

高圧下における分子性導体(DI-DCNQI)₂Cuの電子状態

崔 亨波, 圓谷 貴夫, 加藤 礼三

理研・加藤分子物性研究室

π -d 電子系分子性導体(DI-DCNQI)₂Cu は、ヨウ素原子を介した鎖間相互作用により、他の DCNQI-Cu 塩とは異なる性格を有する。常圧では金属であるが、加圧によって金属-絶縁体転移が起こる。さらに加圧すると、22 kbar 付近に高圧金属相 (MII) が出現した後、基底状態は絶縁体→高圧金属相 (MIII) へと複雑に変化する。ただし、以前の圧力下電気抵抗の測定結果は、低圧側はクランプセル、高圧側はキュービクアンビルセルを用いて得たデータを継ぎ合わせたものであり、1つの加圧装置で全圧力領域を測定したものではない。また、第一原理計算は、絶縁相で2倍周期の超格子が出現する可能性を指摘していたが、実際には、他の DCNQI-Cu 塩と同様に3倍周期の超格子が観測されている。今回、ダイヤモンドアンビルセルを用いて常圧から9.9 GPa までの4端子電気抵抗測定を行い、また、第一原理バンド計算を行うことによって、この物質の高圧下における電子状態を再検討した。

高圧下での電気抵抗測定はダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用いた直流4端子法で行った。直径 0.7 mm の DAC と SUS301 のガスケットを用いて、Daphne 7373 を圧力媒体として使用した。長さ約 0.12 mm のサンプルに 10 μ m の金線と金ペイントを用いて配線を行い、室温でルビー蛍光を測定することにより圧力を決定した。(DI-DCNQI)₂Cu は常圧では低温まで金属状態を保つ。室温電気抵抗は 1 GPa までは小さくなるが、それ以上の圧力ではほぼ一定の値をとる。1.15 GPa 以上の圧力では試料依存性があるものの、約 100 K 付近から抵抗が温度降下とともに上昇し始め、約 50 K 付近から温度を下げるにつれて抵抗が小さくなり金属状態に戻る (図1)。このリエントラント現象は 1.5 GPa 以上では消失し、金属-絶縁体転移の転移温度は圧力上昇に伴って 80 K 付近から高温側にシフトし、2.26 GPa では 150K まで上昇する。さらに高い圧力では再びリエントラント的振る舞いが現れ、2.76 GPa では 60K 付近から金属状態にもどる。3 GPa 以上ではリエントラント現象は消失し、系は 9.5GPa まで全温度領域で金属状態を保った。

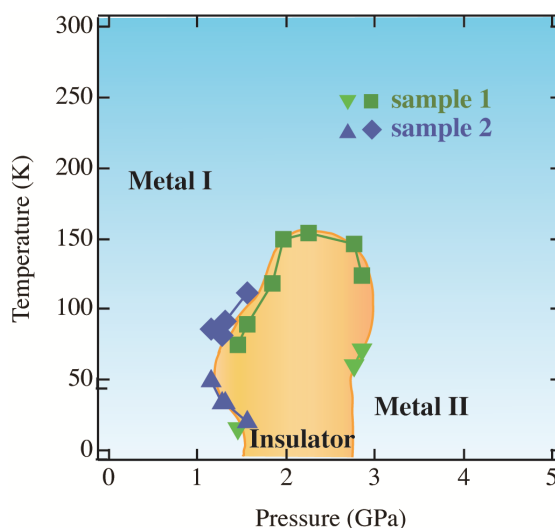
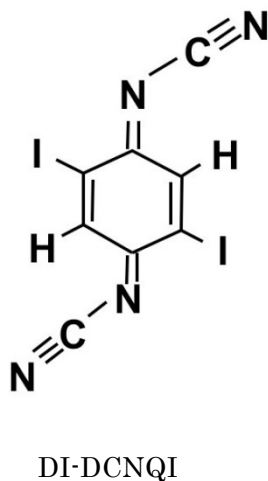


図1 : (DI-DCNQI)₂Cu の温度-圧力相図

一方、第一原理計算手法を用いて、圧力下における π -d 混成系分子性導体(DI-DCNQI)₂Cu の電子状態を調べた。第一原理バンド計算には、全電子フルポテンシャル線形補強平面波法を用いた。今回、得られた常圧および圧力下でのバンド構造は、以前に報告されているウルトラソフト擬ポテンシャル法による結果と、大変よい一致を示した。今回は、次元性やネスティングベクトルを議論するために、フェルミ面を新たに求めた。先行研究の結果と合わせて議論した結果、この系の電子状態について、以下のことがわかった。(図2に常圧と圧力下におけるバンド構造とフェルミ面を示す。)

- 1) 常圧では、DCNQI の LUMO バンドの幅が(DMe-DCNQI)₂Cu よりも狭く、 π -d 混成が弱い。しかし加圧によって顕著に増大する。[図2(a)]
 - 2) 孤立 DI-DCNQI 分子の HOMO-LUMO のエネルギー差は 0.8 eV であり、DMe-DCNQI の 1.2eV よりも狭い。DI-DCNQI の HOMO にはヨウ素の p 軌道の寄与が大きい。
 - 3) 常圧において一次元的 π バンドのフェルミ波数は $\pi/3c$ から大きくずれていることから、3倍周期の CDW 不安定性は弱いと考えられる。このずれは、15 kbar ではほとんど変化しない。一方、Cu d_{xy} バンドがフェルミ準位近傍に近づき d_{xy}-LUMO 混成が増強される。[図2(b), (e)]
 - 4) 37.61kbar で再び金属化した状態では、HOMO バンド、Cu-d バンドともに大きく広がり、三次元的フェルミ面は消失し、フェルミ波数の $\pi/3c$ からのずれがより大きくなる。[図2(c), (f)] この圧力下において、HOMO バンドに属するヨウ素の p 軌道と Cu-d 軌道との混成バンドがフェルミ面に一次元バンドを作ることが新たにわかった。[図2(f)]
- (DI-DCNQI = 2,5-Diiodo-N,N'-dicyanobenzoquinonediimine,
DMe-DCNQI = 2,5-Dimethyl-N,N'-dicyanobenzoquinonediimine)

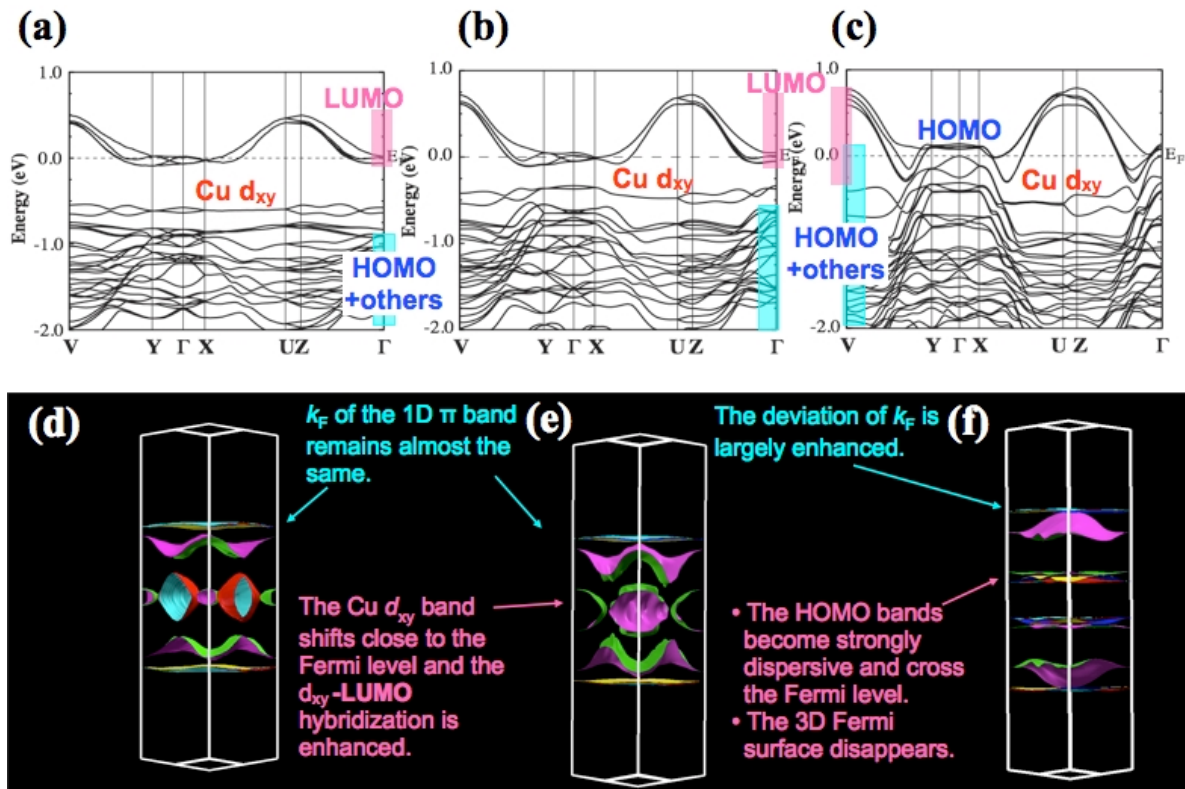


図2 : (DI-DCNQI)₂Cu のバンド構造 (a) 常圧、(b) 15.3kbar、(c) 37.61 kbar、
(DI-DCNQI)₂Cuのフェルミ面 (d)常圧、(e) 15.3kbar、(f) 37.61 kbar。

有機モットFETにおける基板化学修飾効果

佐藤慶明¹, 川相義高¹, 須田理行^{1,2}, 山本浩史^{1,2}, 加藤礼三¹

理研・加藤分子物性¹, 分子研・協奏分子システム²

分子性導体 κ -(BEDT-TTF)₂[Cu(CN)₂]Cl (κ -Cl)は、低温では強い電子相関によりMott絶縁体となる擬2次元強相関物質である。本物質は、「圧力印加」によって分子性導体としては高温の12 Kで超伝導状態に転移することで知られるとともに、「電荷ドーピング」によって超伝導・Mott絶縁体転移を起こす銅酸化物高温超伝導体との関連性が盛んに議論されているが、その実験的な検証が困難であった。これまでの研究で我々は、 κ -Clやその姉妹物質である κ -Brの薄片単結晶を用いたFET (Mott-FET)を作製し、電界効果を利用したキャリア注入を行うことで、分子性導体では従来困難だった「電荷ドーピング」によるフィリング制御型Mott相転移を誘起することが可能であることを示しており、圧力効果・電荷ドーピングを同時に制御したうえでのMott転移臨界挙動の界面を目指している。一方でFETデバイスにおいては原理上、電荷注入を受けるのがゲート絶縁膜界面の極近傍に限られることから、キャリアの局在・非局在転移には電子相関のみならず、基板由来のポテンシャル揺らぎのような外的な乱れが強く影響を及ぼす可能性がある。

我々はこうした界面由来の外的な乱れの効果を解明するため、自己組織化単分子膜 (Self-Assembled Monolayer; SAM)によって表面修飾を施したSiO₂基板を用い(図(a))、SAMの有無によるMott-FET電子輸送物性比較を行った。SAMはアルキル基(C₈H₁₇-)末端またはパーフルオロアルキル基(C₆F₁₃C₂H₅-)末端を有する有機シラン分子により形成した。また、FET界面による影響を明確に議論するためには、チャンネルとなる κ -Clが高い結晶性および十分な平滑性を持つことが必須であり、膜厚も十分に薄く抑えられることが望ましい。我々は、結晶成長条件を制御することで、分子性単結晶としては最薄レベルとなるおよそ30 nm厚の κ -Cl単結晶を単離・デバイス化することに成功した。非接触型原子間力顕微鏡 (NC-AFM) により表面高さ構造測定を行い、作製した κ -Cl単結晶FETの中でも、特に平滑な結晶表面を持つものを選んだ上で、電気伝導度測定によるデバイス評価を行った。表面の粗さは、X線回折により見積もられたBEDT-TTF伝導層1層の厚さ1.5 nmを大きく下回っており、単分子レベルで平滑な表面が1 μm^2 以上の広い面積にわたって得られている事がわかった。

図(c),(d)にSAM上、SiO₂上それぞれで観測された電気伝導度を示す。n型のFET特性を示しており、負のゲート電圧 $V_g < 0$ がMott絶縁体(off状態)に対応している。 κ -Clチャンネルの良好な結晶性を反映して、いずれの領域でも高いデバイス性能を示したが、特にSAM上でこの傾向が著しく、高on/offスイッチング比(6桁以上)と高デバイス移動度(約200 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ の電界効果移動度)の双方が達成されていることが分かった。またSAM上での電気伝導度 σ の温度依存性をみると、絶縁体($d\sigma/dT > 0$)から金属($d\sigma/dT < 0$)に変化していることが分かる。この挙動は、(i)金属領域・絶縁体領域の境界(転移点)の伝導度は $\sigma \sim 1.6e^2/h$ (e : 電荷素量、 h : プランク定数)であり、理論から予測される金属の最小伝導度(Mott-Ioffe-Regel 限界)ともおよそ一致していること、(ii)ホール係数から見積もられたキャリア数密度は、転移点近傍で一定値 $1.4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ (BEDT-TTF 伝導層1層に含まれるダイマーの75%分のホール数に相当)をと

ることとから判断すると、Mott 絶縁体への電荷ドーピングによって、波動関数が空間的に広がりキャリアが非局在化していくという、Mott-Anderson 転移に本質的な現象が捉えられたものと考えられる。以上のように、SAM 修飾基板上では、非修飾 SiO_2 基板上に比べキャリアの非局在化が起こりやすい傾向があることがわかるが、これは絶縁体領域におけるキャリア輸送の活性化エネルギーの差異としても確認することができた。このことは、SAM が界面のスペーサーとして働くことで、 SiO_2 絶縁層に含まれる不純物等が形成するポテンシャルの乱れの効果が抑制されたためと考えることで矛盾なく説明できる(図(b))。

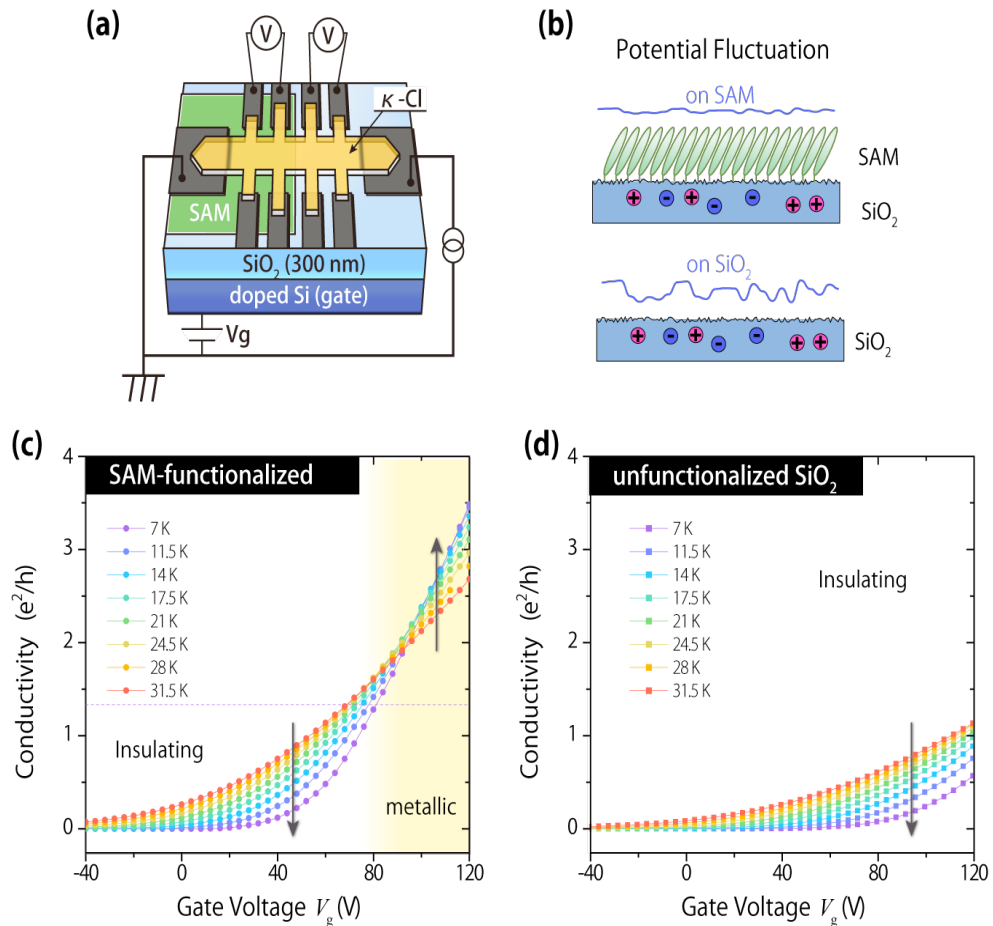


図. (a)SAM 化学修飾パターンを有するデバイスの模式図 (b)基板表面 SAM 修飾によるポテンシャル乱れの変調効果 (c,d) SAM 修飾基板上(c)、および非修飾 SiO_2 基板上(d)における $\kappa\text{-Cl}$ Mott-FET のキャリア輸送特性

水素結合を含む分子性導体 κ -H₃(Cat-EDT-TTF/ST)₂に対する 第一原理計算による理論的研究

圓谷貴夫^{1, 2}, 妹尾仁嗣³, 宮崎剛², 加藤礼三¹

理研・加藤分子物性¹, 物材機構・理論計算ユニット量子物性G², 理研・古崎物性理論³

分子性導体は π 電子が主役となり、超伝導を含む電氣的性質、強誘電性、磁氣的秩序、電荷秩序といった多様な物性を示す。最近合成された水素結合を含む分子性導体 κ -H₃(Cat-EDT-TTF)₂は、常圧ではダイマー型モット (Mott) 絶縁体と考えられ、極低温までスピンの秩序化しないことから、量子スピン液体状態を示す可能性が実験的に示唆されている。[1] この物質を構成する分子ユニットを図1aに示す。カテコール(Cat)とEDT-TTF (ethylenedithiote-tetrathiafulvalene)が融合した分子が伝導層を形成している。異なる伝導層に属する2つのH(Cat-EDT-TTF)間で1つの水素(H)を共有する特異な構造を有する (図1b)。そのHは、最近接の2つの酸素(O)と水素結合している。近接の分子ユニットに属するH(Cat-EDT-TTF)間でダイマーを組み、2次元(bc)面内では、ダイマーが井桁 (κ) 型に配列している (図2b)。この物質は他の多くの分子性導体と異なり、伝導層間に絶縁層が存在しない。そのため、伝導層間の3次元的な飛び移り積分が無視できないほど大きいと考えられる。また測定された電気抵抗の温度依存性は1.6 GPaまで非金属的なふるまいを示すことが実験で確認されている。[2] 一方、TTFの硫黄(S)原子の2つをセレン(Se)に置換した同形物質であるH₃(Cat-EDT-ST)₂は、加圧すると2.2 GPaで金属化する。しかし、電子状態に3次元性がどの程度あるのか、スピン間のフラストレーションがどのような異方的三角格子によって記述されるのか、また共有しているHの波動関数はどの程度、広がっているのかは未だ明らかになっていない。

本研究では、これらの課題に対し、密度汎関数理論(DFT)に基づく第一原理電子状態計算手法を主たるアプローチとして、常圧における κ -H₃(Cat-EDT-TTF)₂の電子状態を検討した。第一原理計算は、非経験的に多種多様な物質の基底状態における結晶構造と物性を、汎用性と定量性をもって議論可能とする電子状態計算手法である。これまで分子性導体の理論計算は拡張Hückel法に基づく強束縛計算やモデル計算による研究が多く行われてきた。近年、モデルに依存せず、系の基底状態を決定する第一原理計算が、分子性導体の中でも、とりわけ複数の分子軌道がフェルミ面近傍のバンドに寄与する多軌道系で、その威力を発揮している。[3] 本研究では一般化密度勾配近似(GGA)の範囲内で、全電子フルポテンシャル線形補強平面波 (FLAPW) 法に基づく第一原理計算手法を用いた。さらに、電子構造に見られる異方性を定量的に評価するために、第一原理計算で得られたフェルミエネルギー付近のバンド構造への数値フィッティングから有効モデルを構築し、有効飛び移り積分を導出した。さらに全エネルギー計算により、分子ユニット内で共有された水素の断熱ポテンシャル面を描き、Hの局在性を調べた。

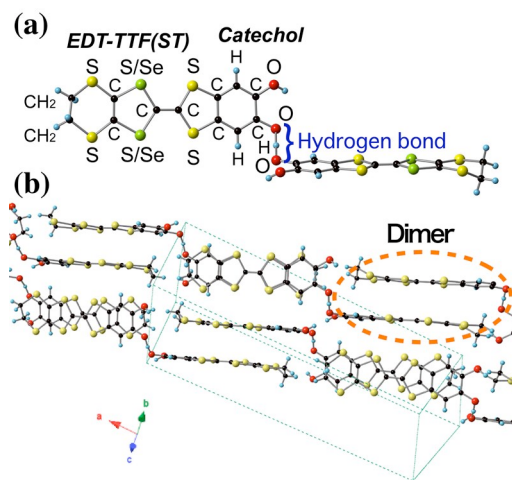


図1. (a) H₃(Cat-EDT-TTF)₂の分子ユニット (b) κ -H₃(Cat-EDT-TTF)₂の結晶構造

図 2 aに κ -H₃(Cat-EDT-TTF)₂の常圧におけるバンド構造を示す。典型的なダイマー型モット (Mott) 絶縁体 κ -(BEDT-TTF)₂Xによく似た 2 次元的なバンド構造を示すことが明らかとなった。

第一原理バンド構造から、ダイマー間の有効飛び移り積分を求め、2次元面内と面間の飛び移り積分を定量的に見積もった。2次元面内の三角格子の異方性を調べた結果、 $b+c$ 方向の飛び移り積分(b_2)が他の方向(p)よりも大きいことがわかった。得られた飛び移り積分の比 (b_2/p) は 1.23である。この系の描像として、1次元スピン鎖が2つの鎖間相互作用によってフラストレートしている系の可能性を提案した。また、1次元方向にスピン結合が強い場合にスピン液体状態の発現にとって重要であることがモデル計算により、示唆されている。[3]また、伝導層間の3次元的な飛び移り積分は面内のものと比較して無視できず、典型的な電荷移動型2次元分子性導体と比べて大きい。

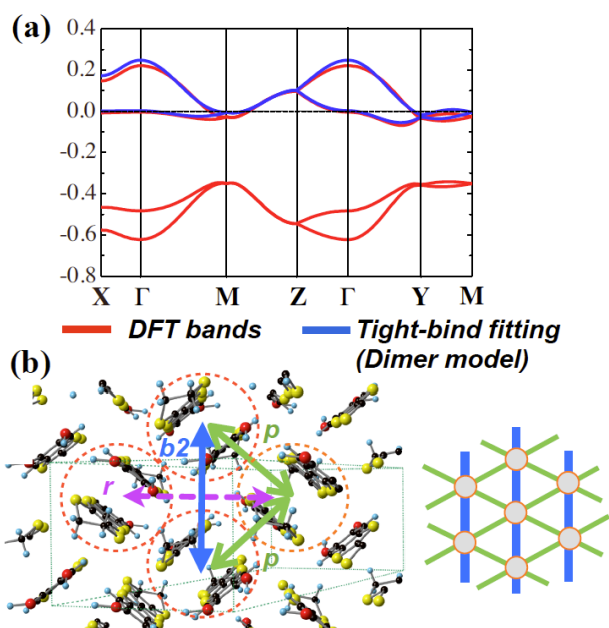


図 2. (a) κ -H₃(Cat-EDT-TTF)₂, (b) bc 面内からみた結晶構造。矢印はダイマー間の有効飛び移り積分。

分子内や分子間にある水素結合における水素の振る舞いは、有機強誘電体やDNA、生体反応など多くの分子システムにおいて、極めて重要な役割をしている。 κ -H₃(Cat-EDT-TTF)₂において、測定されたO—O間距離は2.45 Åと比較的短く、Hは通常の共有結合した場合のO—H結合長(1.0 Å)よりも長い。第一原理計算により原子座標を最適化した結果、実験で確認されている空間群(C2/c)を用いた場合には、O—H—O結合は対称であり、O—O間距離は2.43Å、O—H結合長は1.22Åと実験値よりも短い。一方、H₃(Cat-EDT-TTF)₂ユニット内で2つのH(Cat-EDT-TTF)を非等価にしたP-1構造を仮定して最適化を行ったところ、O—O間距離は2.45 Å、O—H長は1.17と1.23 Åが安定化された。これら2つの構造間のエネルギー差は大変小さく、競合している。この系のようにO—O間距離が2.50 Å以下と短い場合、Hが感じるポテンシャルの2つの極小値間の距離は0.2 Å程度と極端に短くなり、O—O間距離が短くなるとあるところで1つの極小値しかもたなくなる。そのため、断熱ポテンシャルが二つの極小値をもっている、Hの原子核の量子効果により、Hの存在確立はO—O間の中心位置に最大振幅をもつ。これは、低バリア水素結合(Low-barrier hydrogen bond)と呼ばれ、生体分子や水素結合系有機強誘電体の機能発現に深く関わっている。[5] また、ポテンシャル面が平らなことから、Hは0.4 Å程度の空間的な広がりを持って動いていると考えられる。

【参考文献】

- [1] 磯野貴之ら, 日本物理学会 秋季大会, 20pEB-10 (2012). [2] Isono, T.; Kamo, H.; Ueda, A.; Takahashi, K.; Nakao, A.; Kumai, R.; Nakao, H.; Kobayashi, K.; Murakami, Y.; H. Mori *Nat. Commun.* **2013**, 4, 1344. [3] Tsumuraya, T.; Seo, H.; Tsuchiizu, M.; Kato, R.; Miyazaki, T. *J. Phys. Soc. Jpn.* **2013**, 82, 033709. [4] Yunoki, S.; Sorella, S. *Phys. Rev.B*, **2006**, 74, 014408, and references therein. [5] Frey, P.A.; Whitt, S. A.; and Tobin, J. B. *Science* **1994**, 264, 1927. Cleland, W. W and Kreevoy, M. M. *Science*, **1994**, 364, 1887.

放射光静電ポテンシャル解析法による吸着水素分子の機能解明

小曾根崇¹，西堀英治²，高田昌樹¹

理研・高田構造科学研究室¹，理研 RSC-リガク連携センター²

再生可能エネルギーの貯蔵形態として、水素分子が提案されている。しかし、水素分子の高密度貯蔵、安定な吸蔵放出が可能な吸着材料は、未だ実用化されていない。高性能な吸着材料の開発には、水素分子と吸着材料が構成する分子システムの理解が不可欠である。

水素貯蔵材料の一つとして、多孔性配位高分子(PCPs)の研究が進められている。有機・無機複合材料であるPCPsは結晶構造設計性に優れているため、複雑な形状の細孔空間を作り出すことが出来る。しかしながら、水素分子の物理吸着に真に適した細孔空間の設計指針は確立していない。

優れた水素吸着能を発現する細孔構造に関する知見を得るために、放射光X線を利用したマキシマムエントロピー法(MEM)による電子密度分布解析[1]により、水素分子の吸着状態の観察を試みた。更に、細孔空間内部の静電相互作用を可視化することにより、吸着した水素分子が、細孔空間から、どのような影響を受けているのかを調べた。

構造制御の可能なホフマン型PCPsを対象として、中でも、対称性の高い細孔空間を有する $\{\text{Fe}(\text{Pz})[\text{M}(\text{CN})_4]\}$ (pz = pyrazine, M = Ni, Pd, Pt) [2](図1)について着目し、研究を行った。

始めに、水素分子の等温吸着測定を行い、錯体 $\{\text{Fe}(\text{Pz})[\text{Pd}(\text{CN})_4]\}$ (**1**)への吸蔵量を調べた。次に、吸着した水素分子の状態を知るために、吸着状態でのラマンスペクトル測定を行った。更に、吸着状態及び、脱着状態での放射光粉末X線回折測定を行い、回折データのリートベルト解析を行った。得られた結晶構造因子 F_{obs} を用いてMEM解析[1]することで、結晶格子内の電子密度分布図が得られるので、それを基に空間内の静電ポテンシャル解析[1]を行った。

錯体**1**の等温吸着曲線を図2に示す。80 KPaにおける、1細孔あたりの吸着量は77 Kで約2.5分子(1.49 wt %)、20 Kで約3.5分子(2.07 wt %)であり、降温による吸着量の増加を確認した。加えて、ラマンスペクトル測定において、オルト(o)水素に由来したピーク(C)が消滅し、パラ(p)水素に由来した新しいピーク(D)が出現することが見出された。これは降温に伴って、通常よりも短い時定数でオルト(o)水素からパラ(p)水素へ核スピン転換が起きていることを意味している。o-p 転換を促進する材料は、効率的な水素貯蔵において重要であり、この物質は細孔吸着機能だけではなく、o-p 転換触媒の機能も持っていることが明らかとなった。細孔空間のどのような変化が o-p 転換を促進するのか、そのメカニズムについて大変興味を持たれる。そこで、まず、放

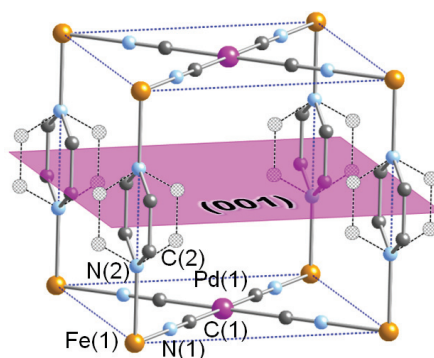


図1 $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pd}(\text{CN})_4]\}$ (**1**)の結晶構造

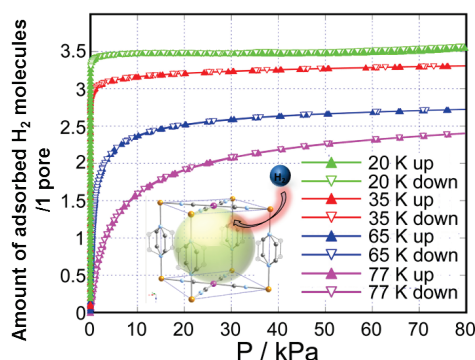


図2 錯体**1**の等温吸着測定

射光 X 線による精密構造解析により、高温相と低温相での、吸着水素分子の構造状態の違いを調べた。

吸着状態と脱着状態にある錯体 **1** の結晶構造の温度変化を比較すると、吸着状態にある錯体 **1** の *a* 軸のみが大きな負の熱膨張を示し特異であることが分かる(図 3)。この降温に伴う異方的な拡張の原因を明らかにするために、MEM 電子密度分布情報から、細孔空間内の水素分子位置を特定した。その結果、20 K と 77 K では、水素分子の吸着位置が大きく異なることが判明した。

この吸着位置の変化が、なぜ *o-p* 転換を促進するのかを明らかにするために、MEM 電子密度情報を用いた静電ポテンシャル解析により、細孔空間内の電場強度を評価した。その結果、高温側での吸着位置では電場強度は 0、低温側での吸着位置では電場強度は 7.62×10^{10} V/m となった。最近発表された、電場誘起による *o-p* 転換現象の理論[3]では、 10^{10-11} V/m もの強電場下では、水素分子内のシュタルク効果によって、転換速度は時定数で $\sim 10^2$ s 程度になることが示されている。

降温に伴う吸着量の増大と、吸着構造の変化については前年度に報告したが、今回は新たに、降温に伴って、*o-p* 転換が短い時定数で起きていることを明らかにした。放射光 X 線による構造解析研究から、細孔空間内の電場強度の違いが、*o-p* 転換速度の違いに符合していることを見出した。今回、静電ポテンシャル解析手法によって、細孔空間の静電相互作用を可視化することで、水素分子と吸着材料が構成する分子システムが発現する機能を、微視的に理解することに成功した。

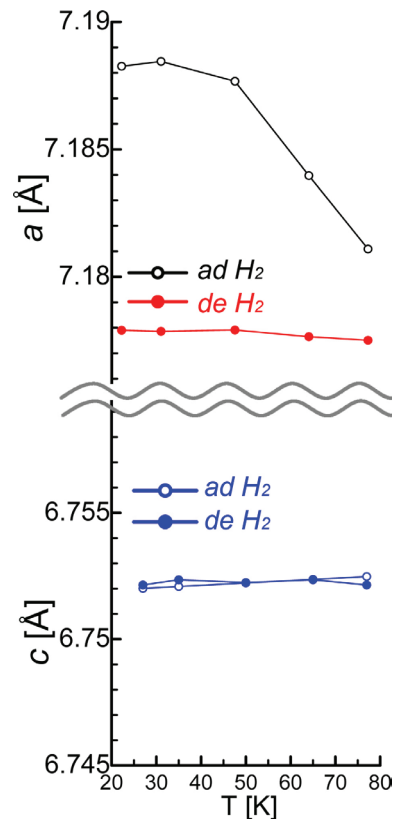


図 3 吸着状態及び脱着状態における錯体 **1** の格子定数

【参考文献】

- [1] a) Takata, M.; Nishibori, E.; Sakata, M. *Z. Kristallogr.* (2001), **216**, 71. b) Tanaka, H.; Takata, M.; Nishibori, E.; Kato, K.; Iishi, T.; Sakata, M. *J. Appl. Crystallogr.* (2002), **35**, 282. c) Tanaka, H.; Kuroiwa, Y.; Takata, M. *Phys. Rev. B* (2006) **74**, 172105.
- [2] M. Ohba, K. Yoneda, G. Agustí, M. C. Muñoz, A. B. Gaspar, J. A. Real, M. Yamasaki, H. Ando, Y. Nakao, S. Sakaki, S. Kitagawa, *Angew. Chem, Int. Ed. Engl.*, (2009), **48**, 4767.
- [3] Sugimoto, T.; Fukutani, K. *Nature Physics*, (2011) **7**, 307.

Visualization of Molecular Electronic Polarization in Bi₂SiO₅

Younghun Kim, Juegeun Kim and Masaki Takata

Structural Materials Science Laboratory, RIKEN

The emergence of ferroelectric property of Bi₂SiO₅ (BSO) has been investigated by visualizing electronic polarization within a fragment unit, which is collaterally defined from the electrostatic potential (EP) analysis based on electron charge density (ECD) using maximum entropy method (MEM) [1-3].

BSO has a layered structure composed of the SiO₃ and the Bi₂O₂ layers, which are stacked each other along the *a*-axis. An appearance of electric polarization accompanys the structural phase transition from the orthorhombic (*Cmcm*) to the monoclinic structure (*Cc*) with cooling (**Figure 1**). From synchrotron radiation (SR) X-ray powder diffraction data, nuclear positions and ECD distribution are determined by using the MEM/Rietveld method. The fragment is defined as the region surrounded by the trace of local minimum of EP, which is obtained as the sum of electron- and nucleus-charge components, $U_{\text{ele}}(\mathbf{r})$ and $U_{\text{nuc}}(\mathbf{r})$. The electric polarization based on the ECD/EP analysis is given by the following equation,

$$\vec{P} = \frac{e}{V} \left[\sum_i A_i \{ (X_i - x_o) \hat{x} + (Y_i - y_o) \hat{y} + (Z_i - z_o) \hat{z} \} - \left\{ \int (x_i - x_o) \rho_i(x_i) dx_i \hat{x} + \int (y_i - y_o) \rho_i(y_i) dy_i \hat{y} + \int (z_i - z_o) \rho_i(z_i) dz_i \hat{z} \right\} \right] \quad (1)$$

where V and e are the volume of the unit cell and the elementary charge. z_i and R_i are the atom number and the position of *i*th atom. $\rho(r_i)$ is the electron density located at *i*th pixel. r_i and r_o are the position of *i*th pixel and the center of mass. This method for the estimation of polarization was termed MaxEnt/fragment EP method.

Figures 2 show ECDs at the ferroelectric phase (300 K) and the paraelectric phase (773 K). At ferroelectric phase, the Bi atoms form a stronger covalent bond with one of the four-equivalent first-neighbored O atoms in the paraelectric phase. The Bi(b)-O(b) and Bi(a)-O(c) pairs form electric dipole moments, and the two neighboring electric dipoles align against each other in the Bi₂O₂ layer (**Figure 2(a)**). On the other hand, the Si atoms in the ferroelectric phase form a stronger covalent bond (**Figure 2(b)**) with three of the four-equivalent first-neighbored O atoms in the paraelectric phase, giving rise to the formation of the SiO₃ fragment in the SiO₃ layer. The electric polarization of the SiO₃ fragment aligns in the ferroelectric configuration. It is found that the large dipole moment of BSO originates from the SiO₃ layer instead of the

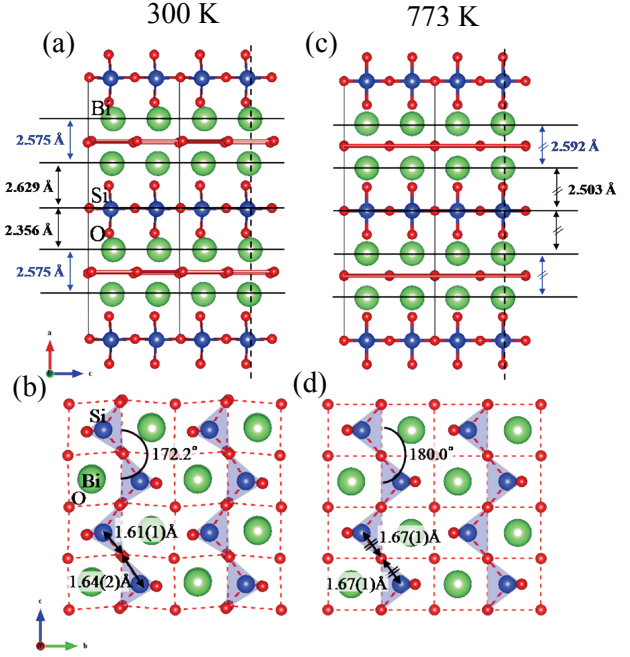


Figure 1. Crystal structure of BSO at 300 K (a,b) and 773 K (c,d). (a) and (c) were the projected view of Bi₂SiO₅ onto a-c plane. (b) and (d) were the projected view onto b-c plane.

Bi₂O₂ layer.

With MaxEnt/fragment EP method, the polarization of Bi₂SiO₅ is reasonably decomposed into local polarizations (**Table 1**). The SiO₃ layer shows a large polarization of 27.34 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. The projected values of the polarization along *a*- and *c*-axis, P_a and P_c , in the SiO₃ layer are 1.44 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ and 27.30 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, respectively. It should be noted that the P_b is zero due to the inversion symmetry along *b*-axis. The Bi₂O₂ layer has small but a distinct polarization value: the projections of polarization in the Bi₂O₂ layers are -1.78 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ for P_a and -3.82 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ for P_c . Total P_a and P_c of BSO are estimated to be 0.34 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ and 23.48 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, respectively. The value of P_a in the preset study is roughly consistent with that predicted by the theoretical calculation (0.1 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$) and that determined by *PE* measurements (0.8 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$). The P_c predicted by the theoretical study is 14.5 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. The present work demonstrates that the MaxEnt/fragment EP method using the precise X-ray powder diffraction data enables us to determine the local polarization in the crystal as well as the bulk polarization values. The newly developed method will facilitate further development of lead free ferroelectric materials by visualizing local polarizations, which are good clue to understanding an origin and a mechanism of ferroelectricity.

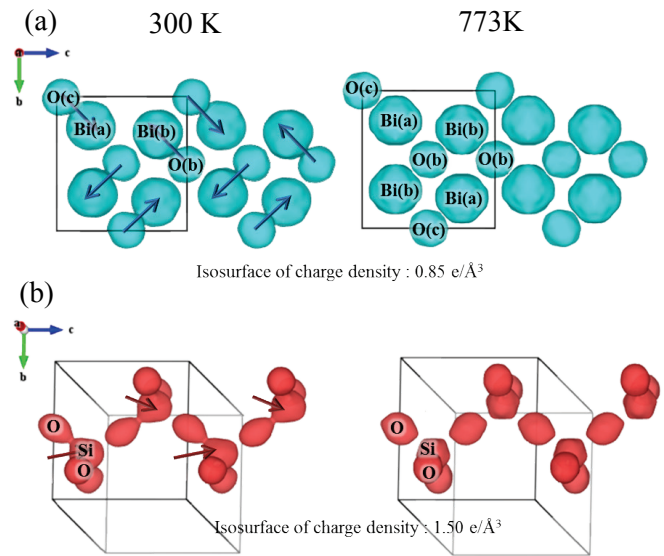


Figure 2. Dipole moment of Bi-O and SiO₃ fragment. (a) Shape of BiO₄ pyramid with the 0.85 e/Å³ isosurface. (b) Shape of SiO₃ tetrahedral fragment with the 1.5 e/Å³ isosurface. Arrows in (a) and (b) show the electric dipole moment expected from the structural distortion.

Table 1. The polarization in the layer and a unit cell of ferroelectric BSO.

Unit : $\mu\text{C}/\text{cm}^2$

		$ P $	P_a	P_b	P_c
MaxEnt/fragment EP method	Bi₂O₂	4.21(7)	-1.78(12)	0	-3.82(2)
	SiO₃	27.34(2)	1.44(12)	0	27.30(1)
	Bi₂SiO₅	23.48(3)	0.34(24)	0	23.48(3)
<i>PE</i> hysteresis	Bi ₂ SiO ₅	-	0.8	-	-
First-principle calculation[4]	Bi ₂ SiO ₅	14.5	0.1	0	14.5

References

- [1] Sakata, M., Mori, R., Kumazawa, S. & Takata, M. Electron-Density Distribution from X-ray Powder Data by Use of Profile Fits and the Maximum-Entropy Method. *J. Appl. Cryst.* **23**, 526-534 (1990).
- [2] Collins, D. M. Electron density images from imperfect data by iterative entropy maximization. *Nature* **298**, 49-51 (1982).
- [3] Tanaka, H., Kuroiwa, Y. & Takata, M. Electrostatic potential of ferroelectric PbTiO₃: Visualized electron polarization of Pb ion. *Phys. Rev. B* **74**, 172105 (2006).
- [4] Taniguchi, H. *et al.* Ferroelectricity Driven by Twisting of Silicate Tetrahedral Chains. *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 1-6 (2013).