

# 共鳴 X 線散乱を用いた構造物性研究

高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 中尾裕則<sup>1</sup>

## 概要

物性研究の対象である物質は、原子により構成されている。また元素は、ご存知のように高々 100 を超える程しか存在しないが、我々の身の回りには無限と言って良いほど数多くの物質が存在する。従って、これらの物質の性質（物性）の違いは、どんな元素がどのように配列しているのかで決まっていると言える。つまり元素の並びである構造を知ることが、物性を理解する上での基本的な情報である。このような構造を調べることから物性の起源を探る研究のことを「構造物性研究」と言う。

強相関電子系では、電子間の強い相互作用の結果として、電子の持つ自由度である電荷・軌道・スピンの状態が多様な振舞いを示すことで、多彩な電子相が出現する。さらに、これらの電子相はエネルギー的に競合しており、様々な外場（磁場・圧力・電場・光…）に対して敏感で、巨大な物性応答を示し、盛んに研究が行われている。このように強相関電子系では、単に元素の並びを調べるだけでなく、その電荷・軌道・スピンという電子状態を解明することが、物性を理解する上で、極めて重要な研究となっている。一般に、回折・散乱実験を行うことで、構造を決定することができるが、電子状態の微妙な変化を捉えることは難しい。ここで紹介する「共鳴 X 線散乱」は、原子の吸収端を利用することで、電荷・軌道・スピンといった電子状態を敏感に捉える手法であり、強相関電子系の物性発現の鍵となる電子状態を解明する研究が行われている。本稿では、共鳴 X 線散乱の簡単な原理、利用研究例を紹介する。

## 1 共鳴 X 線散乱について

共鳴 X 線散乱は、原子の X 線に対する応答である原子散乱因子が、原子の吸収端近傍で大きく変化することを利用して、微小な結晶構造や電子状態の変化を捉えることが出来る実験手法である。歴史的には、通常のブラッグ反射の禁制則を破って、吸収された原子周りの局所構造の対称性を反映した反射が出現し、ATS (Anisotropy of Tensor of Susceptibility) 散乱と呼ばれ研究が行われていた [1, 2]。そんな中 村上らは、マンガン酸化物系の研究にこの ATS 散乱手法を適用し、次々と電荷・軌道秩序状態を解明した [3, 4]。（この後、ATS 散乱ではなく、共鳴 X 線散乱 (resonant

<sup>1</sup>E-mail: hironori.nakao@kek.jp

x-ray scattering) と呼ばれることが多くなった。) これらの結果は、強相関電子系の物性を支配している電荷・軌道・スピンの秩序状態を比較的容易に捉えることが出来ることを示しており、その後 基礎的な研究から応用的な研究まで幅広く共鳴 X 線散乱が利用されるようになった [5, 6]。

## 1.1 構造因子

共鳴 X 線散乱で観測される散乱強度  $I(E, \vec{Q})$  を以下に示す。X 線の教科書にもあるように散乱強度は、構造因子  $F(E, \vec{Q})$  の二乗で記述される。

$$I(E, \vec{Q}) = |F(E, \vec{Q})|^2 L(E, \vec{Q}) \quad (1)$$

ここで  $L(E, \vec{Q})$  は補正項であり、ローレンツ因子、偏光因子、試料の吸収補正などである。また構造因子  $F(E, \vec{Q})$  は、原子散乱因子  $f_j(E, \vec{Q})$  と原子位置を反映した位相項で記述される。

$$F(E, \vec{Q}) = \sum_j f_j(E, \vec{Q}) \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_j) \quad (2)$$

$j$  は、単位胞内の原子のラベルであり、単位胞内の原子ごとの原子散乱因子を位相差を考慮して足し合わせることで簡単に散乱強度が計算される、良く知られた式である。原子散乱因子  $f(E, \vec{Q})$  の中身は、以下のように記述される。

$$f(E, \vec{Q}) = f_0(\vec{Q}) + f'(E) + if''(E) \quad (3)$$

$f_0(\vec{Q})$  は、トムソン散乱項、 $f'(E)$  と  $f''(E)$  が、異常分散項の実部と虚部である。トムソン散乱項は、電子密度のフーリエ変換に相当し、 $Q$  に依存する。一方 異常分散項は、電子が原子核に束縛されているための補正項で、X 線のエネルギーに依存し、吸収端近傍で大きく変化する。従って、調べたい元素の吸収端に X 線エネルギーを合わせ、散乱強度のエネルギー依存性を測定することで、狙いの元素の情報を得ることが可能となる。以下に、電荷・軌道状態を反映した異常分散項について説明する。

## 1.2 異常分散項：価数

例えば、 $K$  吸収端は  $1s$  の電子を真空準位へ励起するエネルギーに相当するが、原子の価数がプラス側に変化すると、電子を励起するのに必要なエネルギーは大きくなる。したがって吸収端エネルギーは、原理的に吸収する原子の価数に敏感である。このような価数の違いを反映した吸収端エネルギーの変化のことは、ケミカルシフトと呼ばれている。また、試料の吸収スペクトル  $\mu(E)$  と異常分散項の虚部  $f''(E)$  は、以下の式で結びついている。

$$f''(E) = \frac{m_e E}{2N h e^2} \mu(E) \quad (4)$$

ここで、 $m_e$  は電子の質量、 $e$  は電子の電荷、 $N$  は原子番号、 $h$  はプランク定数である [7]。従って、試料内のある元素の吸収スペクトルを測定すると、試料内の狙いの元素の平均的な異常分散

項の虚部を実験的に求めることが出来る。さらに異常分散項の実部  $f'(E)$  は、以下に示すように虚部  $f''(E)$  の Kramers–Krönig 変換で求めることが可能である。

$$f'(E) = \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{E' f''(E')}{E^2 - E'^2} dE', \quad (5)$$

$$f''(E) = \frac{2E}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{f'(E')}{E^2 - E'^2} dE'. \quad (6)$$

次に具体的に、V 原子の 4 価と 5 価の原子散乱因子の  $K$  吸収端近傍での異常分散項を求めた例を紹介する [8]。ここで示す  $\text{CaV}_2\text{O}_5$  と  $\text{V}_2\text{O}_5$  は、平均的な  $\text{V}^{4.5+}$  の状態から低温で  $\text{V}^{4+}$  と  $\text{V}^{5+}$  への電荷秩序を示す  $\text{NaV}_2\text{O}_5$  と同じ結晶構造を持ち、それぞれ  $\text{V}^{4+}$  と  $\text{V}^{5+}$  だけで構成されている物質である。それぞれの吸収スペクトルを測定し、式 4 を用いて求めた  $\text{V}^{4+}$  と  $\text{V}^{5+}$  の異常分散項の虚部を図 1(b) に示す。V 原子の価数が 4 価から 5 価に変化することで、吸収端のエネルギーが期待通り高エネルギー側にシフトしている。ここで V  $K$  吸収端では、 $1s$  電子から真空準位となる空の  $4p$  軌道への双極子遷移が主に観測され、 $5.48 \text{ keV}$  より高エネルギー側の吸収構造がこれに相当する。 $5.47 \text{ keV}$  近傍にも、ピーク構造が観測されているが、こちらは  $1s \rightarrow 3d$  遷移エネルギー (pre-edge) に相当し、一般には四極子遷移でないと観測されず弱い。ところがこの系では、V サイト周りの局所的な反転対称性が破れ  $3d$  と  $4p$  間の混成軌道が作られ、 $1s \rightarrow 3d$  遷移エネルギーでの双極子遷移が可能となり、比較的強いピーク構造として観測されている。続いて、得られた異常分散項の虚部から Kramers–Krönig 変換 (式 5) を用いて、図 1(a) に示すように異常分散項の実部を求めた。 $\text{V}^{4+}$  と  $\text{V}^{5+}$  の異常分散項の虚部の差スペクトルを、図 1(c) に示す。差スペクトルの大きさは、吸収端近傍で非常に強くなり、吸収端エネルギーから外れるとその差は小さい。従って、構造因子が  $\text{V}^{4+}$  と  $\text{V}^{5+}$  の差となるような反射においては、吸収端近傍で共鳴的に強度が強くなるような信号の観測が期待できる。実際、 $\text{NaV}_2\text{O}_5$  の  $\text{V}^{4+}$  と  $\text{V}^{5+}$  の電荷秩序を反映した共鳴信号が吸収端近傍での観測された [8, 9]。このように、吸収端近傍で共鳴的に信号強度が強く観測されるので共鳴 X 線散乱と呼ばれる。

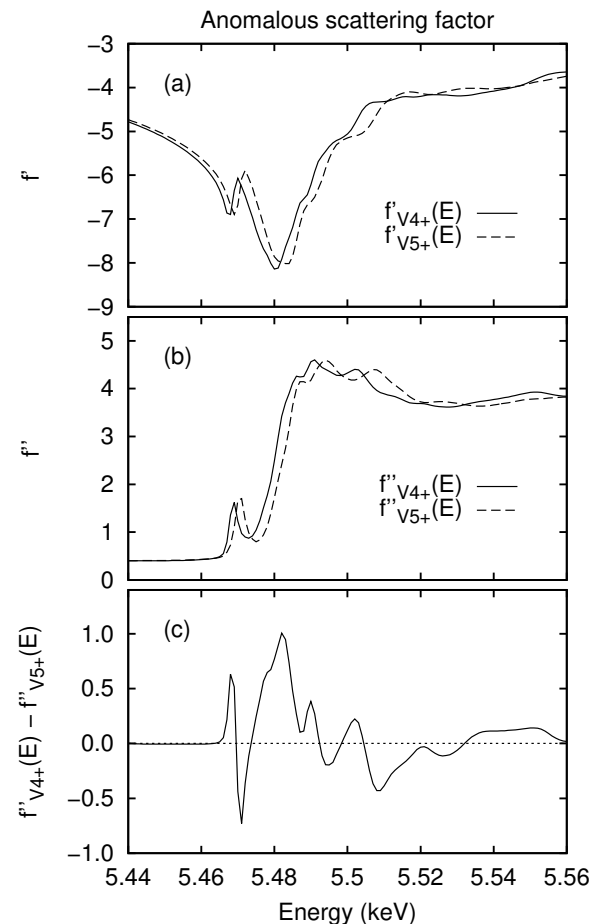


図 1: V の  $K$  吸収端近傍での異常分散項のエネルギー依存性。(a) 実部  $f'(E)$  (b) 虚部  $f''(E)$ 。(c)  $\text{V}^{4+}$  と  $\text{V}^{5+}$  の異常分散項の虚部の差スペクトル  $f''_{\text{V}^{4+}}(E) - f''_{\text{V}^{5+}}(E)$  [8]。

### 1.3 異常分散項：軌道

軌道状態を反映した原子散乱因子の異常分散項は、以下で示すように軌道の異方性を反映してテンソルになる。これが、軌道秩序状態を反映した共鳴 X 線散乱の起源である。ここでは、例として  $3d$  遷移金属化合物の軌道秩序を考える。すでに説明したように、 $K$  吸収端では双極子遷移として  $1s$  電子から  $4p$  軌道への遷移が観測されるが、入射 X 線の偏光ベクトルが  $x$  軸と平行場合には  $1s \rightarrow 4p_x$  の遷移が観測されるという、偏光ベクトル依存性が存在する。また図 2 に示すような  $3d$  軌道秩序が存在した場合、軌道の異方性を反映して  $4p$  軌道のエネルギーが分裂する。(ここでは、軌道の伸びている  $x$  方向の  $4p$  軌道エネルギーが高く、軌道が伸びていない  $y, z$  方向の  $4p$  軌道エネルギーが低い場合を考えている。この  $4p$  軌道のエネルギー分裂は系に依存する [10]。) 結果、入射 X 線の偏光ベクトルが  $x$  方向に平行な場合と、 $y, z$  方向に平行な場合で、原子散乱因子の異常分散項に違いが生じる。つまり原子散乱因子は、入射 X 線の偏光ベクトルに依存したテンソルで表現されることとなる。

$$\hat{f} = \begin{pmatrix} f_{\parallel}(E) & 0 & 0 \\ 0 & f_{\perp}(E) & 0 \\ 0 & 0 & f_{\perp}(E) \end{pmatrix} \quad (7)$$

ここで、 $4p_y$  と  $4p_z$  は同じエネルギー準位であり、 $y, z$  軸に平行な場合の原子散乱因子は  $f_{\perp}(E)$ 、 $x$  軸と平行場合の原子散乱因子は  $f_{\parallel}(E)$  とした。このとき  $f_{\perp}(E)$  と  $f_{\parallel}(E)$  の違いは、 $4p$  軌道のエネルギーの違いであり、前節で説明した価数の違いを反映した異常分散項のようにエネルギースペクトルのエネルギー方向へのシフトとして考えることができる。結果、観測される共鳴信号は、吸収端近傍で強く観測される。このように軌道の異方性を反映して原子散乱因子がテンソルとなる結果、通常トムソン散乱とは異なる特徴が出現する。1つ目は、反射の出現則である。一般に反射の出現則は、空間群で決まっているが、共鳴 X 線散乱は、禁制反射位置においても観測される。特に、微弱な信号を検知するためには、禁制反射位置での観測が適している。2つ目は、散乱強度のアジマス角依存性である。トムソン散乱は、散乱ベクトル周りの試料の回転（アジマス角回転）に対して、その散乱強度は変化しない。ところが、原子散乱因子がテンソルになってい

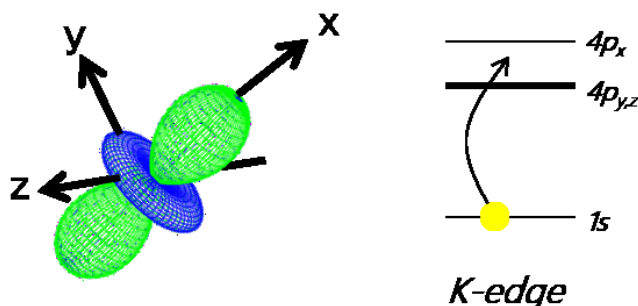


図 2:  $3d$  電子の  $3x^2 - r^2$  軌道と  $4p$  軌道のエネルギー準位。

ることを反映して、特異な強度変調が出現する。また入射 X 線の偏光ベクトルと散乱 X 線の偏光ベクトルの方向はトムソン散乱では変化しないが、共鳴 X 線散乱では散乱 X 線の偏光ベクトルの変化が観測される。以下で紹介する実験では、入射 X 線の偏光ベクトルは散乱面に垂直で  $\sigma$  偏光、試料で偏光が変わらない散乱は  $\sigma \rightarrow \sigma'$  散乱成分、試料で偏光が変わる散乱を  $\sigma \rightarrow \pi'$  散乱成分と呼ぶ。

## 2 共鳴 X 線散乱の利用研究例

### 2.1 人工超格子の Mn 電荷構造の研究

ペロブスカイト酸化物 ( $ABO_3$ ) を基本構造とする人工格子の作製技術の発展は、近年目覚ましいものがあり、1 層ごとの組成制御がほぼ完璧に出来るようになった。[11] その結果、任意の物質を人工的に積層させることによる新奇な物質の作製の試みや、界面での新しい電子状態の研究などが行われている。[12, 13, 14] 例えば、 $SrTiO_3$ (STO) (0 0 1) 基板上に  $La(Mn^{3+})O_3$ (LMO) と  $Sr(Mn^{4+})O_3$ (SMO) を積層させた人工超格子  $(LMO)_m(SMO)_m/STO$  が作製され、積層周期  $m$  の増大に伴い金属相から絶縁相へ変化することが発見された [13]。一方 基板による歪みに着目し LSAT 基板を用いた  $(LMO)_m(SMO)_m/LSAT$  では、巨大な負の磁気抵抗効果が発見され人工超格子を作ることで初めて発現する物性として注目を集めた [14]。これらの人工超格子では、LMO と SMO の積層構造が Mn 価数変調構造を決めており、Mn 価数構造が人工超格子の物性を支配していると考えられた。そこで、狙いの元素の電荷状態を敏感に捉えることができる共鳴 X 線散乱手法を用い、人工超格子  $(LMO)_8(SMO)_8$  における Mn 電荷分布の決定を試みた [15]。

すでに説明したように、原子散乱因子と単位胞内の原子の位置、つまり結晶構造が決まっていれば式 2 より簡単に共鳴 X 線散乱の散乱強度のエネルギー依存性を計算することができる。ここでトムソン散乱項は既知であるが、異常分散項のエネルギー依存性は試料に依存するものであり、実験的に決定する必要がある。今回は、 $Mn^{3+}$  と  $Mn^{4+}$  の積層構造を決めたいので、 $Mn^{3+}$  と  $Mn^{4+}$  の異常分散項のエネルギー依存性を決定する必要がある。文献 [16] では、 $LaMnO_3$  と  $SrMnO_3$  それ

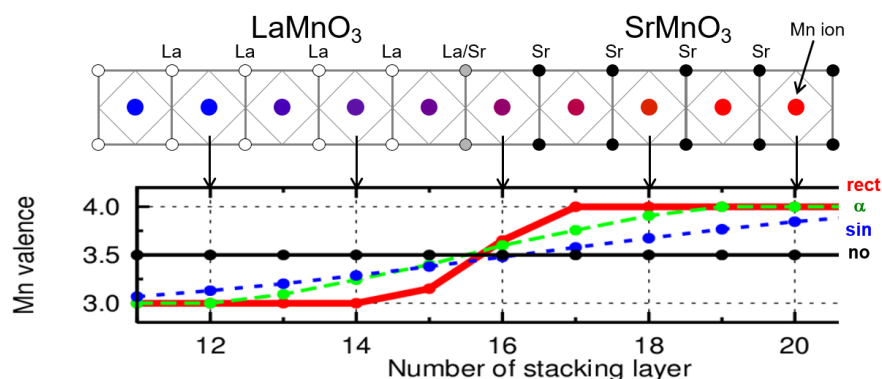


図 3: 人工超格子の界面近傍の構造の模式図と 4 つの電荷分布モデルの Mn 電荷の積層方向依存性。

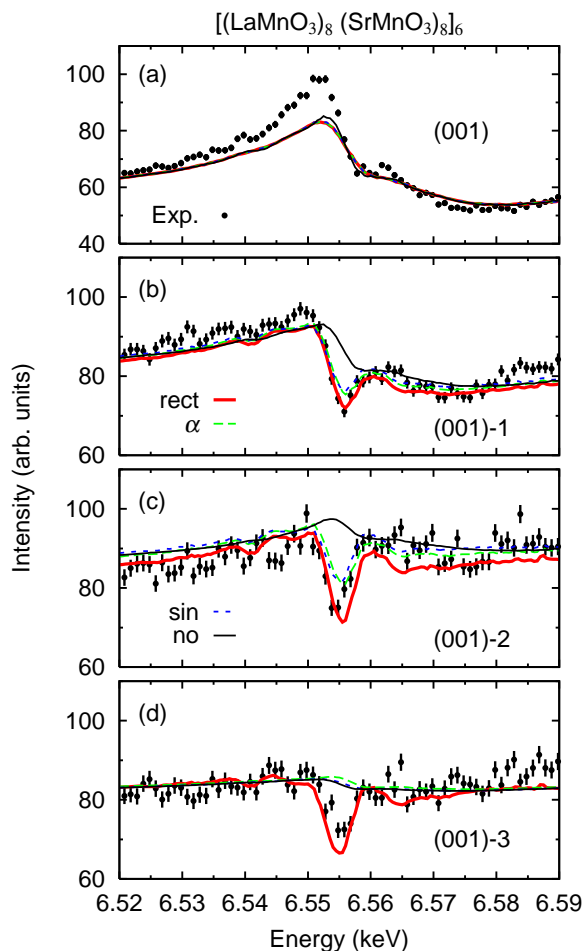


図 4:  $(\text{LMO})_8(\text{SMO})_8$  の幾つかの反射点で観測した散乱強度のエネルギー依存性。線で示すモデル計算は、図 3 の線と対応。(a)  $(0\ 0\ 1)$ 、(b)  $(0\ 0\ 1)$ -1、(c)  $(0\ 0\ 1)$ -2、(d)  $(0\ 0\ 1)$ -3

ぞれ単体の薄膜を用意し、Mn  $K$  吸収端での蛍光 X 線を測定することで、異常分散項の虚部  $f''(E)$  を決定し、さらに Kramers–Krönig 変換により異常分散項の実部  $f'(E)$  を求めている。一方 結晶構造は、特定の X 線エネルギーで測定した散乱強度の  $Q$  依存性から求めることができ、ここで詳細は説明しない [15]。

計算するための材料が揃ったので、幾つかの電荷分布モデルに対して、共鳴 X 線散乱の散乱強度のエネルギー依存性を計算してみる。ここでは、図 3 に示す 4 つの電荷分布モデルを検討した。LMO と SMO の界面付近での  $\text{Mn}^{3+}$  から  $\text{Mn}^{4+}$  への変化がモデルに大きく依存していることが分かる。計算結果を図 4 に示すが、人工超格子作成時の LMO と SMO の積層構造に対応して界面で急峻に Mn 価数が変化するモデル (rect) は、反射に依存せず吸収端近傍で大きな変化を示す。ところがその他のモデルでは、図 4(d) に示すように吸収端近傍での強度変化が強く抑制される。一方  $(0\ 0\ 1)$  反射は、基本反射であり Mn の電荷分布モデルに依存しない。このように散乱強度のエネルギー依存性の測定結果とモデル計算を比較することで、Mn の電荷分布を決定することができ

る。この例では作成された人工超格子が、試料作成時の LMO と SMO の積層構造に対応して Mn 価数が変化していることがわかる。

## 2.2 Ti 酸化物の軌道秩序の研究

YTiO<sub>3</sub> は、酸化物絶縁体としては珍しく強磁性秩序 ( $T_C \sim 30$  K) を示す系である。Ti<sup>3+</sup> イオンは、3重縮退した  $t_{2g}$  軌道に 3d 電子を 1 つもち、軌道自由度が存在し、この  $t_{2g}$  軌道の特異な軌道秩序状態が、強磁性転移の起源と考えられている。図 5 に示すような軌道秩序が、実験的 [19, 20]・理論的 [17, 18] に提案されていたが、中性子磁気散乱・NMR といった磁性を通じての軌道状態の観測が難しく、磁気転移温度以上での軌道秩序状態はわかっていなかった。そこで、共鳴 X 線散乱による軌道秩序状態の研究が行われた [21]。

上述のように、軌道秩序を反映して出現する微弱な共鳴信号は、禁制反射位置での観測が適しており、空間群  $Pbnm$  で禁制反射となる (100)、(001)、(011) 反射位置で共鳴 X 線散乱が探索された。図 6 に、(100)、(001)、(011) 反射位置で観測された散乱強度のエネルギー依存性を示す。どの反射位置においても、Ti  $K$  吸収端近傍でのみ存在する共鳴 X 線散乱の信号が存在している。この結果は、図 5 に示す軌道秩序構造と対応している。また、すべての反射位置で入射 X 線の偏光ベクトルが散乱により変化する  $\sigma \rightarrow \pi'$  散乱成分が、(011) 反射では偏光ベクトルが散乱により変化しない  $\sigma \rightarrow \sigma'$  散乱成分も観測された。反射ごとにエネルギースペクトルの形状が異なるのも特徴であるが、 $K$  吸収端は、 $1s \rightarrow 4p$  遷移に対応し、4 サイトある Ti の異方的な  $4p$  バンド構造を考えることでかなり良く計算で再現される [22]。ここで注目している軌道秩序は、Ti  $3d$  状態であり約 4.974 eV

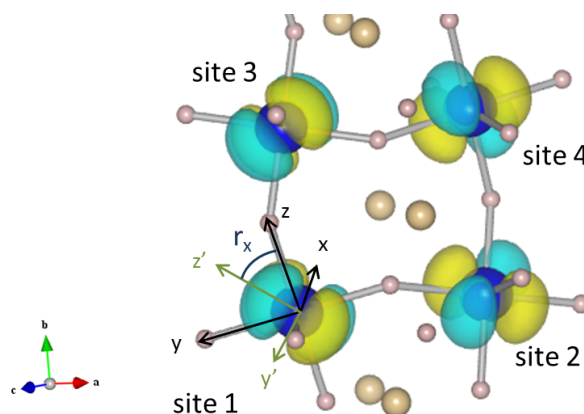


図 5: YTiO<sub>3</sub> の軌道秩序。単位胞内に 4 つの Ti サイトが存在する。

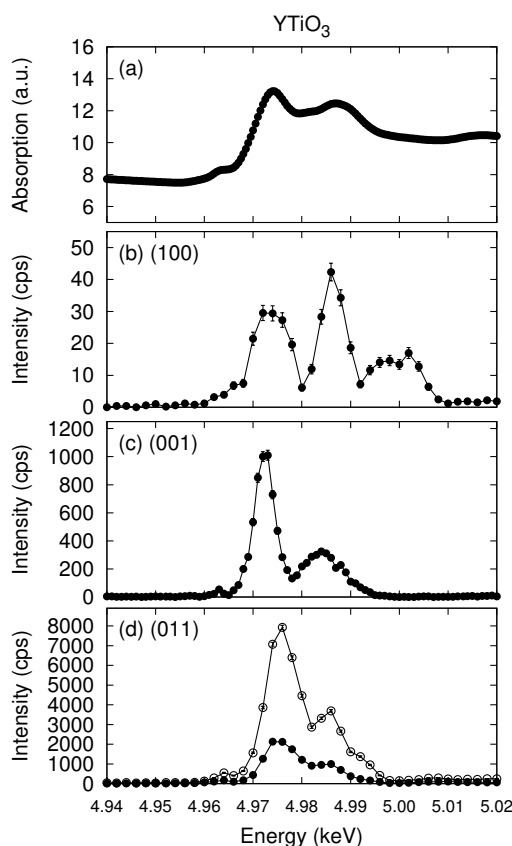


図 6: (a) YTiO<sub>3</sub> の吸収スペクトル。(b-d) 共鳴 X 線散乱強度のエネルギー依存性。散乱 X 線は、偏光解析装置により入射 X 線の偏光ベクトルが変化しない  $\sigma \rightarrow \sigma'$  成分 (白抜) と偏光ベクトルが変化した  $\sigma \rightarrow \pi'$  成分 (黒) に分解。

の  $4p$  状態の一番低いエネルギーに軌道秩序を反映した信号が出現することが期待される。また、 $1s \rightarrow 3d$  遷移も pre-edge ( $\sim 4.963$  keV) において微弱ながら観測されている。こちらは、 $3d$  軌道秩序の直接的な証拠と言える。

次に散乱強度のアジマス角依存性を、図 7 に示す。 $\sigma \rightarrow \pi'$  散乱成分のみ観測される  $(100)$ ,  $(001)$  反射では、 $180$  度周期のアジマス角依存性が観測された。一方  $(011)$  反射では、 $\sigma \rightarrow \sigma'$  散乱成分が  $90$  度周期、 $\sigma \rightarrow \pi'$  散乱成分は  $360$  度周期のアジマス角依存性が観測された。得られた偏光・アジマス角依存性から、結晶構造解析のように Ti サイトの原子散乱因子テンソルを決定することが可能で、理論的に求めることもされている [22, 23]。ここでは、期待されている軌道の異方性を反映したテンソルの原子散乱因子を導入する。 $4$  サイトの Ti  $3d$  電子は、それぞれ  $c_1zx + c_2xy$ ,  $c_1yz - c_2xy$ ,  $c_1zx - c_2xy$ ,  $c_1yz + c_2xy$  のような軌道秩序が期待されている。ここで  $c_1 = 1$  と  $c_2 = 0$  の時が、図 5 中の  $r_x = 0$  に相当する。それぞれの Ti サイトで、式 7 のテンソル原子散乱因子を定義し構造因子の計算を行って、アジマス角依存性を計算した。また  $r_x$  のパラメータは、3つの反射のピーク強度比に敏感で実験を一番よく再現した結果を、図 7 に線で示した。すべての偏光・アジマス角依存性、反射間の強度比が図 5 に示す軌道秩序構造で再現されていることが分かる。このように共鳴 X 線散乱は、散乱強度の偏光・アジマス角依存性からテンソルの原子散乱因子を求めることで、秩序した軌道の対称性を決定できる手法である。

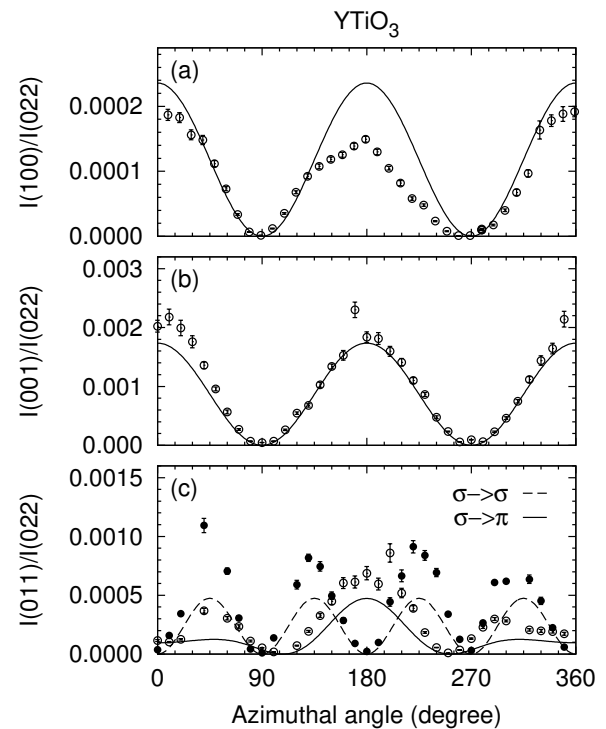


図 7: 共鳴 X 線散乱強度のアジマス角依存性。モデル計算 (線)

### 3 講義内容について

物性若手夏の学校の講義では、本稿で提示しているような共鳴 X 線散乱の簡単な原理や、その利用研究例を紹介するとともに、将来の共鳴 X 線散乱の研究の可能性についても紹介した。当日の利用研究例、講義内容を、以下に列挙する。

- $\text{NaV}_2\text{O}_5$  の電荷秩序の解明 [8, 9, 24] (V  $K$ -edge: 硬 X 線)
- 人工超格子  $[(\text{LaMnO}_3)_m(\text{SrMnO}_3)_m]_n$  の Mn 価数状態の研究 [15, 16]  
(Mn  $K$ -edge: 硬 X 線, Mn  $L_{2,3}$ -edge: 軟 X 線)



- ペロブスカイト型 Ti 酸化物の軌道秩序状態と共鳴 X 線散乱の研究  
YTiO<sub>3</sub> [21] (Ti *K*-edge: 硬 X 線) と  
Y<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> [25, 26, 27] (Ti *K*-edge: 硬 X 線, Y *K*-edge: 硬 X 線)
- RVO<sub>3</sub> の V3*d* 軌道秩序の研究 [28, 29, 30] (V *K*-edge: 硬 X 線)
- Sr<sub>3</sub>YCo<sub>4</sub>O<sub>10.5</sub> の Co<sup>3+</sup> 中間スピン状態の軌道秩序 [31, 32] (Co *K*-edge: 硬 X 線)
- 軟 X 線領域での共鳴 X 線散乱研究 [33, 34, 35]  
La<sub>1.5</sub>Ca<sub>0.5</sub>CoO<sub>4</sub> の共鳴磁気散乱による Co 電子状態の研究 [36] (Co *L*<sub>2,3</sub>-edge: 軟 X 線)  
LaCoO<sub>3</sub> 薄膜の表面電子状態の観測 [37] (Co *L*<sub>2,3</sub>-edge: 軟 X 線, Co *K*-edge: 硬 X 線)  
共鳴軟 X 線散乱によるスキルミオン格子の観測 [38] (Fe *L*<sub>2,3</sub>-edge: 軟 X 線)
- 共鳴軟 X 線非弾性散乱について [39]
- 共鳴 X 線散乱とコヒーレント X 線の組み合わせた構造物性研究
- 共鳴 X 線散乱と軌道角運動量を持った X 線 (光渦) の組み合わせた構造物性研究

## 参考文献

- [1] V.E. Dmitrienko, *Acta Crystallogr., Sect. A* **39** (1983), 29.
- [2] D.H. Templeton and L. K. Templeton, *Acta Crystallogr. A* **41** (1985), 133.
- [3] Y. Murakami, H. Kawada, H. Kawata, M. Tanaka, T. Arima, Y. Moritomo and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998), 1932.
- [4] Y. Murakami, J.P. Hill, D. Gibbs, M. Blume, I. Koyama, M. Tanaka, H. Kawata, T. Arima, Y. Tokura, K. Hirota and Y. Endoh, *Phys. Rev. Lett.* **81** (1998), 582.
- [5] T.A.W. Beale, G. Beutier, S.R. Bland, A. Bombardi, L. Bouchenoire, O. Bunău, S.Di Matteo, J. Fernández-Rodríguez, J.E. Hamann-Borrero, J. Herrero-Martín, V.L.R. Jacques, R.D. Johnson, A. Juhin, T. Matsumura, C. Mazzoli, A.M. Mulders, H. Nakao, J. Okamoto, S. Partzsch, A.J. Princep, V. Scagnoli, J. Stremper, C. Vecchini, Y. Wakabayashi, H.C. Walker, D. Wermeille, and Y. Yamasaki, *Eur. Phys. J. Spec. Top.* **208** (2012), 89.
- [6] T. Matsumura, H. Nakao, and Y. Murakami, *J. Phys. Soc. Jpn.* **82** (2013), 021007.
- [7] J.O. Cross, M. Newville, J.J. Rehr, L.B. Sorensen, C.E. Bouldin, G. Watson, T. Gouder, G.H. Lander, M.I. Bell, *Phys. Rev. B* **58** (1998), 11215.  
<http://cars.uchicago.edu/newville/dafs/diffkk/>
- [8] H. Nakao, K. Ohwada, N. Takesue, Y. Fujii, M. Isobe, Y. Ueda, M. v. Zimmermann, J. P. Hill, D. Gibbs, J. C. Woicik, I. Koyama, and Y. Murakami, *Phys. Rev. Lett.* **85** (2000), 4349.
- [9] K. Ohwada, Y. Fujii, Y. Katsuki, J. Muraoka, H. Nakao, Y. Murakami, H. Sawa, E. Nomiya, M. Isobe, and Y. Ueda, *Phys. Rev. Lett.* **94** (2005), 106401.
- [10] Y. Murakami, H. Nakao, T. Matsumura, and H. Ohsumi, *J. Magn. Magn. Mater.* **310** (2007), 895.
- [11] M. Kawasaki, K. Takahashi, T. Maeda, R. Tsuchiya, M. Shinohara, T. Yonezawa, O. Ishihara, M. Yoshimoto, and H. Koinuma, *Science* **266** (1994), 1540.
- [12] A. Ohtomo, D. A. Muller, J. L. Grazul, H. Y. Hwang, *Nature* **419** (2002), 378.
- [13] T. Koida, M. Lippmaa, T. Fukumura, K. Itaka, Y. Matsumoto, M. Kawasaki, and H. Koinuma, *Phys. Rev. B* **66** (2002), 144418.
- [14] Y. Yamada, P.-H. Xiang, and A. Sawa, *Phys. Rev. B* **81** (2010), 014410.

- [15] H. Nakao, J. Nishimura, Y. Murakami, A. Ohtomo, T. Fukumura, M. Kawasaki, T. Koida, Y. Wakabayashi, and H. Sawa: *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** (2009), 024602.
- [16] H. Nakao, T. Sudayama, M. Kubota, J. Okamoto, Y. Yamasaki, Y. Murakami, H. Yamada, A. Sawa, and K. Iwasa, *Phys. Rev. B* **92** (2015), 245104.
- [17] T. Mizokawa and A. Fujimori, *Phys. Rev. B* **54** (1996), 5368.
- [18] H. Sawada, N. Hamada, and K. Terakura, *Physica B* **237-238** (1997), 46.
- [19] J. Akimitsu, H. Ichikawa, N. Eguchi, T. Miyano, M. Nishi, and K. Kakurai, *J. Phys. Soc. Jpn.* **70** (2001), 3475.
- [20] M. Ito, M. Tsuchiya, H. Tanaka, and K. Motoya, *J. Phys. Soc. Jpn.* **68** 2783, (1999).
- [21] H. Nakao, Y. Wakabayashi, T. Kiyama, Y. Murakami, M. v. Zimmermann, J. P. Hill, D. Gibbs, S. Ishihara, Y. Taguchi, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **66** (2002), 184419.
- [22] M. Takahashi and J. Igarashi, *Phys. Rev. B* **64** (2001), 075110.
- [23] S. Ishihara, T. Hatakeyama, and S. Maekawa, *Phys. Rev. B* **65** (2002), 064442.
- [24] K. Ohwada, Y. Fujii, J. Muraoka, H. Nakao, Y. Murakami, Y. Noda, H. Ohsumi, N. Ikeda, T. Shobu, M. Isobe, and Y. Ueda, *Phys. Rev. B* **76** (2007), 094113.
- [25] H. Nakao, M. Tsubota, F. Iga, K. Uchihira, T. Nakano, T. Takabatake, K. Kato and Y. Murakami, *J. Phys. Soc. Jpn.* **73** (2004), 2620.
- [26] M. Tsubota, F. Iga, K. Uchihira, T. Nakano, S. Kura, T. Takabatake, S. Kodama, H. Nakao and Y. Murakami, *J. Phys. Soc. Jpn.* **74** (2005), 3259.
- [27] H. Nakao, S. Kodama, K. Kiyoto, Y. Murakami, M. Tsubota, F. Iga, K. Uchihira, T. Takabatake, H. Ohsumi, M. Mizumaki and N. Ikeda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75** (2006), 094706.
- [28] M. Noguchi, A. Nakazawa, S. Oka, T. Arima, Y. Wakabayashi, H. Nakao, and Y. Murakami, *Phys. Rev. B* **62** (2000), 9271(R).
- [29] D. Bizen, N. Shirane, T. Murata, H. Nakao, Y. Murakami, J. Fujioka, T. Yasue, S. Miyasaka, and Y. Tokura, *J. Phys.: Conf. Ser.* **150** (2009), 042010.
- [30] H. Nakao, D. Bizen, N. Shirane, K. Ikeuchi, Y. Murakami, J. Fujioka, T. Yasue, S. Miyasaka, and Y. Tokura, *Diamond Light Source Proceedings* **1** (2010), e115.
- [31] H. Nakao, T. Murata, D. Bizen, Y. Murakami, K. Ohoyama, K. Yamada, S. Ishiwata, W. Kobayashi, and I. Terasaki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **80** (2011), 023711.

- [32] A. Nakao, H. Nakao, K. Ohyama, S. Torii, J. ZHANG, T. Kamiyama, Y. Murakami, W. Kobayashi, and I. Terasaki, *JPS Conf. Proc.* **8** (2015), 034010.
- [33] H. Nakao, Y. Yamasaki, J. Okamoto, T. Sudayama, Y. Takahashi, K. Kobayashi, R. Kumai, and Y. Murakami, *J. Phys.: Conf. Ser.* **502** (2014), 012015.
- [34] J. Okamoto, H. Nakao, Y. Yamasaki, T. Sudayama, K. Kobayashi, Y. Takahashi, H. Yamada, A. Sawa, M. Kubota, R. Kumai and Y. Murakami, *J. Phys.: Conf. Ser.* **502** (2014), 012016.
- [35] Y. Yamasaki, T. Sudayama, J. Okamoto, H. Nakao, M. Kubota and Y. Murakami, *J. Phys.: Conf. Ser.* **425** (2013), 132012.
- [36] J. Okamoto, H. Nakao, Y. Yamasaki, H. Wadati, A. Tanaka, M. Kubota, K. Horigane, Y. Murakami and K. Yamada, *J. Phys. Soc. Jpn.* **83** (2014), 044705.
- [37] Y. Yamasaki, J. Fujioka, H. Nakao, J. Okamoto, T. Sudayama, Y. Murakami, M. Nakamura, M. Kawasaki, T. Arima, and Y. Tokura, *J. Phys. Soc. Jpn. textbf85* (2016), 023704.
- [38] Y. Yamasaki, D. Morikawa, T. Honda, H. Nakao, Y. Murakami, N. Kanazawa, M. Kawasaki, T. Arima, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **92** (2015), 220421(R).
- [39] ADDRESS at SLS in PSI, ID32 at ESRF, and SIX at NSLS-II.