

# La<sub>2</sub>Cu<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>O<sub>4+δ</sub>低频内耗研究

陈志军<sup>1</sup>, 吴修胜<sup>2</sup>, 杨春利<sup>1</sup>, 高海英<sup>1</sup>, 刘卫<sup>1</sup>

(1. 中国科学技术大学材料科学与工程系, 安徽合肥 230026; 2. 安徽建筑工业学院材料与化学工程学院, 安徽合肥 230022)

**摘要:**对 La<sub>2</sub>Cu<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>O<sub>4+δ</sub> (0 ≤ x ≤ 0.2) 系列样品的低频内耗和模量进行了研究. 发现 0 ≤ x ≤ 0.005 时样品在低温存在两个弛豫内耗峰, 分别是由样品中两种状态的额外氧跳跃弛豫引起的; 当 0.05 ≤ x ≤ 0.2 时样品只存在一个内耗峰, 该内耗峰可归于由共价氧对的额外氧跳跃引起, 其峰位随掺杂量的增加向高温移动. 不同掺杂量样品的模量曲线揭示高温处的模量反常对应着体系的正交-四方结构转变; 此相变发生的温度随掺杂量的增加向高温移动.

**关键词:** La<sub>2</sub>Cu<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>O<sub>4+δ</sub>; 额外氧; 内耗峰; 相变

**中图分类号:** O48      **文献标识码:** A

## Low-frequency internal friction research on La<sub>2</sub>Cu<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>O<sub>4+δ</sub>

CHEN Zhi-jun<sup>1</sup>, WU Xiu-sheng<sup>2</sup>, YANG Chun-li<sup>1</sup>, GAO Hai-ying<sup>1</sup>, LIU Wei<sup>1</sup>

(1. Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;  
2. School of Materials & Chemical Engineering, Anhui University of Architecture, Hefei 230022, China)

**Abstract:** The low-frequency internal friction  $Q^{-1}$  and relative shear modulus  $M$  of La<sub>2</sub>Cu<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>O<sub>4+δ</sub> (0 ≤ x ≤ 0.2) compounds were studied. It was found that for 0 ≤ x ≤ 0.005, there are two relaxation internal friction peaks around 200 K and 250 K, which are both due to the hopping of the excess O atoms; while for 0.05 ≤ x ≤ 0.2, only one relaxation peak exists around 250 K and this peak is due to the hopping of O pairs. The position of the structure phase transition revealed by shear modulus moves to higher temperature side with the increase of Zn content. In addition, the temperature of relaxation internal friction peaks also increases with the rise of Zn content.

**Key words:** La<sub>2</sub>Cu<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>O<sub>4+δ</sub>; excess oxygen; internal friction peaks; phase transition

## 0 引言

La<sub>2</sub>CuO<sub>4+δ</sub> 是 La 系氧化物超导体的母体化合物, 是一种 Mott-Hubbard 绝缘体, 具有 K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub> 结构, 此结构可看成由 KNiF<sub>3</sub> 钙钛矿层和 KF 岩盐层复合而成. 该化合物由于其特殊的结构、物理和化学性质而被广泛研究<sup>[1~4]</sup>. La<sub>2</sub>CuO<sub>4+δ</sub> 体系中电子空穴

的调节既可以通过碱土金属离子替代三价 La 离子产生, 也可以通过插入额外氧产生. 额外氧的多少及存在形式等因素会影响到体系的晶体结构、电子状态的变化, 并常导致各类相变的发生. 如在 La<sub>2</sub>CuO<sub>4+δ</sub> 中额外氧含量 δ 的改变会影响到体系的超导性能<sup>[5]</sup>. 此外, 在 La<sub>2</sub>CuO<sub>4+δ</sub> 体系中通过掺杂碱土金属, 在 CuO<sub>2</sub> 面内引入 2% 的空穴可以完全破坏

体系中的长程反铁磁有序. 在与 La<sub>2</sub>CuO<sub>4+δ</sub> 相似的 La<sub>2</sub>NiO<sub>4+δ</sub> 体系中, δ 值的改变还会使额外氧发生从一维有序到三维有序的转变<sup>[6]</sup>. 由于 Zn<sup>2+</sup> 与 Cu<sup>2+</sup> 有相似的电子构型, Zn<sup>2+</sup> 取代 Cu<sup>2+</sup> 以后, 不像掺 Sr 那样可以改变 CuO<sub>2</sub> 面的电荷, 但由于 Zn<sup>2+</sup> 的自旋 S=0, 则会影响到 La<sub>2</sub>CuO<sub>4+δ</sub> 体系反铁磁有序性质和磁学性能; 同时 Zn 的掺杂还导致晶胞参数 a 和 b 增大, 同时 c 轴收缩<sup>[7]</sup>. 由于内耗对材料中缺陷的运动和微结构的变化异常灵敏, 因此, 用内耗手段研究额外氧运动及其对体系结构变化的影响是一个十分有效的办法<sup>[8]</sup>. 本文采用低频内耗方法对 La<sub>2</sub>Cu<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>O<sub>4+δ</sub> 掺杂样品的内耗进行了系统的研究.

## 1 实验

采用柠檬酸法制备了 La<sub>2</sub>Cu<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>O<sub>4+δ</sub> (x=0, 0.005, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2) 粉体, XRD 衍射分析表明样品为纯相. 粉体压条成型后, 在 1 050 °C 烧结, 制成可供内耗测量的条状样品. 内耗测量使用本实验室的多功能内耗仪, 采用强迫振动模式, 应变振幅为 1.5×10<sup>-5</sup>, 温度测量范围为 120~620 K, 连续变温, 变温速率为 1~2 K/min. 内耗测量样品的尺寸为 35 mm×4.0 mm×1.2 mm.

## 2 结果与讨论

### 2.1 晶体结构

Zn<sup>2+</sup> 与 Cu<sup>2+</sup> 有相似的离子半径, 特别是 Zn 与 Cu 在元素周期表中处于相邻的位置, 都属于 d 区过渡元素, 因此, Zn 与 Cu 能以固溶体形式存在<sup>[9]</sup>. 图 1 是样品的 XRD 衍射图, 由图可以看出 La<sub>2</sub>Cu<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>O<sub>4+δ</sub> 系列掺杂样品均为纯相, 进一步分析表明

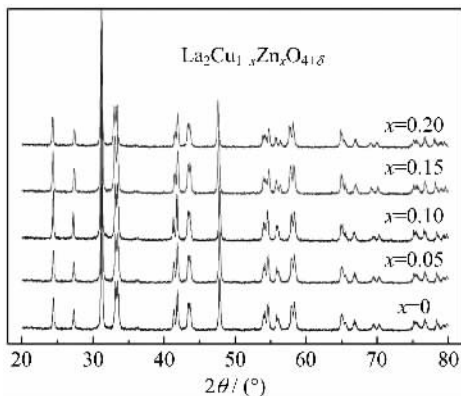


图 1 La<sub>2</sub>Cu<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>O<sub>4+δ</sub> (0≤x≤0.2) 样品 XRD 图  
Fig. 1 X-ray powder diffraction patterns of La<sub>2</sub>Cu<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>O<sub>4+δ</sub> (0≤x≤0.2)

La<sub>2</sub>Cu<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>O<sub>4+δ</sub> (0≤x≤0.2) 为正交 K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub> 结构. 表 1 给出了通过计算得出的各样品的晶胞参数以及正交扭曲度 (b-a)/a, 可以看出, Zn 的掺杂导致晶胞参数 a 和 b 随着 Zn 含量的增加而增大, 而参数 c 变化趋势则相反. 这和文献<sup>[7]</sup>的结果相同, 符合 Jahn-Teller 效应.

表 1 La<sub>2</sub>Cu<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>O<sub>4+δ</sub> (0≤x≤0.2) 体系晶胞参数及正交扭曲度

Tab. 1 Unit cell parameters and orthorhombic strain of cell for La<sub>2</sub>Cu<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>O<sub>4+δ</sub> (0≤x≤0.2) system

样品	a/Å	b/Å	c/Å	(b-a)/a
La <sub>2</sub> CuO <sub>4+δ</sub>	5.351 7	5.397 6	13.134 0	8.577×10 <sup>-3</sup>
La <sub>2</sub> Cu <sub>0.95</sub> Zn <sub>0.05</sub> O <sub>4+δ</sub>	5.352 2	5.399 7	13.130 3	8.875×10 <sup>-3</sup>
La <sub>2</sub> Cu <sub>0.9</sub> Zn <sub>0.1</sub> O <sub>4+δ</sub>	5.354 5	5.402 6	13.109 5	8.983×10 <sup>-3</sup>
La <sub>2</sub> Cu <sub>0.85</sub> Zn <sub>0.15</sub> O <sub>4+δ</sub>	5.364 2	5.412 5	13.079 6	9.004×10 <sup>-3</sup>
La <sub>2</sub> Cu <sub>0.8</sub> Zn <sub>0.2</sub> O <sub>4+δ</sub>	5.371 6	5.421 4	13.049 3	9.271×10 <sup>-3</sup>

### 2.2 样品的低频内耗峰

图 2 给出了 La<sub>2</sub>CuO<sub>4+δ</sub> 样品的弹性模量和内耗随温度变化曲线. 可以看出, 样品存在两个内耗峰, 即高温侧的内耗峰 P<sub>1</sub> 和低温侧的内耗峰 P<sub>2</sub>, 这两个内耗峰位置都随着频率的增加向高温方向移动, 说明是一个热激活的弛豫过程, 为弛豫内耗峰. 刘卫等<sup>[3]</sup>首次在正交相 La<sub>2</sub>CuO<sub>4+δ</sub> 样品中观察到这两个内耗峰, 并推断是源于样品中氧空位的应力诱导运动. Cordero 等<sup>[10]</sup>通过对不同氧分压下 La<sub>2</sub>CuO<sub>4+δ</sub> 中额外氧的吸附以及氧空位的形成的研究表明, 真空条件下, 600 °C 以下样品中只有额外氧的存在, 并且存在单个 O<sup>2-</sup> 和氧对两种状态; 只有在 700 °C 以上才形成大量的氧空位, 且存在于 CuO<sub>2</sub> 层中. 文献<sup>[11]</sup>也报道只有在 x 值较大的 La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>CuO<sub>4+δ</sub>

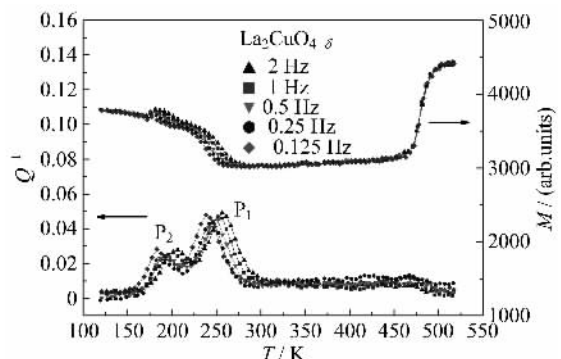


图 2 La<sub>2</sub>CuO<sub>4+δ</sub> 样品弹性模量和内耗的温度变化曲线

Fig. 2 Temperature dependence of the shear modulus and internal friction of La<sub>2</sub>CuO<sub>4+δ</sub> with various frequencies

中存在氧空位,而在真空或  $N_2$  气中  $600^\circ\text{C}$  退火的  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  样品中没有观察到氧空位的存在,说明氧空位具有较高的形成能<sup>[1]</sup>. 基于  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  中额外氧与其一个邻近晶格氧之间存在一个特殊的共价短键,这个氧对的跳跃比单个额外氧慢, Cordero 等<sup>[12]</sup> 认为  $P_1$  内耗峰是由形成共价氧对的额外氧运动引起的,而  $P_2$  内耗峰是由单个额外氧运动引起的,基于以上原因,我们认为 Cordero 等的解释更为合理.

图 3 是  $x$  分别为 0.005, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2 的样品的  $P_1$  弛豫内耗峰随温度变化曲线 ( $f=0.5$  Hz). 这些样品在 250 K 左右都存在弛豫内耗峰  $P_1$ , Zn 掺入为 0.005 时,双峰结构仍存在,但 Zn 掺入量更多时,内耗双峰变成单峰,低温侧的  $P_2$  内耗峰消失. 根据热激活弛豫过程满足 Arrhenius 公式

$$\tau = \tau_0 e^{H/kT}$$

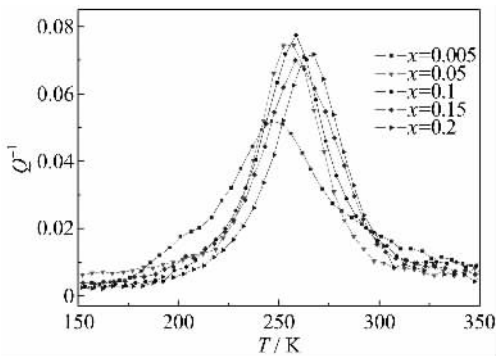


图 3  $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{4+\delta}$  ( $0.005 \leq x \leq 0.2$ ) 样品  $P_1$  内耗峰 (0.5 Hz) 随温度变化曲线

Fig. 3 Temperature dependence of internal friction peak ( $P_1$ ) of  $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{4+\delta}$  ( $0.005 \leq x \leq 0.2$ ) with  $f=0.5$  Hz

其中,  $\tau$  是弛豫时间,  $H$  是越过势垒的激活能,  $k$  是 Boltzmann 常数, 利用  $\omega\tau=1$  ( $\omega$  为外加周期应力的角频率) 时, 内耗达到极大值, 可计算出不同组分下  $P_1$  内耗峰对应的激活能和弛豫时间, 如表 2 所示. 由激活能值可以认为该峰源于点缺陷弛豫, 弛豫时间  $\tau_0$  也与点缺陷的跃迁频率相符, 只是在双峰情况下, 受低温峰的影响,  $\tau_0$  值偏小. 考虑到样品的额外氧在  $ab$  面内具有很高的迁移能力, 而在  $c$  轴方向较低温度下跳跃是被冻结的<sup>[13]</sup>, 我们认为  $P_1$  内耗峰确实是额外氧对在  $ab$  面内的取向运动引起的.

从图 3 可以看出, 掺 Zn 样品的  $P_1$  内耗峰值比未掺 Zn 样品的  $P_1$  内耗峰值要大, 而  $P_2$  内耗峰值随着 Zn 含量的增加而减少, 直到最后消失. 我们知道,  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  结构可看成由  $\text{KNiF}_3$  钙钛矿层和  $\text{KF}$  岩

表 2  $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{4+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.2$ )

体系中  $P_1$  内耗峰激活能  $H$  和弛豫时间  $\tau_0$

Tab. 2 Activation energy  $H$  and relaxation time  $\tau_0$  of  $P_1$  internal friction peak in  $\text{La}_2\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{4+\delta}$  ( $0 \leq x \leq 0.2$ ) system

样品	激活能 $H/\text{eV}$	弛豫时间 $\tau_0/\text{s}$
$\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$	0.83	$1.3 \times 10^{-17}$
$\text{La}_2\text{Cu}_{0.995}\text{Zn}_{0.005}\text{O}_{4+\delta}$	0.80	$1.3 \times 10^{-17}$
$\text{La}_2\text{Cu}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{O}_{4+\delta}$	0.76	$1.2 \times 10^{-17}$
$\text{La}_2\text{Cu}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_{4+\delta}$	0.75	$2.9 \times 10^{-16}$
$\text{La}_2\text{Cu}_{0.85}\text{Zn}_{0.15}\text{O}_{4+\delta}$	0.69	$1.3 \times 10^{-14}$
$\text{La}_2\text{Cu}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$	0.68	$2.1 \times 10^{-14}$

盐层复合而成, 理想的四方结构只是发生在  $\text{KNiF}_3$  钙钛矿层和  $\text{KF}$  岩盐层相匹配的情况, 否则就会发生扭曲, 产生结构应力.  $\text{La}_2\text{MO}_{4+\delta}$  ( $M=\text{Cu}, \text{Ni}$ ) 的不匹配可以通过岩盐层的膨胀和钙钛矿层的压缩来减小, 而岩盐层的膨胀往往通过插入额外氧来实现, 钙钛矿层的压缩是通过  $\text{NiO}_6$  或  $\text{CuO}_6$  八面体的倾斜来实现的<sup>[13]</sup>.  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  体系 Cu 位掺杂半径稍大的 Zn, 晶胞参数  $a$  和  $b$  增加,  $c$  轴收缩, 体积膨胀, 导致  $\text{CuO}_6$  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  $\text{LaO}$  岩盐复合层中插入更多的额外氧, 来减小不匹配造成的结构应力. 考虑到 Zn 是不变价的, 随着额外氧的插入, 必然导致 Cu 的价态升高, 高价的 Cu 具有较小的离子半径, 可以减弱  $\text{CuO}_6$  八面体的倾斜, 释放部分应力, 补偿 Zn 导致的畸变. 因此, 随着 Zn 含量的增加额外氧有所增加, 额外氧浓度增加以后, 额外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. 由于  $P_1$  内耗峰是由氧对形式的额外氧跳跃弛豫引起的, 所以  $P_1$  峰的高度随 Zn 含量的增加而增加; 当单个氧浓度降低到一定程度,  $P_2$  峰最终会消失, 由于热力学平衡的分布, 体系中可能还有少量单个氧存在, 但至少我们用内耗已无法检测出来.

值得注意的是, 当  $x \geq 0.05$  时  $P_1$  峰的高度变化并不大, 甚至  $x \geq 1.0$  时,  $P_1$  峰的高度反而有减小的趋势, 引起这一现象的原因是: 随着 Zn 含量的增加, 额外氧的浓度加大, 导致额外氧之间的相互作用加强, 当体系中额外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, 文献[6]已经证实三维有序额外氧对内耗峰没有贡献, 因此, 随着额外氧三维有序相比比例的增加, 这必然会导致内耗峰高度有所下降.

从图 3 还可以看出,弛豫峰的峰位随掺杂量的增加向高温移动.一般来说,峰位向高温移动,反映越过势垒所需的激活能有所增加,但是根据不同组分下 P<sub>1</sub> 内耗峰对应的激活能来看(如表 2 所示),激活能并没有随 Zn 含量的增加而增加.这可能是因为 Zn 的掺入对其附近的额外氧有钉扎作用,Zn 越多钉扎作用就越强,从而导致额外氧运动困难,需要借助提高温度帮助其运动.温度升高有利于额外氧发生脱钉,而额外氧一旦脱钉,在应力诱导下运动反而变的容易,导致弛豫峰激活能下降.这一点还有待进一步研究.

### 2.3 模量揭示的正交-四方相转变

X 光及中子衍射结果表明,当温度  $T > 530$  K 时,La<sub>2</sub>CuO<sub>4+δ</sub> 为四方相, $T < 533$  K 时它由四方结构转变为正交结构<sup>[2]</sup>.图 4 是不同掺杂量样品的相变温度的变化曲线(这里把模量软化的切点作为相变温度),可以看出样品在上述相应温区内呈现出明显的模量软化,它应对应着体系从正交向四方的转变,而且模量软化对应的相变温度随 Zn 含量的增加而向高温移动.文献<sup>[14]</sup>曾报道当 La<sup>3+</sup> 被 M<sup>2+</sup> 取代或通过电化学(高压处理)使体系中额外氧增加时,相转变温度大大降低.在 La<sub>2</sub>CuO<sub>4+δ</sub> 中 Cu 被 Zn 取代后额外氧是增加的,这可由内耗峰从双峰变成单峰及内耗峰峰值变大来佐证,但掺 Zn 样品的相变温度没有下降,反而有所上升.对于这一点,可以解释为:由于 Zn<sup>2+</sup> 离子半径比 Cu<sup>2+</sup> 离子半径稍大,Zn<sup>2+</sup> 离子取代 Cu<sup>2+</sup> 后,使 CuO<sub>6</sub> 八面体倾斜度加大,这从表 1 可以清楚看出,随着 Zn 掺杂量的增加,正交扭曲度  $(b-a)/a$  有所增加,也就是说,Zn 掺杂量增加使 CuO<sub>6</sub> 八面体倾斜度增加,这有利于稳定体

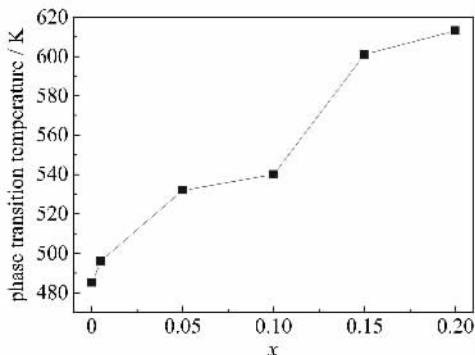


图 4 La<sub>2</sub>Cu<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>O<sub>4+δ</sub> (0 ≤ x ≤ 0.2)

样品正交-四方相变温度 ( $f=0.5$  Hz) 随掺杂量  $x$  变化曲线

Fig. 4 Temperature of O-T phase transition versus  $x$  of La<sub>2</sub>Cu<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>O<sub>4+δ</sub> with  $f=0.5$  Hz

系的正交结构;另外 La<sub>2</sub>CuO<sub>4+δ</sub> 从正交向四方的转变是一个吸热过程,CuO<sub>6</sub> 八面体倾斜度越大,转变到四方相就需要吸收更多的热量,这也需要更高的温度才能实现.因此,当 Zn 掺杂量增加的时候,相变向高温移动.

图 5 是 La<sub>2</sub>Cu<sub>0.8</sub>Zn<sub>0.2</sub>O<sub>4+δ</sub> 内耗和模量曲线,它不同于其他样品的是,在 613K 附近出现了较为明显的正交到四方转变的结构相变内耗峰(P<sub>3</sub>).以往对 La<sub>2</sub>CuO<sub>4+δ</sub> 及其掺杂样品的低频内耗研究中,此峰都很小,很不明显.Lee 等<sup>[15]</sup>认为上述正交-四方转变是热弹性马氏体相变,可能是源于相变时其相界切变速度较快而导致低频测量引起的损耗较小,即内耗峰不明显.而高 Zn 掺杂出现了较为明显的内耗峰,很可能是 Zn 富集在相界面上,导致相变时的相切变速度下降与低频内耗测量时间吻合,从而引起了较大的能量损耗.关于这一点的深入研究正在进行中.

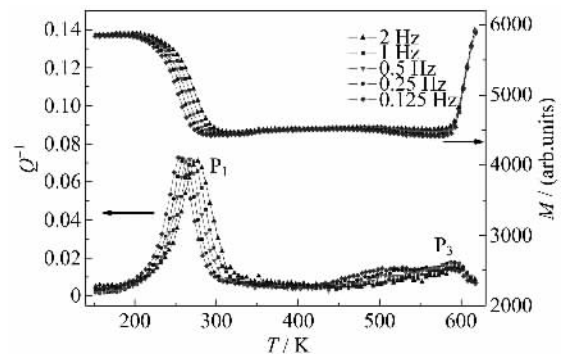


图 5 La<sub>2</sub>Cu<sub>0.8</sub>Zn<sub>0.2</sub>O<sub>4+δ</sub> 样品不同频率内耗及模量随温度变化曲线

Fig. 5 Temperature dependence of the shear modulus and internal friction of La<sub>2</sub>Cu<sub>0.8</sub>Zn<sub>0.2</sub>O<sub>4+δ</sub> with various frequencies

## 3 结论

随着 Zn 含量的增加,样品 La<sub>2</sub>Cu<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>O<sub>4+δ</sub> (0 ≤ x ≤ 0.2) 晶胞参数中  $a, b$  轴伸长, $c$  轴收缩,符合 Jahn-Teller 效应;样品从正交相向四方相的转变温度向高温移动,并且弛豫峰的峰位也向高温移动. $x \leq 0.005$  的样品在低温存在两个弛豫型内耗峰,分别是由样品中两种状态的额外氧跳跃引起的; $0.05 \leq x \leq 0.2$  时样品在低温只存在一个弛豫型内耗峰,此峰是由氧对形式的额外氧在应力诱导下的取向运动引起的; $x=0.2$  的样品在 613 K 附近还呈现出一个较为明显的相变内耗峰.

## 参考文献(References)

- [1] Jorgensen J D, Dabrowski B, Pei S, et al. Superconducting phase of  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ : A superconducting composition resulting from phase separation [J]. *Physical Review B*, 1988, 38:11 337-11 345.
- [2] Jorgensen J D, Schüttler H B, Hinks D G, et al. Lattice instability and high- $T_c$  superconductivity in  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$  [J]. *Physical Review Letters*, 1987, 58:1 024-1 027.
- [3] 刘卫, 刘奕, 文亦汀, 等.  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  氧化物的低频弛豫内耗峰的研究 [J]. *科学通报*, 1994, 39(3):222-226.
- [4] 屈继峰, 李晓光.  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  型超导体中电荷有序行为的超声衰减特性研究 [J]. *物理学进展*, 2006, 26: 314-322.
- [5] Feng H H, Li Z G, Hor P H, et al. Superconducting phases of  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  prepared by electrochemical oxidation at ambient temperature [J]. *Physical Review B*, 1995, 51(22):16 499-16 502.
- [6] Zhang H L, Wu X S, Liu W, et al. Excess oxygen ordering in the  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  system studied by low-frequency internal friction [J]. *Physical Review B*, 2005, 71(6):064422-1-7.
- [7] Okajima Y, Iio S, Yamaya K. Effects of Zn doping on lattice specific heat in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  [J]. *Physica B*, 1996, 219-220:213-215.
- [8] Nowick A S, Berry B S. Anelastic Relaxation in Crystalline Solids [M]. New York: Academic Press, 1972.
- [9] Stoilova D, Gentcheva G. Influence of the copper ions on the  $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  solid solution formation [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1992, 100(1):24-29.
- [10] Cordero F, Cantelli R. Interstitial O and O vacancies in  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  during high-temperature treatments [J]. *Physica C*, 1999, 312:213-224.
- [11] Routbort J L, Rothman S J. Oxygen diffusion in cuprate superconductors [J]. *Journal of Applied Physics*, 1994, 76(10):5 615-5 628.
- [12] Cordero F, Grandini C R, Cantelli R. Structure, mobility and clustering of interstitial O in  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  in the limit of small  $\delta$  [J]. *Physica C*, 1998, 305(3-4): 251-261.
- [13] Minervini L, Grimes R W, Kilner J A, et al. Oxygen migration in  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2000, 10:2 349-2 354.
- [14] Cordero F, Grandini C R, Cannelli G, et al. Thermally activated dynamics of the tilts of the  $\text{CuO}_6$  octahedral, hopping of interstitial O, and possible instability towards the LTT phase in  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  [J]. *Physical Review B*, 1998, 57(14):8 580-8 589.
- [15] Lee W K, Lew M, Nowick A S. Elastic softening and internal friction in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  [J]. *Physical Review B*, 1990, 41:149-154.