq T_0$. This is the area where fluctuating Cooper pairs (FCPs) begin to form, which are likely to shorten electronic transport, thus reducing thermoEMF. The fact that thermoEMF demonstrates the maximum exactly at $T = T_{0I}$ was also discovered for the first time.

Unfortunately, the mechanism of thermoEMF formation in HTSCs is not fully understood. According to one of the theories developed for a wide range of strongly

correlated electronic systems within the predominant scattering on impurities / defects, $S/T \sim (C_e/T)(1/n_f e)$, where C_e is the specific electron heat capacity and e is the electron charge. Thus, at low temperatures, the thermoEMF in the first approximation represents the electron heat capacity normalized to n_f . To elucidate the evolution of thermoEMF and to clarify the possible change in the electron interaction and the Fermi surface transformation in our samples with decreasing n_f during annealing, the dependences of S/T on $\log T$ were analyzed within this model.

For the first time, three different types of S/T dependences on $\log T$ were observed for YBCO samples S1, S2, S3, which suggests that the mechanism of electronic interaction in YBCO changes after annealing, since $S/T \sim 1/n_f$. It is shown that S1 ($T_c = 90$ K) shows a rather unusual, almost flat dependence of S/T on $\log T$ in the range from ~ 280 K to T_c , while, as already noted, there is a change in slope at T^* . This dependence is typical for $p \geq p^*$, where the reduced density of charge carriers p^* corresponds to the quantum critical point (QCP) in cuprates, below which a PG opens in HTSCs. Accordingly, S2 ($T_c = 86$ K) shows a nonlinear dependence of S/T at high T, but, as expected, a clear linear dependence on $\log (T_0/T)$, where T_0 defines the scale along the Y axis, is observed in a wide range of temperatures at $T < T^*$, which is typical for $p \leq p^*$. For sample S3 with doping much less than p^* ($T_c = 80$ K), S/T is nonlinear in the whole temperature range from ~ 280 K to T_c and is subjected to a significant increase at low temperature.

The revealed unusual dependences of $S(T)$ allow us to conclude that this behavior of thermoEMF in our samples confirms that p^* is a quantum critical point, below which arises a charge ordering (CDW), which causes the rearrangement of the Fermi surface, which fluctuations are most likely responsible for the logarithmic thermoEMF at $p \leq p^*$. Thus, a phenomenological interpretation of the effects observed on the temperature dependences of the thermoEMF of YBCO polycrystals during the transition of the charge carrier density through the QCP is proposed. *This is the second, most important result of the dissertation.*

The **fifth section "Critical currents and fluctuation conductivity in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films"** presents the results of experimental study of critical current

density below T_c in comparison with the analysis of fluctuation conductivity above T_c in the same samples.

The mechanism of scattering of normal carriers in HTSCs above T_c , as well as the dynamics of quasiparticles in HTSCs at $T \ll T_c$, are still not fully understood. As is known, the temperature dependence of the coherence length, both in the ab plane and along the c axis, $\xi(T) = \xi(0)(1 - T/T_c)^{-1/2}$, below T_c is the same as above T_c . It is logical to assume that near T_c , where $\xi(T) \gg d$, as well as for fluctuating Cooper pairs (FCPs) above T_c , at $T < T_c$ should be observed 3D mode, which goes over to the 2D mode at $\xi(T) < d$ with decreasing temperature, where d is the size of the YBCO unit cell along the c axis. Obviously, at the 3D-2D crossover temperature T_0 there should also be a change in the temperature dependence of the HTSC critical current, $j_c(T)$, but this issue has not yet been studied.

In the dissertation, for the first time, a comparative analysis of the results obtained by measuring the fluctuation conductivity (FLC) above T_c and the critical current density $j_c(T)$ below T_c in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films with different number of defects (samples W62, W136 and W154) is carried out. It is shown that with an increase in the number of defects, $\rho(T)$ of the films noticeably increases. The increase in the number of defects is confirmed by the expected change in the temperature dependences $\sigma'(T)$. It was found that, as in YBCO polycrystals (see Section 4), $\sigma'(T)$ of sample W136 near T_c obeys the 3D Aslamazov-Larkin theory, demonstrating a 3D-2D crossover with increasing temperature. Above the crossover temperature $T_0 > T_c$, that is, in the region of 2D fluctuations, the experiment is perfectly approximated by the 2D Maki-Thompson equation for HTSCs, which is typical for YBCO with a small number of defects. Accordingly, in the case of sample W154, the MT contribution is completely suppressed by defects, and above T_0 $\sigma'(T)$ is approximated by the Lawrence-Doniach model equation, which is typical for YBCO in the presence of defects.

On the other hand, it was proved that in practically defect-free films (sample W62), the $j_c(T)$ dependence fully corresponds to the model of low-angle crystalline block interfaces (LACBI), which determines the $j_c(T)$ dependence in such HTSCs. At low temperatures $j_c(T) \sim t^{1.45}$, which is close to $j_c(T) \sim t^{3/2}$, which is confirmed by the

theory for films without defects. Accordingly, as T_c is approached, the $j_c(T)$ dependence approaches the quadratic law $j_c(T) \sim t^2$. According to the LACBI model, at a given temperature t_c , of the slope change from $s = 3/2$ to $s = 2$, the critical angle $\theta_c(T)$ is equal to the maximum angle on the paths of the SC current flow that allows to estimate the value of characteristic angles of misorientation of crystal blocks in W62 film. Thus, using the LACBI model, we could determine such film parameters as the critical angle of misorientation of crystalline blocks in the film, at which the slope $j_c(T)$ changes, and the transparency coefficient of interblock boundaries, which coincide with the literature data. It is essential that in this case the slope increases near T_c .

On the other hand, if a specific structure of defects is formed in the sample, which arises under certain conditions in c-oriented epitaxial HTSC films, then a sharp increase in the value of j_c is observed, but the slope of $j_c(T)$ near T_c , on the contrary, decreases. Thus, it was found that the LACBI model does not work in YBCO films with defects. Finally, it was found for the first time that in YBCO films with defects, the slope of the $j_c(T)$ dependences near T_c changes at the same reduced temperature $t_0=(1-T/T_c)$, at which the 3D-2D crossover in the temperature dependences of FLC is observed above T_c . Thus, from measurements of the critical current density, it was proved for the first time that in HTSCs below T_c there is also a 3D-2D crossover at the same value of the relative temperature as above T_c . In other words, below T_c there is also a 3D-2D crossover, which also occurs at a temperature at which $\xi_c(T)=d$. *This is, in fact, the third most important result of the dissertation.*

Near T_c , where $\xi_c(T) \gg d$, the coherence length, especially in the ab plane, is very large and practically does not "feel" defects. That is, in fact, in the SC state in HTSCs near T_c , a 3D regime with a smooth flow of vortices ("p-flow" regime) is implemented. The current distribution over the sample becomes uniform and, as a consequence, the dependence $j_c(T) \propto t^{3/2}$ is realized, which is assumed for YBCO films with a good structure. This dependence, close to $j_c(T) \propto t^{3/2}$, was first observed in our experiments for samples W136 and W154 at low t , i.e. in the 3D region near T_c , which confirms the conclusion.

Below t_0 , the HTSC becomes quasi-two-dimensional, since now $\xi_c(T) < d$ and the Cooper pairs are confined in the CuO_2 planes, which at low temperatures are not related by a correlation interaction (2D mode). It is shown for the first time that in this mode the measured slope $j_c(T)$, $s = 1.78$, is a characteristic of the 2D state of YBCO thin films at low temperatures and in the presence of defects. Thus, a phenomenological interpretation of the effects, which observed in the behavior of the critical current density $j_c(T)$ in YBCO films, is proposed for the first time.

In conclusion, we can conclude that all the results obtained in the dissertation show that various defect ensembles arising in copper and $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ samples, both in polycrystals and in thin films, with different manufacturing methods, significantly affect the properties of the samples.

Keywords: polycrystalline copper, high-temperature superconductors, cuprates, resistivity, thermoEMF, excess conductivity, pseudogap, fluctuation conductivity, polycrystals, thin films, critical current.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Temperature correlation of the impedance characteristics of the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ film and the SrTiO_3 substrate. / V. M. Dmitriev, E. L. Kravchenko, M. N. Ofitcerov, N. N. Prenzlau, V. N. Svetlov, **V. B. Stepanov** // Low Temperature Physics – 1993. – Vol. 19, № 4 – P. 318-320, Q3.
2. Fluctuation conductivity and critical currents in YBCO films / A. L. Solovjov, V. M. Dmitriev, V. N. Svetlov, **V. B. Stepanov** // Low Temperature Physics. – 2003. – Vol. 29, № 12 – P. 973-981, Q3.
3. Temperature anomalies of electrical resistance and thermoelectromotive force of polycrystalline copper subjected to plastic deformation. / V. M. Dmitriev, N. N. Prenzlau, V. N. Svetlov, **V. B. Stepanov** // Low Temperature Physics. – 2005. – Vol. 31, № 1 – P. 73-76, Q3.
4. Influence of plastic deformation on the temperature dependence of thermoEMF in copper. / V. N. Svetlov, **V. B. Stepanov** // Low Temperature Physics. – 2006. – Vol. 32, № 7 – P. 700-702, Q3.
5. Effect of large plastic deformations on the low-temperature thermopower peak and electrical resistance of polycrystalline copper. / V. N. Svetlov, A. L. Solovjov, **V. B. Stepanov** // Low Temperature Physics. – 2012. – Vol. 38, № 1 – P. 64-66, Q3.
6. Comparative analysis of the temperature dependence of the resistivity, pseudogap and thermoelectric power in polycrystals $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ with a decrease in the density of charge carriers. / A. L. Solovjov, **V. B. Stepanov**, Yu. A. Kolesnichenko // Low Temperature Physics. – 2021. – Vol. 47, №10 – P. 812-824, Q3.

Наукові праці, які засвідчують апробацію результатів:

7. Correlation between impedance anomalies of SrTiO₃ substrate and YBa₂Cu₃O_x film / V.M. Dmitriev, E.L. Kravchenko, M.N. Ofitserov, N.N. Prentslau V.N.Svetlov, **V. B. Stepanov** // Proceedings of International Conference «PHYSICS IN UKRAINE, Low Temperature Physics – 1993», – Ukraine, Kiev, 1993. – P. 90.
8. The effect of anomalies of impedance of a SrTiO₃ substrates on that of an YBa₂Cu₃O_x films / V.M. Dmitriev, E.L. Kravchenko, M.N. Ofitserov, N.N. Prentslau, V.N.Svetlov, **V.B. Stepanov** // Proceedings of Int. Conf. M²S-HTSC IV. – Grenoble, France. 1994. – Physica C 235-240, P. 615-616.
9. Specific temperature dependence of pseudogap in YBa₂Cu₃O_{7-δ} nanolayers / T.Y. Novikov, L.V. Omelchenko, V.N. Svetlov, **V.B. Stepanov**, A.L. Solovjov // V International Conference for Young Scientists «Low Temperature Physics», June 2–6 2014: book of abstracts. – Ukraine, Kharkiv, 2014. – P. 26.
10. Excess conductivity and pseudogap in superlattices and double layer YBa₂Cu₃O_{7-δ} – PrBa₂Cu₃O_{7-δ} films / L.V. Omelchenko, **V. B. Stepanov**, A.L. Solovjov // VIII International Conference for Professionals and Young Scientists «Low Temperature Physics», May 29 – June 2, 2017 : book of abstracts. – Ukraine, Kharkiv, 2017. – P. 52.
11. Порівняльний аналіз температурної залежності питомого опору, псевдощільності і термоерс в полікристалічних надпровідниках YBa₂Cu₃O_{7-δ} зі зниженою щільністю носіїв заряду / **В. Б. Степанов**, Е. В. Петренко, А. Л. Соловйов // "XIV Міжнародна конференція «Фізичні явища в твердих тілах" December 3–5 2019 : book of abstracts. – Ukraine, Kharkiv, 2019. – P. 25.
12. Temperature dependence of resistivity, pseudogap and thermoelectric power in polycrystalline superconductors YBa₂Cu₃O_{7-δ} with reduced charge carrier density / E.V. Petrenko, **V. B. Stepanov**, A. L. Solovjov // Condensed Matter & Low Temperature Physics 2020 "CM & LTP 2020" June 8–14, 2020 : book of abstracts. – Ukraine, Kharkiv, 2020. – P. 42.

13. Comparative analysis of the temperature dependence of resistivity, excess conductivity, pseudogap and thermoelectric power in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ polycrystals. / A. L. Solovjov, **V. B. Stepanov**, Yu. A. Kolesnichenko // III Міжнародна конференція "ФУНКЦІОНАЛЬНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ІННОВАЦІЙНОЇ ЕНЕРГЕТИКИ ФМІЕ-2021" May 25–27, 2021: book of abstracts. – Ukraine, Kyiv, 2021. – P. 28.