

電子顕微鏡を用いた強相関電子系材料の微細構造解析

Study of Strongly Correlated Electron Materials by Electron Microscopy

森 茂 生

Shigeo Mori

大阪府立大学大学院工学研究科

要 旨 強相関電子系物質は、3d 電子のもつ電荷、スピンや軌道の自由度および電子系と結晶格子系との強い相互作用により、電荷・軌道秩序構造の形成や巨大磁気抵抗効果などの量子物性を示す。本稿では高分解能電子顕微鏡法、電子回折法、ローレンツ顕微鏡法および電子線小角散乱法を用いて明らかとなった、マンガン酸化物での電荷・軌道秩序構造や電子相分離状態におけるナノスケールでの微細構造に関する研究成果を紹介する。

キーワード：強相関電子系材料、電荷・軌道秩序、電子相分離、マンガン酸化物、ローレンツ顕微鏡

1. はじめに

3d 遷移金属酸化物は、電子間の相互作用が無視することができない強相関電子系物質群に属し、3d 電子のもっている電荷の自由度に加えて、スピンや軌道の自由度および電子系と格子系との相互作用が物理的性質に重要な役割を演じている¹⁾。電子相関を反映した物理現象のひとつとして、電荷秩序構造（状態）の形成を挙げることができる。電荷秩序状態は、Verwey 転移として知られているマグネタイト Fe_3O_4 ²⁾、高温超伝導体の一つである $\text{La}_{2-y-x}\text{Nd}_y\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x \sim 1/8$)³⁾、さらに $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_4$ ($x \sim 1/3, 1/2$)⁴⁾ において見いだされてきた。また、巨大磁気抵抗効果や電荷／軌道秩序構造の形成を伴う金属－絶縁体転移などの量子物性を示すマンガン酸化物（化学式 $\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{MnO}_3$ ； $\text{A} = \text{La, Pr}$ 、 $\text{B} = \text{Ca, Sr}$ ）について、現在までに数多くの研究が行われている^{5~10)}。最近では LuFe_2O_4 での電荷秩序の形成に伴う強誘電性の発現¹¹⁾ や AlV_2O_4 や CuIr_2O_4 における七量体構造¹²⁾ や八量体構造¹³⁾ の形成など、電子相関に起因した特異な構造が見出されてきている。

マンガン酸化物をはじめとする強相関電子系物質において、電子の局在性に起因した電荷秩序状態と電子の遍歴性による強磁性金属状態との相共存・相競合と巨大磁気抵抗効果や金属・絶縁体転移が強く相関している。これまでに絶縁体－金属転移や巨大磁気抵抗効果を示すマンガン酸化物 $\text{La}_{1/2}\text{Ca}_{1/2}\text{MnO}_3$ や $(\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x)\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ において、電気抵抗測定及び電子顕微鏡観察により、強磁性金属状態と反強磁性絶縁体状態である電荷・軌道秩序状態が相共存（相分離）して

いることを示した^{5,6)}。この研究を契機にして、強磁性金属状態と電荷・軌道秩序状態の共存は、層状マンガン酸化物をはじめ数多くの遷移金属酸化物において観測されるようになった。

本稿では、巨大磁気抵抗効果や電荷・軌道秩序構造の形成を伴う金属－絶縁体転移などの量子物性を示すペロブスカイト型マンガン酸化物について、高分解能電子顕微鏡法、ローレンツ顕微鏡法および電子線小角散乱法を用いて行ってきた研究成果を紹介する^{14~18)}。具体的には、典型的なマンガン酸化物である $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ での電荷・軌道秩序構造および不整合－整合相転移に伴う電荷・軌道秩序構造の構造変化について示すとともに、 $(\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x)\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ で見出された電子相分離状態での微視的構造について高分解能電子顕微鏡法、電子回折法およびローレンツ顕微鏡法を用いて行った研究成果について報告する。また、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ の強磁性金属状態で見出されているストライプ磁区構造について、ローレンツ電子顕微鏡法および電子線小角散乱法を用いて得られた研究成果についても報告する。ローレンツ電子顕微鏡法と電子線小角散乱法を組み合わせることで、実空間での磁気的微細構造（磁区構造や磁区構造と結晶欠陥との相互作用など）に関する知見に加えて、入射電子が磁性材料内で受けるローレンツ偏向や磁区構造内での磁気モーメントの配列を磁気格子（magnetic grating）とみなした時の磁気回折を調べることができ、各磁区構造内での磁気モーメントの大きさや磁区構造内に内在する周期性に関する情報を得ることができる^{16,17)}。

2. 実験方法

試料は固相反応法および Floating Zone (FZ) 法により作製した。透過型電子顕微鏡観察およびローレンツ顕微鏡観察には、Ar イオンビームを用いて薄膜化した薄膜試料を用い

た。用いた透過型電子顕微鏡は、日本電子 JEM-2000FX, JEM-2010 および JEM-2010M (ローレンツ型ポールピース) と Hitachi HF-3000L である。透過型電子顕微鏡観察は、2 軸傾斜液体ヘリウムホルダーと 2 軸傾斜液体窒素ホルダーを用いて、室温から 17K の温度範囲で行った。磁氣的微細構造については、フレネル法とフーコ法¹⁹⁾ を併用するとともに、電子線小角散乱法^{20~23)} を用いることで磁壁の同定や磁区構造がもつ周期性について調べた。ローレンツ顕微鏡法による磁区構造の観察方法については、参考文献 19) を参照していただきたい。電子線小角散乱実験は、対物レンズをオフの状態では 0.8 m から 300 m のカメラ長を用いて行った¹⁶⁾。

3. 実験結果

3.1 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ における電荷・軌道秩序構造と不整合-整合相転移

マンガン酸化物 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ は、全組成範囲にわたって固溶体を作製することができるため、Ca 濃度 (ホール濃度: x) に依存した物性や結晶構造変化を系統的に調べることができる。図 1 に $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ の電子相図を示す。図 1 からわかるように、 $x \sim 0.5$ を相境界として、基底状態が強磁性金属状態 ($x < 0.5$) と反強磁性絶縁体状態 ($x > 0.5$) となる。また、 $x \sim 0.5$ 試料では、強磁性金属状態から反強磁性絶縁体状態へ相転移するとともに、不整合な周期をもつ電荷・軌道秩序構造が形成される^{5,6)}。図 2 に $x \sim 0.5$ 試料の反強磁性絶縁体状態 (電荷・軌道秩序構造) から得られた電子回折パターンを示す。回折パターン中には、斜方晶構造 (空間群; Pbnm) による基本格子反射に加えて、図 2 (a) 中に矢印で示すように電荷・軌道秩序構造を特徴づける超格子反射が存在する。この超格子反射の位置から、電荷・軌道秩序構造を特徴づける波数ベクトル (q) は、 $q = 1/2a_0^*$ であることがわかる。そこで、Ca 濃度 (x) を系統的に変化させて、 $x > 0.5$ で出現する電荷・軌道秩序構造での超格子反射の位

置を調べた結果、 x と q の間には、関係式 $q = (1-x)a_0^*$ が存在することが見だされた⁵⁾。つまり、本物質中でのホール濃度 (Mn^{3+} と Mn^{4+} の存在比) に対応して、電荷・軌道秩序構造の波数ベクトルの大きさは変化している。このことから、本物質において、低温領域で存在する秩序構造は、電荷 (Mn^{3+} と Mn^{4+}) の規則的な配列を反映しているといえる²⁵⁾。次に、 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.5$) における電荷・軌道秩序構造の温度変化を調べた結果、強磁性金属状態は、電荷・軌道秩序構造との相共存状態であると同時に、電荷・軌道秩序構造は不整合な周期を不整合構造であることが分かった。図 3 (a) - (d) に、 $x \sim 0.5$ 試料での電荷・軌道秩序構造に関する電子回折パターンの温度変化を示す。また、図 3 (e) に不整合度 (ϵ) の温度依存性を示す²⁶⁾。ここで、図 3 (e) において、 T_c および T_N は、それぞれ強磁性転移温度および反強磁性転移温度を示している。電荷・軌道秩序構造を特徴づける超格子反射は、約 240K 付近において出現する。この時の超格子反射の位置は、 $q = (1/2 - \epsilon)a_0^*$ ($\epsilon = 0.10$) で表される不整合な位置である。温度の低下とともに、 ϵ の値は減少し、約 135K においてゼロになる。つまり、不整合な周期を持つ電荷・軌道秩序構造から整合な周期 (2 倍周期) を持つ電荷・軌道秩序構造へと変化する。(不整合-整合相転移) 一方、温度の上

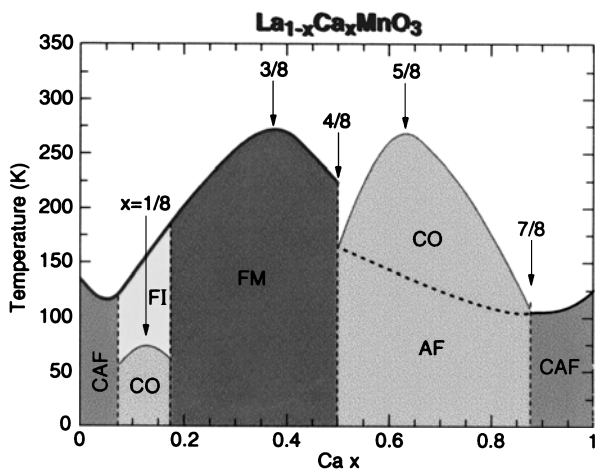


図 1 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ の相図

CO; 電荷・軌道秩序状態, AF; 反強磁性状態, FM; 強磁性状態, CAF; Canted した反強磁性状態

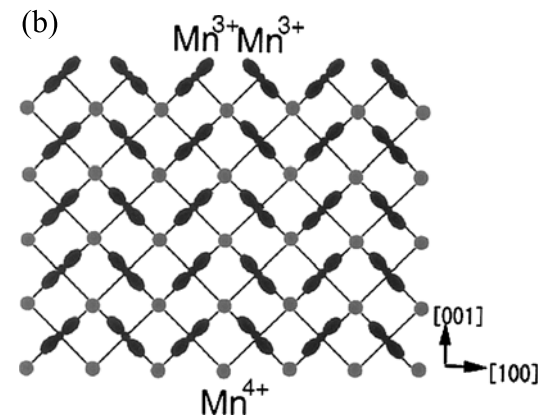
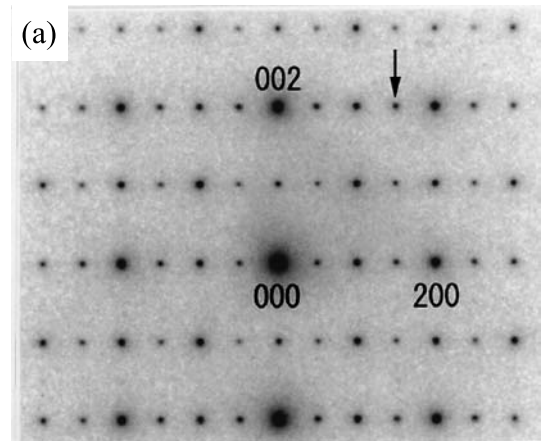


図 2 (a) $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ の電荷秩序構造における電子回折パターン (95K)

(b) $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ の電荷・軌道秩序構造モデル

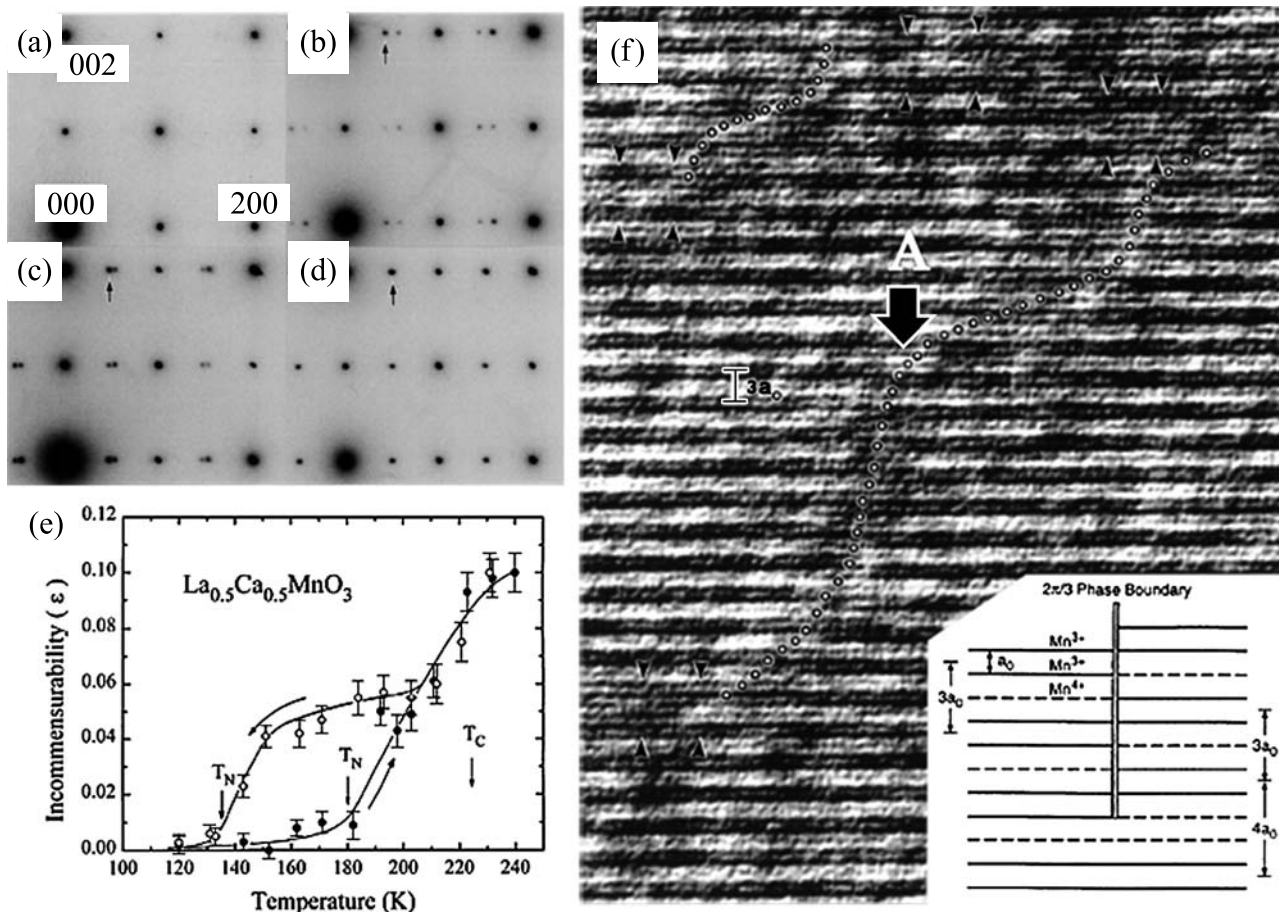


図3 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ の電荷・軌道秩序構造を特徴づける超格子反射の温度依存性

(a) 240K (b) 170K (c) 140K (d) 100K (e) $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ の電荷・軌道秩序構造を特徴づける波数ベクトルの温度依存性. T_N ; 反強磁性転移温度, T_C ; 強磁性転移温度. (f) $\text{La}_{0.33}\text{Ca}_{0.67}\text{MnO}_3$ の不整合な周期をもつ電荷・軌道秩序構造の高分解能格子像 ($T = 220\text{K}$).

昇に対しては、約 180K で ϵ は急激に変化し、不整合構造へと変化する。ここで注目すべきことは、不整合-整合相転移温度が、磁気的な強磁性相から反強磁性相への相転移温度と一致していることである。つまり、強磁性金属状態から反強磁性絶縁体状態へ磁気転移すると同時に、電荷・軌道秩序構造は不整合周期から整合周期（2倍周期）へと構造変化する。このような電荷・軌道秩序構造の形成に伴う不整合構造の存在は、 $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$ に加えて、 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x > 0.5$) で見られる電荷・軌道秩序構造でも観察されている⁷⁾。

図3 (f) に、 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ($x \sim 0.67$) において、220K で得られた不整合な周期をもつ電荷・軌道秩序構造の高分解能格子像を示す。高分解能格子像観察の結果、不整合な周期を持つ電荷・軌道秩序構造では、周期 $3a_0$ および $4a_0$ を持つ格子縞が空間的にランダムに配列しているのが観察された。このことから、不整合な周期を持つ電荷・軌道秩序構造は、異なる2つの周期を持つ電荷・軌道秩序構造が、ランダムに配列することにより生じていることがわかった。また、図3 (f) 中で矢印 A で示す領域には、反位相境界も観察されている。図3 (f) の挿入図として、反位相境界領域での周期 $3a_0$ およ

び $4a_0$ を持つ周期構造の位相変化の様子を示す。このように電子回折実験と高分解能格子像観察を組み合わせることにより、不整合構造および不整合-整合相転移に伴う構造変化を明らかにすることができる。

3.2 $(\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x)\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ における相分離状態

強磁性金属である $\text{La}_{5/8}\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ に、La サイトにイオン半径の大きい Pr を置換していくと、バンド幅が小さくなり絶縁体状態へと変化する。La サイトの一部を Pr で置換した $(\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x)\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ では、強磁性金属状態と電荷・軌道秩序構造から成る反強磁性絶縁体状態が共存する電子相分離状態 (electronic phase separation) が形成されているとともに、巨大磁気抵抗効果が発現することが明らかとなっている²⁷⁾。そこで、本物質における電子相分離状態での微細構造を明らかにするために、超格子反射を用いた暗視野像を得ることにより、電荷・軌道秩序構造に関する微細構造を、また、ローレンツ電子顕微鏡法を用いることにより、強磁性金属状態での磁気的微細構造の観察を行った。図4 は $(\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x)\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ ($x = 0.375$) の 20K で得られた暗視野像 (a) およびローレンツ像 (フレネル像) (b) である。暗視野像中には、

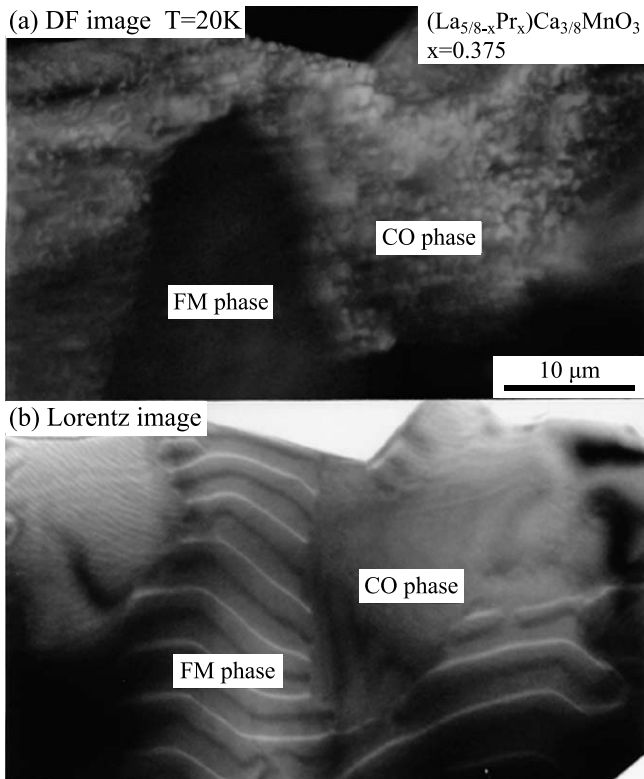


図4 $\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ ($x=0.375$) の相分離状態の微細構造 (a) 超格子反射を用いて撮影した暗視野像 (b) ローレンツ TEM 像 (フレネル像)

電荷・軌道秩序構造による分域構造が明るいコントラストとして観察され、数十マイクロンサイズで電荷・軌道秩序構造が存在していることがわかる。一方、図4(b)で示すローレンツ像においては、強磁性磁区境界による明暗のコントラストが対になって観察され、強磁性状態が、電荷・軌道秩序構造と同じく数十マイクロンのサイズで存在していることがわかった。また、図4(a)と4(b)を比較することにより、電荷・軌道秩序構造と強磁性状態は、相異なる領域にそれぞれ数十マイクロンのサイズで共存していることが明らかとなった(相分離状態)²⁸⁾。

そこで、相分離状態での強磁性金属状態の磁区構造の温度変化についてローレンツ顕微鏡法を用いて調べた¹⁸⁾。図5(a)に、単結晶試料 $(\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x)\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ ($x=0.375$) の17Kで得られた強磁性金属状態の領域でのフレネル像を示す。図5(a)中には大きくわけて2種類の磁区構造が存在している。ひとつは、図5(a)において領域(α)に存在する約10 μm程度の大きさからなる板状の磁区構造である。もうひとつは、領域(β)に存在する100 nm程度の大きさからなるストライプ状の磁区構造である。そこで、相分離状態での強磁性金属状態の磁区構造の温度変化を調べた。図5(a)の状態から温度を上昇させると、図5(b)で矢印(A)および(B)で示すように、磁壁の移動が観察され、転移温度以上の147Kでは巨視的な磁区構造は消失する。一方、147Kで得られたフレネル像(図5(c))では、ナノスケールでの

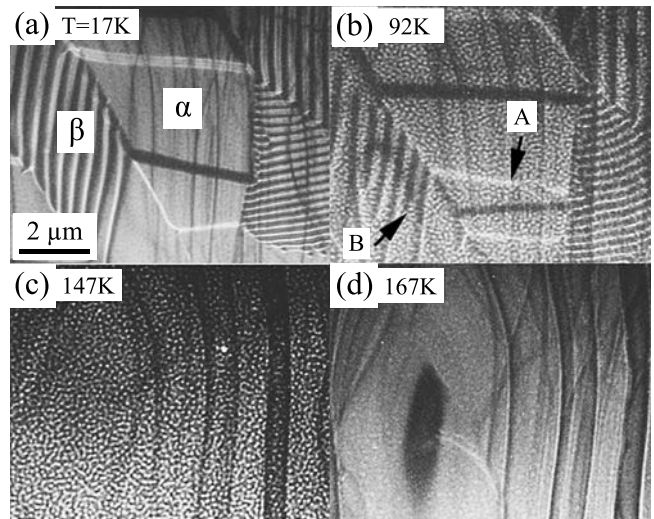


図5 $\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ ($x=0.375$) の磁区構造の温度変化 (a) 17K (b) 92K (c) 147K (d) 167K

磁気的コントラストが観察された。さらに温度を上昇させると、このナノスケールでの磁気的コントラストは消失した(図5(d))。

次に、電荷・軌道秩序状態と強磁性金属状態の相分離状態における詳細を明らかにするために、電荷・軌道秩序状態および強磁性金属状態における電子回折パターンの温度変化を調べた。図6に、電荷・軌道秩序状態と強磁性金属状態における電子回折パターンの温度変化を示す。まず、図4に示すように電荷・軌道秩序構造と強磁性金属状態が、相異なる領域にそれぞれ数十マイクロンのサイズで共存している状態での電子回折パターンを図6(a)と6(d)に示す。電荷・軌道秩序状態では1/200位置に超格子反射が観察されるが、一方強磁性金属状態の領域では超格子反射は観察されなかった。このことから、 $(\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x)\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ ($x=0.375$) の基底状態は巨視的に電荷・軌道秩序構造と強磁性金属状態が相分離した状態であることがわかる。そこで、電荷・軌道秩序構造と強磁性金属状態を示す各領域での電子回折パターンの温度変化を調べた。まず、電荷・軌道秩序構造を形成している領域では、電荷・軌道秩序転移温度まで1/200位置に超格子反射が観察される一方で、強磁性金属状態からの電子回折パターンでは、ナノスケールの磁区構造が観察される中間温度領域で1/200位置に超格子反射が散漫散乱として観察されることが見出された。このことは、短秩序をもった電荷・軌道秩序構造とナノスケールの磁区構造が共存していることを示している。

3.3 $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_3$ での磁区構造

ローレンツ電子顕微鏡法と電子線小角散乱法を組み合わせることで、磁気的微小構造における各磁区内での磁気モーメントの大きさ、磁壁の特徴(ブロッホ磁壁やネール磁壁など)、磁区構造の周期性について調べることができる。電子線小角散乱法を用いた磁性材料の研究は、1960年代後半に、ケンブリッジ大学のJakubovicsやコーネル大学の

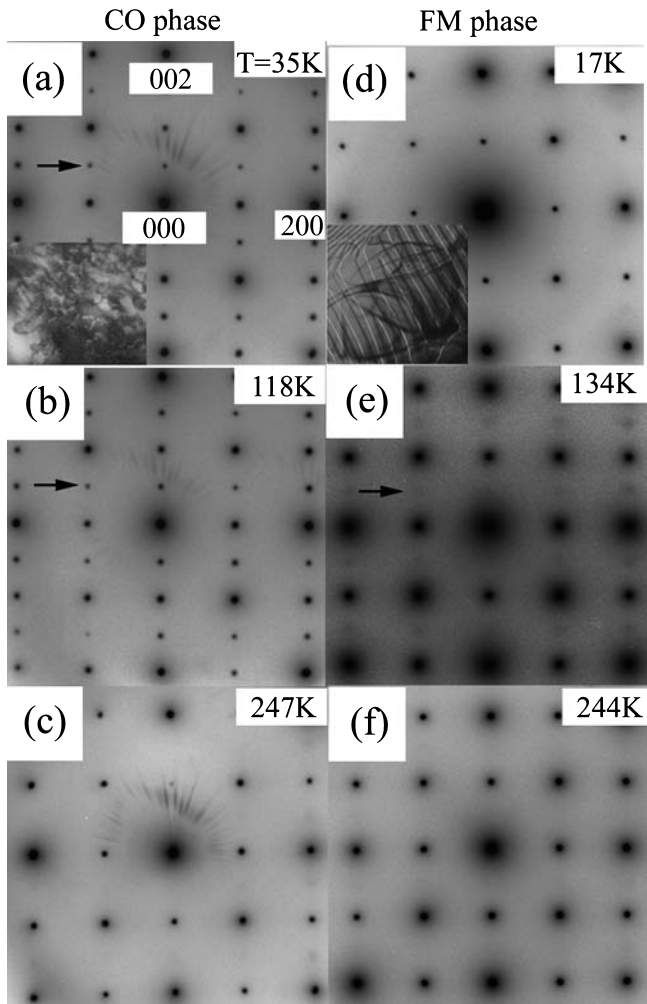


図6 $\text{La}_{5/8-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{3/8}\text{MnO}_3$ ($x=0.375$) の相分離状態での電子回折パターンの温度変化
 (a)–(c) 電荷・軌道秩序構造の領域からの電子系節パターンの温度変化. (a) 35K (b) 118K (c) 247K
 (d)–(f) 強磁性金属状態の領域からの電子回折パターンの温度変化. (d) 17K (e) 134K (f) 244K

Silcox らの磁性薄膜に対する研究までさかのぼることが出来る^{30,31}). ここでは、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.175$) の強磁性金属相(斜方晶構造)で見られるストライプ磁気構造について、ローレンツ電子顕微鏡法と電子線小角散乱法を用いて行った研究結果について述べる。

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.175$) は、約 270K で強磁性金属相に磁気転移するとともに、約 185K で菱面体構造から斜方晶構造へと構造相転移を起こす。図7に185Kでの構造相転移に伴う磁区構造の変化を示す。図7(a)に示すように、斜方晶構造では約 300 nm ~ 400 nm 程度の幅からなるストライプ磁区構造が形成される。斜方晶構造の 183K から温度を上昇させると、構造相転移温度の 185K において、ストライプ磁区構造が消失しはじめ(図8(b))、菱面体構造の温度域である 193K では、図8(d)に示すように、巨視的なバンド状の磁区構造へと変化する。このような構造相転移に伴う磁区構造の変化は、本物質系で見出されている磁場誘起構造相転移

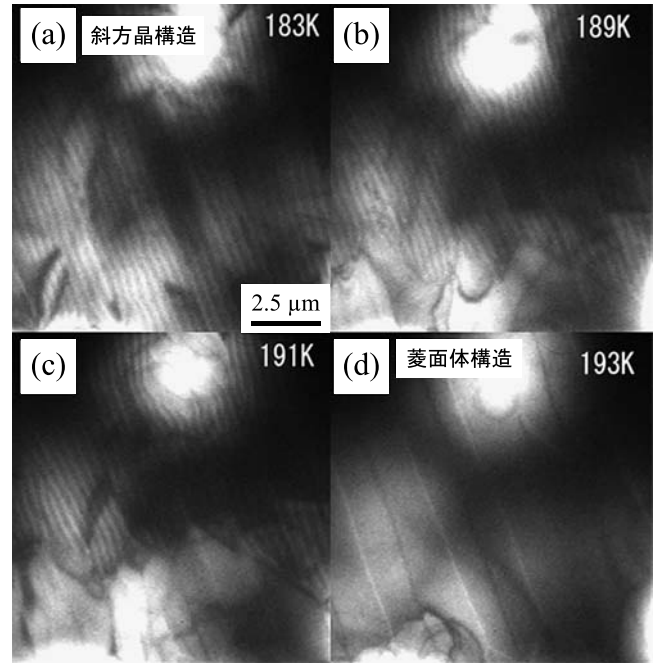


図7 $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_3$ の構造相転移に伴う磁区構造の温度変化(フレネル像)
 (a) 183K (b) 189K (c) 191K (d) 193K

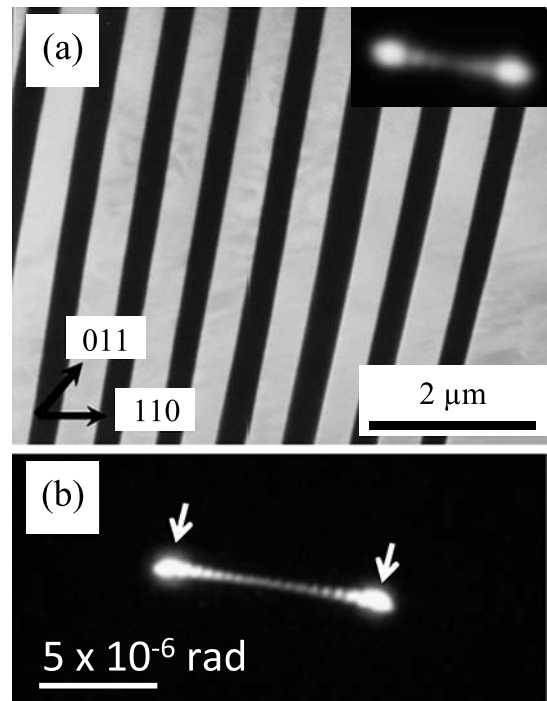


図8 (a) $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_3$ の斜方晶構造で得られるストライプ磁区構造(フーコ像)
 (挿入図) ローレンツ偏向による 000 スポットの分裂および散漫散乱. (b) ストライプ磁区構造から得られる電子線小角散乱パターン.

と強く相関していると考えられる²⁹).

次に、ストライプ磁区構造について電子線小角散乱法を用いて調べた¹⁶). 図8に、ストライプ磁区構造のフーコ像お

よび電子線小角散乱パターンを示す。La_{1-x}Sr_xMnO₃ ($x = 0.175$) では、斜方晶構造において図 8 (a) に示すような約 300 nm ~ 400 nm 程度の幅から成るストライプ磁区が周期的に並ぶ磁区構造を形成する。このストライプ磁区構造から得られた電子線小角散乱パターンを図 8 (b) に示す。まず、観察試料中の磁気モーメントの存在により、入射電子がローレンツ偏向を受け、透過波による 000 スポットが 2 つに分裂したスポットが、図 8 (b) 中の矢印で示す位置に観察される。このことからストライプ磁区構造は 180° 磁区構造であることがわかる。また、図 8 (a) の挿入図に示すように、2 つの分裂したスポットの間には強度の弱い散漫散が観察される。この散漫散乱は、ストライプ磁区の磁壁がブロッホ型の磁壁であることを示している³³⁾。さらに、図 8 (b) 中には、2 つの分裂したスポットの間に、ストライプ磁区の周期性に対応するブラック回折スポットが観察される。ストライプ磁区の周期性に起因する磁気回折スポットの高調波成分の存在から、磁区内の磁気モーメントの大きさや向きが一定であり矩形的に配列していることが分かる。磁気回折スポットの間隔から求められるストライプ磁区構造の周期は、約 (690)⁻¹ nm であり、図 8 (a) から求められる周期とほぼ一致している。

4. まとめ

本稿では、1997 年以来、米国ベル研究所の C.H. Chen 博士（現台湾国立大学）と S-W. Cheong 博士（現 Rutgers 大学）をはじめ数多くの共同研究者と行ってきたマンガン酸化物をはじめとする強相関電子系物質に関する電子顕微鏡を用いた研究成果について報告した。マンガン酸化物が示す巨大磁気抵抗効果などの特異な物性を支配している強磁性状態に関するマイクロ構造については、未解決な問題が数多くある³⁴⁾。ローレンツ電子顕微鏡法や電子線小角散乱法などを用いて、強磁性状態でのマイクロ構造について明らかにすることは、巨大磁気抵抗効果などのマンガン酸化物が示す特異な物性を理解するうえで重要である。また、ローレンツ電子顕微鏡法と電子線小角散乱法を組み合わせることにより、らせん磁性体などでみられるトポロジカルなスピン構造を持つ物質群での磁気的微細構造に関しても有用な知見を得ることができる。最近では、らせん磁性体 Cr_{1/3}NbS₂ においてカイラルソリトン格子 (Chiral magnetic soliton lattice) という新しい磁気的な基底状態の発見にもつながっている^{35,36)}。

謝 辞

ここで紹介した研究内容は、台湾国立大学 C.H. Chen, ラトガース大学 堀部陽一, S-W. Cheong, 大阪府立大学 戸川欣彦, 小山 司, 吉留和宏, 永峰佑起, 日立製作所 原田研, 名古屋工業大学 浅香 透, 各氏との共同研究の成果である。本研究は、文部科学省科学研究費補助金の援助のもと行われました。

- 1) Tokura, Y. (Ed.): Colossal Magnetoresistive Oxides, Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam (2000)
- 2) Verwey, E.J.: *Nature*, **144**, 327 (1939)
- 3) Tranquada, J.M. et al.: *Nature*, **375**, 561 (1995)
- 4) Chen, C.H., Cheong, S-W. and Cooper, S.A.: *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 2461 (1993)
- 5) Mori, S., Chen, C.H. and Cheong, S-W: *Nature*, **392**, 473-476 (1998)
- 6) Uehara, M., Mori, S., Chen, C.H. and Cheong, S-W: *Nature*, **399**, 560-563 (1999)
- 7) Chen, C.H., Mori, S. and Cheong, S-W: *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 4792 (1999)
- 8) Murakami, Y. et al.: *Nature Nanotechnology*, Vol. 5, 37-41 (2010)
- 9) Mori, S. et al.: *J. Phys. Conference Series*, **200**, 012129 1-4 (2010)
- 10) Asaka, T. et al.: *Phys. Rev. B*, **83**, 174401 (2011)
- 11) Ikeda, N. et al.: *Nature*, **436**, 1136-1138 (2005)
- 12) Horibe, Y. et al.: *Phys. Rev. Letts.*, **96**, 086406 1-4 (2006)
- 13) Radaelli, P. et al.: *Nature*, **416**, 155 (2002)
- 14) Mori, S., Chen, C.H. and Cheong, S-W: *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 3972 (1998)
- 15) Chen, C.H., Mori, S. and Cheong, S-W: *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 4792-4795 (1999)
- 16) Koyama, T., Togawa, Y., Takenaka, K. and Mori, S.: *J. Appl. Phys.*, **111**, 07B104 (2012)
- 17) Koyama, T., Takayanagi, K., Togawa, Y., Mori, S. and Harada, K.: *AIP advances*, **2**, 012195 (2012)
- 18) Horibe, Y., Mori, S., Chen, C.H. and Cheong, S-W: *Phys. Rev. B*, (to be appeared)
- 19) Grundy, P.J. and Tebble, R.S.: *Adv. Phys.*, **17**, 153 (1968)
- 20) De Graef, M. and Zhu, Y.: *Magnetic imaging and its applications to materials*, Academic Press, San Diego (2001)
- 21) 渡辺伝次郎, 関口 隆: *固体物理*, **83**, 255-264 (1983)
- 22) 村上恭和, 進藤大輔: *日本結晶学会誌*, **47**, 89 (2005)
- 23) 浅香 透ら: *日本結晶学会誌*, **47**, 83 (2005)
- 24) Reimer, L.: *Springer Series in Optical Sciences Vol 36, Transmission electron microscopy*, Springer (1997)
- 25) Chen, C.H., Cheong, S-W. and Hwang, H.Y.: *J. Appl. Phys.*, **81**, 4326 (1997)
- 26) Chen, C.H. and Cheong, S-W: *Phys. Rev. Letts.*, **76**, 4042 (1996)
- 27) Dagotto, E.: *Science*, **309**, 257 (2005)
- 28) Mori, S., Asaka, T. and Matsui, Y.: *J. of Electron Microscopy*, **51**, 225 (2002)
- 29) Mori, S., Asaka, T., Matsui, Y., Okuyama, K., Takenaka, K. and Sugai, S.: *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, **28**, 295 (2003)
- 30) Goringe, M.J. and Jakubovics, J.P.: *Philos. Mag.*, **15**, 393 (1967)
- 31) Wade, R.H. and Silcox, J.: *Phys. Stat. Sol.*, **19**, 63 (1967)
- 32) Wade, R.H.: *Phys. Stat. sol.*, **19**, 847 (1967)
- 33) Hirsh, P.B., Howie, A., Nichololson, P.B., Pashiley, D.W. and Whelan, M.J.: *Electron Microscopy of Thin Crystals*, Krieger, Malabar, FL (1977)
- 34) Tao, J. et al.: *PNAS*, **108**(52), 20941-20946 (2011)
- 35) Togawa, Y. et al.: *Phys. Rev. Lett.*, **108**, 107202 (2012)
- 36) Pappas, C.: *Physics*, **5**, 28 (2012)