

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 потенціалів Маделунґа ΔV для дірок p на позиціях апікального кисню O_A і кисню O_P в площині CuO_2 . Розрахована зміна потенціалів 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, потенціал 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 $\text{YB}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{O}_4$, $\text{La}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{6+\delta}$, $\text{TlBa}_{1+x}\text{MeCuO}_x$ 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 :

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

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 $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$, 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 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$ [5–7] з універсальною для

$n = 1, 2, 3$ залежністю T_c від тиску ($dT_c/dP \simeq 1.8$ K/ГПа [8, 9]) і великим коефіцієнтом об'ємного стиснення кристалічної ґратки ($k_v \simeq 14, 12$ 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 $\text{Cu}-\text{O}_2$, ніж $\text{Hg}-\text{O}_2$, а для Hg–1223 навпаки, більше змінюється довжина зв'язку $\text{Hg}-\text{O}_2$. 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 потенціалів Маделунґа для дірок залежно від ступеня заповнення n кисневих позицій O_3 і O_4 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 $\text{Cu}-\text{O}$, 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]. Нестехіометричний кисень $\delta \neq 0$ змінює зарядовий стан йонів ртуті і міді. Якщо для виникнення надпровідних властивостей у площині CuO_2 необхідна валентність міді від $\text{Cu}^{+2.1}$ до $\text{Cu}^{+2.3}$, то змішані валентності $\text{Hg}^{3+}/\text{Hg}^{2+}$ [14] і катіонні вакансії при част-

ковому 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 CuO₂. Велика кількість незайнятих позицій 1/2 0 0 і 1/2 1/2 0 [13] шару HgO_δ, в яких може бути кисень у ртутьмісних 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 HgBa₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2+δ} збільшення n від 1 до 4 супроводжується зменшенням довжини зв'язку (d_p) Cu-O1 у площині CuO₂ 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 CuO₂ 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 мідьмісному ВТНП. Для оптимально насиченого киснем Hg-1201 ($\delta = n = 0.149$) вона становить $d_a=2.780(1)$ Å при $T_c=92$ K. Для порівняння наведемо типові довжини зв'язків з апікальним киснем в інших сполуках, (Å): 2.29 в YBa₂Cu₃O_{6.93} ($T_c=92$ K) [16]; 2.41 в La_{1.85}Sr_{0.15}CuO₄ ($T_c=38$ K) [17]; 2.50 в TlBa_{1.2}La_{0.8}CuO₅ ($T_c=52$ K) [18]; 2.72 в Tl₂Ba₂CuO₆ ($T_c=92$ K) [19]. У сполуках з одним шаром CuO₂ на елементарну комірку (останні три сполуки) найбільші значення T_c , ймовірно, пов'язані зі збільшенням d_a . Одже, 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 сьгодні критичні температури.

Проаналізуємо критичну температуру T_c як функцію зміни міжатомних відстаней $d(\text{Me-O})$ і концентрації носіїв p для Hg-1201 з різним ступенем заповнення кисневих позицій (n). У HgBa₂CuO_{4+δ} 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 $n = [n(\text{O3})+n(\text{O4})] \ll 0.05$ сполука HgBa₂CuO₄ ($\delta=0$) 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 $T_c(n)$). Якщо припустити, що $n = \delta = p$, то $T_c(p)$ можна описати параболічною залежністю [11]

$$T_c(p) = 97[1 - 90(p - 0.147)^2]. \quad (2.1)$$

З (2.1) випливає, що надпровідні властивості

Hg-1201 виявляються в області легування $p^{max} - p^{min} = 2/\sqrt{96.88} = 0.203$, де при $p < 0.147$ CuO₂ 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'язків 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 HgBa₂CuO_{4+δ}.

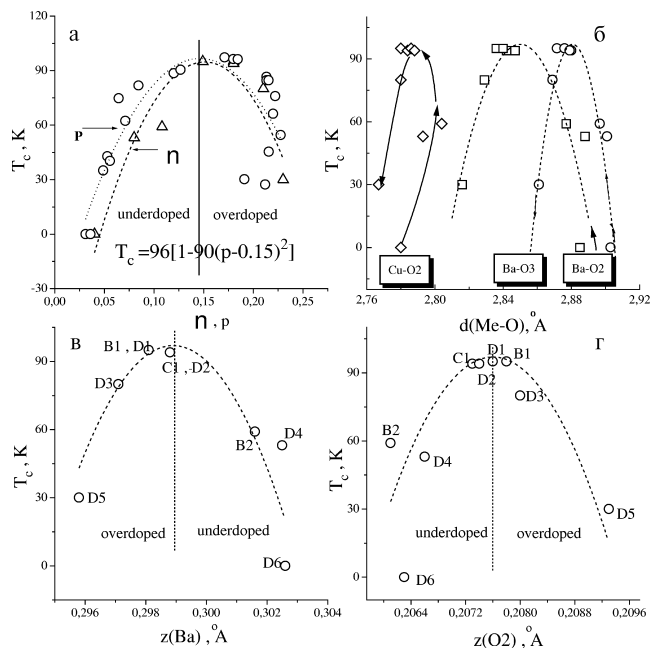


Рис. 1. Залежність критичної температури T_c від: а — ступеня зайнятості n кисневих позицій у площині HgO і концентрації дірок p у площині CuO₂; б — міжатомних відстаней $d(\text{Me-O})$; в — зміщення z позиції йонів Ba; г — зміщення z йонів апікального (O2).

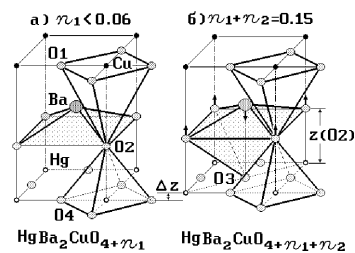


Рис. 2. Локальні спотворення в елементарній комірці, зумовлені різним ступенем окислення сполуки HgBa₂CuO_{4+δ}: а — в площині (HgO)_δ киснем заповнена позиція 1/2 0 0 ($n = \delta$); б — додатково заповнена позиція 1/2 1/2 0 ($n = \delta + \delta_2$).

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 бу- меранга”, що свідчить на користь антикорельованого переміщення йонів Cu і O2. Така поведінка ще більшою мірою виявляється для сполук Hg–1212 і Hg–1223, де заповнення атомами надлишкового кисню в площині HgO $_{\delta}$ 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'язків Cu–O1 зменшується зі збільшенням ступеня окислення атомів Cu, а T_c у цьому випадку підвищується.

III. АПКАЛЬНИЙ 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 потенціалів 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 синглету t [22] в $t - J$ моделі [23], за допомогою якої описано динаміку введення 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 синглету 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 розраховували потенціали Маделунґа, одночасно розширивши рамки моделі на

область недо- і перелегованих станів.

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

$$V_i = \sum C_{ij} Q_j, \quad (3.1)$$

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 потенціалу внаслідок поляризації навколишніх йонів, враховували введенням діелектричної проникності $\epsilon(\infty)$ на оптичних частотах і ефективний потенціал Маделунґа нормували як $V_i/\epsilon(\infty)$. Надлишковий заряд на йонах киснів O3 і O4 компенсували “введенням” дірок у площину (HgO $_{\delta}$) за умови $\delta = n$. Для обчислень використані структурні параметри, які ми отримали з рентгеноструктурного аналізу мідьвмісних сполук. Додаткові дані взяті з праць [5, 6, 8, 26–40]. У таблиці наведені деякі структурні параметри і розраховані потенціали.

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

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

де $\epsilon = 2c/(a \cdot q)$ — 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 потенціалів 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, Å	c, Å	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 потенціали 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 $\text{Cu}^{+(2+\delta)}$. Це означає, що при збільшенні ступеня заповнення (n) кисневих позицій в ртутній площині кількість дірок (p) на йон міді в мідноокисній площині зростає пропорційно надлишковому заряду δ , тобто $n = p = \delta$. Для оптимально легованих мідноокисних 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 потенціалів 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 $T_c=135$ К (для Hg-1223) можна пояснити більшим значенням $\Delta V_{a-p}^{opt} = 9.86$ еВ.

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 cm^{-1} відповідно [31, 32]. Систематичний зсув вібраційної частоти апікального кисню від 591 до 578 cm^{-1} пов'язують зі зміною довжини зв'язку Hg-O2, а зміну інтенсивності і зсув Раманівських піків при 570 і 326 cm^{-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 К 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

$$T_c = 97[1 - 0.90(\Delta V_{a-p} - \Delta V_{a-p}^{opt})^2] = 97[1 - 90(0.1\Delta V_{a-p} - 0.718)^2], \quad (4.1)$$

що аналогічно параболічній 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} :

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

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

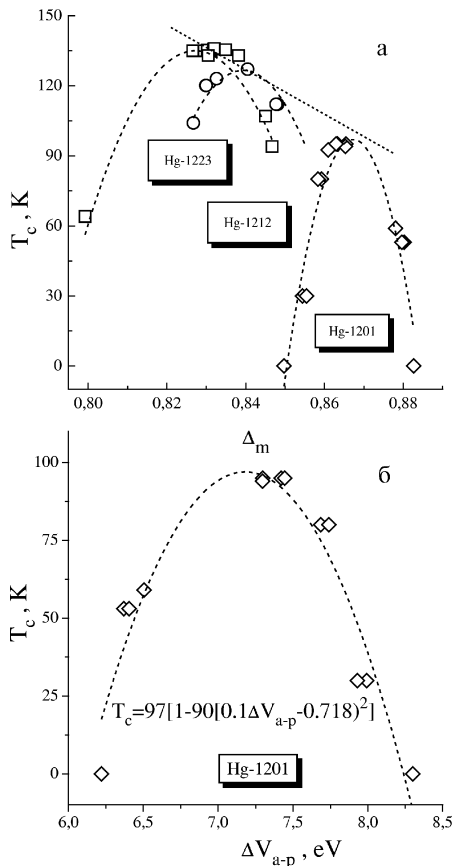


Рис. 3. Кореляція T_c : а — з нормованим потенціалом Маделунґа, Δ_m ; б — з різницею потенціалів Маделунґа, ΔV_{a-p} , для дірок на позиціях апікального (O2) і кисню (O1) в площині CuO_2 .

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

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

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

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

помістити аніони з меншою валентністю в позиції, зайняті 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 ($\text{Hg}_{1-x}^{+2}\text{Me}_x^{[2+\delta]}\text{O}_\delta$), 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. Мясоєдов, М. В. Матвиив, И. В. Китьк, *ФНТ* **20**, 606 (1994); *Функциональные материалы* **1**, 56 (1994).
- [13] Yu. Myasoedov, R. V. Lutcviv, 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. Mitchell, 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 transformed 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.