



## 论文

电荷有序态  $\text{La}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{MnO}_3$  的红外光学特性分析王丽华<sup>①</sup>, 何灏<sup>①</sup>, 张星<sup>①</sup>, 李广<sup>①②\*</sup>, 戚泽明<sup>③</sup>, 丁伯江<sup>④</sup>

① 安徽大学物理与材料科学学院, 合肥 230039;

② 安徽省信息材料与器件重点实验室, 合肥 230039;

③ 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029;

④ 中国科学院等离子体物理研究所, 合肥 230031

\* 联系人, E-mail: liguang1971@ahu.edu.cn

收稿日期: 2011-03-29; 接受日期: 2011-05-20; 网络出版日期: 2011-09-16

国家自然科学基金(批准号: 50772111)和安徽大学“211工程”资助项目

**摘要** 采用高温固相法制备了电荷有序态锰氧化物  $\text{La}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{MnO}_3$  样品. 从 297~78 K 每隔 10 K 测试了该样品的变温红外反射谱, 发现在 240 K 时红外反射谱有了显著的转变. 这与该样品的磁化强度-温度关系曲线所呈现的相变温度点相一致. 磁性测量表明该样品在 240 K 发生了高温顺磁相到低温反铁磁相的转变. 此外, 红外光电导还揭示了该样品中在 160 K 温度处有新的反常现象, 可能是在此温度附近存在低能激发态. 从反铁磁转变、电荷有序态和晶格畸变等方面对观察到的实验结果进行了分析和讨论.

**关键词** 电荷有序, 锰氧化物, 相变, 红外反射谱**PACS:** 75.47.Gk, 75.25.Dk, 78.56.-a

## 1 引言

钙钛矿结构锰氧化物  $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  (R: 三价稀土离子, A: 二价碱土离子)因其具有丰富的物理内涵, 故一直备受人们的关注, 尤其是其巨磁阻效应<sup>[1,2]</sup>的发现、多种磁相变和电输运转变. 随着自旋电子学的发展, 其导电特性也越来越受到人们的关注<sup>[3,4]</sup>, 在光敏器件的研发、利用方面有着潜在的应用前景. 近年来, 越来越多的注意力集中在高掺杂对结构有很大影响的电荷有序态的研究方面. 对于  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  体系, 高温下的电荷有序(Charge Ordering)转变发生在  $0.5 \leq x \leq 0.85$ , 例如对于  $x=5/8$  的样品<sup>[5]</sup>, 转变温度在 250~260 K, 在转变温度以下,  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  系统从

顺磁态变为反铁磁态. 虽然, 所有的自由度, 如自旋、轨道、电荷和声子都会参与电荷有序化的过程, 但是详细的机制仍存有争论. 开始人们相信 Ca 的掺入使混合价的 Mn 分离为  $\text{Mn}^{3+}$  和  $\text{Mn}^{4+}$  两种整数价态, 这两种价态的离子占据晶格原子位置形成两个次系统<sup>[6]</sup>, 然而这个过于简单的图像存在一些问题. 最近, Zhang 等人<sup>[7]</sup>系统地利用 THz 波谱研究了一系列不同形态的  $\text{La}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{MnO}_3$  样品的低能电子动力学响应, 发现有类似共振的吸收带出现.

其实, 光谱学已经成为研究固体关联效应的一个很好的实验技术<sup>[8-10]</sup>. 近年来, 人们开始运用红外光谱测试手段来分析和研究锰氧化物纳米材料的光电导现象. 它提供了电荷载流子的基本微观特征, 如

引用格式: 王丽华, 何灏, 张星, 等. 电荷有序态  $\text{La}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{MnO}_3$  的红外光学特性分析. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2011, 41: 1138-1143  
Wang L H, He H, Zhang X, et al. Infrared optical analysis of charge-ordered  $\text{La}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{MnO}_3$  (in Chinese). Sci Sin Phys Mech Astron, 2011, 41: 1138-1143, doi: 10.1360/132011-419

浓度、散射率、迁移率、等离子频率、有效质量以及它们的温度、磁场和能量的依赖关系. 光谱信号特别是红外光谱可用来检测和分析材料的微观性质. 随着高亮度同步辐射红外光源和相关技术的发展, 红外显微谱学成像技术可以在衍射极限下对材料的本征微观不均匀性进行研究. 应用红外光谱并结合其他的分析测试手段, 要研究材料的微观特性可以得到进一步的佐证. 本文通过样品红外反射光谱测试, 在 297~78 K 温度区间, 20~4500  $\text{cm}^{-1}$  的波段内系统地研究了电荷有序锰氧化物  $\text{La}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{MnO}_3$  的红外光学特性. 实验结果表明, 红外光谱对  $\text{La}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{MnO}_3$  样品中的相转变非常敏感, 可以作为揭示这类材料中发生各类相变的一种实验手段.

## 2 实验方法与样品表征

多晶  $\text{La}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{MnO}_3$  样品是采用标准的固相反应法制备而成的. 将  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MnCO}_3$  原料按化学计量比充分混合和研磨后, 在空气中 1000°C 高温下预烧 8 h, 得到黑色粉末. 再充分研磨后将粉末压制成直径为 13 mm, 厚度约为 2 mm 的圆片, 再在 1370°C 的高温下烧结 8 h. 随后再研磨、压片并在相同温度下再次烧结 10 h.

采用国产 XD-3 型 X 射线衍射仪(Cu 靶,  $K\alpha$  辐射, 波长  $\lambda = 0.15406$  nm)对粉体样品的晶体结构进行表征, 扫描范围为 20°~80°, 扫描步长是 0.02°. 运用标准的四探针法, 测量了样品电阻率-温度( $\rho$ - $T$ )曲线. 使用超导量子干涉仪(SQUID)和振动样品磁强计(VSM)测量了样品的磁化强度随温度的变化行为, 即  $M$ - $T$  曲线. 在合肥国家同步辐射实验室(NSRL)的红外-远红外光谱实验站上测量了块材样品的中红外-远红外反射光谱. 其中, 以 Au 镜为参考背底, 中红外与远红外谱图的波段分别选择为 4500~370  $\text{cm}^{-1}$ , 700~20  $\text{cm}^{-1}$ , 分辨率为 4  $\text{cm}^{-1}$ , 扫描数 128, 狭缝为 7 mm.

## 3 实验结果与讨论

### 3.1 结构

图 1 为样品的 XRD 衍射图谱, 与标准的 JCPDS 卡片库的数据进行对比, 发现样品的衍射峰峰位与卡片号为 86-1207 的衍射峰峰位完全吻合, 没有杂相

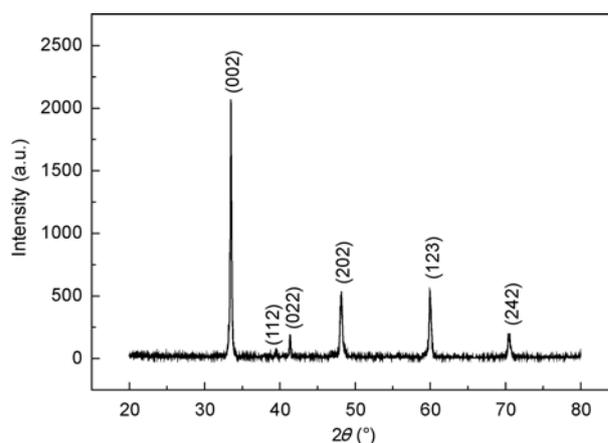


图 1  $\text{La}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{MnO}_3$  样品的 XRD 衍射图谱  
Figure 1 XRD diffraction pattern of  $\text{La}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{MnO}_3$ .

衍射峰出现, 且各衍射峰都较为尖锐, 说明样品是单相的钙钛矿结构晶体, 属于正交晶系的  $P_{nma}$  空间群. 样品在(002)方向上的特征峰最强, 说明样品在  $c$  轴方向择优生长, 结晶性最好. 使用 Rietica 精修软件计算出样品的晶胞参数分别为  $a = 0.5349(6)$  nm,  $b = 0.764(3)$  nm,  $c = 0.550(0)$  nm. 应用 Scherrer 公式得出样品的 6 个衍射峰对应的晶粒尺寸分别为 37.288, 46.113, 41.992, 25.765, 25.756 和 26.570 nm, 平均尺寸约为 34 nm.

### 3.2 磁性

在零场冷却(Zero-Field-Cooled, ZFC)模式下, 分别测量了  $\text{La}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{Mn}_3$  样品在外加磁场  $\mu_0 H = 0.1$  和 1 T 时的磁化强度随温度的变化行为, 结果如图 2 所示. 可以看出, 即使在外加磁场为 1 T 时, 样品的磁化强度  $M$  也是很小的. 在 300~240 K 温度区间内, 磁化强度随温度的降低而增大, 表现为顺磁性行为; 但当温度降到稍低于 240 K 时, 样品的磁化强度随温度的降低开始迅速减小; 随后, 随着温度的进一步降低, 磁化强度减小缓慢. 可见, 在温度低于 240 K 时, 样品表现为反铁磁性. 而样品在 0.1 和 1 T 两个不同的外加磁场条件下的磁化曲线形状基本一致, 且顺磁-反铁磁转变温度  $T_N$  均在 240 K, 如图中箭头所示, 表明样品的反铁磁态很稳定.

### 3.3 电阻率

对于高 Ca 掺杂量的锰氧化物而言, 发生顺磁到反铁磁的转变往往伴随着电荷有序态相变. 在发生

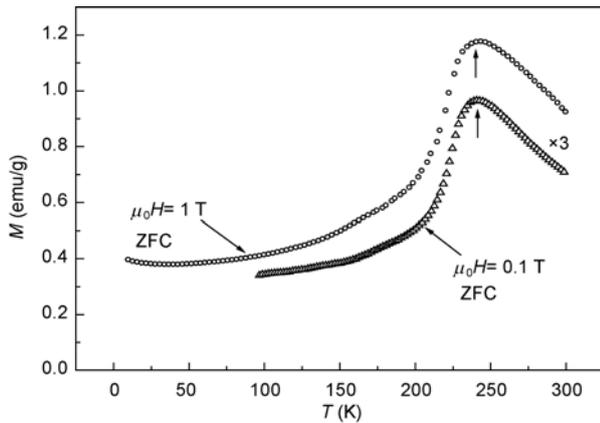


图2  $\text{La}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{MnO}_3$  样品的  $M-T$  曲线

为了便于比较,  $\mu_0 H = 0.1 \text{ T}$  条件下显示的磁场强度被放大了 3 倍  
**Figure 2** Magnetization as a function temperature for  $\text{La}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{MnO}_3$ . In order to make comparison, the data for  $\mu_0 H = 0.1 \text{ T}$  have been enlarged for 3 times.

电荷有序相变后, 体系的电阻率会随温度的降低呈现大幅而迅速的增加. 图 3 给出了在没有外加磁场的情况下测得的  $\text{La}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{MnO}_3$  样品的电阻率随温度变化的曲线. 可见随着温度的不断降低, 样品电阻率一直在不断地增加: 从室温附近的  $\sim 10^{-1} \Omega\cdot\text{cm}$  上升到 75 K 附近的  $3 \times 10^3 \Omega\cdot\text{cm}$ . 在整个测量温区, 样品的电阻率上升了 4 个量级, 表现为绝缘体. 为了更清楚直观地说明电阻率上升速度问题, 这里给出了样品的电阻率对数对温度的导数随温度的变化关系, 即  $d \ln \rho / dT^{-1} - T$  曲线, 如图 3 中插图所示. 可见, 约在 225 K 时,  $d \ln \rho / dT^{-1}$  值有一个尖峰, 说明在 225 K 左右电阻率的上升速度最大. 根据 Ramirez 等人<sup>[11]</sup>的报道, 可以认为该样品在 220 K 附近发生了电荷有序相变, 记这一温度为  $T_{\text{CO}}$ . 样品电阻率在  $T_{\text{CO}}$  附近发生巨大的变化, 必然会引起其反射率的变化, 特别是对红外光谱的反射率的变化. 由于电荷有序锰氧化物的带隙和声子振动在红外波段<sup>[12-16]</sup>, 所以研究其红外光学性质对于深入理解其中的电子-声子相互作用, 带内(间)电子跃迁, 磁性随温度演化等众多的元激发过程尤为重要.

### 3.4 红外反射光谱

图 4 给出了样品从 297 K 降温至 78 K 温度范围内中红外和远红外反射光谱图, 为了便于观察, 这里只画出部分温度点实验曲线. 从图中可以看出, 当温度从 297 K 降低至 240 K, 红外反射谱的形状变化不

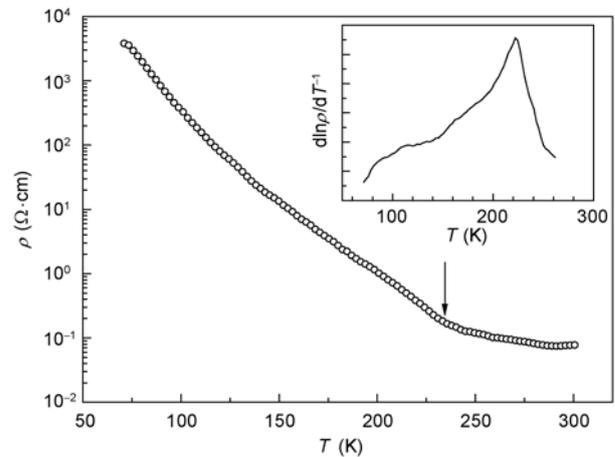


图3  $\text{La}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{MnO}_3$  样品在无外加磁场下的电阻率-温度曲线( $\rho-T$ )曲线

插图为样品的  $d \ln \rho / dT^{-1} - T$  曲线, 用于显示电荷有序态转变温度  
**Figure 3** The temperature dependence of resistivity ( $\rho-T$  curve) of  $\text{La}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{MnO}_3$  in zero field. Inset: the  $d \ln \rho / dT^{-1} - T$  curve to show the charge ordering temperature.

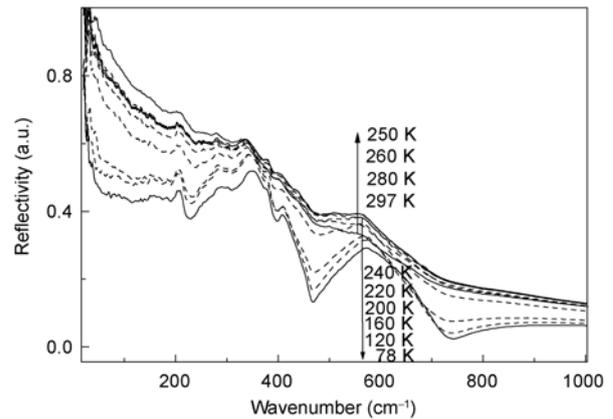


图4 样品的变温红外反射率光谱图

**Figure 4** The temperature-dependent infrared reflectance spectra of  $\text{La}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{MnO}_3$ .

大, 但样品反射率在不断地增加. 例如在  $550 \text{ cm}^{-1}$  波数(室温)处的反射率, 在 240 K 时达到反射率峰强最大值, 之后随着温度的继续降低, 峰强不断降低. 而且随着温度降低, 该峰位总体上也在不断地向高波数移动. 此外, 240~78 K 之间红外反射谱的形状与高于 240 K 的谱型出现了明显的差异, 例如该处反射率峰越来越尖锐. 说明样品的反射率与温度之间存在着很明显的关联, 且 240 K 是样品的一个相变点, 这与前面样品的  $M-T$  曲线所分析的结果一致, 也非常接近电荷有序温度  $T_{\text{CO}}$ .

为进一步分析样品的红外光学性质随温度的变化行为, 图5与6分别是样品在相变点两边的温度段内红外光谱图, 并在图6中附上  $550\text{ cm}^{-1}$ (室温)波数处的反射峰位置随温度的变化行为。

如图5所示, 在  $T > 240\text{ K}$  的情况下, 样品在约  $550\text{ cm}^{-1}$ (室温)波数处反射率峰随着温度的降低峰强不断地增高, 峰位向高波数方向移动。

从图6可以看出, 在  $T < 240\text{ K}$  的温度区域, 样品在该处反射峰的峰强随着温度的降低而不断降低。图6中的插图描述的是整个测量温度范围内样品峰

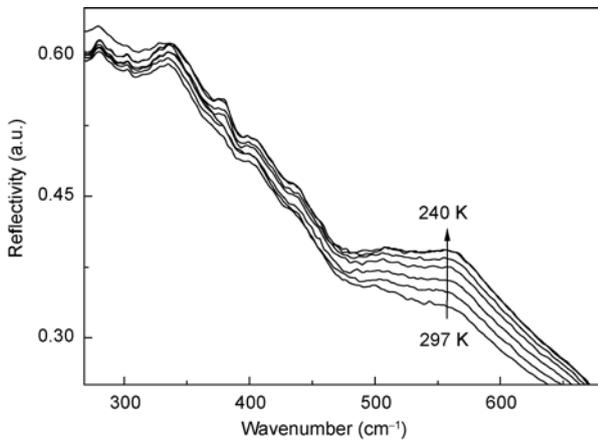


图5  $T > 240\text{ K}$  样品的红外反射率光谱图

Figure 5 The temperature-dependent infrared reflectance spectra of  $\text{La}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{MnO}_3$  at temperature higher than  $240\text{ K}$ .

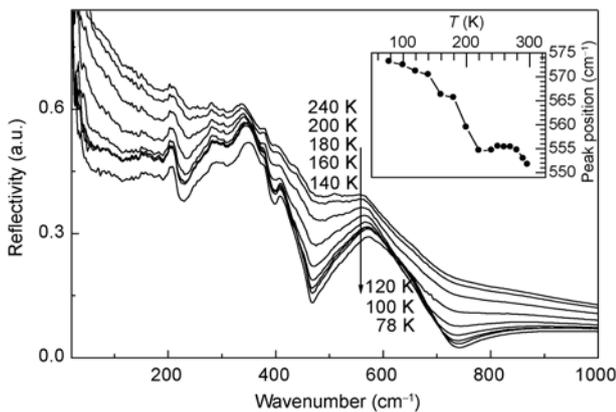


图6  $T < 240\text{ K}$  样品的红外反射光谱图

插图描述的是整个测量温度范围内样品  $550\text{ cm}^{-1}$ (室温)峰位随着温度降低而出现的移动行为

Figure 6 The temperature-dependent infrared reflectance spectra of  $\text{La}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{MnO}_3$  at temperature lower than  $240\text{ K}$ . Inset gives the shift as a function of temperature of the peak position of  $550\text{ cm}^{-1}$  at room temperature.

位随着温度降低而出现的移动行为。可见, 除了在  $225$  和  $250\text{ K}$  之间出现一个小平台外, 样品的反射率在约  $550\text{ cm}^{-1}$ (室温)波数处的峰位随着温度的降低向着高波数方向移动, 并且这种移动在  $225\text{ K}$  附近表现的最为突出。表明该温度附近确实出现了某种相变, 这与样品磁性和导电行为在该温度附近发生的相变相一致。可以看出, 随着温度的降低, 样品首先经历高温顺磁相向低温反铁磁相的转变, 进而再发生低温的电荷有序态转变。而伴随反铁磁转变, 材料内部同时出现晶格畸变(锰氧八面体畸变或 J-T 畸变), 随着温度的进一步降低这种畸变越来越强, 反铁磁相也越来越多。最终, 材料由于畸变程度越来越剧烈, 电子的运动局域化, 导致电荷有序态的发生。这与一般认为在材料内部先出现电荷有序态, 从而导致反铁磁转变的观点有所不同<sup>[5]</sup>。

其实,  $550\text{ cm}^{-1}$  波数(室温)对应的是锰氧八面体面内氧原子伸缩振动模式<sup>[17]</sup>, 并且电荷有序与锰氧八面体的畸变密切相关。畸变越剧烈, 八面体面内氧原子伸缩振动越强。在  $297\sim 78\text{ K}$  温度的范围内, 随着温度的降低, 样品在约  $550\text{ cm}^{-1}$ (室温)波数处的反射率峰的峰位不断向高波数方向移动。这说明随着温度的降低, 样品的晶格振动频率在不断地升高, 出现硬化行为。一般而言, 随着温度的降低, 高频晶格振动模式越来越不易被激发, 但晶胞会减小, 导致材料的刚性系数增大, 材料的某一特征晶格振动频率会向高波数方向移动。只要是均匀降温, 这种硬化一般不会出现剧烈的变化。但目前的材料是一种典型的电荷有序材料, 随着温度的降低, J-T 晶格畸变越来越剧烈, 晶格畸变越强, 晶格振动频率会增大, 从而导致对应锰氧八面体畸变的某一特征峰如  $550\text{ cm}^{-1}$ (室温)波数处的反射率峰的峰位所对应的晶格振动会向高波数移动。

### 3.5 光电导

运用 Kramers-Kronig 分析, 从反射率光谱数据得到了样品的光电导率实部与波数的关系曲线。如图7所示(低波数段), 温度由  $297\text{ K}$  不断降低时, 样品的光电导率谱线形状基本一致。当温度继续降至  $160\text{ K}$  时, 谱线形状发生了明显的改变: 在  $263$  和  $525\text{ cm}^{-1}$  波数附近, 吸收峰陡然上升且更为尖锐, 较之前温度的峰位向波数大的方向有移动; 在  $460$  和  $720$

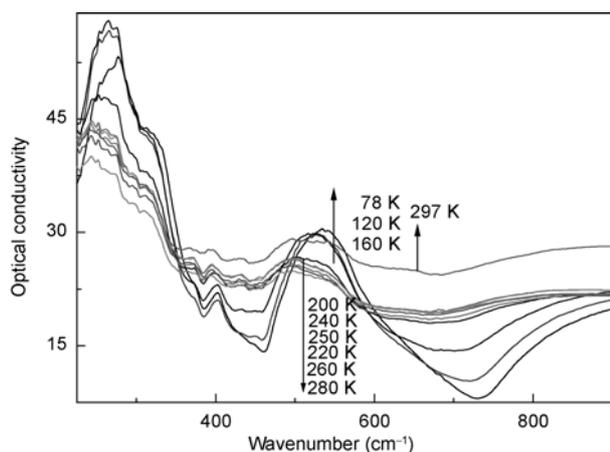


图7 样品的光电导率随温度的变化行为

Figure 7 The temperature dependence of the photoconductivity of  $\text{La}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{MnO}_3$ .

$\text{cm}^{-1}$  波数左右处出现了波谷, 且波谷的峰位随着温度的降低向波数大的方向移动. 值得注意的是在 160 K 附近, 电阻和磁化强度在温度的曲线(见图 2 和 3)没有出现任何陡然的变化, 此时样品已经经历了反铁磁转变和电荷有序态相变. 而光电导数据却给出了这样明显的变化. 可能是在这个温度, 有低能激

发态存在. 样品在低于 160 K 表现为反铁磁绝缘体, 但由于锰氧化物是一种典型的相分离材料, 材料内部此时还会存在体积分数较少的由双交换作用支配的物相. 光电导率随波数的变化图像可以根据双交换作用输运机制和电-声子耦合效应共同作用的理论来理解<sup>[18]</sup>. 随着温度的降低, 在外界光辐射作用下, 由双交换作用导致的  $e_g$  电子受到激发, 迁移作用增强. 对应  $720 \text{ cm}^{-1}$  波数处, 计算出的能量  $E \approx 0.1 \text{ eV}$ , 这与 Kim 等人<sup>[10]</sup>得出的  $2\Delta (=0.1 \text{ eV})$  随钙的掺杂量增大而减小的结果一致.

#### 4 结论

通过对电荷有序态锰氧化物  $\text{La}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{MnO}_3$  样品的变温磁性、电子输运和红外光谱的测量发现在 240 K 时, 红外反射谱有了显著的变化, 该变化温度与样品的磁化强度  $M$  随温度变化曲线所呈现的高温顺磁相到低温反铁磁相的转变温度点相一致. 此外, 红外光电导还揭示了该样品在 160 K 温度处有新的反常现象, 可能是样品中还存在与双交换作用的  $e_g$  电子有关的低能激发态.

#### 参考文献

- Jin S, Tiefel T H, McCormack M, et al. Thousandfold change in resistivity in magnetoresistive La-Ca-Mn-O films. *Science*, 1994, 264(5157): 413-415
- Schiffer P, Ramirez A P, Bao W, et al. Low temperature magnetoresistance and the magnetic phase diagram of  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ . *Phys Rev Lett*, 1995, 75(18): 3336-3339
- Okimoto Y, Katsufuji T, Ishikawa T, et al. Variation of electronic structure in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  ( $0 < x < 0.3$ ) as investigated by optical conductivity spectra. *Phys Rev B*, 1997, 55(7): 4206-4214
- Boris A V, Kovaleva N N, Bazhenov A V, et al. Infrared studies of a  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  single crystal: Optical magnetoconductivity in a half-metallic ferromagnet. *Phys Rev B*, 1999, 59(2): 697-700
- Cheong S W, Hwang H Y. Ferromagnetism vs. charge/orbital ordering in mixed-valent manganites. In: Tokura Y, ed. *Contribution to Colossal Magnetoresistance Oxides, Monographs in Condensed Matter Science*. London: Gordon & Breach, 1999. 237-247
- Goodenough J B. Theory of the role of covalence in the perovskite-type manganites  $[\text{La}, \text{M}(\text{II})]\text{MnO}_3$ . *Phys Rev*, 1955, 100(2): 564-573
- Zhang T, Zhukova E, Gorshunov B, et al. Terahertz spectroscopy of low-energy excitations in charge-ordered  $\text{La}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{MnO}_3$ . *Phys Rev B*, 2010, 81(12): 125132
- Rai R C, Cao J, Brown S, et al. Optical properties and magnetic-field-induced phase transitions in the ferroelectric state of  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$ : Experiments and first-principles calculations. *Phys Rev B*, 2006, 74(23): 235101
- Nucara A, Maselli P, Calvani P, et al. Observation of charge-density-wave excitations in manganites. *Phys Rev Lett*, 2008, 101(6): 066407
- Kim K H, Lee S, Noh T W, et al. Charge ordering fluctuation and optical pseudogap in  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ . *Phys Rev Lett*, 2002, 88(16): 167204
- Ramirez A P, Schiffer P, Cheong S W, et al. Thermodynamic and electron diffraction signatures of charge and spin ordering in  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ . *Phys Rev Lett*, 1996, 76(17): 3188-3191
- Padilla W J, Basov D N, Smith D R. Negative refractive index metamaterials. *Mater Today*, 2006, 9(7-8): 28-35; Basov D N, Timusk T.

- Electrodynamics of high- $T_C$  superconductors. *Rev Mod Phys*, 2005, 77(2): 721–779
- 13 LaForge A D, Padilla W J, Burch K S, et al. Sum rules and interlayer infrared response of the high temperature  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  superconductor in an external magnetic field. *Phys Rev Lett*, 2008, 101(9): 097008
  - 14 Qazilbash M M, Brehm M, Chae B G, et al. Mott transition in  $\text{VO}_2$  revealed by infrared spectroscopy and nano-imaging. *Science*, 2007, 318(5857): 1750–1753; Li Z Q, Podzorov V, Sai N, et al. Light quasiparticles dominate electronic transport in molecular crystal field-effect transistors. *Phys Rev Lett*, 2007, 99(1): 016403
  - 15 Burch K S, Shrekenhamer D B, Singley E J, et al. Impurity band conduction in a high temperature ferromagnetic semiconductor. *Phys Rev Lett*, 2006, 97(8): 087208
  - 16 Zhao J, Yao D X, Li S L, et al. Low energy spin waves and magnetic interactions in  $\text{SrFe}_2\text{As}_2$ . *Phys Rev Lett*, 2008, 101(16): 167203
  - 17 Iliev M N, Abrashev M V, Lee H G, et al. Raman spectroscopy of orthorhombic perovskitelike  $\text{YMnO}_3$  and  $\text{LaMnO}_3$ . *Phys Rev B*, 1998, 57(5): 2872–2877
  - 18 Millis A J, Mueller R, Shraiman B I. Fermi-liquid-to-polaron crossover. II. Double exchange and the physics of colossal magnetoresistance. *Phys Rev B*, 1996, 54(8): 5405–5417

## Infrared optical analysis of charge-ordered $\text{La}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{MnO}_3$

WANG LiHua<sup>1</sup>, HE Hao<sup>1</sup>, ZHANG Xing<sup>1</sup>, LI Guang<sup>1,2\*</sup>, QI ZeMing<sup>3</sup> & DING BoJiang<sup>4</sup>

<sup>1</sup> School of Physics and Materials Science, Anhui University, Hefei 230039, China;

<sup>2</sup> Anhui Key Laboratory of Information Materials and Devices, Anhui University, Hefei 230039, China;

<sup>3</sup> National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230029, China;

<sup>4</sup> Institute of Plasma Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China

The charge-ordered manganese oxide  $\text{La}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{MnO}_3$  is sintered by a solid-state method. The infrared reflectivity of this sample is studied over a broad range of temperatures 78–297 K with an interval of 10 K, and the obvious transition is found at 240 K. This transition temperature is in agreement with the phase transition temperature revealed with the magnetization measurements. Magnetism measurement indicates that the sample has a high temperature paramagnetic- low temperature antiferromagnetic transition at 240 K. In addition, the optical conductivity discloses that there is a new abnormal phenomenon appears at 160 K, around which there are low-energy excitation states. The analysis and discussion are elaborated on experimental results in terms of antiferromagnetic transition, charge-order and lattice distortion.

**charge ordering state, manganite, phase transition, infrared reflection spectrum**

**PACS:** 75.47.Gk, 75.25.Dk, 78.56.-a

**doi:** 10.1360/132011-419