ВПЛИВ АПІКАЛЬНОГО КИСНЮ НА ПІДВИЩЕННЯ КРИТИЧНОЇ ТЕМПЕРАТУРИ РТУТЬВМІСНИХ НАДПРОВІДНИХ КУПРАТІВ

Ю. М. Мясоєдов, Р. В. Луців, А. Б. Скіра
Львівський державний університет імені Івана Франка, кафедра фізики напівпровідників
Львів, вул. Драгоманова 50, 290005, Україна

(Отримано 20 травня 1996)

Проаналізовано зміни критичної температури T_c ртутьвмісних надпровідників залежно від структурних параметрів. Визначено, що існує кореляція між T_c Hg–ВТНП і різницею потенціялів Маделунґа ΔV для дірок p на позиціях апікального кисню O_A і кисню O_P в площині CuO_2. Розрахована зміна потенціялів Маделунґа залежно від ступеня заповнення киснем позицій у площині HgO_δ. Показано, що параболічність форми кривої $T_c(p)$ для Hg–1201 обумовлена залежністю в залежність типу $T_c(\Delta V)$, що дозволило встановити лінійну кореляцію між p і ΔV.

Ключові слова: високотемпературна надпровідність, потенціял Маделунґа, апікальний кисень, критична температура, кристалічна структура.

PACS number(s): 74.25Fy; 74.62.Dh; 74.72Jt

I. ВСТУП

Однією з основних проблем високотемпературної надпровідності є з'ясування ролі структури мідьвмісних оксидів у підвищенні T_c. Сукупність усіх відомих на сьогодні ВТНП з дірковим типом провідності об'єднує наявність площин CuO_2 як основної структурної одиниці. Великий клас металооксидних надпровідних купратів зазнає переходу діелектрик $\rightarrow$ надпровідник $\rightarrow$ нормальний метал унаслідок легування зі збільшенням концентрації носіїв p. Для сполук $YB_2Cu_3O_{7-\delta}$, $La_{2-x}Sr_xO_4$, $La_2CaCu_2O_{6+\delta}$, $TlBa_{1+x}MeCuO_x$ і їхніх похідних у надпровідній області T_c спочатку підвищується до максимального значення T_c^{max} при $p = p_{opt}$, а потім знижується з подальшим збільшенням концентрації дірок [1]. Автори [2] визначили, що T_c/T_c^{max} змінюється за параболічним законом залежно від концентрації носіїв на йон Cu:

$$T_c = T_c^{max}[1 - 82.6(p - 0.16)^2]. \qquad (1.1)$$

Це співвідношення припускає вирішальну роль шарів CuO_2 у явищі ВТНП і матиме фундаментальний зміст під час з'ясування умов виникнення надпровідності, якщо буде доведена його універсальність. Альтернативою до (1.1) є залежність $T_c(n_s/m*)$ типу "бумеранга", запропонована для пояснення аномальної поведінки $T_c(p)$ в перелегованій області для сполуки $Tl_2Ba_2CuO_{6+\delta}$, і пояснюється локалізацією носіїв при $p > p_{opt}$ [4]. Однак жодна з цих залежностей не враховує оточення CuO_2 площини, яке, швидше всього, впливає на значення T_c^{max}, що простежується при однаковій концентрації дірок з $p \simeq$0.15–0.2 на йон міді і має значний розкид від 40 для Ln–ВТНП до 135K для Hg–ВТНП.

Відкриття ВТНП ртутної серії $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$ [5–7] з універсальною для n = 1, 2, 3 залежністю T_c від тиску (dT_c/dP≅1.8 К/ГПа [8, 9]) і великим коефіцієнтом об'ємного стиснення кристалічної ґратки ($k_v \cong$ 14, 12 і 11 для n = 1, 2, 3; відповідно [10]) може свідчити про вплив локальних спотворень структури поблизу CuO_2 на T_c. Наприклад, стиснення уздовж осі c для сполук Hg–1201 і Hg–1212 спричинює значніше зменшення довжини зв'язку Cu–O_2, ніж Hg–O_2, а для Hg–1223 навпаки, більше змінюється довжина зв'язку Hg–O_2. У працях [5–7] показано, що заповнення дефектних позицій у площині HgO_δ атомами кисню також приводить до зміни довжин зв'язку, але детального аналізу в зіставленні зі зміною T_c автори цих праць не зробили.

На підставі аналізу локальних спотворень кристалічної структури сполук Hg–1201, Hg–1212 і Hg–1223 та розрахунку потенціялів Маделунґа для дірок залежно від ступеня заповнення n кисневих позицій O3 і O4 у площині HgO_δ ми спробували визначити кореляцію між зміною T_c і положенням енергетичного рівня апікального кисню.

II. ЗАЛЕЖНІСТЬ T_C ВІД ЛОКАЛЬНИХ СПОТВОРЕНЬ КРИСТАЛІЧНОЇ ҐРАТКИ Hg–ВТНП

На відміну від Y–ВТНП, де резервуаром заряду є ланцюжки Cu–O, у Hg–ВТНП цю роль відіграють шари оксидів важких металів HgO і BaO [11]. Наявність дефектів заміщення Hg на Cu сприяє заповненню однієї з можливих кисневих позицій у площині HgO_δ, оскільки йони міді утворюють сильні планарні зв'язки з двома додадковими атомами кисню [7, 12, 13]. Нестехиометричний кисень $\delta \neq 0$ змінює зарядовий стан йонів ртуті і міді. Якщо для виникнення надпровідних властивостей у площині CuO_2 необхідна валентність міді від $Cu^{+2.1}$ до $Cu^{+2.3}$, то змішані валентності Hg^{3+}/Hg^{2+} [14] і катіонні вакансії при частковому заміщенні Hg на Cu сприяють утворенню резервуарів для дірок у площині HgO_δ. Роль апікальних йонів кисню полягає в забезпеченні перерозподілу заряду між площинами HgO_δ і CuO_2. Велика кількість незайнятих позицій 1/2 0 0 і 1/2 1/2 0 [13] шару HgO_δ, в яких може бути кисень у ртутьвмісних надпровідних купратах дає змогу припустити, що Hg–ВТНП є ідеальним матеріалом для перевірки універсальності залежностей $T_c(p)$ або $T_c(n_s/m*)$.

У гомологічному ряду $HgBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+\delta}$ збільшення n від 1 до 4 супровождується зменшенням довжини зв'зку (d_p) Cu–O1 у площині CuO_2 від d_p=1.945 до d_p=1.925 Å. Проте цей факт не пояснює максимальної T_c для n=3. Водночас — довжина зв'язку d_{a} між йонами міді й апікального кисню зменшується від 2.81 в Hg–1212 і до 2.75 Å в Hg–1223 з наступним збільшенням у Hg–1234 до 2.82 Å, що корелює зі збільшенням T_c у цьому ряду до 135 K і наступним її зменшенням для $n \geq 4$ [15]. Ми вважаємо, що єдиним логічним поясненням найвищої T_c у тришаровій по CuO_2 сполуці Hg–1223 порівняно з одно- та двошаровими є її менша довжина зв'язку між йонами міді й апікального кисню. Зауважимо, що d_{a} в Hg–1201 більша, ніж у будь-якому іншому шаруватому мідьвмісному ВТНП. Для оптимально насиченого киснем Hg–1201 ($\delta = n = 0.149$) вона становить d_{a}=2.780(1) Åпри T_c=92 K. Для порівняння наведемо типові довжини зв'язків з апікальним киснем в інших сполуках, (Å): 2.29 в $YBa_2Cu_3O_{6.93}$ (T_c=92 K) [16]; 2.41 в $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ (T_c=38 K) [17]; 2.50 в $TlBa_{1.2}La_{0.8}$ CuO_5 (T_c=52 K) [18]; 2.72 в $Tl_2Ba_2CuO_6$ (T_c=92 K) [19]. У сполуках з одним шаром CuO_2 на елементарну комірку (останні три сполуки) найбільші значення T_c, ймовірно, пов'язані зі збільшенням d_{a}. Отже, звичайне порівняння міжатомних відстаней d_{a} у зіставленні їх із T_c^{max} для всього класу ВТНП не дає відповіді на питання, чому в Hg–ВТНП спростежуються найвищі сьогодні критичні температури.

Проаналізуємо критичну температуру T_c як функцію зміни міжатомних відстаней d(Me–O) і концентрації носіїв p для Hg–1201 з різним ступенем заповнення кисневих позицій (n). У $HgBa_2CuO_{4+\delta}$ катіони міді в структурі октаедрально скоординовані, а координація інших катіонів залежить від ступеня заповнення киснем (n) позицій 1/2 1/2 0 (O3) і 1/2 0 0 (O4) у ртутній площині [1–5,10, 11, 13]. При мінімальному $n = [n(\mathrm{O3}){+}n(\mathrm{O4})] << 0.05$ сполука $HgBa_2CuO_4$ (δ=0) виявляє діелектричні властивості (T_c=0). Заповнення позицій O3 і O4 йонами кисню ($n \geq 0.05$) приводить до виникнення надпровідного переходу, критична температура якого підвищується до максимального значення T_c^{max}=97 K, якщо $n = n^{opt}$=0.147 (див. рис. 1, а, залежність $\mathrm{T}_c(n)$). Якщо припустити, що $n = \delta = p$, то $\mathrm{T_c}(p)$ можна описати параболічною залежністю [11]

$$\mathrm{T}_c(p) = 97[1 - 90(p - 0.147)^2]. \qquad (2.1)$$

З (2.1) випливає, що надпровідні властивості Hg–1201 виявляються в області легування p^{max}-$\mathrm{p}^{min}=2/\sqrt{96.88}$=0.203, де при p <0.147 CuO_2 площина недолегована, а при $p > 0.147$ — перелегована дірками. З аналізу зміни структурних параметрів у випадку насичення киснем Hg–1201 (див. рис. 1, б) випливає, що зі збільшенням n зменшуються довжини зв'зків Ba–O2 і Ba–O3. Унаслідок цього йони барію зміщуються в напрямку ртутного, а йони O(2) — в напрямку мідного шару, про що свідчить зміна позицій цих йонів уздовж кристалографічної осі c (див. рис. 1, в, г). На рис. 2 показаний фрагмент елементарної комірки, на прикладі якого описано виникнення локальних спотворень, зумовлене різним ступенем окислення сполуки $HgBa_2CuO_{4+\delta}$.

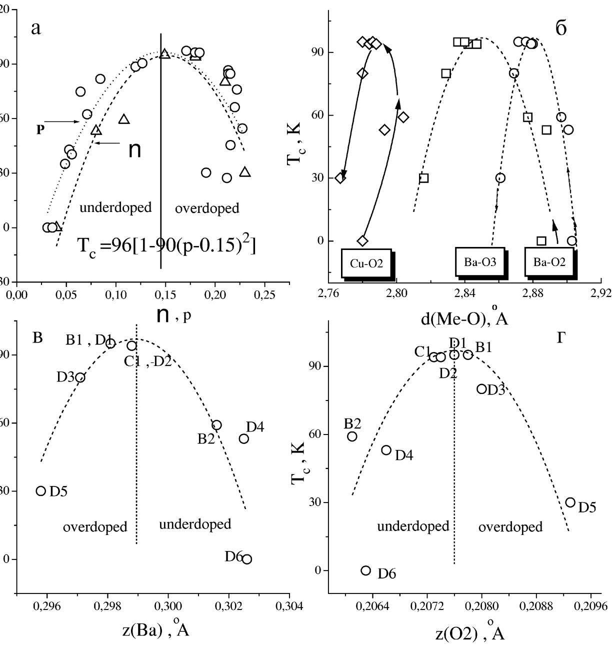

Рис. 1. Залежність критичної температури T_c від: а — ступеня зайнятості n кисневих позицій у площині HgO і концентрації дірок p у площині CuO_2; б — міжатомних відстаней d(Me-O); в — зміщення z позиції йонів Ba; г — зміщення z йонів апікального (O2).

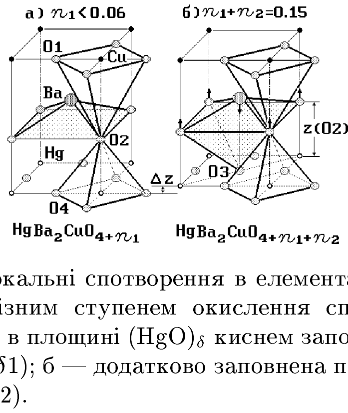

Рис. 2. Локальні спотворення в елементарній комірці, зумовлені різним ступенем окислення сполуки $HgBa_2$ $CuO_{4+\delta}$: а — в площині $(HgO)_\delta$ киснем заповнена позиція 1/2 0 0 ($n = \delta 1$); б — додатково заповнена позиція 1/2 1/2 0 ($n = \delta 1 + \delta 2$).

Зауважимо, що залежність $T_c(z)$, як і $T_c(p)$, описується параболічним законом. Зміна ж T_c від довжини зв'язку Cu–O2 швидше нагадує "петлю бумеранга", що свідчить на користь антикорельованого переміщення йонів Cu і O2. Така поведінка ще більшою мірою виявляється для сполук Hg–1212 и Hg–1223, де заповнення атомами надлишкового кисню в площині HgO_δ збільшується зі збільшенням кількості шарів CuO_2 на елементарну комірку. В Hg–1223 з двома типами шарів CuO_2, в одному з яких йони міді мають п'ятиразову пірамідальну координацію, а в іншому — прямокутно-планарну, довжина зв'зків Cu-O1 зменшується зі збільшенням ступеня окислення атомів Cu, а T_c у цьому випадку підвищується.

III. АПІКАЛЬНИЙ КИСЕНЬ І КРИТИЧНА ТЕМПЕРАТУРА В ОПТИМАЛЬНО ЛЕГОВАНИХ HG–ВТНП

В працях [20–22] у рамках йонної моделі показано, що більш чутливим параметром до зміни T_c є різниця потенціялів ΔV_{a-p} між дірками на позиціях апікального кисню і кисню в шарі CuO_2, оскільки положення енергетичного рівня апікального кисню впливає на електронні стани в CuO_2 площини і керує максимумом T_c кожної сім'ї надпровідників з дірковим типом провідності. Зокрема, ΔV_{a-p} опосередковано визначає стабільність локального синґлета t [22] в $t-J$ моделі [23], за допомогою якої описано динаміку уведення дірок у CuO_2-площину, як результат поляризації (або збудження) інших структурних елементів. В даному випадку цими структурними елементами є ртутна площина і апікальний кисень. На основі розрахунків енергетичної структури кластерним методом (який вже виходить за рамки йонної моделі) в [22] було показано, що як ΔV_{a-p} так і стабільність t локального синґлета Занга–Райса [24] характеризують положення енергетичного рівня апікального кисню O_a. Це може бути поясненням кореляції між ΔV_{a-p} і T_c. З метою перевірки такої кореляції для нової серії Hg–ВТНП ми розрахували потенціяли Маделунґа, одночасно розширивши рамки моделі на область недо- і перелегованих станів.

Оскільки в йонний моделі кристал розглядається у вигляді сукупності поляризованих точкових зарядів, розрахунок потенціялів Маделунґа для дірок на i-й позиції кристалічної ґратки від сукупності інших точкових зарядів проводився за формулою

$$V_i = \sum C_{ij} Q_j, \tag{3.1}$$

де коефіцієнти C_{ij} отримані з використанням методу Ев'єна при сумуванні зарядів у нескінченній кристалічній ґратці. Загальний заряд від додаткових шарів елементарних комірок у цьому випадку є нульовим, а ВТНП розглядається як діелектрик з переносом заряду від йонів апікального кисню в CuO_2 площину. Зменшення потенціялу внаслідок поляризації навколишніх йонів, враховували введенням діелектричної проникності $\varepsilon(\infty)$ на оптичних частотах і ефективний потенціял Маделунґа нормували як $V_i/\varepsilon(\infty)$. Надлишковий заряд на йонах киснів O3 і O4 компенсували "введенням" дірок у площину (HgO_δ) за умови $\delta = n$. Для обчислень використані структурні параметри, які ми отримали з рентґеноструктурного аналізу мідьвмісних сполук. Додаткові дані взяті з праць [5, 6, 8, 26–40]. У таблиці наведені деякі структурні параметри і розраховані потенціяли.

Зміну T_c в межах ртутного ряду розглядали залежно від зведеного параметра E:

$$E = \varepsilon \cdot \Delta_m = \frac{2}{q} \left(\frac{\Delta V_m^p}{a} \cdot \frac{c}{\Delta V_m^a} \right), \tag{3.2}$$

де $\varepsilon = 2c/(a \cdot q)$ — нормована середня відстань між площинами в елементарній комірці з параметрами ґратки a і c та кількістю шарів (CuO_2) — q; $\Delta_m = (V_m(Cu) - V_m(O_p)) \,/\, (V_m(Cu) - V_m(O_a))$ — нормована різниця потенціялів Маделунґа для дірок на позиціях міді і кисню в площині (CuO_2) і апікального відповідно. Множник ε в (3.2) визначає вплив структурних параметрів, а Δ_m — положення енергетичного рівня апікального кисню.

Сполука	a, A	c, A	z(O2)	z(Ba)	n(O3)	n(O4)	δ	T_c, K	n(Cu_d)	ΔV_m, eV	ΔV_{a-p}, eV	[ref.]
Hg–1201	3.87503	9.5032	0.2078	0.2981	0.059	0.09	0.149	95	0.07	46.940	7.440	25
(B2)	3.88881	9.5398	0.2061	0.3016	0.008	0.10	0.108	59	0.09	—	6.502	25
(C1)	3.8829	9.5129	0.2073	0.2988	0.063	—	0.063	94	—	—	6.998	26
(D1)	3.88051	9.5288	0.2076	0.2981	0.18	—	0.18	95	—	—	7.41	27
(D2)	3.88062	9.5279	0.2074	0.2988	0.18	—	0.18	94	—	—	7.44	27
(D3)	3.8762	3.5217	0.2080	0.29871	0.21	—	0.21	80	—	—	7.73	13
(D4)	3.89276	9.5451	0.2066	0.3025	0.08	—	0.08	53	—	—	6.36	27
(D5)	3.87513	9.5175	0.2093	0.2958	0.23	—	0.23	30	—	—	7.982	27
(D6)	3.89554	9.5331	0.2063	0.3026	0.04	—	0.04	0	—	—	6.214	27
Hg–1212	3.8580	12.6812	0.1549	0.2213	0.22	—	0.22	127	—	46.820	8.88	28
Hg–1223	3.8502	15.7829	0.1236	0.1773	—	—	0.41	133	—	47.060	9.750	29

Таблиця. Параметри структури та потенціяли Маделунґа ртутьвмісних ВТНП.

По аналогії із Y-123 надлишковий заряд аніонів кисню (δ) на усереднену елементарну комірку в Hg-1201 компенсується збільшенням валентності міді від Cu^{+2} до $Cu^{+(2+\delta)}$. Це означає, що при збільшенні ступеня заповнення (n) кисневих позицій в ртутній площині кількість дірок (p) на йон міді в міднокисній площині зростає пропорційно надлишковому заряду δ, тобто $n = p = \delta$. Для оптимально легованих міднокисних площин при збільшенні q від 1 до 3 слідує, що T_c є лінійною функцією параметрів ε і Δ_m. Зменшення ε від 4.9 до 2.7 і Δ_m від 0.864 до 0.832 відповідає збільшенню T_c від 97K для Hg-1201 до 135K в Hg-1223. Аналіз зміни $T_c(E)$ для Hg–ВТНП з різним ступенем легування засвідчив, що причиною спостережуваних "дзвоноподібних" залежностей $T_c(\Delta_m)$ (див. рис. 3, а) є локальні спотворення кристалічної ґратки і, як наслідок, різне положення рівня апікального кисню, яке визначається різницею потенціялів Маделунґа ΔV_{a-p}. Максимальному T_c відповідає значення ΔV_{a-p}: $\Delta V_{a-p}(n) = \Delta V_{a-p}^{opt}(n^{opt}$, що корелює з оптимальним рівнем легування. Збільшення кількості CuO_2 площин від 1 до 3 на елементарну комірку приводить до збільшення ΔV_{a-p}^{opt} від 7.44 еВ до 9.86 еВ відповідно. Отримані дані добре узгоджуються з моделлю, запропонованою в [22], згідно з якою найвищу T_c=135 K (для Hg–1223) можна пояснити більшим значенням $\Delta V_{a-p}^{opt} = 9.86$ еВ.

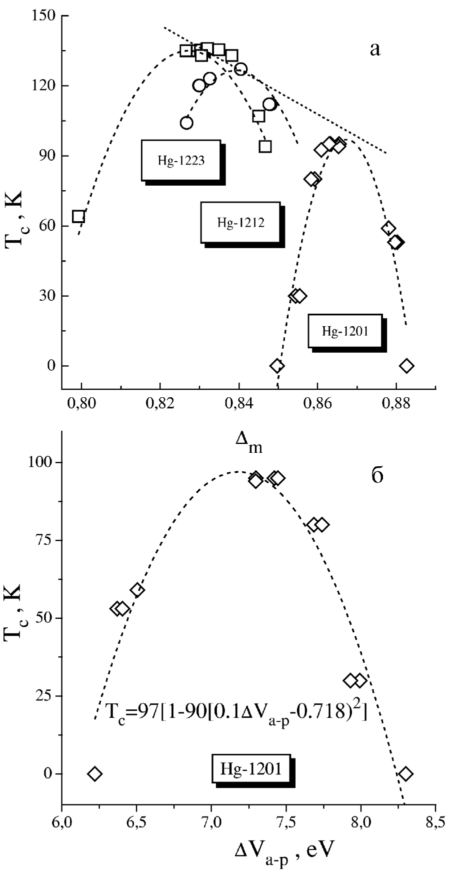

Рис. 3. Кореляція T_c: а — з нормованим потенціялом Маделунґа, Δ_m; б — з різницею потенциалів Маделунґа, ΔV_{a-p}, для дірок на позиціях апікального (O2) і кисню (O1) в площині CuO_2.

IV. КОРЕЛЯЦІЯ МІЖ T_C І ΔV_{A-P} ДЛЯ Hg–ВТНП З РІЗНИМ СТУПЕНЕМ ЛЕГУВАННЯ

Збільшення ступеня зайнятості n киснем позицій у ртутній площині зумовлює зміну параметрів ґратки кристалічної структури Hg–ВТНП. Довжина зв'язку Cu–O2 в Hg–ВТНП стає більшою в недолегованому зразку з нижчою T_c. З одного боку, це свідчить про чутливість d_a до ефективного заряду в CuO_2 шарі. З іншого боку, малий ступінь заповнення киснем позицій у ртутній площині (до 30%) порівняно з Tl–шаром у Tl–ВТНП передбачає виняткову роль атомів апікального кисню O2 в забезпеченні дірками за рахунок швидкого перерозподілу заряду між O2-йоном і площиною (CuO_2). Підтвердженням цього є негативна кореляція пар йонів Cu–O(2) і Ba–O(2) в структурі Hg–1201 з флюктуацією їхніх довжин зв'язків на 0.3 Å[30] і наявність двох мод A_{g1} на Раманівських спектрах, що спостерігаються при 592 і 570 см$^{-1}$ відповідно [31, 32]. Систематичний зсув вібраційної частоти апікального кисню від 591 до 578 см$^{-1}$ пов'язують зі зміною довжини зв'язку Hg–O2, а зміну інтенсивності і зсув Раманівских піків при 570 і 326 см$^{-1}$ — зі ступенем заповнення або дефектністю кисневих позицій O3 і O4 у площині HgO [32].

З порівняння залежностей T_c (ΔV_{a-p}) (рис. 3, б) і $T_c(n)$ (рис. 1, а) для сполуки Hg–1201 можна зробити такі висновки:

1) критична температура підвищується від 0 до 97 K зі збільшенням енергії рівня апікального кисню від 6.25 до 7.25 еВ;

2) залежність T_c (ΔV_{a-p}) для $n = 1$ (див. рис. 3, б) апроксимується як

$$\begin{aligned} T_c &= 97[1 - 0.90(\Delta V_{a-p} - \Delta_{a-p}^{opt})^2] \\ &= 97[1 - 90(0.1\Delta V_{a-p} - 0.718)^2], \end{aligned} \tag{4.1}$$

що аналогічно параболічний залежності $T_c(n)$ (див. рис. 1, б);

3) збільшення ΔV_{a-p} є наслідком збільшення ступеня заповнення киснем позицій в площині (HgO_δ) і, якщо справедлива рівність $n = \delta = p$, то існує такий взаємозв'язок між концентрацією дірок і енергією апікального кисню ΔV_{a-p}:

$$p = 0.1(\Delta V_{a-p} - 5.67); \tag{4.2}$$

4) з (2.1) і (4.1) випливає, що область легування дірками p^{max}- $p^{min} = 2/\sqrt{97} = 0.203$ відповідає зміні

$\Delta V_{a-p}^{max} - \Delta V_{a-p}^{min} = 2$ еВ. Аналогічні залежності $T_c(\Delta V_{a-p})$ і $T_c(p)$ для Hg–1223 апроксимуються параболою:

$$T_c = 135.5[1 - 6.112(n - 0.31310)^2], \tag{4.3}$$

$$T_c = 135.5[1 - 15(0.1\Delta V_{a-p} - 0.9831)^2]. \tag{4.4}$$

Підсумовуючи отримані закономірності, можна зробити такі припущення для отримання сполук з високими T_c:

помістити аніони з меншою валентністю в позиції, зайняти апікальним киснем;

помістити катіони з меншою валентністю нижче площини (CuO_2) з пірамідальною координацією;

методами заміщення катіонної підсистеми досягти хемічного стиску кристалічної ґратки, унаслідок якого зменшуються міжатомні відстані Cu–O1 і Cu–O2;

створити достатню кількість "резервуарів" дірок для введення їх у квадратно–координовані шари (CuO_2), наприклад, частковим заміщенням катіонів з меншою на катіони з більшою валентністю в шарах ($\mathrm{Hg}_{1-x}^{+2}\mathrm{Me}_x^{[2+\delta]}O_\delta$), де $\delta = f(x)$

Автори вдячні проф. Е. А. Пашитському за участь у дискусії і обговоренні результатів роботи. Робота виконана в рамках проекту ДКНТ України "Структура".

---

[1] J. B. Torrance, A. Bezinge, A. I. Nazzal, T. C. Huang, S. S. P. Parkin et al., Phys. Rev. B **40**, 8842 (1989).
[2] S. D. Obertelli et al., Phys. Rev B **46**, 14928 (1992).
[3] Y. J. Uemura et al., Nature **365**, 605 (1993).
[4] C. Niedermayer et al., Phys. Rev. Lett. **71**, 1764 (1993).
[5] S. N. Putilin, E. V. Antipov, O. Chmaissem, M. Marezio, Nature **362**, 18 (1993).
[6] S. N. Putilin, E. V. Antipov and M. Marezio, Phys. C **212**, 266 (1993).
[7] J. L. Wagner, P. G. Radaelli, D. G. Hinks et. al., Phys. C **210**, 447 (1993).
[8] A. -K. Klehe, J. S. Schilling, J. L. Wagner, D. G. Hinks, Phys C **233**, 313 (1994).
[9] C. C. Kim, E. F. Skelton, S. B. Qadri et. al., Phys. Rev. B **49**, 49 (1994).
[10] B. A. Hunter, J. D. Jorgensen, J. L. Wagner et. al, Phys. C **221**, 1 (1994).
[11] C. W. Chu, Preprint of Houston University, No.94:106, 1 (1994).
[12] Р. В. Луцив, Л. Г. Аксельруд, Ю. Н. Мясоедов, М. В. Матвиив, И. В. Китык, ФНТ **20**, 606 (1994); Функциональные материалы 1, 56 (1994).
[13] Yu. Myasoedov, R. V. Lutciv, I. V. Kityk, V. N. Davydov, Ya. V. Boyko, Radiation Effects and Deffect in Solids **133-134**, 367 (1995).
[14] C. S. Gopinath, Nam H. Hur, S. Subramanian, Phys. Rev. B **52**, 9879 (1995).
[15] M. Paranthaman, B. C. Chakoumakos, J. Sol. St. Chem. 122 (1996).
[16] J. D. Jorgensen, B. W. Veal, A. P. Paulikas et.al., Phys. Rev. B **41**, 1863 (1990).
[17] R. J. Cava, A. Santoro, D. W. Johnston Jr. and W. W. Rhodes, Phys. Rev. B **35**, 6716 (1987).
[18] M. A. Subramanian, G. H. Kwei, J. B. Parise, J. A. Goldstone and R. B. von Dreele, Phys. C **166**, 19 (1990).
[19] Y. Shimakawa, Y. Kubo, T. Manako, H. Igarashi, F. Izumi and H. Asano, Phys. Rev. B **42**, 10165 (1990).
[20] Y. Ohta, T. Tohyama, and S. Maekawa, Phys. C **166**, 385 (1990).
[21] Y. Ohta, T. Tohyama, and S. Maekawa, Phys. B **165–166**, 983 (1990).
[22] Y. Ohta, T. Tohyama, and S. Maekawa, Phys. Rev. B **43**, 2968 (1994).
[23] W. Anderson, Science 235, 1196 (1987).
[24] F. C. Zhang and T. M. Rice, Phys. Rev. B **37**, 3759 (1988).
[25] J. L. Wagner, P. G. Radaelli, G. H. Hinks, J. D. Jorgensen, J. F. Mittchell, B. Dabrowski, G. S. Knapp, M. A. Beno, Phys. C **210**, 447 (1993).
[26] O. Chmaissem, Q. Huang, S. N. Putilin, M. Marezio and A. Santoro, Phys. C **212**, 259 (1993).
[27] Q. Huang, J. W. Lynn, Q. Xiong, C. W. Chu, Submitted to Phys. Rev. B.
[28] S. M. Loureiro, E. V. Antipov, J. L. Tholence, J. J. Capponi, O. Chmaissem, Q. Huang, M. Marezio. Phys. C **217**, 253 (1993).
[29] O. Chmaissem, Q. Huang, E. V. Antipov, S. N. Putilin, M. Marezio, S. M. Loureiro, J. J. Capponi, J. L. Tholence, A. Santoro. Phys. C **217**, 265 (1993).
[30] C. H. Booth, F. Bridges, E. D. Bauer, G. G. Li, J. B. Boyce, T. Claeson, C. W. Chu, and Q. Xiong, to be publ. in Phys. Rev. B.
[31] Lee Hye-Gyong, Shin Hye-Soo, Yang In-Sang et.al., Phys. C **233**, 35 (1994).
[32] Y. T. Ren, H. Chang, Q. Xiong, Y. Y. Xue, C. W. Chu, Phys. C **226**, 209 (1994).

THE APICAL OXYGEN INFLUENCE ON CRITICAL TEMPERATURE OF Hg–BASED SUPERCONDUCTING CUPRATES

Yu. N. Myasoedov, R. V. Lutciv, A. B. Skira
Ivan Franko Lviv State University, Chair of Semiconductor Physics
50 Dragomanov Str., Lviv UA–290005, Ukraine

The analysis of changes in critical temperature (T_c) as a function of structural parameters is performed for the Hg–based superconductors. We found that there exists a correlation between T_c and Madelung potential difference (ΔV) for holes (p) at apical oxygen (O_A) and oxygen (O_p) sites in the (CuO_2) plane. A change of the Madelung potential of holes for the varying occupancy factor of oxygen in the Hg–plane was calculated. We showed that a parabolical dependence of $T_c(p)$ for Hg–1201 is trasformed to a “boomerang” like dependence for Hg–1223.

The Madelung potential difference ΔV_{a-p}^{opt} ($\Delta V_{a-p} = \Delta V_{a-p}^{opt}$ at $n = n^{opt}$) increases from 7.44 eV to 9.86 eV for Hg–HTSC compounds with the (CuO_2) layer per unit cell from $n = 1$ to 3, respectively. The change of ΔV_{a-p} is a result of the crystal structure local distortions. The main conclusion of this work is a considerable influence of ions local geometry near the (CuO_2) layer on superconducting properties.