

$\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ ($0.1 \leq x \leq 1.2$) 体系中滞弹性弛豫与相变内耗研究*

何 庆¹⁾ 杨春利¹⁾ 吴修胜²⁾ 陈志军¹⁾ 陈初升¹⁾ 刘 卫^{1)†}

1) (中国科学技术大学先进功能材料与器件实验室, 合肥 230026)

2) (安徽建筑工业学院先进建筑材料安徽省重点实验室, 合肥 230022)

(2010 年 1 月 21 日收到; 2010 年 3 月 14 日收到修改稿)

通过对 $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ ($0.1 \leq x \leq 1.2$) 体系中滞弹性弛豫与相变内耗性能的研究发现, 当 $0.1 \leq x \leq 1.0$ 时, 在 250K 左右存在一个与间隙氧有关的弛豫内耗峰, 并且当 $0.1 \leq x \leq 0.4$ 时, 弛豫内耗峰峰高随着 x 值的增大而升高, 此时体系为正交结构; 当 $0.5 \leq x \leq 1.0$ 时, 体系在宏观上呈现四方结构, 此时内耗峰峰高随着 x 值的增大而降低, 当 x 继续增大到 1.2 时, 内耗峰完全消失. 此外, 在 $0.1 \leq x \leq 0.8$ 区间, 高温区 550 K 左右还存在一个相变内耗峰, 其相转变温度随着 x 值的增大向高温偏移, 相应温区的弹性模量有异常变化. 分析表明, 此相变峰对应着体系中的正交—四方相的转变.

关键词: $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4+\delta}$, 间隙氧, 弛豫内耗峰, 相变内耗峰

PACC: 6240, 8140J, 6170B

1. 引 言

在镧系铜氧化物 $M_2\text{CuO}_4$ ($M = \text{La}, \text{Nd}, \text{Pr}$ 等) 中, 由于 M 离子半径的不同导致两种不同的结构存在: 一种是 La_2CuO_4 所表现的正交畸变 K_2NiF_4 型结构, 记作 T/O ; 另一种是较小的镧系元素 (Nd, Pr 等) 所对应的四方相 T' ^[1,2]. 对于 $M_{2-x}M'_x\text{CuO}_4$ 体系而言, 由于镧系离子的平均半径与掺杂量 x 有关, 因此, 该体系中就会同时有 T/O 和 T' 两种结构出现. Rial 等通过对 $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ 体系的研究发现, 随着掺杂量 x 的增加, 该体系很好地揭示了 T/O 结构向 T' 相的转化过程^[1]. 这里, $x = 0$, 即 $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ 是镧系铜氧化物超导体的母体化合物, 其结构可看成是由 KNiF_3 钙钛矿层和 KF 岩盐层复合而成的 K_2NiF_4 结构. 在 $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ 体系中可以通过碱土金属离子替代三价 La 离子, 使其具有超导特性; 也可以通过加压引入间隙氧来影响到体系的晶体结构、电子状态的变化. 其中, 体系中氧缺陷的变化对材料的结构和性质影响很大. 如 Rial 等研究了 $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ ($0 \leq x \leq 0.5$) 的结构变化和超导性能^[1]; Wilhelm 等研

究了压力诱导下 $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_4$ ($0.6 \leq x \leq 2$) 体系的结构相变^[2]. 另外, 张华力等人^[3] 利用内耗技术对与 $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ 同构的 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ 体系的相分离现象进行了研究, 揭示出氧的一维有序态转变为三维有序态. Yang 等则进一步对 $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{4+\delta}$ 进行了研究并指出, 体系中的间隙氧和氧对的形成有利于弛豫内耗峰, 而三维有序态的出现则会减弱弛豫内耗峰^[4]. 这里, 内耗技术作为一种有效的机械能损耗的实验检测手段, 对固体材料中存在的缺陷及其组态变化异常敏感, 并且可以较为方便的给出材料中缺陷和相变的动态变化信息^[5-10].

此外, 有很多关于 $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ 的 A 位掺杂体系的研究, 如 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$, $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ 等掺杂体系的相关研究^[11-15]. 这些对 $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ 的掺杂体系的研究都是集中在 A 位碱土元素掺杂或者 B 位过渡金属元素掺杂这些方面, 很少见到 A 位同系元素掺杂的研究, 而利用内耗技术对 A 位同系元素掺杂进行有关研究的文献报道就更少了. 我们原来的初步研究发现, 四方相 $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ 样品中未能观察到任何弛豫内耗峰^[16]; 而在 150—350 K 范围内, 正交

* 国家自然科学基金 (批准号: 10574123, 50332040) 和安徽建筑工业学院硕博启动基金 (批准号: 2008) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: wliu@ustc.edu.cn

相 $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ 样品中则观察到两个弛豫内耗峰,并推断其是源于样品中氧空位的应力诱导运动^[17]. 因此,推断 $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ 体系的弛豫内耗峰随着掺杂量 x 增加会有一个减少直至消失的变化过程,这种变化是与该体系中氧缺陷有着非常紧密的关系,同样还与体系的相结构有关. 基于这些因素,通过测量 $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ ($0.1 \leq x \leq 1.2$) 体系中内耗和弹性模量随温度的变化情况,较细致地研究了不同掺杂量 x 对该体系中的氧缺陷弛豫运动和相变的影响.

2. 实 验

本实验中,按化学计量比称取分析纯的 La_2O_3 , Nd_2O_3 , CuO 粉末,采用柠檬酸法制备 $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ ($x = 0.1, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2$) 粉体,然后在 950°C 预烧 8 h. 预烧好的粉体研磨 2 h 后,将其压条成型,然后在 1050°C 烧结 10 h, 待其降至室温后,依次用 120 目, 180 目, 240 目的碳化硅砂纸将样品打磨成符合内耗仪测量条件的细长条状,其规格为 $35\text{ mm} \times 4.0\text{ mm} \times 1.2\text{ mm}$. 样品的晶体结构和相纯度用粉末 XRD 衍射分析来表征. 内耗测量使用本实验室的多功能内耗仪并配有抽真空机设备,采用强迫振动模式,应变振幅为 1.5×10^{-5} ,测量的温度范围为 $120 - 620\text{ K}$,连续变温,变温速率为 $2^\circ\text{C}/\text{min}$.

3. 结果与讨论

3.1 晶体结构

由于 Nd^{3+} 比 La^{3+} 的离子半径略小,而且 Nd 与 La 在元素周期表中的位置相近,都是镧系稀土元素,因此, Nd 与 La 能以固溶体形式存在^[2]. 图 1 是样品的 XRD 图谱,可以看出在 $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ ($x =$

$0.1, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2$) 体系中,所有样品主要呈现正交和四方两种结构. 进一步的分析表明 $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$ 时) 为正交 K_2NiF_4 结构,只是 $x = 0.4$ 的样品中出现少许四方相(箭头所示),但对其主体正交结构没有太大影响;而 $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ ($0.5 \leq x \leq 1.2$) 为四方结构,值得注意的是其中 $x = 0.5, 0.8, 1.0$ 这三种组分的样品虽然总体上为四方相,但还有小的正交相的特征峰出现(箭头所示),表明这几种组分中局部还存在正交结构. 表 1, 2 给出了计算得出的 $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ ($0.1 \leq x \leq 1.2$) 体系的晶胞参数、晶胞体积以及正交扭曲度. 在表 1 中,正交 K_2NiF_4 结构 $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$) 样品的晶胞参数 a, b 随着 Nd 的掺杂量 x 的增加而增大, c 的变化趋势则相反,符合 Jahn-Teller 效应. 其晶胞体积和正交扭曲度的变化趋势与 a, b 的变化一致,也是随着 Nd 的掺杂量 x 的增加而变大;从表 2 中可以看到,四方结构的 $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ ($0.5 \leq x \leq 1.2$) 样品的晶胞参数和晶胞体积均随着 Nd 的掺杂量 x 的增加而减小. 可见用离子半径较小的 Nd 替代离子半径较大的 La, 其对样品的晶胞参数、晶胞体积等方面所产生的影响与预期相符合.

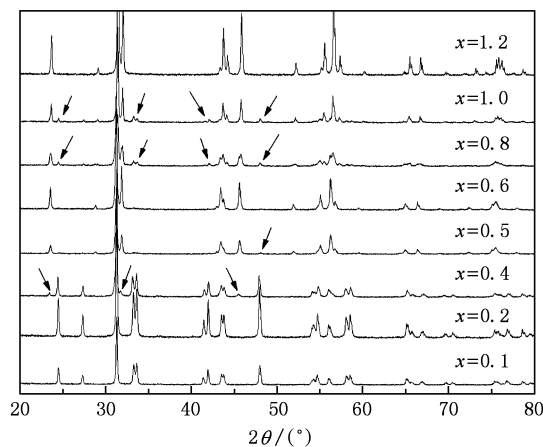


图 1 $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ ($0.1 \leq x \leq 1.2$) 样品的 XRD 图

表 1 正交 $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ ($0.1 \leq x \leq 0.4$) 体系晶胞参数、晶胞体积以及正交扭曲度

样品 x	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$	$(b-a)/a$
$\text{La}_{1.9}\text{Nd}_{0.1}\text{CuO}_4$	5.3240	5.3732	13.0582	373.554	3.769×10^{-3}
$\text{La}_{1.8}\text{Nd}_{0.2}\text{CuO}_4$	5.3249	5.3834	13.0417	373.858	4.485×10^{-3}
$\text{La}_{1.6}\text{Nd}_{0.4}\text{CuO}_4$	5.3280	5.3984	13.0277	374.706	5.402×10^{-3}

表2 四方 $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ ($0.5 \leq x \leq 1.2$)
体系晶胞参数、晶胞体积

样品 x	$a = b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$V/\text{\AA}^3$
$\text{La}_{1.5}\text{Nd}_{0.5}\text{CuO}_4$	3.9680	12.3876	195.038
$\text{La}_{1.4}\text{Nd}_{0.6}\text{CuO}_4$	3.9642	12.3787	194.527
$\text{La}_{1.2}\text{Nd}_{0.8}\text{CuO}_4$	3.9586	12.2777	192.401
$\text{La}_{1.0}\text{Nd}_{1.0}\text{CuO}_4$	3.9562	12.2778	192.169
$\text{La}_{0.8}\text{Nd}_{1.2}\text{CuO}_4$	3.9515	12.270	191.592

3.2. 弛豫内耗峰

研究表明,对 $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ 体系而言, $x = 0$ 与 $x = 2$ 两种组分由于结构上的差异,其在内耗行为上也有着完全不同的表现^[16,17]. 基于 $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ 体系这两个特殊组分在内耗测量中所表

现出来的不同特征以及 La, Nd 可以完全互溶的特性^[2], 我们对该体系中间组分的内耗行为进行了探索性的研究.

图2给出了 $\text{La}_{1.8}\text{Nd}_{0.2}\text{CuO}_{4+\delta}$ 样品内耗随温度变化的曲线. 可以看出,在 250 K 附近谱图上有一个弛豫型内耗峰,其表现就是随着测量频率的增加,内耗峰向高温移动,峰高变化很小,可以看作基本不变. 对于同是正交结构的 $x = 0.1$ 和 0.4 的样品而言,其内耗随温度变化趋势与 $x = 0.2$ 基本相同,不同之处在于内耗峰的高度都随 x 值增大而增大. 图2中的插图是内耗峰与频率关系的 Arrhenius 曲线,从中可以求出弛豫内耗峰的激活能 $E = 0.78$ eV 和弛豫时间 $\tau_0 = 3.02 \times 10^{-16}$ s, 这比点缺陷弛豫的激活能和弛豫时间常数的典型数值^[5] 要小,表明在间隙氧跳跃时存在玻璃化转变过程^[18].

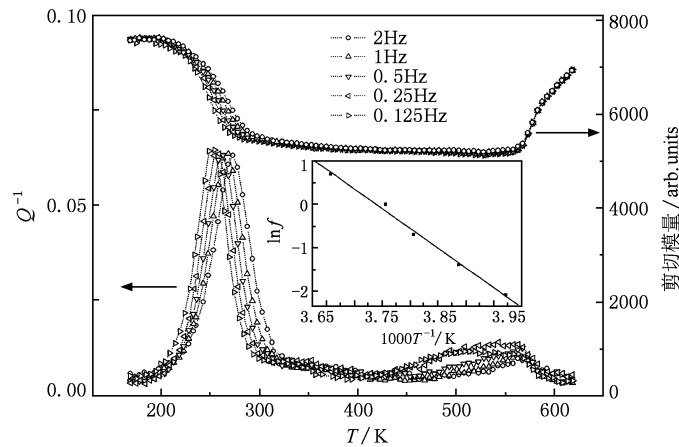


图2 $\text{La}_{1.8}\text{Nd}_{0.2}\text{CuO}_{4+\delta}$ 样品的弹性模量和内耗随温度变化曲线 (插图是内耗峰与频率关系的 Arrhenius 曲线)

图3是 $\text{La}_{1.2}\text{Nd}_{0.8}\text{CuO}_{4+\delta}$ 样品的内耗随温度变化的曲线. 样品的弛豫内耗峰出现在 250 K 左右, 其整个谱图变化趋势和图2相像, 只是内耗峰的高度有所下降. 对于同是四方结构的 $x = 0.5, 0.6$ 和 1.0 的样品而言, 其弹性模量和内耗随温度变化趋势与图3基本相同, 所不同的就在于内耗峰的高度随 x 值的增大而减小. 图3中的插图是 $\text{La}_{1.2}\text{Nd}_{0.8}\text{CuO}_{4+\delta}$ 样品的内耗峰与频率关系的 Arrhenius 曲线, 由此计算得出的激活能 $E = 0.77$ eV 和弛豫时间 $\tau_0 = 6.10 \times 10^{-16}$ s. 当掺杂量增加到 $x = 1.2$ 时, 样品中的内耗峰消失 (图4), XRD 表明此样品呈四方结构.

为了便于比较 $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ 体系 ($0.1 \leq x \leq$

1.2) 这几种样品的内耗峰随温度的变化趋势, 我们将各个组分同一频率的内耗峰随温度变化的曲线绘在一起. 图5就是 0.5 Hz 时, $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ 体系 ($0.1 \leq x \leq 1.2$) 所有样品的内耗峰随温度变化的曲线 (150—400 K), 图5中的插图是内耗峰的高度随 x 值的变化曲线, 从中可以清晰地看到内耗峰的高度随着 x 值的增大有一个先增后降的过程. 结合前面的 XRD 数据, 我们发现, 对于 $0.1 \leq x \leq 0.4$ 的正交结构而言, 内耗峰是随着 x 值的增大而升高的, 并且峰温也随着 x 值的增加略有增大; 而对于 $0.5 \leq x \leq 1.2$ 的四方相而言, 内耗峰是随着 x 值的增大而降低的, 而峰温也略有下降. 当掺杂量达到 $x = 1.2$ 时, 内耗峰完全消失, 而峰温也略有下降.

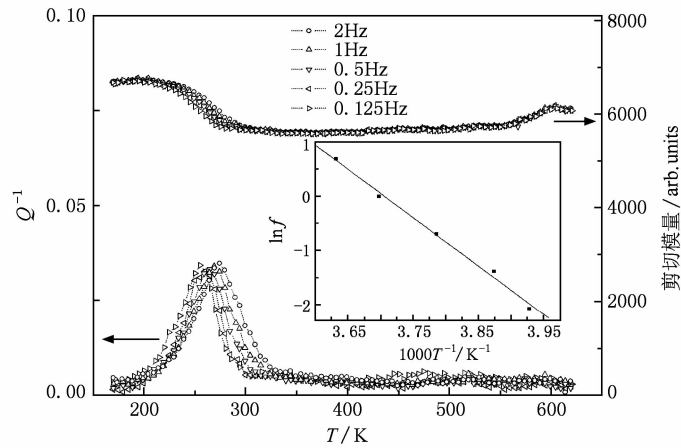


图3 $\text{La}_{1.2}\text{Nd}_{0.8}\text{CuO}_{4+\delta}$ 样品的弹性模量和内耗随温度变化曲线(插图是内耗峰与频率关系的 Arrhenius 曲线)

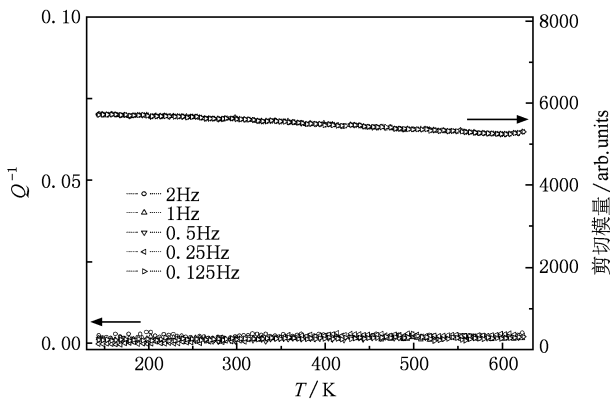


图4 $\text{La}_{0.8}\text{Nd}_{1.2}\text{CuO}_{4+\delta}$ 样品的弹性模量和内耗随温度变化曲线

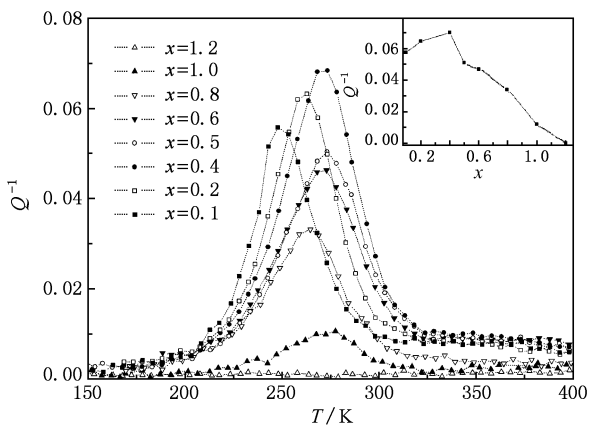


图5 0.5 Hz 时, $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ 体系 ($0.1 \leq x \leq 1.2$) 样品的内耗随温度变化曲线(插图是内耗峰的高度随 x 值的变化曲线)

我们知道,正交 K_2NiF_4 结构可看成由 KNiF_3 钙钛矿层和 KF 岩盐层复合而成,而理想的四方结构只是发生在 KNiF_3 钙钛矿层和 KF 岩盐层相匹配的情况,否则就会发生扭曲,产生结构应力,形成正交结构^[19]. 对 $0.1 \leq x \leq 0.4$ 的样品, $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ 体系 La 位掺杂半径稍小的 Nd, 引起晶胞参数 a 和 b 的增加, c 轴收缩, 导致正交扭曲度增加, 从而导致了 CuO_6 八面体倾斜, 压缩钙钛矿层, 这样就会使岩盐层膨胀加剧, 有利于在 LaO 岩盐复合层中插入更多的间隙氧, 来减小不匹配造成的结构应力, 反过来又可以减弱 CuO_6 八面体的倾斜, 释放部分应力. 因此, 随着 Nd 含量的增加开始时间隙氧会有所增加, 间隙氧之间的相互作用加强, 这就有利于氧对的形成, 导致氧对浓度的增加和单个氧浓度的降低. 另外, 间隙氧的增加从晶胞的体积变化中也可以反映出来. 在 $0.1 \leq x \leq 0.4$ 范围内, 晶胞体积增大, 这也使得容纳间隙氧的空间增大. 而内耗峰是由氧对形式的间隙氧跳跃弛豫所引起的, 所以内耗峰高随 x 值的增大而升高. 由于四方相对内耗峰是没有贡献的^[20], 因而对于 $0.5 \leq x \leq 1.2$ 的四方相而言, 理论上是不应该出现内耗峰的. 但实际上, 由于我们的样品是陶瓷样品, 虽然宏观上样品是四方相, 但由于陶瓷相的不均匀性以及相转变的非同时性, 即在 $0.5 \leq x \leq 1.2$ 范围内, 导致随着 x 值的增大, $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ 体系 ($0.1 \leq x \leq 1.2$) 由正交相向四方相转变的过程并不是一次性完成的, 因此, 在四方相为主的组分中, 其局部仍然存在正交结构(如 $x = 0.5, 0.8, 1.0$), 这就会导致测量过程中出现内耗峰, 而随着 x 值的增大, 局部正交结构越来越少, 内

耗峰也就越来越低,直至消失;另外,随着掺杂量 x 的增加,间隙氧的浓度加大,导致间隙氧之间的相互作用加强,当体系中间隙氧增加到一定程度时,氧的状态会从一维有序向三维有序转变,有利于四方相的形成,减少对内耗峰的贡献. Zhang 等人已经证实三维有序额外氧对内耗峰没有贡献^[18],因此,随着氧三维有序态比例的增加,也会导致内耗峰高度随着 x 值的增大而逐渐减小.

3.3. 相变

由于内耗技术对相变很敏感,所以体系中存在的相变过程能从内耗谱图上观察到. 相应地,在图 2, 3, 4 中就可以体现出这一点. 图 2 中,在 550—600 K 之间,有一个小的相变内耗峰出现,相对应的弹性模量有异常变化,即随温度升高而上升,这个现象实际上是对应着体系从正交相向四方相的相转变. 四方相的弹性模量比正交相的要大,实际上是体系中间隙氧之间的作用增强,氧的三维有序态增强,也就是相同应力作用下,在四方相中产生应变要困难些,间隙氧不易发生运动. 图 3 中样品的弹性模量随温度变化的曲线与图 2 基本相同,只是相变内耗峰的高度有所下降. 对于其他组分的样品而言,其弹性模量和相变内耗峰随温度变化趋势与此基本相同,差别就在于相变内耗峰的高度随 x 值的增大而减小,相转变温度即弹性模量开始出现异常的温度随着 x 值的增大而增大. 而在图 4 中,当掺杂量达到 $x = 1.2$ 时,则观察不到相变内耗峰,且弹性模量也没有特别明显的变化,表明不存在相变.

图 6 是 0.5 Hz 时, $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ 体系 ($0.1 \leq x \leq 0.8$) 样品的相变温度的变化曲线(这里把弹性模量异常变化处的切点作为相变温度),可以看出样品弹性模量异常变化对应的相变温度随 Nd 含量的增加而向高温移动. 文献[20]曾报道当 La^{3+} 被 M^{2+} 取代或通过电化学(高压处理)使体系中间隙氧增加时,相转变温度大大降低. 在正交 $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ 体系 ($0.1 \leq x \leq 0.4$) 中 La 被 Nd 取代后间隙氧是增加的,但掺 Nd 样品的相变温度没有下降,反而有所上升,这可能是由于 Nd^{3+} 离子半径比 La^{3+} 离子半径稍小, Nd^{3+} 离子取代 La^{3+} 后,使 CuO_6 八面体倾斜度加大,这从表 1 可以清楚看出,随着 Nd 掺杂量的增加,正交扭曲度 $(b-a)/a$ 有所增加,也就是说, Nd 掺杂量增加使 CuO_6 八面体

倾斜度增加,这有利于稳定体系的正交结构. 从图 1 中的 XRD 图谱也可以看出,在 $x = 0.5, 0.8, 1.0$ 这几种组分中,还是有很弱的正交特征谱线出现,这就说明,在这些组分中正交相并没有完全消失,而应该是有局部正交结构存在的. 正是由于这些局部正交相的存在,才使得相变内耗峰出现,而要使这些正交相完全转变为四方相就需要更高的温度. 因此,当 Nd 掺杂量增加的时候,相变向高温端移动. 当掺杂量达到 $x = 1.0$ 或者更高时,正交相就非常少了,使其完全转变为四方相的转变温度就可能超出了我们实验所用内耗仪的测量范围或者干脆就是完全的四方相了,当然也就不能再观察到相变内耗峰了. 这也与图 5 中弛豫内耗峰随 x 值的变化情况是符合的.

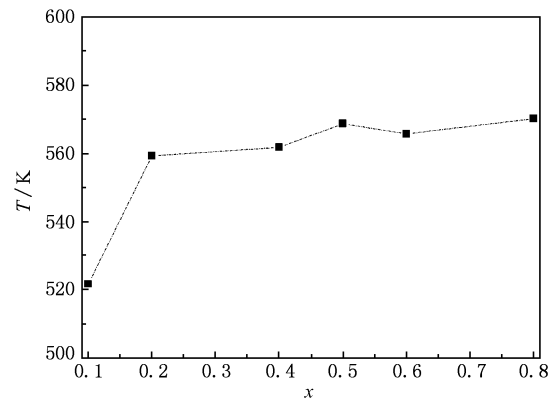


图 6 0.5 Hz 时, $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ 体系 ($0.1 \leq x \leq 0.8$) 样品的相变温度 T (K) 随掺杂量 x 的变化曲线

4. 结 论

通过对 $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ ($0.1 \leq x \leq 1.2$) 体系中滞弹性弛豫与相变内耗性能的研究,我们发现,在 $0.1 \leq x \leq 1.0$ 范围内,250 K 左右存在一个与间隙氧有关的弛豫内耗峰,当 x 继续增大到 1.2 时,该内耗峰完全消失. 这种变化反映了体系中间隙氧状态的变化情况,当掺杂量小时 ($0.1 \leq x \leq 0.4$),体系为正交结构,其正交扭曲度随着 x 的增大而增大,有利于氧对的形成,弛豫内耗峰升高;当掺杂量为 $0.5 \leq x \leq 1.0$ 时,体系在宏观上呈四方结构,间隙氧转变为三维有序状态,但是由于陶瓷相的不均匀性以及相转变的不同步性,有些组分样品中局部区域还有正交相存在,因此弛豫内耗峰随着 x 值的增大逐渐降

低直至消失. 在 $0.1 \leq x \leq 0.8$ 区间, 高温区约 550 K 左右还存在一个相变内耗峰, 相应温区的弹性模量

有异常变化, 这表明, 体系中的正交相、四方相的转变是随着掺杂量 x 的值逐渐变化的.

- [1] Rial C, Morán E, Alario-Franco M A, Amador U, Andersen N H 1997 *Physica C* **288** 91
- [2] Wilhelm H, Cros C, Reny E, Demazeau G, Hanfland M 2000 *J. Solid. State. Chem.* **151** 231
- [3] Zhang H L, Liu W, Li D C, Wu X S, Chen C S 2004 *Acta. Phys. Sin.* **53** 3834 (in Chinese) [张华力、刘 卫、李栋才、吴修胜、陈初升 2004 物理学报 **53** 3834]
- [4] Yang C L, Wu X S, Chen Z J, Gao H Y, Liu W 2009 *Mat. Sci. Eng. B-Solid.* **163** 40
- [5] Nowick A S, Berry B S 1972 *Anelastic relaxation in crystalline solids* (Academic Press New York)
- [6] Shen H M, Xu Z R, Zhu J S, Yang Z J, Wang Y N 1982 *Acta. Phys. Sin.* **31** 1449 (in Chinese) [沈惠敏、许自然、朱劲松、杨照金、王业宁 1982 物理学报 **31** 1449]
- [7] Fang Q F, Ge T S 1993 *Acta. Phys. Sin.* **42** 458 (in Chinese) [方前锋、葛庭燧 1993 物理学报 **42** 458]
- [8] Fang Q F 1997 *Acta. Phys. Sin.* **46** 536 (in Chinese) [方前锋 1997 物理学报 **46** 536]
- [9] Liang Y F, Shui J P, Chen G, Zhu Z G 2000 *Acta. Phys. Sin.* **49** 105 (in Chinese) [梁云峰、水嘉鹏、陈 刚、朱震刚 2000 物理学报 **49** 105]
- [10] Wang Q Z, Lu D M, Cui C X, Han F S 2008 *Acta. Phys. Sin.* **57** 7083 (in Chinese) [王清周、陆东梅、崔春翔、韩福生 2008 物理学报 **57** 7083]
- [11] Sugai S, Adachi T, Sugiura K, Takahashi T, Obara K, Takayanagi Y, Koike Y 2009 *J. Supercond. Nov. Magn.* **22** 313
- [12] Matsuda M, Hiraka H, Fujita M, Ohta S, Wakimoto S, Yamada K 2008 *J. Phys. Chem. Solids.* **69** 3181
- [13] Fujita M, Goka H, Adachi T, Koike Y, Yamada K 2005 *Physica C* **431** 257
- [14] Pletnev R N, Yurieva é I, Verkhovskii S V, Bazuev G V 2005 *J. Struct. Chem.* **59** 46
- [15] Odier P, Municken M, Crespin M, Dubois F, Mouron P, Choisnet J 2002 *J. Mater. Chem.* **12** 1370
- [16] Chen Z J 2009 *MS Thesis* (Hefei: University of Science and Technology of China) (in Chinese) [陈志军 2009 硕士学位论文 (合肥: 中国科学技术大学)]
- [17] Liu W, Liu Y, Wen Y T, Qian Y T 1994 *Chinese Sci. Bull.* **39** 222 (in Chinese) [刘 卫、刘 奕、文亦汀、钱逸泰 1994 科学通报 **39** 222]
- [18] Zhang H L, Wu X S, Chen C S, Liu W 2005 *Phys. Rev. B* **71** 064422
- [19] Licia M, Robin G W, John A K 2000 *J. Mater. Chem.* **10** 2349
- [20] Cordero F, Grandini C R, Cannelli G 1998 *Phys. Rev. B* **57** 8580

Anelastic relaxation and phase transition internal friction properties of $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ ($0.1 \leq x \leq 1.2$) compounds*

He Qing¹⁾ Yang Chun-Li¹⁾ Wu Xiu-Sheng²⁾ Chen Zhi-Jun¹⁾ Chen Chu-Sheng¹⁾ Liu Wei^{1)†}

1) (Laboratory of Advanced Functional Materials and Devices, Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230022, China)

2) (Department of Materials Science and Engineering, Anhui Institute of Architecture and Industry, Hefei 230026, China)

(Received 21 January 2010; revised manuscript received 14 March 2010)

Abstract

The low-frequency internal frictions of $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ ($0.1 \leq x \leq 1.2$) compounds are measured. The results show that the relaxation internal friction peak related to the excess oxygen atoms appears around 250K with $0.1 \leq x \leq 1.0$. And the peak becomes higher with the value of x increasing for $0.1 \leq x \leq 0.4$ and all these compounds have orthorhombic structures. When $0.5 \leq x \leq 1.0$, the compounds have all tetragonal structures on a macro scale and the peak reduces as the value of x increases. However, the sample with $x = 1.2$ exhibits tetragonal structure but the relaxation internal friction peak is not found. Further more, when $0.1 \leq x \leq 0.8$, there exists a phase transition internal friction peak around 550K. The transition temperature shifts toward high temperature zone as the value of x increases and relative shear modulus M is enlarged. But for $x = 1.0$ and 1.2 , there appears no phase transition internal friction peak in the measurement range. We find that all these phase transition internal friction peaks are related to the transition between the orthorhombic structure and the tetragonal structure.

Keywords: $\text{La}_{2-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_{4+\delta}$, excess oxygen, relaxation internal friction, phase transition

PACC: 6240, 8140J, 6170B

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10574123, 50332040) and the Master-Doctoral Initial Foundation of Anhui University of Architecture China (Grant No. 2008).

† Corresponding author. E-mail: wliu@ustc.edu.cn