ЖЭТФ, 2025, том 168, вып. 4 (10), стр. 563–568 © 2025

МЕТАСТАБИЛЬНОСТЬ, ЭЛЕКТРОННЫЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ПИРОКСЕНА $SrCoSi_2O_6$

Л. С. Таран [a*], ***А. Е. Лебедева*** [b], ***С. В. Стрельцов*** [a]

[a] *Институт физики металлов Уральского отделения Российской академии наук*
620108, Екатеринбург, Россия

[b] *Физико-технологический институт,*
Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина
620002, Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 30 июля 2025 г.,
после переработки 8 августа 2025 г.
Принята к публикации 13 августа 2025 г.

С помощью расчетов в рамках теории функционала плотности исследована возможность существования клинопироксена $SrCoSi_2O_6$, аналога китаевского магнетика $SrCoGe_2O_6$. Показано, что $SrCoSi_2O_6$ является метастабильным при нормальных условиях, но может быть синтезирован при давлениях ~ 1.5–3 ГПа. Представлена кристаллическая структура и проведен предварительный анализ его электронных и магнитных свойств.

DOI: 10.7868/S3034641X25100123

1. ВВЕДЕНИЕ

Пироксены широко распространены на Земле, и их изучение имеет фундаментальное значение для геологии, материаловедения и физики твердого тела. Многие соединения из этой группы являются породообразующими минералами, которые составляют до 20% объема мантии и земной коры [1, 2], а также были обнаружены на Луне, Марсе и метеоритах, что делает их важными для изучения планетарных процессов [3]. Общая формула пироксенов AMT_2O_6, где A — одно- или двухвалентный, M — двух- или трехвалентный металл, T — кремний или германий.

Пироксены могут включать в свою структуру множество различных катионов, что приводит к большому разнообразию их состава и свойств. Так, например, жадеит ($NaAlSi_2O_6$) используется как полудрагоценный камень и имеет высокую прочность и устойчивость к воздействию среды [4], а ниопсид $CaNiSi_2O_6$ и копсид $CaCoSi_2O_6$ за счет своей кристаллической структуры могут использоваться как устойчивые и безопасные керамические цветовые пигменты [5, 6]. Некоторые соединения, содержащие переходные металлы (Fe, Co или Mn), образуют целое семейство мультиферроиков [7]. Более того, недавние исследования показывают, что пироксены на основе кобальта могут быть идеальными кандидатами для изучения физики китаевских материалов [8].

Действительно, основной структурный элемент пироксенов — цепочки кислородных октаэдров, соединенных по ребрам и содержащих катионы переходных металлов, см. рис. 1, — естественным образом дают возможность уменьшить число измерений в китаевском магнетике (обзорные статьи по модели Китаева [9, 10]) и тем самым увеличить роль спиновых флуктуаций, стабилизирующих спин-жидкостное состояние. В работе [8] было показано, что китаевские члены оказываются сопоставимыми по величине с изотропной частью обменного взаимодействия в пироксене $SrCoGe_2O_6$, и в результате данную систему, наряду с α-$RuCl_3$ [9, 11] и $BaCo_2(AsO_4)_2$ [12, 13], можно рассматривать в качестве наиболее близкой к реализации модели Китаева (также в контексте модели Китаева необходимо упомянуть такие системы как, например, Na_2IrO_3 [9], Li_2IrO_3 [9], $Na_2Co_2TeO_6$ [14], $Na_3Co_2SbO_6$ [15]). Однако протяженные $4p$-орбитали ионов Ge приводят к сильному обменному взаимодействию между китаевскими цепочками, что подавляет спиновые флуктуации, стабилизируя дальний магнитный по-

* E-mail: leonidtaran97@gmail.com

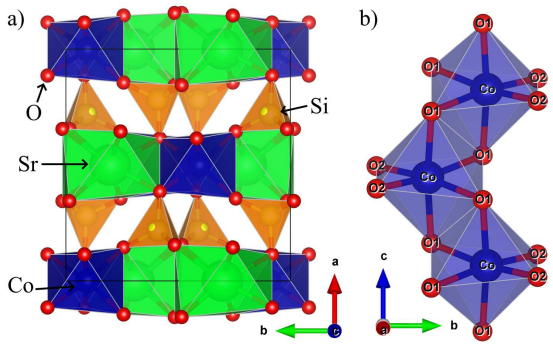

Рис. 1. *a* — Элементарная ячейка $SrCoSi_2O_6$. *b* — Цепочка, состоящая их октаэдров CoO_6

рядок. Замена ионов Ge на Si ($4p$ на $3p$; уменьшение главного квантового числа ведет к большей локализации волновой функции и подавлению обменного взаимодействия) могла бы изменить ситуацию кардинальным образом, однако попытки синтеза соединения $SrCoSi_2O_6$ до настоящего времени не увенчались успехом [16].

Методы теории функционала плотности (DFT) позволяют не только анализировать электронные свойства материалов, но также предсказывать термодинамическую стабильность новых кристаллических фаз [17,18]. Ярким примером является гидрид LaH_{10}: устойчивость данного соединения при высоких давлениях, предсказанная с помощью DFT-расчетов, была подтверждена в последующих экспериментах. В дальнейших исследованиях этого материала была обнаружена сверхпроводимость с критической температурой, приближающейся к комнатной [19–21]. Другим примером служит M-углерод, предсказанный с помощью структурного поиска на основе теории функционала плотности [22, 23] и затем обнаруженный при сжатии графита; данная фаза характеризуется sp^3-гибридизацией и высокой твердостью, сопоставимой с алмазом [24].

Цель настоящей работы — исследовать возможность синтеза $SrCoSi_2O_6$ теоретически, с помощью расчетов из первых принципов в рамках теории функционала плотности. Проведенные вычисления показывают, что действительно данное соединение является метастабильным при нормальных условиях, но может быть синтезировано при давлениях около 1.5–3 ГПа.

2. МЕТОДЫ

Все представленные расчеты проводились в рамках теории функционала плотности с использованием программного пакета VASP [25]. Использовался обменно-корреляционный функционал версии PBE в применяемом методе обобщенного градиентного приближения (GGA) [26]. Для учета дисперсионных поправок использовался метод DFT-D3 с затуханием Беке – Джонсона [27,28]. Энергия отсечки для базиса плоских волн была установлена равной 440 эВ. Интегрирование зоны Бриллюэна проводилось по сетке Монхороста – Пака $2\times2\times4$ [29]. Критерий остановки электронного самосогласования был выбран равным 10^{-7} эВ. Используемые радиусы Вигнера – Зейтца для стронция, кобальта, кремния и кислорода равны 2.138, 1.302, 1.312 и 0.820 Å соответственно. Корреляционные эффекты были учтены с помощью метода GGA+U по Дудареву и др. [30]. Эффективный параметр одноузельного кулоновского взаимодействия $U_{eff} = U - J_H = 6$ эВ для ионов кобальта (J_H — параметр внутриатомного хундовского обменного взаимодействия), см. также работы [31,32]. Отметим, что, поскольку основной целью настоящей работы являлось изучение термодинамической стабильности соединения $SrCoSi_2O_6$, в расчетах не учитывался вклад спин-орбитального взаимодействия.

Рассматриваемая кристаллическая структура была подвергнута процедуре полной релаксации, включая оптимизацию атомных позиций, формы и объема ячейки. Критерий точности для сходимости атомных позиций был установлен на уровне 10^{-3} эВ/А, в то время как критерий сходимости для полной энергии был выбран равным 10^{-6} эВ. Окончательная атомная структура была визуализирована с помощью программного пакета VESTA [33].

3. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА

В качестве исходной кристаллической модели для $SrCoSi_2O_6$ взята структура $CaCoSi_2O_6$ [34]. После замены атомов Ca на Sr она была подвергнута процедуре релаксации в приближениях GGA+U и GGA-D3+U. Полученная структура сохраняет исходную моноклинную сингонию и характеризуется пространственной группой C2/c. Полученные параметры решетки в зависимости от используемых приближений представлены в табл. 1. Элементарная ячейка показана на рис. 1 и содержит четыре формульные единицы $SrCoSi_2O_6$. Атомные координаты и межатомные расстояния представлены в табл. 2 и 3 соответственно.

Для определения термодинамической стабильности структуры проводился расчет относительной эн-

Таблица 1. Параметры решетки элементарной ячейки $SrCoSi_2O_6$, полученные в результате релаксации

Структура	GGA+U	GGA-D3+U
a, Å	9.969	9.884
b, Å	9.343	9.254
c, Å	5.336	5.298
β, град	104.864	104.638
V, Å^3	480.394	468.885

Таблица 2. Атомные координаты для отрелаксированной структуры $SrCoSi_2O_6$

GGA+U			
Атом	x	y	z
Co ($4e$)	0	0.09429	0.25
Sr ($4e$)	0	0.69665	0.25
Si ($8f$)	0.2824	0.09088	0.71363
O1 ($8f$)	0.11426	0.08204	0.63814
O2 ($8f$)	0.35557	0.24315	0.79559
O3 ($8f$)	0.34468	0.0152	0.47917
GGA-D3+U			
Атом	x	y	z
Co ($4e$)	0	0.09394	0.25
Sr ($4e$)	0	0.69635	0.25
Si ($8f$)	0.28273	0.09147	0.71362
O1 ($8f$)	0.11403	0.08173	0.63896
O2 ($8f$)	0.35457	0.24557	0.79630
O3 ($8f$)	0.34634	0.01612	0.47833

тальпии образования $SrCoSi_2O_6$, ΔH, по следующей формуле:

$$\Delta H_{form} = 2H_{SrCoSi_2O_6} - H_{SiO_2} - \\ - H_{Co_2SiO_4} - 2H_{SrSiO_3}, \quad (1)$$

с использованием кристаллических моделей структур реагентов из работ [35–37].

Для каждого соединения была проведена серия расчетов методами GGA+U и GGA-D3+U (с учетом ван-дер-ваальсова взаимодействия) с изменением объема примитивной ячейки на 1% в интервале от 90 до 110% от равновесного значения. Дальнейшая аппроксимация данных по уравнению состояния Берча–Мурнагана третьего порядка [38] определяет значения равновесного объема и модули объемной упругости (см. табл. 4), а также позволяет построить график зависимости относительной энтальпии образования от давления (рис. 2).

Таблица 3. Межатомные расстояния для отрелаксированной структуры $SrCoSi_2O_6$. Связи со звездочками отличаются по длине от аналогичных без звездочки. Co-O1$_\parallel$ идут вдоль направления цепочек октаэдров, а Co-O1$_\perp$ — перпендикулярно им, см. рис. 1 *б*

Связь	GGA+U	GGA-D3+U
Si-O1	1.62250	1.61607
Si-O2	1.60735	1.60394
Si-O3	1.67896	1.68276
Si-O3*	1.71005	1.70527
Co-O1$_\parallel$ (×2)	2.09522	2.08712
Co-O1$_\perp$ (×2)	2.17179	2.14339
Co-O2 (×2)	2.14922	2.12375
Sr-O1 (×2)	2.50563	2.48374
Sr-O2 (×2)	2.52003	2.51110
Sr-O3 (×2)	2.69362	2.67196
Sr-O3* (×2)	2.78181	2.73503

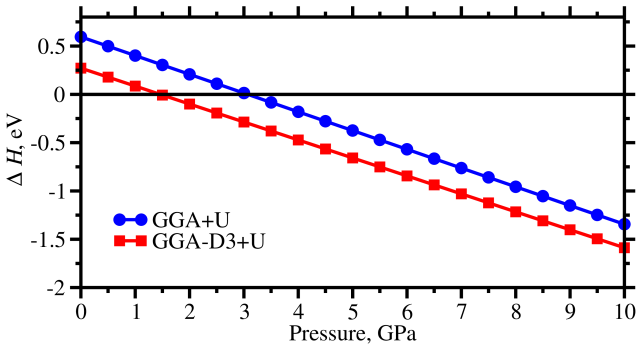

Рис. 2. Зависимости относительной энтальпии образования (указана в электронвольтах на формульную единицу) от давления для $SrCoSi_2O_6$

Результаты показывают, что относительная энтальпия образования ΔH становится отрицательной при давлении выше 1.5 ГПа в GGA-D3+U и выше 3 ГПа в GGA+U без учета дисперсионных сил, что говорит о термодинамической метастабильности соединения при атмосферном давлении ($P = 0$ ГПа) и его стабильности выше 1.5 ГПа. В дальнейших исследованиях было бы интересно проверить динамическую стабильность рассматриваемого соединения (вычислить фононный спектр).

Таблица 4. Значения параметров, полученных из уравнения состояния

GGA+U				
	$SrCoSi_2O_6$	SiO_2	Co_2SiO_4	$SrSiO_3$
V_0, Å^3	480.39	122.31	303.71	460.48
B_0, ГПа	124.14	31.09	136.13	76.51
GGA-D3+U				
	$SrCoSi_2O_6$	SiO_2	Co_2SiO_4	$SrSiO_3$
V_0, Å^3	468.89	114.55	297.15	448.69
B_0, ГПа	132.04	39.09	134.80	82.32

Интересно отметить, что длины связи Co-O в полученной в ходе релаксации структуре практически не отличаются от случая $SrCoGe_2O_6$ (что согласуется с тем же самым зарядовым состоянием иона Co), но угол связи O-Co-O для пары CoO_6 октаэдров, имеющих общее ребро, несколько ближе к 90°: 83.0° в $SrCoSi_2O_6$ против 81.5° в $SrCoGe_2O_6$, что несомненно окажет влияние на обменное взаимодействие (как правило, изменение даже на доли градуса может быть существенным).

4. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

Согласно расчетам в используемых приближениях, основным магнитным состоянием $SrCoSi_2O_6$ является структура с ферромагнитными цепочками, связанными антиферромагнитно между собой. Такое же магнитное упорядочение наблюдалось экспериментально в $SrCoGe_2O_6$ [39].

Анализ графиков плотности состояний, представленных на рис. 3, показывает, что данное соединение является диэлектриком с запрещенной щелью примерно 4 эВ. Валентная зона расположена в интервале от -7.5 эВ до -0.2 эВ и образована преимущественно состояниями O-2p и Co-3d, тогда как зона проводимости определяется 3d-состояниями Co.

Магнитный момент Co^{2+} в соединении равен $2.82\mu_B$, что соответствует высокоспиновому состоянию для ионов кобальта со спином $S = 3/2$. На рис. 4 представлена парциальная плотность состояний одного атома кобальта. На нем четко видны два пика в зоне проводимости: меньший пик соответствует одному незаполненному состоянию d_{xy}, а больший пик образован пустыми состояниями $d_{x^2-y^2}$ и $d_{3z^2-r^2}$.

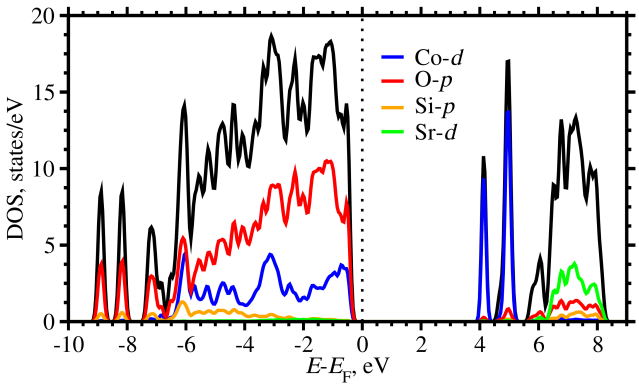

Рис. 3. Графики полной и парциальной плотности состояний (DOS) относительно уровня Ферми на элементарную ячейку $SrCoSi_2O_6$ для основного состояния при расчете методом GGA-D3+U. Черной линией отмечена полная плотность состояний, синей — парциальная плотность состояний Co-d, красной — O-p, оранжевой — Si-p, зеленой — Sr-d. Проекции со спинами вверх и вниз совпадают

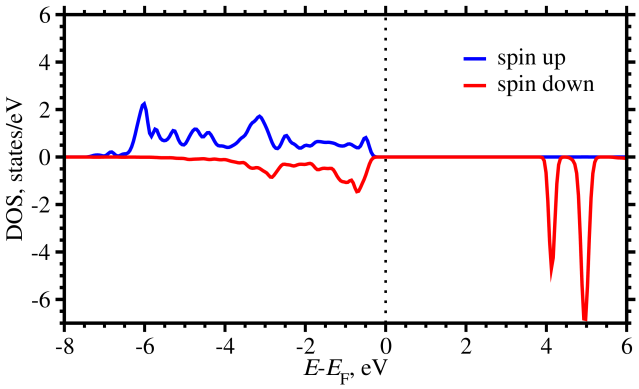

Рис. 4. Парциальная плотность состояний атома кобальта с проекциями спина вверх (синяя линия) и вниз (красная) относительно уровня Ферми на элементарную ячейку $SrCoSi_2O_6$ при расчете методом GGA-D3+U

5. ВЫВОДЫ

Двумерные китаевские магнитные системы, в которых конкуренция анизотропного обменного взаимодействия может приводить к возникновению квантовой спиновой жидкости, входят в число наиболее исследуемых объектов в современной физике магнитных явлений. Недавно было показано, что в пироксене $SrCoGe_2O_6$ с квазиодномерной структурой обменное взаимодействие описывается обобщенной моделью Китаева [8], однако наличие Ge с протяженными 4p-орбиталями приводит к существенному межцепочечному взаимодействию.

В данной работе исследована возможность замещения Ge на Si, что, как ожидается, приведет

к ослаблению обменного взаимодействия. Проведен анализ стабильности, электронной структуры и магнитных свойств клинопироксена $SrCoSi_2O_6$. Показано, что он является метастабильным при нормальных условиях, но, вероятно, может быть синтезирован под давлением. Получены параметры кристаллической решетки, которые в дальнейшем могут быть использованы для идентификации данной фазы в дифракционных экспериментах, а также для теоретических расчетов в случае удачного синтеза данной системы. В таких расчетах интересно было бы изучить влияние спин-орбитального взаимодействия на анизотропию обменного взаимодействия и в целом на магнитные свойства рассматриваемой системы.

Благодарности. Авторы благодарны Yu Sui (Харбин, Китай) за усилия, направленные на синтез соединения $SrCoSi_2O_6$.

Финансирование. Изучение структурных свойств выполнялось при поддержке Российского научного фонда (проект 23-12-00159), а анализ электронной структуры — в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования России для ИФМ УрО РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. E. Ringwood, Phys. Earth Planet. Inter. **86**, 5 (1994).

2. W. A. Deer, R. A. Howie, and J. Zussman, *Rock-forming Minerals*, Vol. 2A (1978); Geol. Mag. **117**, 88 (1980).

3. J. Karner, J. J. Papike, and C. K. Shearer, Am. Mineral. **91**, 1574 (2006).

4. A. Suzuki, E. Ohtani, H. Terasaki et al., Phys. Chem. Miner. **38**, 59 (2011).

5. S. Masse, P. Boch, and N. Vaissière, J. Eur. Ceram. Soc. **19**, 93 (1999).

6. L. Mantovani, M. Tribaudino, M. Dondi et al., Dyes Pigments **120**, 118 (2015).

7. D. Khomskii, S. Jodlauk, P. Becker et al., J. Phys.: Condens. Matter **19**, 436221 (2007).

8. P. Maksimov, A. Ushakov, A. Gubkin et al., Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **121**, e2409154121 (2024).

9. H. Takagi, T. Takayama, G. Jackeli et al., Nat. Rev. Phys. **1**, 264 (2019).

10. M. Hermanns, I. Kimchi, and J. Knolle, Annu. Rev. Condens. Matter Phys. **9**, 17 (2018).

11. K. Ran, J. Wang, W. Wang et al., Phys. Rev. Lett. **118**, 107203 (2017).

12. R. Zhong, T. Gao, N. P. Ong et al., Sci. Adv. **6**, eaay6953 (2020).

13. P. Maksimov, A. S. Jiang, L. P. Regnault et al., Phys. Rev. Lett. **135**, 066703 (2025).

14. M. Songvilay, R. Julien, S. Petit et al., Phys. Rev. B **102**, 224429 (2020).

15. E. Vavilova, T. Vasilchikova, A. Vasiliev et al., Phys. Rev. B **107**, 054411 (2023).

16. Y. Sui, Неопубликованные данные (2025).

17. A. Oganov, C. Pickard, Q. Zhu et al., Nat. Rev. Mater. **4** (2019).

18. C. Bartel, J. Mater. Sci. **57**, 1 (2022).

19. H. Liu, I. Naumov, R. Hoffmann et al., Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **114**, 6990 (2017).

20. Z. Geballe, H. Liu, A. Mishra et al., Angew Chem. Int. Ed. Engl. **57**, 688 (2018).

21. M. Somayazulu, M. Ahart, A. K. Mishra et al., Phys. Rev. Lett. **122**, 027001 (2019).

22. A. R. Oganov and C. W. Glass, J. Chem. Phys. **124**, 244704 (2006).

23. Q. Li, Y. Ma, A. R. Oganov et al., Phys. Rev. Lett. **102**, 175506 (2009).

24. Y. Wang, J. Panzik, B. Kiefer et al., Sci. Rep. **2**, 520 (2012).

25. G. Kresse and J. Furthmüller, Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996).

26. J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **78**, 1396 (1997).

27. S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich et al., J. Chem. Phys. **132**, 154104 (2010).

28. S. Grimme, S. Ehrlich, and L. Goerigk, J. Comput. Chem. **32**, 1456 (2011).

29. H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).

30. S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov et al., Phys. Rev. B **57**, 1505 (1998).

31. K. Guratinder, R. D. Johnson, D. Prabhakaran et al., Phys. Rev. Lett. **134**, 256702 (2025).

32. E. A. Zvereva, M. I. Stratan, A. V. Ushakov et al., Dalton Trans. **45**, 7373 (2016).

33. K. Momma and F. Izumi, J. Appl. Crystallogr. **44**, 1272 (2011).

34. R. Rafiq, M. Aminian, S. Y. Vaselnia et al., J. Solid State Chem. **330**, 124463 (2023).

35. L. Levien, C. T. Prewitt, and D. Weidner, Am. Mineral. **65**, 920 (1980).

36. A. Sazonov, M. Meven, V. Hutanu et al., Acta Crystallogr. B **64**, 661 (2008).

37. F. Nishi, Acta Crystallogr. C **53**, 534 (1997).

38. F. Birch, Phys. Rev. **71**, 809 (1947).

39. L. Ding, C. Colin, C. Darie et al., J. Mater. Chem. C **4**, 746 (2016).