

Влияние перехода порядок–беспорядок в электронной подсистеме кристалла на электронную плотность в узлах решетки

© Н.П. Серегин, Т.Р. Степанова*, Ю.В. Кожанова*, В.П. Волков*, П.П. Серегин*, Н.Н. Троицкая*

Институт аналитического приборостроения Российской академии наук,
198103 Санкт-Петербург, Россия

* Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 23 декабря 2002 г. Принята к печати 27 декабря 2002 г.)

Для металлоксидов меди $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$, $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$, $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$, $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_6$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ и $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ при температурах, выше температуры перехода в сверхпроводящее состояние T_c , температурная зависимость центра тяжести S мессбауэровского спектра примесных атомов $^{67}\text{Zn}^{2+}$ в узлах меди и иттрия определяется доплеровским сдвигом 2-го порядка. В области $T < T_c$ на величину S оказывает влияние зонный механизм, связанный с процессом образования куперовских пар и их бозе-конденсацией. Обнаружена зависимость между изменением электронной плотности в металлическом узле кристалла и температурой перехода его в сверхпроводящее состояние. Для соединений, содержащих две структурно-неэквивалентные позиции для атомов меди, показано, что изменение электронной плотности, создаваемой бозе-конденсатом куперовских пар, различно для этих узлов. Экспериментальная зависимость доли сверхпроводящих электронов от температуры для всех исследованных узлов согласуется с аналогичной зависимостью, следуемой из теории Бардина–Купера–Шриффера.

1. Введение

Переход кристалла из нормального в сверхпроводящее состояние является фазовым переходом II рода и в теории Ландау он трактуется как переход с изменением симметрии: при температурах выше температуры перехода T_c электронная подсистема кристалла обладает более высокой симметрией, чем при $T < T_c$ (переход от блоховских волновых функций металла к единой когерентной волновой функции сверхпроводника). В итоге распределение электронной плотности в узлах кристаллической решетки должно различаться для сверхпроводящей и обычной фаз, и это различие может быть измерено с помощью мессбауэровской спектроскопии [1].

В настоящей работе методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопах ^{67}Cu (^{67}Zn) и ^{67}Ga (^{67}Zn) проведено исследование изменения электронной плотности в медных и иттриевых узлах решеток соединений $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ ($T_c = 90$ К), $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$ ($T_c = 50$ К) и $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ ($T_c = 80$ К) при переходе их в сверхпроводящее состояние. В структуре этих соединений атомы меди занимают две структурно-неэквивалентные позиции Cu(1) и Cu(2) [2,3], и не исключалось, что изменение электронной плотности в этих узлах будет различным. Исследовано также изменение электронной плотности в медных узлах решеток соединений $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ ($T_c = 22$ К), $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ ($T_c = 37$ К), $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$ ($T_c = 79$ К), $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_6$ ($T_c = 93$ К), $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ($T_c = 80$ К) и $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ($T_c = 60$ К), в структуре которых медь занимает единственную позицию [4–6].

2. Методика эксперимента и экспериментальные результаты

Мессбауэровские источники сверхпроводящих образцов готовились путем диффузии радиоактивных безносительных ^{67}Cu и ^{67}Ga в поликристаллические соединения в вакуумированных кварцевых ампулах при 450°C в течение 2 ч. Контрольными образцами (для которых не наблюдался переход в сверхпроводящее состояние) служили материалы, полученные путем отжига сверхпроводящих образцов на воздухе при 600°C в течение 2 ч. Мессбауэровские спектры снимались с поглотителем ^{67}ZnS . Температура поглотителя была равна (10 ± 1) К, а температура источника изменялась от (10 ± 2) до (90 ± 2) К.

Мессбауэровские спектры ^{67}Cu (^{67}Zn) для соединений, включающих единственную позицию атомов меди, представляли собой квадрупольные триплеты, а для соединений, включающих две позиции атомов меди — суперпозицию двух квадрупольных триплетов. Изомерный сдвиг [I.S.] всех спектров отвечает ионам $^{67}\text{Zn}^{2+}$ ([I.S.] ≈ 67 –77 мкм/с относительно спектра источника ^{67}Ga в меди), и предполагалось, что материнские атомы ^{67}Cu в процессе диффузионного легирования занимают узлы меди и, следовательно, зонд $^{67}\text{Zn}^{2+}$, образовавшийся после распада ^{67}Cu , также находится в узлах меди.

Мессбауэровские спектры ^{67}Ga (^{67}Zn) соединений $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ и $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ представляли собой квадрупольные триплеты, изомерный сдвиг которых отвечает ионам $^{67}\text{Zn}^{2+}$ ([I.S.] ≈ 100 –107 мкм/с). Предполагалось, что материнские атомы ^{67}Ga в процессе диффузионного легирования занимают узлы иттрия или лантана, и, следовательно,

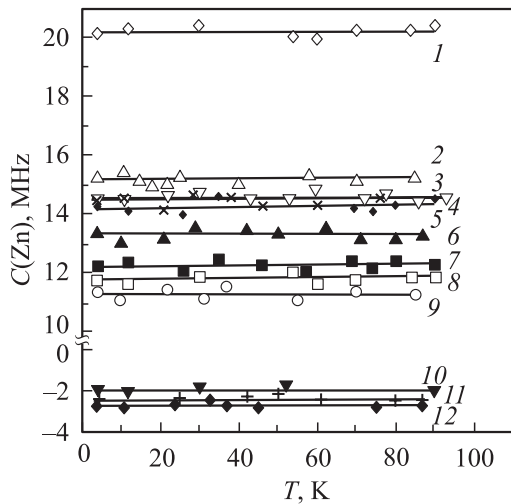


Рис. 1. Температурные зависимости постоянных квадрупольного взаимодействия ионов зонда $^{67}\text{Zn}^{2+}$ в узлах: 1 — Cu(1) в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$, 2 — Cu в $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$, 3 — Cu в $\text{Pb}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, 4 — Cu(1) в $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, 5 — Cu в $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_6$, 6 — Cu в $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, 7 — Cu(2) в $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, 8 — Cu(2) в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$, 9 — Cu в $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$, 10 — Y в $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, 11 — Y в $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$, 12 — Y в $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$.

атомы зонда $^{67}\text{Zn}^{2+}$, образовавшегося после распада ^{67}Ga , также находятся в соответствующих узлах.

Постоянные квадрупольного взаимодействия C для центров $^{67}\text{Zn}^{2+}$ как в узлах меди, так и в узлах иттрия (лантана) практически не зависят от температуры (рис. 1). Этот факт объясняется тем, что для ионов зонда Zn^{2+} градиент электрического поля в ядрах ^{67}Zn создается преимущественно ионами кристаллической решетки, а изменения постоянных решеток исследованных соединений в интервале температур 4.2–90 К весьма малы [2–6].

3. Обсуждение экспериментальных результатов

Температурная зависимость центра тяжести S мессбауэровского спектра ^{67}Zn при постоянном давлении P определяется [7]:

$$(\delta S/\delta T)_P = (\delta[\text{I.S.}]/\delta \ln V)_T (\delta \ln V/\delta T)_P + (\delta D/\delta T)_P + (\delta([\text{I.S.}])/\delta T)_V. \quad (1)$$

Первый член в правой части (1) представляет зависимость изомерного сдвига от объема V , и он проявляется при структурных фазовых переходах. Второй член представляет собой температурную зависимость доплеровского сдвига 2-го порядка D , и в дебаевском

приближении он имеет вид [7]

$$(\delta D/\delta T)_P = -(3k_0 E_0/2Mc^2)F(T/\theta), \quad (2)$$

где k_0 — постоянная Больцмана, E_0 — энергия изомерного перехода, M — масса ядра-зонда, c — скорость света в вакууме, θ — температура Дебая, $F(T/\theta)$ — функция Дебая. Наконец, третий член в (1) описывает температурную зависимость изомерного сдвига, и появление этого члена вызвано изменением электронной плотности на мессбауэровских ядрах, которое ожидается при переходе матрицы в сверхпроводящее состояние.

Типичные зависимости $S(T)$ для узлов Cu(1), Cu(2) и Y в решетке $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ приведены на рис. 2. Оказалось, что температурная зависимость центра тяжести спектров S , измеренного относительно его значения при T_c , для контрольных образцов в температурном интервале 10–90 К хорошо описывается формулой (2), если использовать дебаевские температуры, полученные из измерений теплоемкости [8–11]. Иными словами, изменения изомерного сдвига как за счет изменения объема, так и за счет изменения температуры практически не сказываются на зависимости $S(T)$ для несверхпроводящих образцов. Поскольку для исследованных соединений в температурном интервале 10–90 К не происходит структурных фазовых переходов, такое поведение $S(T)$ является вполне ожидаемым.

Для всех сверхпроводящих образцов зависимость $S(T)$ при $T > T_c$ также описывается доплеровским сдвигом 2-го порядка (2) и температуры Дебая остаются неизменными по сравнению с контрольными образцами. Для области температур $T < T_c$ величина S зависит от температуры более резко, чем это следует из

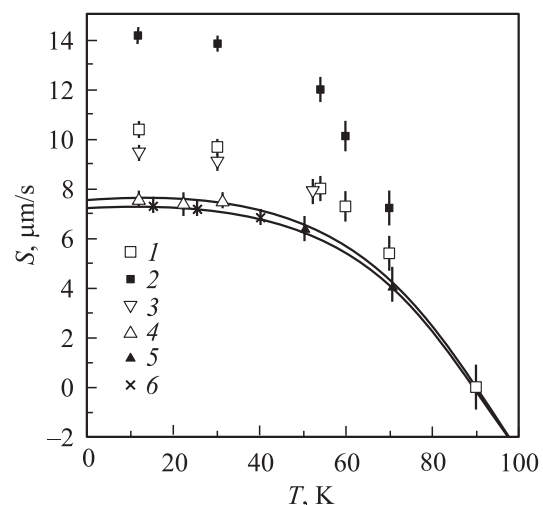


Рис. 2. Температурные зависимости центра тяжести S мессбауэровских спектров $^{67}\text{Zn}^{2+}$ в узлах Cu(1) (1, 4), Cu(2) (2, 5) и Y (3, 6), измеренные относительно их значений при 90 К, для $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$ (1–3) и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ (4–6). Сплошной линией показана теоретическая температурная зависимость S для случая доплеровского сдвига 2-го порядка при $\theta = 420$ К.

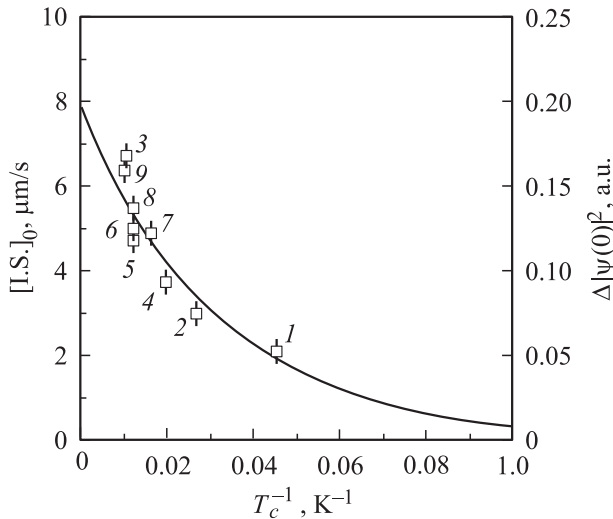


Рис. 3. Зависимости $[I.S.]_0$ и $|\Delta\Psi(0)|^2$ от T_c^{-1} . Точками представлены данные для: 1 — Cu в $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$, 2 — Cu в $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$, 3 — Cu(1) в $YBa_2Cu_3O_{6.9}$, 4 — Cu(2) в $YBa_2Cu_3O_{6.6}$, 5 — Cu(2) в $YBa_2Cu_4O_8$, 6 — Cu в $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$, 7 — Cu в $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$, 8 — Cu в $HgBa_2CuO_4$ и 9 — Cu в $HgBa_2CaCu_2O_6$.

формулы (2), и в выражении (1) следует принимать во внимание как второй, так и третий член. Последний описывает температурную зависимость изомерного сдвига.

Для количественного определения введем величины:

— изомерный сдвиг $[I.S.]_T$ при данной температуре T , который находится как $[I.S.]_T = S_T - D_T$ (где S_T и D_T — центр тяжести спектра и доплеровский сдвиг спектра при температуре T);

— предельную величину изомерного сдвига $[I.S.]$ при $T \rightarrow 0$ К, определяемую как $[I.S.]_0 = S_0 - D_0$ (где S_0 и D_0 — центр тяжести спектра и доплеровский сдвиг спектра при $T \rightarrow 0$ К).

Как видно из рис. 3, величина $[I.S.]_0$ тем больше, чем выше температура перехода соединения в сверхпроводящее состояние. Величина $[I.S.]_0$ зависит также от узла, в котором локализован мессбауэровский зонд: наибольшая величина наблюдается для узлов Cu(2), значительно меньшая — для узлов Cu(1) и минимальная — для узлов Y, если сравнить отклонения для узлов в одной решетке. Например, в решетке $YBa_2Cu_3O_{6.9}$ величины $[I.S.]_0$ равны 6.6, 2.9 и 1.9 мкм/с для узлов Cu(2), Cu(1) и Y соответственно.

Величина изомерного сдвига мессбауэровских спектров непосредственно связана с изменением электронной плотности на ядрах ^{67}Zn , причем величины $[I.S.]_0$ характеризуют электронную плотность, создаваемую бозеконденсатом в условиях, когда все электроны проводимости образовали куперовские пары. На рис. 3 приведена зависимость $|\Delta\Psi(0)|^2$ от T_c^{-1} , при этом использовалась калибровка авторов [12]. С ростом T_c величина $|\Delta\Psi(0)|^2 = |\Psi_c(0)|^2 - |\Psi_0(0)|^2$ возрастает, что отражает

факт возрастания электронной плотности на ядрах ^{67}Zn при переходе от несверхпроводящей к сверхпроводящей фазе. $|\Psi_0(0)|^2$ и $|\Psi_c(0)|^2$ — электронная плотность на ядрах ^{67}Zn несверхпроводящей и сверхпроводящей фазы соответственно.

Зависимость $|\Delta\Psi(0)|^2$ от T_c может быть понята, если учесть, что стандартная корреляционная длина ξ_0 („размер“ куперовской пары при $T \rightarrow 0$ К) в теории БКШ определяется как $\xi_0 \propto T_c^{-1}$. Таким образом, на рис. 3 приведена зависимость $[I.S.]_0$ и $|\Delta\Psi(0)|^2$ от T_c^{-1} , т.е. от стандартной корреляционной длины ξ_0 . Эта зависимость носит экспоненциальный характер:

$$|\Delta\Psi(0)|^2 (\text{ат.ед.}) = 0.2 (\text{ат.ед.}) \exp[(-31.4/T_c)].$$

Видно, что максимально возможное изменение электронной плотности на ядрах ^{67}Zn при сверхпроводящем переходе составляет $|\Delta\Psi(0)|^2 = 0.2$ ат.ед. и оно соответствует минимально возможному „размеру“ куперовской пары ξ_0^{\min} . Существование такого минимального размера связано, по-видимому, с физической невозможностью существования куперовских пар с расстоянием между компонентами, меньшим некоторой критической длины. Если принять зависимость $|\Delta\Psi(0)|^2$ от ξ_0 линейной, то получим $\xi_0^{\min} \approx 2.5 \text{ \AA}$, что согласуется с общепринятыми значениями $\xi_0^{\min} \approx 0.5\text{--}30 \text{ \AA}$ [13].

Отметим, что если „размер“ куперовской пары велик (значительно больше атомного масштаба), то изменение электронной плотности на ядрах ^{67}Zn ничтожно и вряд ли возможно надежное наблюдение изменения электронной плотности для материалов с $T_c < 10$ К с использованием спектроскопии на изотопе ^{67}Zn .

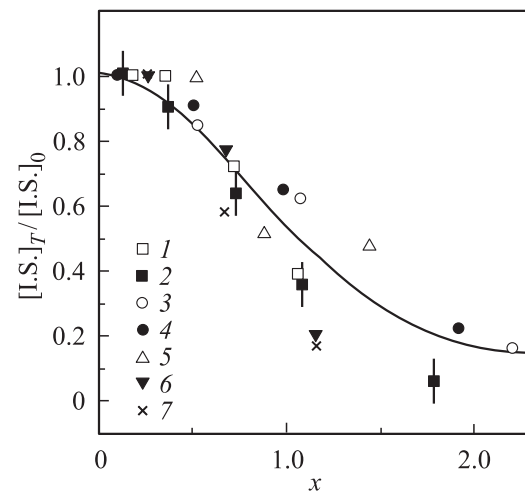


Рис. 4. Зависимость $[I.S.]_T/[I.S.]_0$ от параметра $x = 1.76kT/\Delta$. Сплошной кривой показана теоретическая зависимость эффективной плотности сверхтекучих электронов от параметра x . Точками представлены данные для узлов: 1 — Cu в $Tl_2Ca_2BaCu_2O_8$, 2 — Cu в $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$, 3 — Cu в $HgBa_2CuO_4$, 4 — Cu в $Hg_2Ba_2CaCu_2O_6$, 5 — Cu в $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$, 6 — Cu в $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$, 7 — Y в $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$.

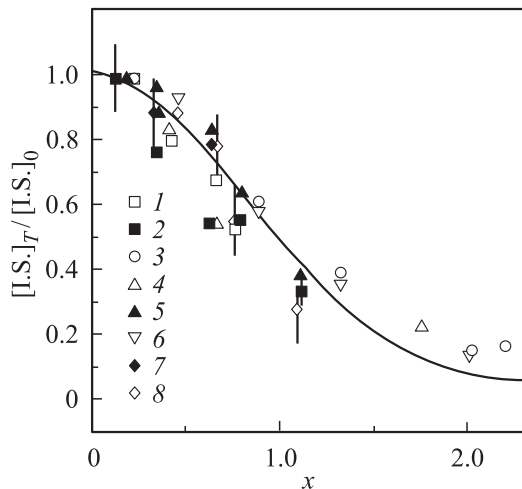


Рис. 5. Зависимость $[I.S.]_T/[I.S.]_0$ от параметра $x = 1.76kT/\Delta$. Сплошной кривой показана теоретическая зависимость эффективной плотности сверхтекучих электронов от параметра x . Точками представлены данные для узлов: 1 — Cu(1) в $YBa_2Cu_3O_{6.6}$, 2 — Cu(1) в $YBa_2Cu_3O_{6.9}$, 3 — Cu(1) в $YBa_2Cu_4O_8$, 4 — Cu(2) в $YBa_2Cu_3O_{6.6}$, 5 — Cu(2) в $YBa_2Cu_3O_{6.9}$, 6 — Cu(2) в $YBa_2Cu_4O_8$, 7 — Y в $YBa_2Cu_3O_{6.9}$, 8 — Y в $YBa_2Cu_4O_8$.

В теории БКШ может быть найдена температурная зависимость эффективной плотности сверхтекучих электронов $\rho(T)$ [14], а с другой стороны, следовало ожидать, что $\rho(T) \propto [I.S.]_T/[I.S.]_0$. Поэтому на рис. 4 и 5 приведены теоретическая зависимость ρ от параметра $x = 1.76(k_0T/\Delta)$ (здесь k_0 — постоянная Больцмана, Δ — энергетическая щель в спектре элементарных возбуждений сверхпроводника, взятая из работы [14]) вместе с нашими данными по зависимости $[I.S.]_T/[I.S.]_0$ от параметра x для различных металлооксидов меди (на рис. 4 — для решеток, содержащих единственную позицию для атомов меди, а на рис. 5 — для решеток, содержащих две структурно-неэквивалентные позиции для атомов меди). Видно, что имеется удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных температурных зависимостей эффективной плотности сверхтекучих электронов. По-видимому, это согласие следует рассматривать как доказательство того, что процессы образования куперовских пар и их бозе-конденсация должны быть обязательными в любой теории высокотемпературной сверхпроводимости. Особенность соединений, приведенных на рис. 5, заключается в том, что для узлов Cu(1), Cu(2) и Y обнаружено различие в величинах $[I.S.]_0$. Очевидно, это является следствием пространственной неоднородности электронной плотности, создаваемой бозе-конденсатом куперовских пар. Тем не менее для узлов Cu(1), Cu(2) и Y обнаруживается удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных температурных зависимостей эффективной плотности сверхтекучих электронов.

4. Заключение

Установлено, что для металлооксидов меди $YBa_2Cu_3O_{6.6}$, $YBa_2Cu_3O_{6.9}$, $YBa_2Cu_4O_8$, $Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$, $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$, $HgBa_2CuO_4$, $HgBa_2CaCu_2O_6$, $BiSr_2CaCu_2O_8$ и $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$ в области температур $T > T_c$, температурная зависимость центра тяжести S мессбауэровского спектра зонда $^{67}Zn^{2+}$ определяется доплеровским сдвигом 2-го порядка. В области $T < T_c$ на величину S оказывает влияние процесс образования куперовских пар и их бозе-конденсация. Для кристаллов $YBa_2Cu_3O_{6.6}$, $YBa_2Cu_3O_{6.9}$, $YBa_2Cu_4O_8$, содержащих две структурно-неэквивалентные позиции для атомов меди, показано, что изменение электронной плотности, создаваемой бозе-конденсатом куперовских пар, различно для этих узлов, а также для узлов иттрия. Максимальное изменение электронной плотности наблюдается для узлов Cu(2), значительно меньшее изменение наблюдается для узлов Cu(1) и минимальное — для узлов Y. Экспериментально обнаруженная зависимость доли сверхпроводящих электронов от температуры для всех исследованных узлов Cu(1), Cu(2), Y удовлетворительно согласуется с аналогичной зависимостью, следующей из теории БКШ. Обнаружена зависимость между изменением электронной плотности в металлическом узле кристалла и температурой перехода его в сверхпроводящее состояние, причем существует максимально возможное изменение электронной плотности на ядрах ^{67}Zn при сверхпроводящем переходе. Предполагается, что эта величина соответствует минимально возможному „размеру“ куперовской пары $\sim 2.5 \text{ \AA}$.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 02-02-17306).

Список литературы

- [1] Н.П. Серегин, П.П. Серегин. *ЖЭТФ*, **118**, 1421 (2000).
- [2] J. Capponi, C. Chaillout, A. Hewat, L. Lejay, J. Marezio, N. Nguyen, B. Raveau, J. Soubeyrou, J.L. Tholence, R. Tournier. *Europhys. Lett.*, **3**, 1301 (1987).
- [3] E. Kaldis, P. Fischer, A.W. Hewat, E.A. Hewat, J. Karpinski, S. Rusiecki. *Physica C*, **159**, 668 (1989).
- [4] O. Chmaissem, Q. Huang, S.N. Putilin, M. Marezio, A. Santoro. *Physica C*, **212**, 259 (1993).
- [5] E.V. Antipov, J.J. Capponi, C. Chaillout, O. Chmaissem, S.M. Loureiro, M. Marezio, S.N. Putilin, A. Santoro, J.L. Tholence. *Physica C*, **218**, 348 (1993).
- [6] J.M. Tarascon, W.R. McKinnon, P. Barboux, D.M. Hwang, B.G. Bagley, L.H. Greene, G.W. Hull, Y. LePage, N. Stoffel, M. Giroud. *Phys. Rev. B*, **38**, 8885 (1988).
- [7] Д. Надь. В кн.: *Мессбауэровская спектроскопия замороженных растворов*, под ред. А. Вертеш, Д. Надь (М., Мир, 1998) с. 11.
- [8] T. Sasaki, N. Kobayashi, O. Nakatsu, T. Matsuhira, A. Tokima, M. Kikuchi, Y. Syono, Y. Muoto. *Physica C*, **153–155**, 1012 (1988).

- [9] H.M. Ledbetter, S.A. Kim, R.B. Goldfarb. Phys. Rev. B, **39**, 9689 (1989).
- [10] A. Junod, T. Craf, D. Sanchez, G. Triscone, J. Muller. Physica C, **165/166**, 1335 (1990).
- [11] S.J. Collocott, R. Driver, C. Audrikidis, F. Pavese. Physica C, **156**, 292 (1989).
- [12] A. Svane, E. Antoncik. Phys. Rev. B, **34**, 1944 (1986).
- [13] *Физические свойства высокотемпературных сверхпроводников*, под ред. Д.М. Гинзберг (М., Мир, 1990).
- [14] Дж. Шриффер. *Теория сверхпроводимости* (М., Наука, 1970).

Редактор Т.А. Полянская

Influence of the order–disorder transition in an electronic crystal subsystem on the electron density in lattice sites

*N.P. Seregin, T.R. Stepanova**, *Yu.V. Kozhanova**,
*V.P. Volkov**, *P.P. Seregin**, *N.N. Troitskaya**

Institute for Analytical Instrumentation,
Russian Academy of Sciences,
198103 St. Petersburg, Russia

* St. Petersburg State Technical University,
195251 St. Petersburg, Russia

Abstract The temperature dependence of the Mössbauer spectrum gravity center S of the $^{67}\text{Zn}^{2+}$ impurity atoms in the copper and yttrium sites of the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.9}$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$, $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$, $\text{HgBa}_2\text{CuO}_4$, $\text{HgBa}_2\text{CaCu}_2\text{O}_6$, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ and $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ compounds in the temperature range $T > T_c$ (T_c is the superconducting transition temperature) is defined by the second–order Doppler shift. The S value in the temperature range $T < T_c$ is influenced by an energy band structure determining the process of the Cooper pairs formation and their Bose condensation. The temperature dependence of the transition into superconductive state on the electron density was found.