

マンガン酸化物の磁気相転移と微細構造  
—電子線ホログラフィーとローレンツ顕微鏡法を用いた直接観察—  
Magnetic Phase Transition and Microstructure in Manganite  
—Direct Observations by Electron Holography and Lorentz Microscopy—

村上 恭和<sup>a, b</sup>, 葛西 裕人<sup>b, c</sup>, 金 中正<sup>b, d</sup>, 馬見新秀<sup>b, e</sup>,  
進藤 大輔<sup>a, b</sup>, 森 茂生<sup>f</sup>, 外村 彰<sup>b, c, g</sup>

Yasukazu Murakami, Hiroto Kasai, Joong Jung Kim, Shuichi Mamishin, Daisuke Shindo, Shigeo Mori and Akira Tonomura

<sup>a</sup> 東北大学多元物質科学研究所, <sup>b</sup> 沖縄科学技術研究基盤整備機構, <sup>c</sup> 日立製作所基礎研究所, <sup>d</sup> 三星電子  
<sup>e</sup> 日立ハイテクノロジーズ那珂事業所, <sup>f</sup> 大阪府立大学工学研究科, <sup>g</sup> 理化学研究所単量子操作研究グループ

**要旨** ペロブスカイト型構造を持つ  $\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.375}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$  は巨大磁気抵抗効果 (CMR 効果: 磁場による電気抵抗の著しい減少) を示す典型的な物質である。CMR 効果はキュリー温度の近傍で最も顕著になるという性質があり、磁気微細構造とマクロな伝導性との関わりに関心が寄せられている。本研究では電子線ホログラフィーとローレンツ顕微鏡法を駆使して、液体窒素温度以下の低温域で起こる磁気相転移のプロセス (核生成・成長のメカニズム) と、それによって生じる磁気微細構造の特徴・性質を調べた。さらに電子顕微鏡の観察結果のみを使って、結晶磁気異方性定数などの主要な磁気定数を求めた結果を報告する。

**キーワード:** 電子線ホログラフィー, ローレンツ顕微鏡法, 巨大磁気抵抗, 磁区構造, 磁壁

## 1. はじめに

電子線ホログラフィーやローレンツ顕微鏡法が持つ電磁場の観測機能を材料評価に活かす場合、磁性体は一つの重要な研究対象である<sup>1-5)</sup>。日本の高い技術力が際だつ高密度磁気記録や高性能永久磁石の分野、将来のクリーンエネルギー源として期待の高まる磁気冷凍、新しい学理と技術の宝庫であるスピントロニクスや強相関物質など、磁性に関わる研究開発の最前線では磁気イメージングが重要な役割を果たすことになる。本研究では、強相関物質の一種である Mn 酸化物の磁気相転移現象に関わる研究事例を紹介する。本稿で取り上げる  $\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.375}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$  を含め、幾つかのペロブスカイト型 Mn 酸化物では磁場により電気抵抗率が数桁も減少する巨大磁気抵抗 (CMR: colossal magnetoresistance) が観測され、基礎物性や磁気エレクトロニクスの観点から高い関心を集めている<sup>6)</sup>。CMR 効果は磁気相転移温度 (キュリー温度:  $T_C$ ) の近傍で最も顕著になるという性質があり、その機能発現には  $T_C$  で生じる磁区構造の外場応答 (例えば磁場や温度による磁化分布状態の変化) が深く関わっていると考えられる<sup>7,8)</sup>。しかしエネルギー的に拮抗した異なる結晶相が、外からの刺激を受けて敏感に姿を変える様子は必ずしも観察が

容易でなく、磁気イメージングとしてはなおも挑戦的課題の一つとなっている。本稿では、 $T_C$  以下の低温域で支配的となる強磁性相の核生成・成長過程とともに、電子顕微鏡の観察結果のみを使って Mn 酸化物の主要な磁気定数を求めた研究成果<sup>9)</sup> を報告する。磁気定数については、スピンの特定の結晶方位を向きたがる傾向を表す結晶磁気異方性定数 ( $K_u$ ) と、強磁性相関の強さの尺度である交換スティフネス定数 ( $A$ ) を評価した。

## 2. 実験方法と観察した試料の概要

$\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.375}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$  の単結晶試料片を集束イオンビーム装置 (FB-2100) を用いて 70 nm 程度にまで薄膜化し、電子線ホログラフィーとローレンツ顕微鏡法による磁区観察を行った。実験は沖縄科学技術研究基盤整備機構に導入された 300 kV 透過電子顕微鏡 (HF-3300X) を用いて行った。この電子顕微鏡はナノスケールの磁性体研究をターゲットに開発されたもので<sup>10)</sup>、高干渉性の電子銃、レンズ磁場を無視できる空間での試料保持、フレネル縞のないホログラムを観測できる二重バイプリズム機構<sup>11)</sup>などを備えている。

ペロブスカイト型 Mn 酸化物では、物質系に依存して、室温付近から数十 K におよぶ広い温度域で磁気相転移が観察される<sup>6,7)</sup>。 $\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.375}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$  の  $T_C$  は約 55 K である。このように  $T_C$  が低い化合物では比較的弱い磁場で CMR 効果が観測されるという報告もあり<sup>8)</sup>、 $\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.375}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$  は

<sup>a</sup> 〒 980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1  
TEL: 022-217-5169; FAX: 022-217-5404  
2010年5月14日受付

磁気微細構造と磁気抵抗の関わりを追求する上で重要な研究対象と言える。その相転移の概要を図1aに示す。 $T_c$ の高温側は非磁性の母相 (mother phase), 低温側は強磁性相 (FM) と区別される<sup>12,13)</sup>。母相と強磁性相は磁気的性質の他にも Mn イオンの配列と伝導性の面からも区別される。この酸化物では, Mn イオンは  $Mn^{3+}$  或いは  $Mn^{4+}$  の状態で存在する。強磁性相では  $Mn^{3+}$  と  $Mn^{4+}$  が不規則的に分布しており, この状態は電気的に良導体 (金属) となる (図1b)。これに対して母相では両者が規則的に整列して (電荷整列: CO) 電気的には絶縁体となる (図1c)。次節では磁気微細構造の出現に注目して相転移の観察を進めて行くが, その生成過程を議論する上で, 折りに触れ母相で発達する電荷整列秩序や伝導性について言及したい。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 強磁性相の核生成・成長プロセス

まずは CMR 効果が最も顕著になる  $T_c$  近傍での磁区構造の振る舞いを調べた。図2は冷却に伴うローレンツ顕微鏡像の変化を示す。なお図2も含め, 以下に述べるデータはゼロ磁場冷却の条件で収集したものである。バルク試料で計測された  $T_c$  の近辺まで冷却を進めたところ, 視野の中央付近に明・暗が一对になったドット状のコントラストが生じた (図2a)。ディフォーカスモード (アンダーフォーカスの条件) で観察されたこのような非対称コントラストは, 単磁区状の強磁性相が母相に生じたことを示す<sup>14,15)</sup>。またこの場合, コントラストの非対称性から磁化ベクトル (より正確には入射電子線方向への投影成分) を挿入図のように決定できる。冷却を進めると強磁性相の体積が増えて行くが, ある程度の大きさまで成長すると単磁区構造は多磁区構造へと変化した。多磁区状態を表す図2bでは, 母相との界面は明線で縁取られており, 強磁性相内で二つの磁区を隔てる磁壁は暗線とし

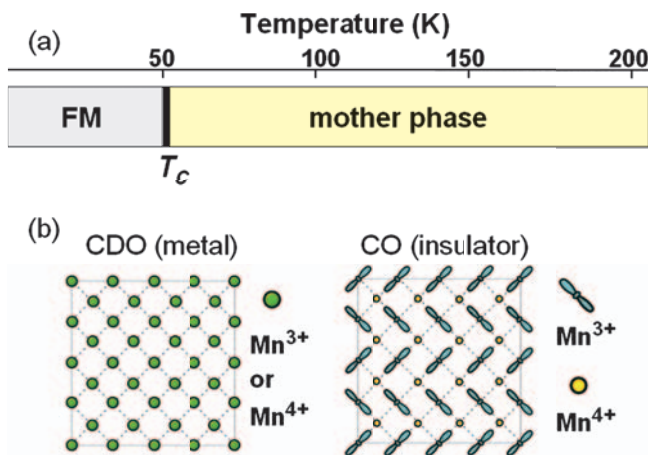


図1  $La_{0.25}Pr_{0.375}Ca_{0.375}MnO_3$  の磁気・構造相転移を表す模式図。本研究では (a) に示す通りキュリー温度 ( $T_c$ ) をまたいだ二つの相に注目した。(b)は  $Mn^{3+}$  と  $Mn^{4+}$  の配列を表す模式図で, CO (charge order) は電荷整列状態, CDO (charge disorder) は両者が不規則に分布した状態を示す。

て観察される。その様子から挿入図 (図2b) のような磁区構造を予測することができる。aからbへの変化は, 単磁区の体積膨張に伴う静磁エネルギーの増分を抑えるために強磁性相が多磁区構造へと遷移した現象を表す。本研究では単磁区が多磁区に変わる臨界半径を 39 nm と決定した。さらに冷却を進めると, 強磁性相は界面の移動を介して成長を続け (図2c), より多くの磁区を含む複雑な構造へと変化を遂げた (例えば図4aの状態)。このように  $La_{0.25}Pr_{0.375}Ca_{0.375}MnO_3$  における強磁性相への相転移は明瞭な核生成・成長の過程を経て進行することが明らかとなった。なお試料を  $T_c$  まで冷却したところ, 図2に示した一箇所だけでなく, 複数の場所で強磁性相の生成が確認された。強磁性相の核生成には格子欠陥など様々な因子が影響を及ぼすものと考えられるが,  $\mu m$  オーダーの結晶粒内に発生した強磁性領域の数を体積当たりの密度に換算したところ, 数密度として  $4 \times 10^{18}$  個/ $m^3$  から  $5 \times 10^{18}$  個/ $m^3$  という値を得た<sup>9)</sup>。

成長過程を捉えた動画を解析し, 強磁性領域の直径 (楕円状の形態に対してはその長軸を) を温度の関数としてプロットした結果を図3に示す。この限られた温度域では試料の冷却速度は概ね一定であり (-4 K/min 程度), 図3は「体積

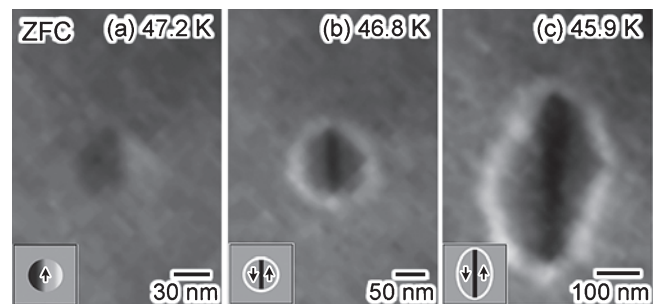


図2 ローレンツ顕微鏡法で観察した強磁性相の生成プロセス (アンダーフォーカスの条件で撮影)。模式図中の矢印は磁化ベクトルを表す。強磁性相の成長に伴う表示倍率の変化に注意されたい。文献9から転載。

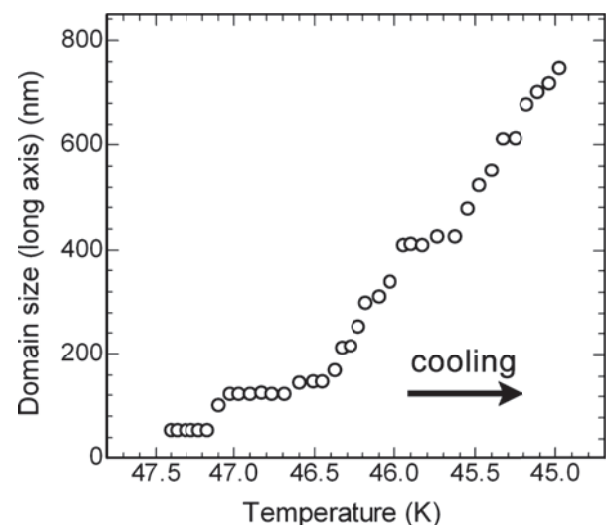


図3 冷却時に観測された強磁性相の成長曲線。文献9から転載。

を増やすための相界面の移動がどれだけ円滑に進むか」という意味合いを持つ。そのような観点で結果を眺めると、成長曲線は決して滑らかでなく、所々にステップが存在する。ステップの位置では一時的に相界面の移動が止まるわけで、強磁性相が成長を続けるためにはさらなる冷却を通して駆動力を稼がねばならない。より具体的な描像としては、母相の中に相界面の移動を妨げるような障害物が点在するものと考えられる。強磁性相の界面移動が障害物によってピン止めされる状態が成長曲線の平らな部分、そのピン止め箇所を通過した状態が成長曲線の飛びの部分に相当する。なお本研究では磁場中冷却の条件でも成長曲線の観測を行った<sup>9)</sup>。例えば47.5 K付近で生成したドメインの大きさが700 nmに達するまでの過冷却度は、ゼロ磁場下では2.3 K程度であるのに対し、120 Oeの磁場中冷却では約1.5 Kとなり、磁場が強磁性ドメインの成長を助長することが伺える。またこの傾向は、磁場を印加すると強磁性相転移の温度ヒステリシスが小さくなる点など、Mn酸化物のマクロ物性とも対応している。

強磁性相の成長を妨げる障害物について別の視点から検証してみたい。図4aのローレンツ顕微鏡像はある程度成長した段階の強磁性相を示す。模式図(図4b)にも表した通り両相の界面は平滑でなく、ジグザグ状のいびつな形態となっている。この特徴的な形態は相界面の移動をピン止めする微小な障害物の存在を示すもう一つの結果と言える。この場合、界面の凸凹の程度は障害物の大きさを反映するものと推察される。例えば相界面に見られる突起(凸の部分)の幅は70 nm程度である。興味深いことにこの大きさは図3の成長曲線におけるステップ幅(約69 nm)と良く一致している。いびつな相界面とは対照的に磁壁はいずれも平滑である。この結果は、ひとたび母相から強磁性相への相転移が完了すると障害物は消失することを示唆している。

上述した障害物の実体について、母相が示す構造上の特殊性を考慮しながら考察する。本研究で用いた $\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.375}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ は、低温で電荷整列相が安定化する $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ と、強磁性相が安定な $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ の混晶系と見なすことができる。この二つの化合物の性質を受け継い

で、 $\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.375}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ の母相では電荷整列と強磁性をそれぞれ実現させようという傾向が競合し、結果的に電荷整列が長距離秩序として発達し難いという特徴がある。表現を変えれば、電荷整列の相関距離は高々数十 nmしかなく、その程度の大きさの電荷整列領域が母相中に点在しており、相界面の移動を抑制するものと予想される。電荷整列領域が障害物となる背景には、強磁性相との構造的な相反性がある。前者は反強磁性の絶縁体であるのに対して、後者は強磁性金属である。また斜方晶の電荷整列相と、菱面体晶的な強磁性相には格子定数の隔りもある<sup>16)</sup>。これらの構造的な相違は、電荷整列と強磁性の相転移に関してポテンシャル障壁が存在することを意味する。強固な電荷整列領域に到達した強磁性相の界面は、このポテンシャル障壁によって進行を阻止される。障壁を乗り越えるためには、熱力学的な平衡温度を通り越す過冷却によって相応の駆動力を稼ぐ必要がある。この点は、いわゆる一次相転移の特徴でもある。

ところで $\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.375}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ はCMR効果を示す物質であり、その磁区構造が磁場に対してどれだけ敏感かという点に興味を持たれる。これに関わる情報として電子線ホログラフィーのデータを紹介する。図5は独立に生成した強磁性領域(青い等高線で示した部分)が温度の低下と共に融合する様子を示している。オレンジ色の等高線で示した部分は母相に相当する。これらの位相再生像では等高線状のパターンが磁束の面内成分を表すことになる。まず図5aの段階では、中央部にある大きな強磁性領域とその右側の領域は母相に隔てられている。冷却が進んだ図5bの状態では、赤丸を付した部分で両者が橋渡しされており、伝導性に富んだ二つの強磁性領域が連結されている。この赤丸の部分では、連結前の段階(図5a)で等高線の間隔が相対的に狭まっており、他の母相領域に比べて磁束密度(強磁性相からの漏れ磁場に由来する磁束成分)が大きくなっている。この結果から、強磁性相の連結は、磁束密度が相対的に高い部分で優先的に起こるという傾向を読み取ることができる。実際に図5に示した他の場所、例えば黄色い丸の部分(bからcへの変化)や青い丸の部分(cからdへの変化)でも同様の傾向が見受けられる。序論でも述べた通りCMR効果は磁場による電気抵抗の著しい減少を意味するが、その現象を磁気微細構造と結びつける一つの考え方として、離散した強磁性金属相が磁場で連結されるという描像がある<sup>7,8)</sup>。図5の結果は試料外部から加えた磁場ではなく、強磁性相そのものが与える漏れ磁場の効果に注目しているが、母相と強磁性相のエネルギーが拮抗する $T_c$ 近傍では、磁気微細構造は局所的な磁場の不均一さにも敏感に反応することを示すデータと言える。

### 3.2 ナノ領域に対する磁気定数計測

序章に記した $K_u$ や $A$ は磁性体の研究では様々な場面で引き合いに出される重要なパラメータである。本研究では $\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.375}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$ に関して、 $K_u$ や $A$ を電子顕微鏡の観察結果のみから算出することを試みた。この解析では、まず強磁性領域が単磁区から多磁区へ変わる臨界半径 $r_c$ をもとに、

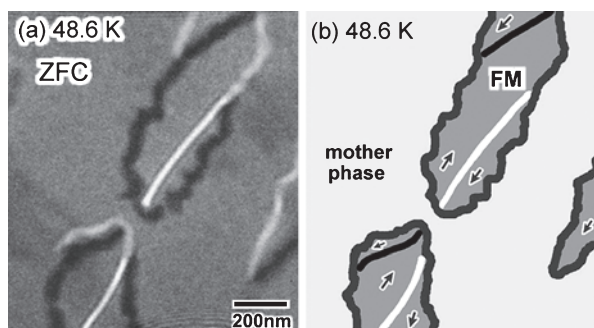


図4 強磁性相と母相を隔てる界面の形態。(a)はアンダーフォーカスの条件で撮影したローレンツ顕微鏡像。(b)は相界面と磁壁の形態を表す模式図。模式図中の矢印は磁化ベクトルを表す。文献9から転載。

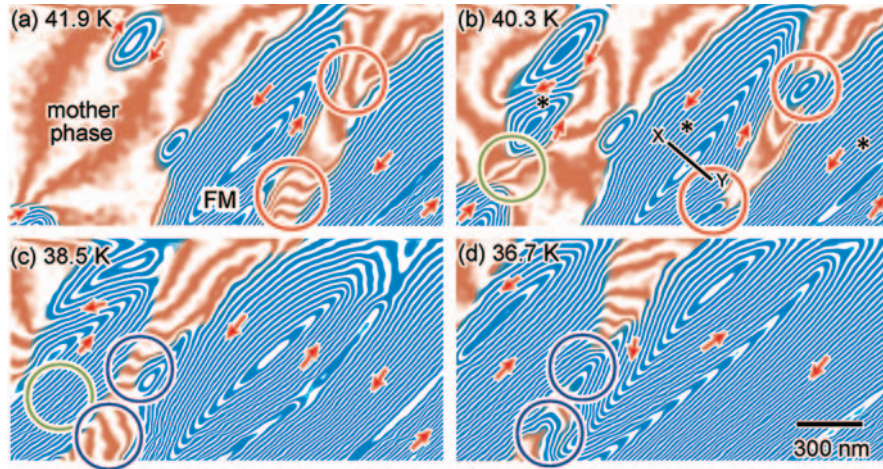


図5 冷却に伴う強磁性領域の連結. 磁束の面内成分 (等高線状のパターン) を電子線ホログラフィーで観察したもの. 赤い矢印は磁束線の方向を表す. 文献9から転載.

単位面積あたりの磁壁エネルギー  $\gamma_d$  を求める. 続いて  $180^\circ$  磁壁の幅  $W$  を電子線ホログラフィーの実験により決定する.  $\gamma_d$  と  $W$  は, いずれも  $K_u$  と  $A$  を使って書き表すことができるため, これらの実験データをもとに未知数である  $K_u$  と  $A$  の値を評価することができる.

まず  $r_c$  に関しては, 図2に示したローレンツ顕微鏡像の観察を基に  $39 \text{ nm}$  と決定した. なお試料の膜厚は約  $70 \text{ nm}$  であるが, 球体と円柱 (直径と高さが等しい場合) の反磁場係数にさほど大きな差がないので, 以下の議論では強磁性相を球体と近似して解析を進める. この臨界半径では以下に述べる二つのエネルギーが釣り合うと見なすことができる. 一つは単磁区が多磁区 (二つの磁区から成る構造) になることによる静磁エネルギーの利得分で, その分量は強磁性領域を球体と仮定すれば大凡  $I_s^2 \pi r_c^3 / 9 \mu_0$  程度となる<sup>17)</sup> ( $I_s$  は飽和磁化,  $\mu_0$  は真空の透磁率を表す). もう一方は図2bのような磁壁を一枚入れるためのエネルギーで, その値は  $\gamma_d \pi r_c^2$  である. 上述した通り, 単磁区が多磁区になる段階では静磁エネルギーの利得分と磁壁の生成に要するエネルギーが等しいと見なせるので,

$$I_s^2 \pi r_c^3 / 9 \mu_0 = \gamma_d \pi r_c^2 \quad (1)$$

と置くことができる.  $\text{La}_{0.25}\text{Pr}_{0.375}\text{Ca}_{0.375}\text{MnO}_3$  に関しては  $\gamma_d$  以外のパラメータはわかっているので, 式(1)から  $\gamma_d$  の値を  $1.8 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$  と決定できた. 一方,  $\gamma_d$  は (ここでの未知数である)  $K_u$  と  $A$  を使って理論的に  $4\sqrt{AK_u}$  と表現することができる. 従って  $K_u$  と  $A$  に関わる情報として次式を得たことになる:

$$4\sqrt{AK_u} = 1.8 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2 \quad (2)$$

$W$  に関しては, 電子線ホログラフィーの結果を基に次のような解析を行った. 図5bに記したX-Yは  $180^\circ$  磁壁に直交する直線であるが, この線に沿って電子の位相変化をプロットすると図6aのようになる. 磁壁に対して左側 (X点側)

の磁区では位相変化の傾きが正であるのに対して, 磁化の方向が反転した右側 (Y点側) では傾きが負となる.  $180^\circ$  磁壁はこの位相曲線の傾きが徐々に変化する部分 (図6aの中央付近) として評価することができる. この遷移的な領域から  $W$  を決定する方法をもう少し具体的に述べたい. FIBで作製した試料の膜厚はほぼ一定であるから, 図6aに示す位相曲線の変化率は磁束の面内成分に依存する. 実際に磁壁から離れた部分では曲線の傾きは概ね一定である. それを踏まえて, X-Y線上における面内磁束成分の変化を表す指標として位相曲線の微分を求めると図6b (黒点) のようになり, やはり磁壁位置でその値が大きく変化する. 図6bの結果に対して,  $180^\circ$  磁壁近傍での磁束成分を与える関数  $c \cdot \tanh\{x/(-\delta)\}$  によるカーブフィッティングを行うと (同図の赤線), 交換長を表すパラメータ  $\delta$  を算出できる<sup>17,18)</sup>. ( $c$  は磁束密度に関係した定数,  $x$  はX-Y線上での座標. なお本物質に対しては電子線ホログラフィーにより磁束密度を  $0.74 \text{ T}$  と決定している<sup>9)</sup>.)  $180^\circ$  磁壁の幅  $W$  は交換長を用いて  $\pi\delta$  と与えられるので,  $W$  として  $39 \text{ nm}$  という数値を得る. さらに  $\delta$  自身は  $\sqrt{A/K_u}$  と表現できることを考慮すると,  $K_u$  と  $A$  に関わるもう一つの式が導かれる:

$$\pi\sqrt{A/K_u} = 39 \text{ nm} \quad (3)$$

(2), (3) 式は, いわば  $K_u$  と  $A$  を未知数とする連立方程式

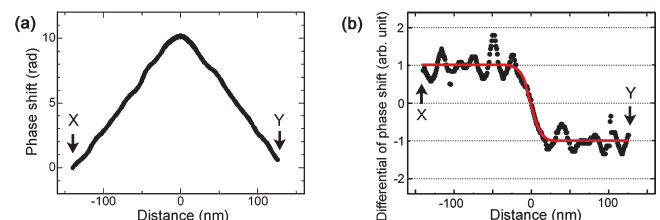


図6  $180^\circ$  磁壁幅の計測結果. (a) 図5bのX-Y線に沿って計測した電子の位相変化. (b) (a)の微分をプロットした結果. 文献9から転載.

となる。これらを基に磁気定数を  $K_u = 3.6 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ ,  $A = 5.6 \times 10^{-12} \text{ J/m}$  と決定できた。La<sub>0.25</sub>Pr<sub>0.375</sub>Ca<sub>0.375</sub>MnO<sub>3</sub> に関しては  $K_u$  と  $A$  を直接決定した報告は見あたらないが、これと組成の近い Mn 酸化物を参照すれば、磁気トルク測定で求めた  $K_u$  は  $3.6 \times 10^4 \text{ J/m}^3$  (La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> at 77 K<sup>18</sup>), 中性子散乱で求めた  $A$  は  $3.3 \times 10^{-12} \text{ J/m}$  (La<sub>0.67</sub>Ca<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> at 50 K<sup>19</sup>) であり、本研究で求めた値と良い一致を示している。ここで紹介した方法はナノ領域からのデータ収集が可能な電子顕微鏡の観察結果のみを利用したものである。通常  $K_u$  や  $A$  はバルク試料等を用いた大がかりな実験を通して決定されるが、電子顕微鏡に基づく方法は磁性微粒子、多層膜、磁気デバイスなど従来技術の適用が難しい対象にも有効と言える。なお本研究では一次相転移の性質 (図 2 に示すように高温相と低温相が界面を挟んで共存する状態) を利用して磁壁エネルギーの見積もり等を行ったが、相転移に伴う体積変化が大きい場合には (例えばマルテンサイト変態では) 薄膜の状態で相転移そのものが抑制される場合もある。従って、薄膜化に伴う物性変化に関しては、この評価プロセスでも十分な注意を払う必要がある。

#### 4. おわりに

本稿で取り上げた La<sub>0.25</sub>Pr<sub>0.375</sub>Ca<sub>0.375</sub>MnO<sub>3</sub> の磁気相転移は比較的低温域で観測される現象である。材料科学の観点からは、極低温での相転移現象は魅力にあふれた研究領域である。例えば、相転移が途中で凍結されてしまうカイネティックアレストや各種のガラス状態の出現、磁場と電気分極のように本来は非共役な因子に相関が生じる交差相関性などは、多くの場合が液体窒素温度以下の低温域で観測される物性異常で、その機構解明は新しい材料機能を開拓するという観点からも重要である。電子線ホログラフィーやローレンツ顕微鏡法は試料内外の磁場を直視できるという突出した機能に加えて、ナノメートルスケールに達する分解能や定量性の面からも、磁気に関わる様々な低温物性異常の解析に威力を発揮できる。本研究で紹介した核生成・成長過程の解析、相界面の形態評価、磁気定数の算出などはそのアプローチの一例であるが、低温域で観測される豊富な物理現象の解明に向けて、

今後もホログラフィー・ローレンツ顕微鏡法を用いたユニークな実験が期待される。

#### 文 献

- 1) Tonomura, A.: Electron Holography, Springer-Verlag, Tokyo, 85–132 (1999)
- 2) 丹治敬義：電子顕微鏡, 36, 149–155 (2001)
- 3) 浅香 透, 于 秀珍, 木本浩司, 松井良夫：日本結晶学会誌, 47, 83–88 (2005)
- 4) Shindo, D. and Murakami, Y.: *J. Phys. D*, 41, 183002(1)–183002(21) (2008)
- 5) Yamamoto, K. et al.: *Appl. Phys. Lett.*, 93, 082502(1)–082502(3) (2008)
- 6) Tokura Y.: Colossal magnetoresistive oxides, Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, 1–86 (2000)
- 7) Dagotto, E.: Nanoscale phase separation and colossal magnetoresistance, Springer-Verlag, Berlin, 1–422 (2003)
- 8) Uehara, M., Mori, S., Chen, C.H. and Cheong, S.-W.: *Nature*, 399, 560–563 (1999)
- 9) Murakami, Y., Kasai, H., Kim, J.J., Mamishin, S., Shindo, D., Mori, S. and Tonomura, A.: *Nature Nanotech.*, 5, 37–41 (2010)
- 10) Kasai, H., Sugawara, A., Fukunaga, K. and Tonomura, A.: Abstract of FEMMS2009, Sasebo, 83 (2009)
- 11) Harada, K., Tonomura, A., Togawa, Y., Akashi, T. and Matsuda, T.: *Appl. Phys. Lett.*, 84, 3229–3231 (2004)
- 12) Kim, H.H., Uehara, M., Hess, C., Sharma, P.A. and Cheong, S.-W.: *Phys. Rev. Lett.*, 84, 2961–2964 (2000)
- 13) Wu, W. et al.: *Nature Mater.*, 5, 881–886 (2006)
- 14) De Graef, M. and Zhu, Y.: Magnetic imaging and its applications to materials, Academic Press, San Diego (2001)
- 15) Tanji, T., Maeda, M., Ishigure, N., Aoyama, N., Yamamoto, K. and Hirayama, T.: *Phys. Rev. Lett.*, 83, 1038–1041 (1999)
- 16) Pomjakushin, V. Yu., Sheptyakov, D.V., Conder, K., Pomjakushina, E.V. and Balagurov, A.M.: *Phys. Rev. B*, 75, 054410(1)–054410(12) (2007)
- 17) Hubert, A. and Schäfer, R.: Magnetic Domains, Springer-Verlag, Berlin (2000)
- 18) Mathur, N.D., Jo, M.-H., Evetts, J.E. and Blamire, M.G.: *J. Appl. Phys.*, 89, 3388–3392 (2001)
- 19) Lynn, J.W. et al.: *Phys. Rev. Lett.*, 76, 4046–4049 (1996)