

中国科学技术大学

学士学位论文



基于第一性原理计算的 室温铁磁双钙钛矿半金属材料 的理论设计

姓 名:	张翔
院 系:	少年班学院
学 号:	PB12000849
导 师:	杨金龙 教授
完成时间:	二〇一六年五月

University of Science and Technology of China

Dissertation for bachelor's degree



Ab initio design of room-temperature half-metallic ferromagnets in double perovskites

Author :	<u>Xiang Zhang</u>
Department :	<u>School for Gifted Young</u>
Student ID :	<u>PB12000849</u>
Supervisor :	<u>Prof. Jinlong Yang</u>
Finished Time :	<u>May 2016</u>

致 谢

在中国科学技术大学四年的学习与科研，是在导师、师兄师姐和同学的指导和鼓励下度过的。在论文完成之际，我想对所有帮助、指导过我的人表示最诚恳的感谢。

首先，感谢我的导师，杨金龙教授。非常有幸能在杨老师的指导下做了两年的学术研究。从杨老师高屋建瓴的学术视野、对科研的深刻见解与对本科生如何学习做科研的独到见地中，我学到了很多。非常感谢杨老师能够在繁忙的工作之余，抽出时间答复我的问题、与我进行讨论，并对我的科研和学习提出详细的建议。在杨老师的引领下，我对计算材料学的兴趣加深了许多，也获得了一些感悟；在杨老师的指导下做科研的两年将是一段难忘的经历。

感谢我的班主任，郭民生老师，在四年间对我的学习和生活方面种种事务的关照和帮助。感谢教授过我《光学》课程的孙方稳老师在课堂内外关于学习、科研与创造性思考的建议，以及一直以来的帮助和鼓励。感谢牛津大学的 McGrady 教授在 2015 年暑假指导我进行科研，我在牛津快速接触了化学家对第一性原理计算的视野，并在快节奏的科研中学习如何提高执行力。

感谢杨金龙老师组里的李星星师兄。在我的科研过程中，李师兄以其严谨的科研态度、对计算材料学领域的深入了解与对科研方法的熟悉掌握为我树立了良好的榜样，并热情提供了许多帮助。

最后，感谢我的父母和朋友们对我的关心、帮助和鼓励；感谢科大为我们提供了一个开放而充满机遇的环境。我将怀着一颗感恩之心，继续前行。

张翔

2016 年 6 月 7 日

目 录

目 录	1
中文内容摘要	3
英文内容摘要	5
第一章 自旋电子学材料及其设计	7
1.1 自旋电子学概述	7
1.2 自旋电子学器件与应用	7
1.3 自旋电子学材料，半金属	8
1.4 钙钛矿材料	10
1.5 自旋电子学材料面临的实际问题	11
第二章 密度泛函理论方法及其应用	13
2.1 概论	13
2.2 Schrodinger 方程及其简化	13
2.3 Born-Oppenheimer 近似	14
2.4 Hatree-Fock 方法简介	14
2.5 密度泛函理论	16
2.5.1 Hohenberg-Kohn 定理	16
2.5.2 Kohn-Sham Density Functional Theory	17
2.5.3 固体中的密度泛函理论	17
2.5.4 交换关联泛函	18
2.6 VASP 软件简介	19
第三章 基于第一性原理计算的室温铁磁双钙钛矿半金属材料 的高通量筛选	21
3.1 研究背景	21
3.1.1 双钙钛矿半金属材料的研究现状	21
3.1.2 高通量研究范式	21

3.2 计算方法和模型	22
3.2.1 DFT 计算参数	22
3.2.2 高通量计算流程	23
3.2.3 电荷布居分析	24
3.2.4 多变量相关性分析	24
3.3 计算结果与分析	25
3.3.1 高通量计算统计结果与分析	25
3.3.2 相关性分析	26
3.4 双钙钛矿半金属的电子结构	28
3.4.1 计算方法与模型	28
3.4.2 几何优化	29
3.4.3 电子结构	29
3.5 总结与展望	30
参考文献	33

中文内容摘要

自旋电子学是一门研究和利用电子的自旋自由度储存、处理信息的技术。相比传统电子学器件，自旋电子学器件具有速度快、能量耗散低等优点。半金属材料作为 100% 自旋极化的电子源，能够很大程度上提高自旋电子学器件的性能，有很好的应用前景，备受关注。然而，要使理论设计出的半金属材料投入实用，对它的居里温度、磁各向异性等参数仍然有一些目前尚未完全达到的要求。由于其灵活的结构与丰富的物理化学现象，双钙钛矿类化合物可望成为实用室温半金属材料的候选者。

本课题中，我们通过高通量筛选和第一性原理计算，在双钙钛矿类材料中寻找、设计出具有高铁磁转变温度、宽少数自旋能隙、强磁各向异性的实用半金属材料，并研究其电子结构与半金属性的机制。

在第一章中，我们简述自旋电子学的基本范式、器件、材料及相关研究现状。第二章主要阐述了密度泛函理论的理论框架以及及其实现。第三章中，引入高通量研究方法计算了大量双钙钛矿材料的电子结构与参数，从中筛选出参数相比以往有较大提升的室温半金属材料，并对数据集合进行了分析；研究了一个双钙钛矿半金属的范例，分析了其半金属性的机制。

关键词： 自旋电子学 半金属 双钙钛矿 密度泛函理论 高通量材料设计

ABSTRACT

Spintronics, or spin electronics, utilizes spins of electrons in addition to their charge for information storage and processing. Spintronics devices are superior to their conventional counterparts due to faster processing speed and less energy dissipation. As 100% spin-polarized spin sources, half-metals are prospective spintronic materials that can significantly boost the performance of spintronic devices, and has attracted much attention. However, real-world applications impose certain requirements on their Curie temperatures and magnetic anisotropy energy, which, so far, have not been met with. With an abundance of possible structures and structure-property relationships, double perovskites are prospective candidates for practical spintronic materials.

In this project, we seek to identify half-metallic double perovskites that retain ferromagnetism at high temperatures, have strong magnetic anisotropy and wide minority spin bandgaps, by means of high-throughput first-principles computation. Their electronic structures and mechanisms for half-metallicity are also studied.

In the first chapter, the basic paradigms of spintronics as well as past research on spintronic devices and materials are briefly summarized. In the second chapter we describe the theoretical framework and implementation of Density Functional Theory. In the third chapter, we describe a high-throughput exhaustive calculation of electronic structures and material parameters of a large quantity of double perovskites. Room-temperature half-metallic double perovskites are identified. Conclusions are drawn based on statistics on the data set. An instance of half-metallic double perovskite is studied, and its mechanisms for half-metallicity investigated.

Keywords: Spintronics, half-metal, double perovskite, Density Functional Theory, high-throughput materials design

第1章 自旋电子学材料及其设计

1.1 自旋电子学概述

自旋是量子粒子的固有量子性质。不存在这样一种经典的力学量，其表现和自旋的性质足够相似；换言之，自旋没有经典近似，是电荷、动量之外的独立自由度。

自旋的存在在上世纪 20 年代由一些实验，包括斯特恩 - 盖拉赫实验验证 [1, 2]；这些实验的结果证实存在无法用经典理论解释的角动量。理论上， $1/2$ 自旋的存在是狄拉克理论的必然结论。 $1/2$ 自旋粒子，如电子的自旋态用 $0/1$ 或者 α/β 表示；在构成独立线性空间的基础和零阶近似之上，自旋通过磁性与其他角动量进行耦合；在多粒子的情况下，自旋通过量子力学全同性公设影响其他自由度的行为，进而影响粒子的能量。

传统的半导体电子学利用电荷这一自由度储存信息；自旋电子学 [3–5] 则利用的是自旋自由度。在自旋电子学中，自旋通过磁矩 $-g\mu_B s$ 与其他自由度相互作用，从而被（在单原子上或集体地）产生、调控、传输、探测。虽然自旋电子学仍然利用了传统电子学的范式，但相比传统电子学，前者有速度快、耗散低、非易失等优点。

自旋电子学的起源是巨磁电阻效应（GMR）的发现 [6, 7]。对稀磁半导体的发现 [8–10] 和借用传统半导体电子学概念的自旋晶体管概念的提出 [11] 则推动了半导体自旋电子学器件的发展。巨磁阻和隧道磁阻效应 [12, 13] 后来被广泛应用到磁盘的磁头上；半导体自旋电子学器件展现出良好的应用前景 [14]。

1.2 自旋电子学器件与应用

巨磁电阻效应可以通过自旋阀结构得到实际应用 [15]。如图 1.1 所示，在自旋阀结构中，两个铁磁层被一层非铁磁层隔开，其中一个铁磁层的极化方向（常常是通过与邻近的又一个反铁磁层交换耦合）被钉扎，另一个磁性层的极化方向则自由可变。由于散射与自旋方向有关，当自由层的铁磁极化方向反转时，自旋阀的电阻会出现显著变化。这可以用于调控电流，更常见的是反过来用于测量磁场。类似结构的一个常见应用就是磁盘磁头。

另外一个基于金属的自旋电子学器件是利用隧道磁阻效应的磁隧道结，其大致行为与巨磁电阻效应的自旋阀类似。如图 1.2 所示，在两个铁磁电极之间有一层隧穿势垒，电子穿过隧穿势垒，隧穿到同一方向的目标电极的可填充态上。

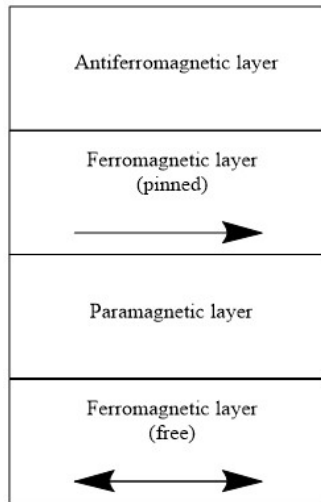


图 1.1 自旋阀结构示意图

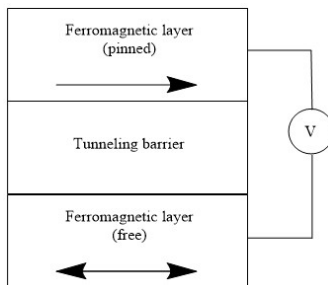


图 1.2 磁隧道结结构示意图

由于隧穿电流强度与相应自旋方向上可填充态的数目有关，当隧穿的来源和目标电极多数自旋态的方向相反时，隧穿电流会较小，由此可以通过调节隧穿电极的磁化方向控制电流的大小。

除了上述基于金属的自旋电子学器件外，半导体自旋电子学器件有望成为传统的半导体电子学器件的替代品，也受到较多关注。为了完成与传统器件类似的功能，一个典型的半导体自旋电子学器件需要完成以下功能 [11]：向半导体中注入自旋极化的电流，对半导体中自旋极化的电子的操纵调控，以及自旋极化电流的测量。其中，通过从铁磁体注入电流实现自旋注入；通过自旋自由度与其他自由度的相互作用（例如隧道磁阻效应、反常霍尔效应 [16] 等）通过外场对自旋极化的电流进行调控；通过巨磁阻效应、隧道磁阻效应等或者霍尔效应 [17] 测量自旋极化电流。

1.3 自旋电子学材料，半金属

对于铁磁性材料，其自旋极化率定义为

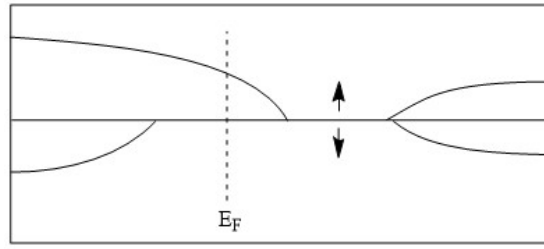


图 1.3 半金属示意图

$$P = \frac{N_{\uparrow}(E_F) - N_{\downarrow}(E_F)}{N_{\uparrow}(E_F) + N_{\downarrow}(E_F)}$$

显然，当铁磁性自旋电子学材料的自旋极化率得到提高时，自旋电子学器件的性能会得到极大改善。对于磁隧道结，当电极有 100% 的自旋极化时，两个电极反方向的自旋排列理论上会使自旋守恒的隧穿无法进行，电流完全降到零，实现开关的效应，显著提高信噪比。更一般地，对于半导体自旋电子学器件，注入电流的自旋极化率决定器件的效率，而当自旋极化率显著低于 100% 时器件性能会急剧下降 [18]。因此，高自旋极化率是自旋电子学器件走向实用的必要条件。

利用过渡金属及其合金作为自旋极化的电子源一直是比较热门的。稀磁半导体 [19] 是比较早开始被研究的这样一种材料（另一种则是下面将详述的半金属）。由于稀磁半导体是由过渡金属等杂质掺杂入半导体而成，比较容易控制其自旋极化，达到较高的自旋极化率。稀磁半导体的居里温度可以达到 700 摄氏度以上 [20]。

容易理解，完全 (100%) 自旋极化的材料一直吸引着较大的研究兴趣。而在能带论的导体的框架下，完全自旋极化的材料就是半金属 (half-metal)[21]。如图 1.3 所示，半金属在费米能级处有 100% 的自旋极化，即少数自旋方向上态密度为 0，但总态密度非零。显然，半金属的导电电流是完全自旋极化的；作为 100% 自旋极化的电流注入源，它相对以往部分极化的自旋电子学材料优越得多。

对半金属材料的寻找自上世纪 70 年代就开始了 [22]。已提出的半金属的候选材料包括铈的硫族化合物 [22–24]；闪锌矿结构的过渡金属磷族化合物和硫族化合物 [25–27]；磁铁矿 [28]；二氧化铬 [29]；二维材料，如掺杂过渡金属的碳纳米管 [30] 和引入锰缺陷的二氧化锰纳米片 [31]；稀磁半导体类材料，如铬掺杂的 β -SiC [32] 和 Cd_3As_2 [33]；Heusler 合金（化学式为 X_2YZ 或 XYZ ，X 和 Y 是过渡金属，Z 为主族元素）[21, 34]；双钙钛矿（化学式为 $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ ）[35, 36]；其它氧化物，如铜氧化物 $\text{Sr}_8\text{CaRe}_3\text{Cu}_4\text{O}_{24}$ [37]，掺杂得到的 $\text{NaSr}_5\text{Cr}_3\text{Os}_3\text{O}_{18}$ [38] 和 ZrCuSiAs 型的 $\text{La}(\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{AsO}$ [39] 等。

半金属材料包括铁磁性半金属材料 (HMF, half-metallic ferromagnet) 和反铁

磁性半金属材料 (half-metallic antiferromagnet)。后者实际上为保持半金属性的亚铁磁材料，其中有两种以上的原子自旋极化方向相反。本文主要讨论铁磁性半金属材料。

除了半金属，也可以通过利用加栅压调节费米能级，使非本征半导体有 100% 的自旋极化；这样可以实现两个方向的自旋极化，称为双极磁性半导体 [40]。

1.4 钙钛矿材料

在目前已发现的半金属材料中，仅有 Heusler 合金和双钙钛矿材料中发现了高于室温的居里温度 [41]，因此这两族材料作为自旋电子学材料有较好的应用前景，已成为目前最受关注、最主要的两类半金属材料的候选。Heusler 合金半金属的设计遇到了一些困难：其半金属性严重依赖正确的化学配比，但控制化学配比和原子排列是困难的；其保持半金属性的温度并不总是足够高。目前，双钙钛矿是相对稍更受关注的半金属材料；最近，较多的双钙钛矿材料（double perovskites, $A_2BB'O_6$ ，晶格结构如图所示）被预测为半金属。

双钙钛矿材料的化学式为 $A_2BB'O_6$ ，其中 A 通常为碱土金属或稀土元素，B 和 B' 常为过渡金属。其理想晶胞（不考虑 Peierls 相变等）为四方晶胞，如图 1.4 所示，由两种钙钛矿晶胞以三维棋盘式构造组成。对于钙钛矿 ABO_3 ，其稳定性与容许因子

$$t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)}$$

有关 [42]。

经验上，双钙钛矿材料基本上是离子化合物，可以用晶体场理论（ $e_g - t_{2g}$ 分裂）粗略地描述其电子结构。B 和 B' 的配位方式显然为 z 方向拉长的八面体配位。B、B' 与 O 离子之间一般有较强的共价成键，强度取决于金属离子的半径。其磁相互作用基本发生在 $BB'O_4$ 层内。磁相互作用的强度与共价成键的强度决定离子是否有磁性以及电子结构。一般来说，双钙钛矿的晶体结构和电子结构对化学配比和交换关联作用不敏感；这对于半金属材料的设计是有利的。

双钙钛矿类材料中有较为丰富的物理现象，包括高温超导效应、庞磁阻效应、铁电效应等 [41]；其几何结构、磁性、电子结构之间表现出复杂的相互作用，如 Jahn-Teller 效应，强关联，各种自发磁化机制，晶场劈裂，Anderson 局域化等 [43]；同时，其丰富灵活的可能构成（>1000 种）使其成为很好的（半金属）材料设计的出发点。

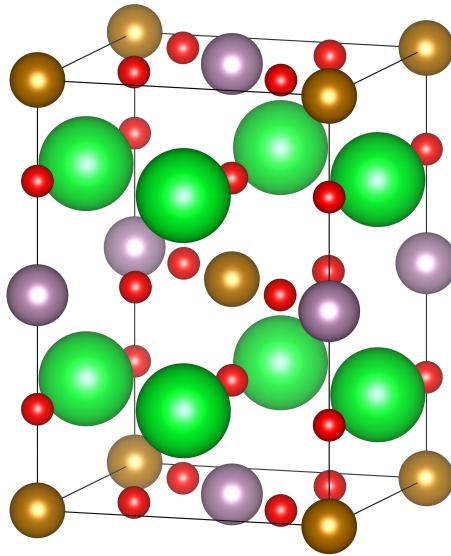


图 1.4 双钙钛矿晶体结构

1.5 自旋电子学材料面临的实际问题

目前设计的半金属材料，有些性能离作为自旋电子学材料的应用要求还有一段距离。从实用性的角度，对半金属材料的参数的要求如下：首先，居里温度高于室温，以使自旋电子学器件在室温下能够工作，前者在 Heusler 合金以及双钙钛矿材料中已经被实现：双钙钛矿 NaSrCrOsO_6 的居里温度为 600K 以上 [44]，Heusler 合金 Co_2FeSi 的居里温度在 1000K 以上 [45]。第二，为使自旋取向尽量少地进行热运动，使磁性器件、特别是存储器件稳定，需要有较大的磁各向异性性能（即自旋轨道耦合导致自旋相对于晶格不同方向取向时的能量差异）； $(\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25})(\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{AsO}$ 的磁各向异性性能在 0.5meV 左右 [39]。第三，较宽的半金属能隙、以及接近少数自旋价带顶端的费米能级有利于维持器件在较高温度下的稳定，并防止由于自旋反转使材料相变为普通金属 [46, 47]。此外，双钙钛矿在合成时可能会分解成一些伴生的相，从而影响半金属性。为实现实用的半金属自旋电子学材料，这些实际问题需要被解决。

此外，自上世纪 80 年代以来，理论设计出的半金属一直难以通过实验实现，实验证实常常有困难，理论与实验还欠缺结合；将部分目前理论设计出的 $\text{AA}'\text{BB}'\text{O}_6$ 双钙钛矿半金属与合成的 [48–60]（半金属或非金属的）双钙钛矿对 B 和 B' 的原子序数作图，如图 1.5 所示。

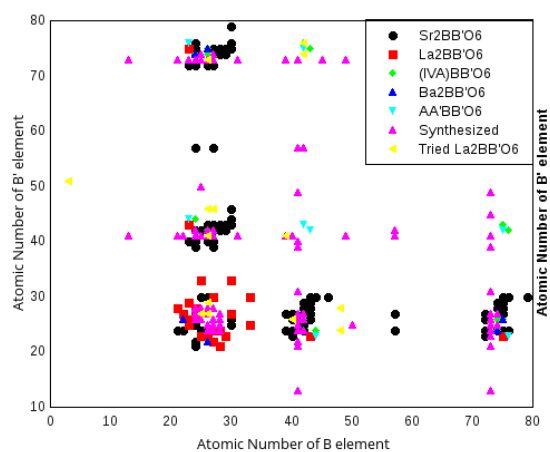


图 1.5 实验设计出的双钙钛矿与理论设计的半金属双钙钛矿

第2章 密度泛函理论方法及其应用

2.1 概论

计算化学是一门基于薛定谔方程，对材料进行原子层面建模、并数值计算其波函数和相关物理化学性质的科学。理论上，直接基于量子力学基本公设进行的第一性原理计算并不需要输入；限于极其有限的计算能力，当前的计算化学计算在数值上、模型上进行了较大的简化和较粗略的近似，目前已经能够对原子尺度和团簇尺度进行较为精确的计算，并对更大尺度的体系进行半经验性质的模拟。

作为一种利用近似截断手段大大降低自由度的方法，密度泛函理论（DFT, Density functional theory）方法在保持足够精度的同时，扩展了第一性原理计算的范围。其精度和速度处于 Hatree-Fock 方法和 Post-HF 方法（如组态相互作用等）之间。

量子力学的矩阵形式和波动形式分别由海森堡 [61] 和薛定谔 [62] 在 20 世纪 20 年代相继提出；物质的量子性质从此可以得到定量的精确解释。1927 年，Heitler 和 London 用量子力学的方法处理了氢原子及其化学键，为量子化学的开端。1928 年，Hatree 方程提出 [63]，Hatree-Fock 方法开始形成。1964 年，Hohenberg-Kohn 定理提出 [63]，密度泛函理论的理论基础建立。20 世纪 70 年代，局域密度近似出现。1998 年，Walter Kohn 因密度泛函理论获诺贝尔化学奖。

发展至今，第一性原理计算虽然无法保证实验般可靠，但更加快捷；通过直接计算波函数，能够提供完全的或者辅助的信息。在普遍关心的材料体系的尺度正好可以被当前的计算能力赶上和超越的时候，一些新的研究范式（如大数据相关的机器学习、高通量材料设计）已经开始发展，计算的能力也正得到更充分的利用；计算材料学在深度和广度上正在提高。

2.2 Schrodinger 方程及其简化

对于一般的原子组成的体系，其精确的不含时薛定谔方程的形式为

$$\hat{H}_{n,e}\Psi_{n,e} = E\Psi_{n,e}$$

其中哈密顿量 $\hat{H}$ 包括原子核的动能 $\hat{T}_n$ ，电子的动能 $\hat{T}_e = -\nabla^2$ （以下均使用电子单位制），核与核之间的势能 $\hat{V}_{n-n} = \sum_{i,j} \frac{1}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|}$ ，电子与核之间势能 $\hat{V}_{e-n}$ 与电子之间势能 $\hat{V}_{e-e}$ ：

$$\hat{H}_{n,e} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{e-n} + \hat{V}_{e-e}$$

这使整个问题成为一个计算量较大的多体问题。要想更加方便地数值解这个关于 $\Psi_{n,e}$ 的方程，就必须将各个自由度解开耦合。

2.3 Born-Oppenheimer 近似

Born-Oppenheimer 近似 [64] 解开了电子和原子核的耦合。

由于电子质量远低于原子核质量，电子运动远快于原子核运动，故可认为在解电子运动时原子核近乎“不动”（绝热近似），即原子核坐标 $\mathbf{R}_j$ 为常量。此时

$$\Psi_{n,e} = \Psi_n \times \Psi_e$$

电子部分 Ψ_e 对应的哈密顿量为

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-n} + \hat{V}_{e-e}$$

然而，此时数以十计的电子仍然是较强地耦合在一起的。如下面将要提到的，相比孤立无相互作用的电子，多电子间的相互作用引起的效应包括库仑排斥引起的关联效应与全同性原理引起的交换效应；后者虽然并不在哈密顿量中，但对体系波函数的几何要求会与库仑相互作用“耦合”从而引起体系能量相比孤立情况的进一步变化。计算化学的方法的核心就在于如何近似这两个效应。

2.4 Hatree-Fock 方法简介

下面简介 Hatree-Fock 方法；这对于 DFT 的讨论将是有益的。按笔者理解，Hatree-Fock 方法是基于一阶微扰论。在 Hatree-Fock 方法中，电子间的相互作用 $\hat{V}_{e-e} = \sum_{i,j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}$ ，在一阶近似下近似为仅与电荷密度有关，即假设电子受到由与周围其他电子波函数的总电荷密度相同分布的静电荷（而不是直接由其他电子）产生的平均场的作用

$$\hat{V}_{e-e,0} = \hat{V}_{e-e,0}(\rho)$$

这就是平均场近似；其合理性是较为显而易见的。此时，按照一阶微扰论，体系的哈密顿量

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1$$

按微扰论，零阶近似波函数用 $\hat{H}_0$ 求解。此时 $\hat{H}_0$ 可以分解为相关于单个电子的与所有其他电子波函数有关的哈密顿量的项的和

$$\hat{H}_0 = \sum_i \hat{h}_i[\rho(\Psi)]$$

虽然此时各个电子的自由度还是耦合的，但是形式上已经解耦合了很多。进一步地，可以利用递推的方法解决这个问题

$$(\sum_i \hat{h}_i[\rho(\Psi)]\Psi - E)\Psi = 0$$

其中，在每步递推中， ρ 取上一步的总电荷密度，因此是确定的。

$$\hat{H}_0 = \sum_i \hat{h}_i[\rho']$$

在每一步中，各个电子的行为解耦合，每个电子的哈密顿

$$\hat{h}_i = \hat{T}_i + \hat{v}_{e-n,i} + \hat{v}_{e-e,0,i}$$

均与其他电子无关。于是按照分离变量和全同费米子对波函数的几何要求，在迭代的每一步中总波函数 Ψ_0 表现为单电子波函数的 Slater 行列式

$$\Psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \dots & \psi_N(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \dots & \psi_N(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(N) & \psi_2(N) & \dots & \psi_N(N) \end{vmatrix}$$

其中 ψ_i 是单电子方程的解。到此，通过微扰近似，完成了不同电子之间自由度的解耦合。

一阶近似下的能量则通过直接对零阶近似波函数求精确哈密顿的平均值，即 $E = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle$ 。容易计算得到

$$E = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = \sum_i E_{0,i} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} (J_{ij} - K_{ij})$$

其中 E_i 为第 i 个电子单独在这个原子核的体系中存在（而其他电子不存在）时候的能量

$$E_i = \langle \psi_i | \frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{e-n,i} | \psi_i \rangle$$

J_{ij} 等于不考虑全同性原理时的单电子迭代解对应的由电子之间的库仑排斥引起的能量

$$J_{ij} = \iint \psi_i^2(1) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_j^2 d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

K_{ij} 是由全同性原理造成的能量，完全由 Slater 行列式的形式造成，称同自旋电子之间的交换能

$$K_{ij} = \iint \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \psi_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_i(\mathbf{r}_2) \psi_j(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

在计算解 Hatree-Fock 波函数的时候，还需要将其投影到基函数上；基函数可以取类似于孤立原子单电子波函数的组合等。

由于 Hatree-Fock 波函数对应的零阶哈密顿量 $\hat{H}_0$ 的关联能取的是电子与其他电子电荷密度相同的静电子云的相互作用、而非复杂的多电子关联的哈密顿，实际的 Coulomb 排斥对体系的作用是更复杂的，这个修正称为关联效应（与之前的交换效应并列）。与一阶微扰波函数类似，使用更多的态（比如激发态）来修正零阶 Hatree-Fock 波函数，称为 Post-HF 方法。

2.5 密度泛函理论

2.5.1 Hohenberg-Kohn 定理

与 Hatree-Fock 方法路线不同，密度泛函理论是通过将多电子自由度直接转化为单电子波函数和电荷密度，而将复杂性转化到哈密顿量上，最后对哈密顿量采取直接经验近似的方法简化计算的一种计算思路。其核心是 Hohenberg-Kohn 定理 [63]。

Hohenberg-Kohn 第一定理说明，对于同样的基态电荷密度 $n(\mathbf{r})$ ，对应的哈密顿的外势项相差不超过一个常数。或者说，基态电荷密度唯一地决定系统的哈密顿，因此也唯一地决定了系统的包括多电子波函数在内的所有性质。因此，可以将多电子自由度转化为一个密度分布，而将复杂性转化到产生这个密度分布的等效哈密顿上。

Hohenberg-Kohn 第二定理说明，不仅基态电荷密度唯一决定体系的能量，而且能量作为密度的泛函有普适的形式：对于外势 $v(\mathbf{r})$ ，

$$E_{(v,\rho)}[\rho] = F[\rho] + \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}$$

而且，这个泛函还满足，当且仅当能量密度为基态密度时，这个泛函取得最小值。因此，可以将密度分布的信息转化到这个泛函上，将其最小化就可以得到基态电荷密度，从而得到体系的所有性质：

$$E_0 = \min E[\rho(\mathbf{r})]$$

根据前面 Hatree-Fock 方法的讨论，容易明白这个精确的泛函可表示为

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + \int v_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]$$

其中 $E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]$ 包括了静电荷相互作用的简化模型无法描述的关联作用、以及单电子模型无法描述的交换作用，这两个作用就是从单电子、静电荷模型到多电子复杂模型包含的全部修正。

因此， E_{xc} 包含了体系的全部复杂性和计算复杂度。将其简化并投入计算就是 DFT 的核心简化。

2.5.2 Kohn-Sham Density Functional Theory

Hohenberg-Kohn 定理将求解系统基态归结为能量泛函 $E[\rho]$ 对基态电荷密度 ρ 的最小化。Kohn-Sham DFT[65] 进一步将泛函的最小化要求转换为方程的形式，形成 VASP 等软件中实际求解的问题。

利用变分原理，能量泛函

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + \int v_{\text{ext}}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]$$

的最小化问题被转化为方程，形式为单电子薛定谔方程

$$\hat{H}_{\text{KS}}\phi(\mathbf{r}) = \varepsilon\phi(\mathbf{r})$$

其中

$$\hat{H}_{\text{KS}} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{Hartree}}(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}(\mathbf{r})$$

问题转化为求解单电子薛定谔方程，所有复杂度转化到 Kohn-Sham Hamiltonian $\hat{H}_{\text{KS}}$ 上。

2.5.3 固体中的密度泛函理论

在无限大晶体中求解密度泛函问题（实质上是求解单电子薛定谔方程），由于波函数的非局域性和晶体无限大的特性，需要一些小技巧。

Bloch 定理将无穷多的分子轨道（本征解）用 Bloch 波矢 k 标注，从而使用有限的信息近似描述这些无限多的解成为可能。Bloch 定理表明晶体中的单电子波函数可以写成如下形式 [66]

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u(\mathbf{r})$$

其中 $u(\mathbf{r})$ 是与晶体有相同对称性的周期函数， $\mathbf{k}$ 点在布里渊区中取值。

类似分子中的成键和反键， $E(*, \mathbf{k})$ 可以用 n 和 $\mathbf{k}$ 完全标注，即 $E(n, \mathbf{k})$ ；同一 n 代表性质相同的“分子轨道”称为能带，不同的 $\mathbf{k}$ 代表成键和反键的程度不同 [67]。能带中的能量相对 $\mathbf{k}$ 是连续的，于是可以用布里渊区的有限 $\mathbf{k}$ 点近似描述连续能带。

由于波函数的非局域性，经常将固体中的单电子波函数对 Fourier 基函数展开。

2.5.4 交换关联泛函

之前的讨论说明，在密度泛函框架下，所有的复杂度（因此所有的计算复杂度）都归到能量泛函中的交换关联项 E_{xc} 上。由于 E_{xc} 的精确表示既在计算上会太复杂、实际上又没有显式的解析表达，因此在密度泛函理论计算中，需要对其进行近似；近似的好坏决定计算的精度，近似的复杂度决定计算的速度。

2.5.4.1 局域密度近似

最简单粗略的 E_{xc} 近似就是类似静电场的近似；或者，从数学上说，展开到第零阶微分——当地的电荷密度 ρ ，这称为局域密度近似 (LDA)[68]：

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(\rho) d^3\mathbf{r}$$

其具体形式通过对均匀电子气计算得到。

由于关联势的形式只在极限情形下才可解析表达，实际上通过量子蒙特卡罗得到的结果对关联势进行近似的插值，具体到在 VASP 等软件中出现的实际操作方法包括 Vosko-Wilk-Nusair (VWN)[69], Perdew-Wang (PW92)[70] 等。

局域密度近似在预测能隙等情况下有明显的误差；不过在计算石墨等体系时非常合适。

将自旋纳入考虑，LDA 就演化为局域自旋密度近似。

2.5.4.2 广义梯度近似

更精确的近似将交换关联能展开到包含电荷密度的梯度，称为广义梯度近似 [71, 71]

$$E_{XC}^{GGA} = \int \epsilon_{XC}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla \rho_{\uparrow}, \nabla \rho_{\downarrow}) \rho(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}$$

广义梯度近似中，交换能的大致表达式是

$$E_x[GGA] = E_x[LSDA] - \sum_{\sigma} \int F(s_{\sigma}) n_{\sigma}^{4/3} d\mathbf{r}$$

$$s_{\sigma} = \frac{|\nabla \rho_{\sigma}(\mathbf{r})|}{\nabla \rho_{\sigma}^{4/3}(\mathbf{r})}$$

根据 $F(s)$ 的不同形式，将 GGA 分为（根据交换关联势的性质进行调整得到的）Perdew-Wang 1991 (PW91)[72], Perdew-Burke-Ernzerhof 1996 (PBE)[73] 以及 BLYP[74, 75]。PBE 和 BLYP 是较为常见的。

GGA 在进行几何结构优化和基态能量计算时的精度是较好的，但计算半导体带隙仍有问题。

从局域密度近似到广义梯度近似，实质上是加入了密度 ρ 的一阶微分。更进一步地加入二阶微分就形成了 meta-GGA[76]；meta-GGA 还处于发展阶段。

2.5.4.3 DFT+U

对于强关联的 d 和 f 电子，局域密度近似和广义梯度近似常常无法很好地描述。有时可以通过在原子内部的库仑排斥项来描写局域化电子之间的库仑相互作用，称为 DFT+U[77, 78]。在利用 LDA+U 和 GGA+U 等时，需要提供 U 和 J 两个分别与局域的关联和交换效应有关的经验常数。这些常数的数值一般通过与实验拟合得到，数量级为 1-10eV。

2.5.4.4 杂化泛函

考虑到关联能远小于交换能 [79]，提出了将 Hatree-Fock 精确交换势引入 DFT，通过将 DFT 和 HF “杂交”、进行更大计算量的计算以换取更高精度的杂化泛函 [80]。杂化泛函对很多 LDA 和 GGA 无法很好解决的问题（如成键、半导体带隙等）提供了解决方案。特别地，经验上，PBE+U 倾向于误报半金属，而杂化泛函不会。

杂化泛函式的交换关联泛函由 Hatree-Fock 精确交换泛函

$$E_x^{\text{HF}} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \iint \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \psi_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \psi_i(\mathbf{r}_2) \psi_j(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$$

与其他显式的交换关联泛函线性组合而成，组合系数通过向精确计算的结果或实验结果拟合而得到。按照不同的具体组合方式，杂化泛函分为 B3LYP (Becke, three-parameter, Lee-Yang-Parr)[81]，PBE0[82, 83]，HSE (Heyd-Scuseria-Ernzerhof)[84] 等。

2.6 VASP 软件简介

VASP (Vienna Ab-Initio Simulation Package, 维也纳第一性原理模拟软件包)[85] 是基于密度泛函理论、采用模守恒赝势 [86] 或投影缀加平面波方法 [87] 和平面波基矢的第一性原理量子化学软件，开发者是维也纳大学的 Hafner 组。作为一种成熟的综合功能软件包，VASP 是最受欢迎的量子化学软件之一，在世界上的超级计算机使用中占用了高达 15% 的计算资源。VASP 支持杂化泛函、格林函数方法、多体微扰理论、磁性计算，功能包括分子动力学、几何优化、光学性质、电子结构计算等。

如同其他的量子化学软件一样，VASP 采用自洽场方法解 Kohn-Sham 方程获得 Kohn-Sham 波函数：通过电荷密度计算哈密顿量，再通过哈密顿量解电荷密度。在矩阵计算中，VASP 使用迭代矩阵对角化的方法。VASP 使用 Broyden 和 Pulay mixing 的方法 [88, 89] 以加快 Hatree-Fock 自洽场计算的收敛速度。

第3章 基于第一性原理计算的室温铁磁双钙钛矿半金属材料的高通量筛选

3.1 研究背景

3.1.1 双钙钛矿半金属材料的研究现状

作为室温半金属材料的主要候选者之一，双钙钛矿材料一直吸引了较多的理论和实验研究兴趣。由于 $A_2BB'O_6$ 的成分有较大的自由度，计算快捷、判据简单，双钙钛矿半金属材料的计算设计吸引了大批零星的计算研究。

对于 $A_2BB'O_6$ 的结构，已经发现了 $A=\text{Sr}[90-98, 98-101, 101], \text{Ba}[90, 102, 103], \text{La}[104-107]$ 的双钙钛矿半金属，也发现了一些形如 $AA'BB'O_6$ 的半金属材料，其中 $A, A'=\text{La}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ 等[50, 108]。

没有发现双钙钛矿半金属的一般机制。实际上，对于最典型的 $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ [35]，其半金属性的原因除了 $\text{Fe } t_{2g}-\text{O } 2p-\text{Mo } t_{2g}$ 的杂化引起下自旋方向的部分填充的轨道之外，还包括费米能级比较幸运地处在自旋的能隙里面[109]——后者显然是引起100%自旋极化的关键性因素。而对于极其相似的 $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$ ，自旋轨道耦合却破坏了半金属性[110]；同时， $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ 也会受到伴生相的影响[111]。这似乎说明，100%自旋极化的存在本身是一个幸运的事情（虽然部分填充的自旋轨道需要有价态的混合等原因），反而是半金属性的破坏有较为明确的机制。这或许是人们可以持续向这个主题灌水，但难以一劳永逸地解决这个双钙钛矿半金属这个题目的原因之一。

如前所述，半金属材料要投入实际应用，还有一些实际参数亟待提升；这些参数中，除了经常被讨论的居里温度之外，如磁各向异性、少数自旋带隙等参数，目前尚未得到充分的研究[39]。同时，由于PBE和PBE+U对半金属性质的很大概率的误报作用，采用杂化泛函进行验算是确实有必要的。本章中我们将试图通过计算双钙钛矿材料的上述实际参数，筛选出具有较好的实际参数的双钙钛矿半金属材料。

3.1.2 高通量研究范式

最近，随着超级计算能力的发展，可以承受的并行运算从几核发展到几十核、一百核以上的地步。按照一个原子一个核的近似最高效率方式，大多数无机材料在DFT下变得十分容易计算；基于高规模、大数据的材料设计范式发展起

来。这样的范例包括材料基因组计划 [112]，基于描述符的功能材料（如催化剂）设计 [113]，甚至基于文献阅读和机器学习的合成路径预测 (Allanore Group, MIT) 等。大数据作为一个新的方向，开始吸引更多人的注意力 (Reed Group, Stanford)。

如同大多数无机材料一样，钙钛矿材料的杂化泛函复杂度以下的计算已经变得过于容易；更快解决钙钛矿半金属材料设计这一要求使计算试错的规模开始变大起来；例如 First-Principles Study of Half-Metallic Materials in Double-Perovskite A_2FeMO_6 ($M = Mo, Re, \text{ and } W$) with IVA Group Elements Set on the A-Site Position [114] 的题目明显显示了这一趋势。至今为止，虽然已经有对 $A_2BB'O_6$ 钙钛矿材料的穷举性的文献总结 [115]，却没有对这族钙钛矿材料的比较大规模的高通量研究。

下面将说明，对于双钙钛矿半金属材料设计这一目的，采取高通量计算的方式是可行的、也是有一定必要的。测试发现，对于双钙钛矿材料的常用晶胞和稍粗略的计算精度，16 核并行 PBE+U 自洽计算的用时在几个小时的数量级内。于是，对于 $A, A' = La, Sr, Ba$, $B, B' =$ 过渡金属的 $(C_3^1 + C_3^2) \times C_{28}^2 = 2268$ 种大部分的双钙钛矿半金属候选材料进行遍历，所需时间在几个月的数量级上，是可以接受的。

高通量计算的必要性则是由于双钙钛矿半金属的基于定性分析的设计的困难。如前所述，虽然半金属性的破坏有许多明确的原因，但使半金属出现的机制则很大一部分是由于“幸运”。于是，半金属双钙钛矿材料的设计就只能依靠试错和无脑重复。而且，半金属性质强烈依赖于费米能级的位置，而由于数值误差的原因、或者交换关联势的固有误差，费米能级相对于少数自旋能隙的位置出现 1eV 的误差是很正常的事情；这就使得半金属的出现是一个很大程度上数值上随机的事件，而这种数值随机性完全是无法分析的。因此，有必要也有可能利用高通量研究方法进行双钙钛矿半金属材料的设计。

本章中，我们将采用高通量计算的方法，计算约 1500 种双钙钛矿材料的电子结构以及少数自旋带隙、磁相互作用常数、磁各向异性能等参数，从中筛选出可能的具有较好参数的室温双钙钛矿半金属材料。

3.2 计算方法和模型

3.2.1 DFT 计算参数

计算采用第一性原理密度泛函理论方法、广义梯度近似 PBE 泛函，利用 VASP 软件进行。利用 GGA+U 方法描述局域化的 d 和 f 电子。库仑关联常数 U 和 J 取值于其他几篇目的同样是设计双钙钛矿半金属材料的论文 [91, 94, 96, 99, 102, 104, 106, 108, 116–126]。计算使用投影缀加平面波方法，平

面波基函数的截断能取为 400eV ；总能量的收敛标准取为 $1 \times 10^{-5}\text{eV}$ 。在计算磁性相互作用常数时采用 $2 \times 1 \times 1$ 的超胞。

3.2.2 高通量计算流程

成功对 1500 种左右的型为 $\text{AA}'\text{BB}'\text{O}_6$ 的双钙钛矿材料进行了穷举式计算，其中 $\text{A}, \text{A}' = \text{La}, \text{Sr}, \text{Ba}$ （可重复）， $\text{B}, \text{B}' =$ 所有过渡金属；避开了 $\text{A}, \text{A}' = \text{La}, \text{B}, \text{B}' = 3\text{d}$ 金属的情形，因为这种类型的双钙钛矿已经被较广泛地研究。计算流程为：对于每一个双钙钛矿材料进行了保持对称性的几何结构优化、单点自洽计算、态密度计算，并根据是否出现半金属性进行了筛选。接着，对于所有表现出半金属性的材料，计算了其铁磁相和反铁磁相的单点能，并根据是否铁磁相能量低于反铁磁相进行了筛选。接着，对于所有铁磁半金属，计算了其磁各向异性能。最终，根据少数自旋带隙、磁相互作用常数（居里温度）、磁各向异性能大小对所有铁磁半金属材料进行排序，筛选出具有最优参数的铁磁半金属材料。另外，为保证准确性，下述筛选出的最好的材料都通过去掉对称性的几何结构优化和更精确的计算，以验证数值误差不会带来问题。

在高通量计算过程中，共计算了三个实际参数：少数自旋带隙、磁相互作用常数（居里温度）、磁各向异性能；其具体操作定义和计算方法如下：

半金属定义为费米能级 $\text{DOS} < 1 \times 10^{-4}$ 的材料。少数自旋带隙定义为费米能级附近少数自旋 $\text{DOS} < 1 \times 10^{-3}$ 同时多数自旋 $> 1 \times 10^{-3}$ 的窗口，通过编程批量处理实现。

磁相互作用常数基本遵从一般的 Ising 模型的定义，但不考虑自旋量子数，即能量 $E = J s_1 s_2, s_i = \pm 1$ 。在高通量计算的统计过程中，磁相互作用常数用铁磁相和反铁磁相能量之差 $E_{FM} - E_{AFM}$ 表征。对于大多数双钙钛矿，仅有一种磁性离子；磁性相互作用发生在二维平面方格内。因此从下述晶格可以看出

$$J = \frac{E_{AFM} - E_{FM}}{4}$$

又由于磁性相互作用发生在二维平面方格上，Ising 模型相变温度（居里温度 T_C ）服从

$$k_B T_C / J = \frac{2}{\ln(1 + \sqrt{2})} \simeq 2.27$$

由此可以从 $E_{AFM} - E_{FM}$ 推出居里温度。

磁各向异性能用下述原胞的 $\langle 001 \rangle, \langle 100 \rangle$ 和 $\langle 110 \rangle$ 方向的非共线计算得到的单点能的标准差描述。

3.2.3 电荷布居分析

由于双钙钛矿基本为离子化合物，可以通过化学键、晶体场理论、化学键等化学范式描述其电子结构；换言之，其包含（理论上无限大）较大信息量的电子结构可以较好地用几个整数描述。将无限大晶体中非局域化的周期波函数的信息转化为类似单分子的化学信息的过程就是电荷布局分析。

将分散于空间的电子归到各个原子上，最主要的问题就是如何划分成键的原子；按照不同的思路，主要的方法包括 Mulliken 布居分析 [127], Bader 布居分析 [128] 等。限于数据库维护和重新计算的困难，本文中的布居分析都是 VASP 进行的原始版本：原子上的总电荷等于 Wigner-Seitz 半径内所有电子密度的积分，将其对 s,p,d,f 轨道投影得到轨道上的布居数；总磁矩为 α, β 总密度之差。这些结果可以从 OUTCAR 中读到；同时，作为对比，从 V_RHFIN 和 POTCAR 文件中读出孤立原子的电子结构。

3.2.4 多变量相关性分析

为考察双钙钛矿的构性关系，需要考察多个关于电子结构的描述符是否与目标性质线性相关。这里需要进行多变量相关性分析，方法如下。

对于多个随机变量 $x_1, \dots, x_n$ 和因变量 y ，相关系数 r 定义为

$$r_{xy} = \frac{\sum x_i y_i - n \bar{x} \bar{y}}{n s_x s_y}$$

定义向量

$$c = (r_{x1y}, \dots, r_{xNy})^T$$

与矩阵

$$R_{xx} = \begin{pmatrix} r_{x1x1} & r_{x1x2} & \dots & r_{x1xN} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ r_{xNx1} & r_{xNx2} & \dots & r_{xNxN} \end{pmatrix}$$

则多变量相关系数 r 定义为

$$r^2 = c^T R_{xx}^{-1} c$$

相关系数 $0 < r < 1$ ，越接近 1 说明 $x_1, \dots, x_n$ 在线性意义上与 y 越相关。一般来说， $r > 50\%$ 才能够作为明确的线性相关性的依据。由于电子数、原子序数、磁矩等参量之间都是线性相关的，有理由认为该定义能够较好地确定描述符的好坏。

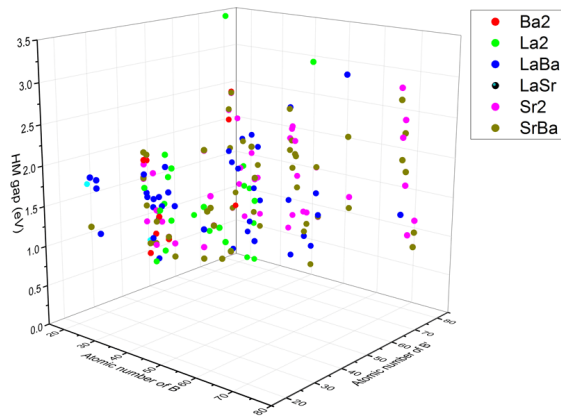


图 3.1 少数自旋能隙与 B,B' 原子序数的关系

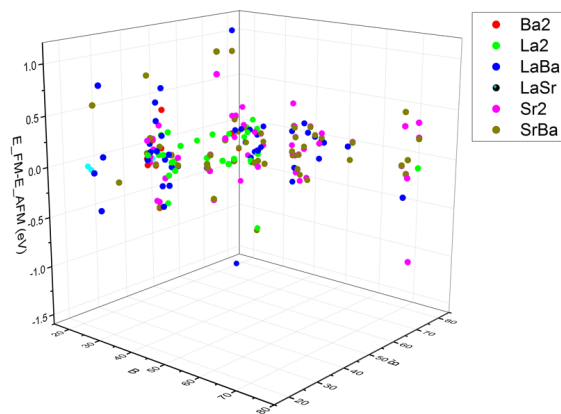


图 3.2 铁磁相与反铁磁相能量差与 B,B' 原子序数的关系

3.3 计算结果与分析

3.3.1 高通量计算统计结果与分析

对近 2000 种材料的计算中, 1500 种左右的材料顺利完成计算, 约 185 种在铁磁相下被判断为半金属, 其中约 105 种为铁磁半金属; 三项参数均在所有材料排名前 50 名的共 7 种, $\text{Sr}_2\text{HfOsO}_6$, SrBaMoLaO_6 , $\text{Sr}_2\text{MoLaO}_6$, Ba_2VZrO_6 , $\text{La}_2\text{ZnMoO}_6$, $\text{Sr}_2\text{RuHfO}_6$, SrBaRuHfO_6 。假设三种参数互相独立, 那么应该共发现 13 种, 这较明显地说明想要达到三种参数同时最大是困难的, 即三种参数之间互相是拮抗的。这并非无法理解。根据海森堡交换作用模型, 3d 过渡金属是最容易产生磁性的 (进而作为半金属性的基础); 但是, 强自旋轨道耦合主要在重元素 (4d,5d) 中发生, 于是产生了矛盾。这可能还与 B 和 B' 的半径比影响晶格结构和成键方式有关。

将上述三类实际参数对 B 和 B' 的原子序数作图, 如图 3.1, 图 3.2, 图 3.3 所示。

其中筛选出三项参数都较高的材料, 其参数与之前同主题文章 [118] 相比于表 3.1 中。可以看到有较大改善。如果接受出现半金属性具有较大随机性的假

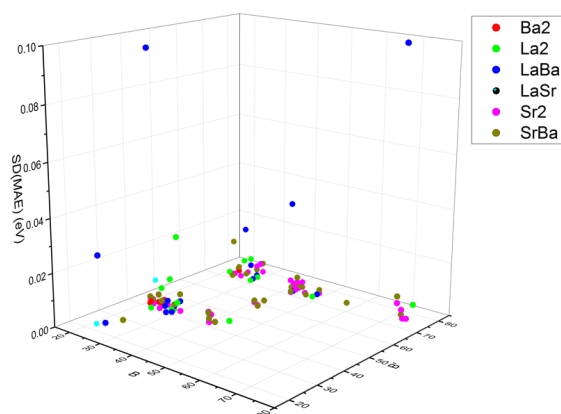


图 3.3 磁各向异性与 B,B' 原子序数的关系

表 3.1 参数较好的室温双钙钛矿半金属

	磁各向异性 / meV	居里温度 / 1000K	少数自旋带隙 / eV
$\text{Sr}_2\text{HfOsO}_6$	2.836303855	0.871521628	2.489
Ba_2VZrO_6	2.357496271	0.78644282	1.897
La_2ZnMo_6	3.2807	0.933049186	1.837
(JACS) $\text{La}(\text{Mn},\text{Zn})\text{AsO}$	0.5	0.55	1.4

设,那么该结果较好理解——随机行走(元素替换)覆盖的范围与步数基本成正比相关。

3.3.2 相关性分析

在基于定性分析的计算材料设计中,设计者根据分析,提出可能符合要求的化合物的元素组成。回过头来看,如果要在没有计算结果的情况下进行定性分析,就需要根据原子序数和目标参数(磁各向异性等)的关系进行设计。于是,可以通过考察元素组成(原子序数)与目标参数的相关性来考察是否存在这样的关系。利用 excel 计算 B,B' 原子序数和磁各向异性、居里温度、少数自旋带隙的相关系数,如表 3.2 所示。

表 3.2 B,B' 原子序数与参数之间的相关系数

类型	磁各向异性 / meV	居里温度 / 1000K	少数自旋带隙 / eV
La2	0.2114	0.2652	0.3613
Sr2	0.1811	0.0997	0.2820
Ba2	0.3084	0.3431	0.3749
LaBa	0.4727	0.1589	0.1405
SrBa	0.0986	0.22	0.2277

可以看出, r 值普遍在 0.2 左右 (LaBa 的高 r 值是由于可统计的半金属材料

样本太少)。除此之外,也将诸如 B, B' 原子序数最大值减最小值、最大值、最小值等参数与目标进行了相关分析(不在此列出结果),没有发现改善;换言之,没有理由认为元素组成和实用参数之间有明显关系。比如,不能认为 B 和 B' 都是 $3d$ 元素、有利于强磁性就有利于半金属的产生;实际上,之前进行的零星计算给笔者的印象似乎是两个 $3d$ 元素不如一个 $3d$ 元素、一个更重的元素更容易产生半金属性。又比如不能简单认为重元素就有利于产生更大的磁各向异性,这可能是因为磁各向异性取决于电子结构和 d 电子布居数目,而这是由各个原子所带的电子重新分布决定的。由此,可以部分地理解为什么双钙钛矿半金属材料的设计一直没有统一的设计范式。

抛开材料设计本身,我们现在考察双钙钛矿的电子结构及其参数的关系。这些电子结构当然无法再计算前直接获得,但对其内在机制的分析或许会有利于加深对半金属性的理解——或者进一步说明轨道布居不足以描述这些参数。

首先,计算所有与布居数相关的参数与三个参数的关联性。将 94 种数据正常的双钙钛矿半金属材料作为样本, $AA'BB'O_6$ 中 A, A', B, B' 原子序数与孤立原子价电子数目、形成双钙钛矿后原子电荷、原子总磁矩、 B/B' 的 p/d 轨道布居数作为自变量,少数自旋带隙、铁磁相与反铁磁相能量差、磁各向异性能作为因变量计算相关系数,得到表 3.3。

有意思的是,少数自旋带隙这个看起来较为随机的参数与电子布居有较强的关联性(虽然还没有强到足以显著否定无相关性假设的程度)。这预示着可以通过电子布居“预测”材料是否是好的半金属(非半金属理论上该值应该为 0 或者负值;当然,没有纳入统计)。再考虑到双钙钛矿半金属 Sr_2FeMoO_6 就是混合价态 (mixed valence) 的化合物,似乎可以将这个现象解释为:半金属需要较宽的未填满的多数自旋轨道,这与 B 和 B' 原子的价态有关,进而与布居数有关。

下面进一步探究少数自旋带隙与各参数的相关性。试验发现,去掉所有与 A/A' 相关的信息,多变量相关系数基本不变;这验证了 A/A' 在双钙钛矿中基本上总是处于稳定价态。但如果去掉 B/B' 的总电荷量,或者去掉 B/B' 在 p/d 轨道的布居数,相关系数都会降到 50% 左右;这应该表明少数自旋带隙不仅与 p/d 轨道有关,也与 s 轨道有关;这也许可以用未填满的 s 轨道等效于电子/空穴掺杂、从而影响多数自旋未填满轨道解释。类似的现象在 p 轨道上发生过 [37]。不过,这里少数自旋带隙采用的是 PBE 而非杂化泛函的计算结果,可能是不准确的(实际上,根据后来的验算, PBE 根本就不准)。

铁磁性强弱,虽然直观上看应该与元素组成(是否为 $3d$ 原子)、磁矩大小有关,相关性却很差。这或许要归咎于钙钛矿中可能出现的各种自发磁化机制的相互作用使得规律不明显。从这里无法判断磁各向异性与电子布居有明显的关系,也就无法进一步研究。这说明,电子布居并不包含足够的信息,预测铁磁性的强弱。

磁各向异性。有意思的是,去掉与 A 有关的信息会使相关系数从 0.5 降到

0.3 左右，也就是说 A/A' 对磁各向异性有作用；考虑到 A/A' 只有 6 种组合，结论是显著的。由于 A 上并没有开放 d 壳层，或许只能用不同的 A/A' 组合会失去不同量的电子来说明：由于 A/A' 和氧元素的价态相对固定， A/A' 常见化合价越高，向 B/B' 的 d 轨道贡献的电子越多，直接影响与磁各向异性有关的电子数目。此外， B/B' 的原子磁矩是否去掉不影响相关系数，这说明只要电子排布在相应轨道上，自旋取向无关紧要，这是容易理解的。意外的是， B/B' 的轨道布居不影响相关系数，只能认为 s 轨道不太重要，而 p/d 轨道的信息包含在原子净电荷中了。

表 3.3 元素组成、电子布居与半金属材料实际参数的相关性分析

类型	少数自旋带隙	铁磁相与反铁磁相能量差	磁各向异性能 / eV
相关系数	0.7075	0.4176	0.5067

不影响自变量与各性能参数相关系数的最小自变量组合如表 3.4 所示。

表 3.4 不影响相关系数的最小自变量组合

参数	最小自变量组合
少数自旋带隙	B/B' 孤立原子价电子数、原子电荷、磁矩、 B/B' p/d 轨道布居数
磁各向异性能	A/A' 孤立原子价电子数、 B/B' 孤立原子价电子数、原子电荷

3.4 双钙钛矿半金属的电子结构

3.4.1 计算方法与模型

本节中，将对前一节中低精度、高通量计算筛选出的数种室温双钙钛矿半金属材料进行计算表征，分析其电子结构和磁性性质，进一步探究双钙钛矿半金属材料的设计范式。

计算采用第一性原理密度泛函理论方法、广义梯度近似 PBE 泛函，利用 VASP 软件进行。K 点网格取为 $8 \times 8 \times 6$ ；几何结构优化的能量收敛判据取为 $1 \times 10^{-6} \text{ eV}$ ，受力判据为 $0.01 \text{ eV/\AA}$ ，关闭对称性；静态计算能量收敛判据取为 1×10^{-8} 。计算没有使用 PBE+U 的原因是因为准备之后用杂化泛函计算态密度，但杂化泛函计算结果还没有出来。

下面将介绍目前完成部分计算的 Ba_2VZrO_6 的结果。

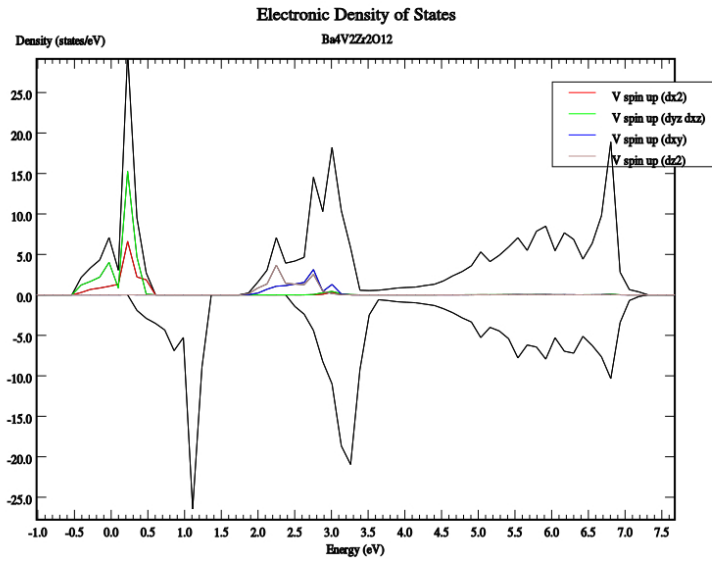


图 3.4 Ba_2VZrO_6 在 PBE 计算下的态密度

3.4.2 几何优化

计算采用双钙钛矿材料的典型晶胞，如图 1.4所示。经过弛豫，优化后的结构在 0.1 的精度下未发生氧原子八面体的畸变；晶胞为四方晶胞， $a = 5.81\text{\AA}$, $b = 5.81\text{\AA}$, $c = 8.30\text{\AA}$ ，空间群为 $P42/m$ 。

3.4.3 电子结构

计算得到的 Ba_2VZrO_6 在 PBE 计算下的（分波）态密度如图 3.4所示（由于这个计算主要是为杂化泛函计算做准备，既没有增加 DOS 取点密度也没 +U）。图中 d_{xz} 和 d_{yz} 是简并的，因此在一起画出。可以看出，未填满的 d_{xz} ， d_{yz} 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道是造成费米能级跨过少数自旋带隙的主要原因。

通过将分波态密度积分到费米能级（类似于 VASP 在 OUTCAR 中在 Wigner-Seitz 半径内将波函数投影到 spdf 轨道），可以获得各个轨道的布居数，如表 3.5所示。同时，Wigner-Seitz 半径内各原子的总电荷数如表 3.6所示；磁矩集中在 V 原子上，为 $0.96\mu_B/\text{原子}$ 。

表 3.6中数据与（忘了用 LAECHG=.TRUE. 的）Bader 分析结果基本相同。读表 3.6中数据，首先可以确定 Ba 的电子组态为 $\text{Ba}^{2+} s^2 5p^6$ ，O 为 $\text{O}_2^{2-} s^2 2p^6$ ，其中 O 原子表面数目过少是由于其成键所致，Bader charge 即为 7.5。表 3.6同时支持 V^{5+} 和 Zr^{3+} 的电子组态，此时 Zr 无电子，V 有一个电子；V 上约 $1\mu_B$ 的磁矩也证明这个猜想。

进一步地，表 3.5说明 V 上并没有一个 d 轨道被填满，而是各个轨道被分别

表 3.5 V 和 Zr 原子的轨道布居数

V1 $\uparrow$	s	0.24	p_y	0.15	p_z	0.14	p_x	0.15	d_{yz}	0.41	d_{xy}	0.34	d_{z^2}	0.37	d_{xz}	0.33	$d_{x^2-y^2}$	0.30
V2 $\uparrow$	s	0.24	p_y	0.15	p_z	0.14	p_x	0.15	d_{yz}	0.42	d_{xy}	0.33	d_{z^2}	0.36	d_{xz}	0.33	$d_{x^2-y^2}$	0.31
V1 $\downarrow$	s	0.24	p_y	0.21	p_z	0.14	p_x	0.21	d_{yz}	0.41	d_{xy}	0.14	d_{z^2}	0.36	d_{xz}	0.14	$d_{x^2-y^2}$	0.16
V2 $\downarrow$	s	0.24	p_y	0.20	p_z	0.15	p_x	0.22	d_{yz}	0.39	d_{xy}	0.14	d_{z^2}	0.37	d_{xz}	0.14	$d_{x^2-y^2}$	0.16
Zr1 $\uparrow$	s	0.26	p_y	0.13	p_z	0.13	p_x	0.13	d_{yz}	0.30	d_{xy}	0.17	d_{z^2}	0.32	d_{xz}	0.17	$d_{x^2-y^2}$	0.17
Zr2 $\uparrow$	s	0.26	p_y	0.13	p_z	0.13	p_x	0.13	d_{yz}	0.30	d_{xy}	0.17	d_{z^2}	0.31	d_{xz}	0.17	$d_{x^2-y^2}$	0.17
Zr1 $\downarrow$	s	0.24	p_y	0.14	p_z	0.14	p_x	0.14	d_{yz}	0.41	d_{xy}	0.16	d_{z^2}	0.36	d_{xz}	0.16	$d_{x^2-y^2}$	0.17
Zr2 $\downarrow$	s	0.25	p_y	0.14	p_z	0.14	p_x	0.14	d_{yz}	0.42	d_{xy}	0.16	d_{z^2}	0.36	d_{xz}	0.16	$d_{x^2-y^2}$	0.17

表 3.6 各原子的总电荷数

Ba	7.94 7.94 7.94 7.94											
V	4.85 4.85											
Zr	3.70 3.70											
O	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05	5.05

部分填充；按照“产生磁矩的轨道才是真正被填充的轨道”的原理（因为那 $1\mu_B$ 应该正好对应 V 上面的一个电子，而其他电子应该只是溢出值），推断出被部分填满的有 d_{xz} ， d_{yz} 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道——与 DOS 计算符合。这三个轨道被部分填满的原因可以由晶体场理论解释： e_g-t_{2g} 分裂后，这三个方向没有正对任何离子，所受的排斥最小，能量升高少，故被部分填满。由于是部分填满，费米能级在这个方向的 DOS 非零；由于磁性强度在比较幸运的范围，另一个自旋方向在这个能量上没有轨道分布；于是出现半金属性质。这种半金属性的机理与 Sr_2FeMoO_6 的机理类似，都与轨道能量简并造成部分填充的轨道有关。

可以预计，+U 后的结果是 d_{xz} 等轨道分裂为能量距离为 U 的两半，从而部分影响半金属性。

3.5 总结与展望

本章中，利用高通量第一性原理计算的方法，对 1500 种双钙钛矿材料的电子结构进行计算，从中筛选出半金属铁磁体，并计算其少数自旋能隙、居里温度、磁各向异性等性能参数，最终筛选出几种综合性能较好的室温双钙钛矿半金属材料。它们的参数相比以前的结果有了较大的提升，可能成为良好的自旋电子学材料。

同时，对高通量计算得到的样本容量为 1500 的双钙钛矿的数据库进行了一些分析。利用多变量相关系数，分析了元素组成与半金属性和各性能参数的关系，说明定性分析设计半金属材料的困难。同时，分析了双钙钛矿材料种各元素的价态、电子的轨道布居等与其性能参数的关系。较低的相关性系数说明电子

布居尚不足以提供足够的关于半金属的信息；简单来说，半金属性不仅仅是明白了“哪个轨道有几个电子”就能解决的。而且，即使是一些与自变量关联较大的参数，也是多因素相互作用的结果。假设 PBE 计算提供了足够的精度、统计结果没有出现小概率事件，以上分析说明了为什么目前的半金属设计都是基于已有材料和已有的较复杂机制做小规模调整、而不是直接从头设计，也体现了大规模设计的必要性以及高通量计算用于室温双钙钛矿半金属设计的可行性。此外，在分析中发现的一些规律应该能对双钙钛矿半金属及其性能参数的理论设计和优化提供一定的指导作用。

虽然半金属性质的出现较为复杂、有随机性，但仍有一定规律可循；之前研究和以上分析中得到的各种规律，使得从已有的计算、分析结果基础上进行修饰调整以设计半金属材料成为可能。例如，费米能级可以通过加栅压或者电子/空穴掺杂进行调节，这在对态密度已经有一定了解的情况下是可能的。半满轨道，例如能量上交叠的 O 2p 轨道与金属 d 轨道也可以引起半金属性，在已经大致知道各 orbital 能量进行设计时是可以借鉴的。位阻现象（steric effect）可以调节晶胞的几何构型与畸变程度，从而影响成键和晶体场的强度，也可以用来调控电子结构和态密度。总之，除了高通量计算之外，双钙钛矿丰富的构性关系可以被用于设计半金属材料。

此外，在本章中，计算表征了一种发现的双钙钛矿半金属材料 Ba_2VZrO_6 ，讨论了其晶格结构、电子结构、磁性性质以及半金属性的机理，发现其机制就是比较常见的半满轨道和较为幸运的费米能级的位置，部分验证了之前高通量计算的结果，阐明了一种普遍的半金属性的机制。

为了设计更加适合实用的室温半金属材料，一些对于自旋电子学材料的其他的实际要求，包括避免自旋反转相变引起半金属性的失去，以及避免在合成过程中产生伴生相，仍然是实际半金属材料设计仍需解决的问题。

参考文献

- [1] Walther Gerlach and Otto Stern. Der experimentelle nachweis der richtungsquantelung im magnetfeld. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 9(1):349–352, 1922.
- [2] Walther Gerlach and Otto Stern. Das magnetische moment des silberatoms. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 9(1):353–355, 1922.
- [3] SA Wolf, DD Awschalom, RA Buhrman, JM Daughton, S Von Molnar, ML Roukes, A Yu Chtchelkanova, and DM Treger. Spintronics: a spin-based electronics vision for the future. *Science*, 294(5546):1488–1495, 2001.
- [4] Igor Žutić, Jaroslav Fabian, and S Das Sarma. Spintronics: Fundamentals and applications. *Reviews of modern physics*, 76(2):323, 2004.
- [5] David D Awschalom and Michael E Flatté. Challenges for semiconductor spintronics. *Nature Physics*, 3(3):153–159, 2007.
- [6] Mario Norberto Baibich, Jean Marc Broto, Albert Fert, F Nguyen Van Dau, Frédéric Petroff, P Etienne, G Creuzet, A Friederich, and J Chazelas. Giant magnetoresistance of (001) fe/(001) cr magnetic superlattices. *Physical review letters*, 61(21):2472, 1988.
- [7] J Barnaś, A Fuss, RE Camley, P Grünberg, and W Zinn. Novel magnetoresistance effect in layered magnetic structures: Theory and experiment. *Physical Review B*, 42(13):8110, 1990.
- [8] H Ohno, A Shen, F Matsukura, A Oiwa, A Endo, S Katsumoto, and Y Iye. (ga, mn) as: a new diluted magnetic semiconductor based on gaas. *Applied Physics Letters*, 69(3):363–365, 1996.
- [9] Hideo Ohno. Making nonmagnetic semiconductors ferromagnetic. *science*, 281(5379):951–956, 1998.
- [10] JM Kikkawa, IP Smorchkova, N Samarth, and DD Awschalom. Room-temperature spin memory in two-dimensional electron gases. *Science*, 277(5330):1284–1287, 1997.
- [11] Supriyo Datta and Biswajit Das. Electronic analog of the electro-optic modulator. *Applied Physics Letters*, 56(7):665–667, 1990.
- [12] Jagadeesh Subbiah Moodera, Lisa R Kinder, Terrilyn M Wong, and R Meservey. Large magnetoresistance at room temperature in ferromagnetic thin film tunnel junctions. *Physical review letters*, 74(16):3273, 1995.
- [13] Terunobu Miyazaki and N Tezuka. Giant magnetic tunneling effect in fe/al 2 o 3/fe junction. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 139(3):L231–L234, 1995.
- [14] M Holub, J Shin, D Saha, and P Bhattacharya. Electrical spin injection and threshold reduction in a semiconductor laser. *Physical review letters*, 98(14):146603, 2007.
- [15] Bernard Dieny, Virgil S Speriosu, Stuart SP Parkin, Bruce A Gurney, Dennis R Wilhoit, and Daniele Mauri. Giant magnetoresistive in soft ferromagnetic multilayers. *Physical Review B*, 43(1):1297, 1991.
- [16] H Ohno, D Chiba, F Matsukura, T Omiya, E Abe, T Dietl, Y Ohno, and K Ohtani. Electric-field control of ferromagnetism. *Nature*, 408(6815):944–946, 2000.
- [17] Yongqing Li, Peng Xiong, Stephan von Molnár, Steffen Wirth, Yuzo Ohno, and Hideo Ohno. Hall magnetometry on a single iron nanoparticle. *Applied Physics Letters*, 80(24):4644–4646, 2002.
- [18] Supriyo Bandyopadhyay and Marc Cahay. Electron spin for classical information processing: a brief survey of spin-based logic devices, gates and circuits. *Nanotechnology*, 20(41):412001, 2009.
- [19] JK Furdyna. Diluted magnetic semiconductors: an interface of semiconductor physics and magnetism. *Journal of Applied Physics*, 53(11):7637–7643, 1982.
- [20] Takahiko Sasaki, Saki Sonoda, Yoshiyuki Yamamoto, Ken-ichi Suga, Saburo Shimizu, Kouichi Kindo, and Hidenobu Hori. Magnetic and transport characteristics on high curie temperature ferromagnet of mn-doped gan. *Journal of applied physics*, 91(10):7911–7913, 2002.
- [21] RA De Groot, FM Mueller, PG Van Engen, and KHJ Buschow. New class of materials: half-metallic ferromagnets. *Physical Review Letters*, 50(25):2024, 1983.
- [22] S Von Molnar. Transport properties of the europium chalcogenides. *IBM Journal of Research and Development*, 14(3):269–275, 1970.

- [23] JS Moodera, R Meservey, and X Hao. Variation of the electron-spin polarization in euse tunnel junctions from zero to near 100% in a magnetic field. *Physical review letters*, 70(6):853, 1993.
- [24] Tiffany S Santos and Jagadeesh S Moodera. Observation of spin filtering with a ferromagnetic euo tunnel barrier. *Physical Review B*, 69(24):241203, 2004.
- [25] Bang-Gui Liu. Half-metallic ferromagnetism and stability of transition metal pnictides and chalcogenides. In *Half-metallic Alloys*, pages 267–291. Springer, 2005.
- [26] Wen-Hui Xie, Ya-Qiong Xu, Bang-Gui Liu, and DG Pettifor. Half-metallic ferromagnetism and structural stability of zincblende phases of the transition-metal chalcogenides. *Physical review letters*, 91(3):037204, 2003.
- [27] Iosif Galanakis and Phivos Mavropoulos. Zinc-blende compounds of transition elements with n, p, as, sb, s, se, and te as half-metallic systems. *Physical Review B*, 67(10):104417, 2003.
- [28] STEPHAN VON MOLN and DAN Rand. New materials for semiconductor spin-electronics. *Proceedings of the IEEE*, 91(5), 2003.
- [29] JMD Coey and M Venkatesan. Half-metallic ferromagnetism: Example of cro2. *Journal of Applied Physics*, 91(10):8345–8350, 2002.
- [30] Erjun Kan, Zhenyu Li, and Jinlong Yang. Magnetism in graphene systems. *Nano*, 3(06):433–442, 2008.
- [31] Hui Wang, Jiajia Zhang, Xudong Hang, Xiaodong Zhang, Junfeng Xie, Bica Pan, and Yi Xie. Half-metallicity in single-layered manganese dioxide nanosheets by defect engineering. *Angewandte Chemie*, 127(4):1211–1215, 2015.
- [32] Yoon-Suk Kim and Yong-Chae Chung. Magnetic and half-metallic properties of cr-doped β -sic. *Magnetics, IEEE Transactions on*, 41(10):2733–2735, 2005.
- [33] Hao Jin, Ying Dai, Yan-Dong Ma, Xin-Ru Li, Wei Wei, Lin Yu, and Bai-Biao Huang. The electronic and magnetic properties of transition-metal element doped three-dimensional topological dirac semimetal in cd 3 as 2. *Journal of Materials Chemistry C*, 3(15):3547–3551, 2015.
- [34] Vajihah Alijani, Juergen Winterlik, Gerhard H Fecher, S Shahab Naghavi, and Claudia Felser. Quaternary half-metallic heusler ferromagnets for spintronics applications. *Physical Review B*, 83(18):184428, 2011.
- [35] K-I Kobayashi, T Kimura, H Sawada, K Terakura, and Y Tokura. Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure. *Nature*, 395(6703):677–680, 1998.
- [36] K-I Kobayashi, T Kimura, Y Tomioka, H Sawada, K Terakura, and Y Tokura. Intergrain tunneling magnetoresistance in polycrystals of the ordered double perovskite sr 2 fere 6. *Physical Review B*, 59(17):11159, 1999.
- [37] Xiangang Wan, Masanori Kohno, and Xiao Hu. Robust half-metallic character and large oxygen magnetism in a perovskite cuprate. *Physical review letters*, 95(14):146602, 2005.
- [38] Ningning Zu, Jing Wang, Ying Wang, and Zhijian Wu. Half metallicity in sr 2 croso 6 via na doping. *Journal of Alloys and Compounds*, 636:257–260, 2015.
- [39] Xingxing Li, Xiaojun Wu, and Jinlong Yang. Room-temperature half-metallicity in la (mn, zn) aso alloy via element substitutions. *Journal of the American Chemical Society*, 136(15):5664–5669, 2014.
- [40] Xingxing Li, Xiaojun Wu, Zhenyu Li, Jinlong Yang, and JG Hou. Bipolar magnetic semiconductors: a new class of spintronics materials. *Nanoscale*, 4(18):5680–5685, 2012.
- [41] O Nganba Meetei, Onur Erten, Anamitra Mukherjee, Mohit Randeria, Nandini Trivedi, and Patrick Woodward. Theory of half-metallic double perovskites. i. double exchange mechanism. *Physical Review B*, 87(16):165104, 2013.
- [42] MA Pena and JLG Fierro. Chemical structures and performance of perovskite oxides. *Chemical reviews*, 101(7):1981–2018, 2001.
- [43] M Bowen, Jean-Luc Maurice, A Barthél my, M Bibes, D Imhoff, V Bellini, R Bertacco, D Wortmann, P Seneor, E Jacquet, et al. Using half-metallic manganite interfaces to reveal insights into spintronics. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(31):315208, 2007.
- [44] Kartik Samanta, Prabuddha Sanyal, and Tanusri Saha-Dasgupta. Half-metallic behavior in doped sr2croso6 double perovskite with high transition temperature. *Scientific reports*, 5, 2015.
- [45] Benjamin Balke, Sabine Wurmehl, Gerhard H Fecher, Claudia Felser, and J rgen K bler. Rational design of new materials for spintronics: Co2fez (z= al, ga, si, ge). *Science and Technology of advanced Materials*, 2016.

- [46] Ch Hordequin, D Ristoiu, L Ranno, and J Pierre. On the cross-over from half-metal to normal ferromagnet in NiMnSb . *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems*, 16(2):287–293, 2000.
- [47] CY Fong, MC Qian, Kai Liu, LH Yang, and JE Pask. Design of spintronic materials with simple structures. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 8(7):3652–3660, 2008.
- [48] Applied Chemistry. Hydrothermal synthesis and characterization of. 25(4):4423–4426, 1990.
- [49] Andrey Berenov, Eloisa Angeles, Jeremy Rossiny, Edwin Raj, John Kilner, and Alan Atkinson. Structure And Transport In Rare - earth Ferrates. *Journal of Power Sources*, page 1000.
- [50] Artem M. Abakumov, Marta D. Rossell, Sergey a. Seryakov, Marina G. Rozova, Maria M. Markina, Gustaaf Van Tendeloo, and Evgeny V. Antipov. Synthesis and crystal structure of novel CaRMnSnO_6 ($R = \text{La, Pr, Nd, Sm-Dy}$) double perovskites. *Journal of Materials Chemistry*, 15:4899, 2005.
- [51] Paris W. Barnes, Michael W. Lufaso, and Patrick M. Woodward. Structure determination of $\text{A}_2\text{M}_3+\text{TaO}_6$ and $\text{A}_2\text{M}_3+\text{NbO}_6$ ordered perovskites: Octahedral tilting and pseudosymmetry. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 62:384–396, 2006.
- [52] L Bocher, R Robert, M H Aguirre, S Malo, S Hébert, A Maignan, and A Weidenkaff. Chimie douce synthesis methods applied for the development of thermoelectric perovskite-type phases. pages 1–3.
- [53] Ana Ecija, Karmele Vidal, Aitor Larrañaga, Luis Ortega-san martin, María Isabel Arriortua, Vasco Euskal, Herriko Unibertsitatea, and U P V Ehu. Synthetic Methods for Perovskite Materials – Structure and Morphology. *Advances in Crystallization Processes*, 19:485–505, 2012.
- [54] Ioana a. Gorodea. Influence of the B-site cation nature on crystal structure and magnetic properties of Ca_2BMoO_6 ($B = \text{Cr, La, Sm}$) double perovskite. *Acta Chemica Iasi*, 22:145–154, 2014.
- [55] Ka Khamkar. Preparation, Wettability properties of perovskite-type composite oxides nanocrystals by Combustion Route. *Archives of Applied ...*, 4(3):1522–1527, 2012.
- [56] Graham King, Srinivasa Thimmaiah, Akansha Dwivedi, and Patrick M Woodward. Synthesis and Characterization of New $\text{AA}'\text{BWO}_6$ Perovskites Exhibiting Simultaneous Ordering of A -Site and B -Site Cations. *Chemistry of Materials*, 19(3):6451–6458, 2007.
- [57] Edwin Ramarosan, Roger Kieffer, and Alain Kiennemann. B SITE CATIONIC PARTIAL SUBSTITUTION BY La^{3+} DOPING IN THE Sr_2CoWO_6 DOUBLE PEROVSKITE: A XRPD STRUCTURAL STUDY. *The Journal of the Argentine Chemical Society*, 1:645–646, 1982.
- [58] Hiroshi Shiraki, Takashi Saito, Masaki Azuma, and Yuichi Shimakawa. Metallic Behavior in A -Site-Ordered Perovskites $\text{A}_{1-x}\text{Cu}_x\text{V}_4\text{O}_{12}$ with $A = \text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{and Y}^{3+}$. *Journal of the Physical Society of Japan*, 77:064705, 2008.
- [59] Grace Rafaela Oliveira Silva. Synthesis and Characterization of $\text{La}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Co}_1\text{-xO}_3$ Perovskites via Complex Precursor Methods. *Materials Sciences and Applications*, 01(June):39–45, 2010.
- [60] Jiandong Zheng, Xiongfeng Lang, and Changjiang Wang. Effect of preparation method on catalytic properties of double perovskite oxides $\text{LaSrFeMo}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_6$ for methane combustion. *Advances in Chemical Engineering and Science*, 4(July):367–373, 2014.
- [61] Werner Heisenberg. Quantum-theoretical re-interpretation of kinematic and mechanical relations. *Z. Phys*, 33:879–893, 1925.
- [62] Erwin Schrödinger. Quantisierung als eigenwertproblem. *Annalen der physik*, 385(13):437–490, 1926.
- [63] Douglas R Hartree. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part i. theory and methods. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, volume 24, pages 89–110. Cambridge Univ Press, 1928.
- [64] Max Born and Robert Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20):457–484, 1927.
- [65] W Khon and LS Sham. *Phys. Rev*, 140:A1133, 1965.
- [66] 黄昆. 固体物理学北京: 人民教育出版社. 1979.
- [67] Roald Hoffmann. How chemistry and physics meet in the solid state. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 26(9):846–878, 1987.
- [68] Walter Kohn and Lu Jeu Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A):A1133, 1965.

- [69] SH Vosko, LI Wilk, and M Nusair. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of physics*, 58(8):1200–1211, 1980.
- [70] John P Perdew and Yue Wang. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, 45(23):13244, 1992.
- [71] David C Langreth and MJ Mehl. Beyond the local-density approximation in calculations of ground-state electronic properties. *Physical Review B*, 28(4):1809, 1983.
- [72] John P Perdew, JA Chevary, SH Vosko, Koblar A Jackson, Mark R Pederson, DJ Singh, and Carlos Fiolhais. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Physical Review B*, 46(11):6671, 1992.
- [73] John P Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18):3865, 1996.
- [74] Axel D Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical review A*, 38(6):3098, 1988.
- [75] Chengteh Lee, Weitao Yang, and Robert G Parr. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B*, 37(2):785, 1988.
- [76] Jianmin Tao, John P Perdew, Viktor N Staroverov, and Gustavo E Scuseria. Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids. *Physical Review Letters*, 91(14):146401, 2003.
- [77] AI Liechtenstein, VI Anisimov, and J Zaanen. Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in mott-hubbard insulators. *Physical Review B*, 52(8):R5467, 1995.
- [78] SL Dudarev, GA Botton, SY Savrasov, CJ Humphreys, and AP Sutton. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An lsda+ u study. *Physical Review B*, 57(3):1505, 1998.
- [79] Axel D Becke. Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics. *The Journal of chemical physics*, 140(18):18A301, 2014.
- [80] Axel D Becke. A new mixing of hartree-fock and local density-functional theories. *The Journal of Chemical Physics*, 98(2):1372–1377, 1993.
- [81] Axel D Becke. Density-functional thermochemistry. iii. the role of exact exchange. *The Journal of chemical physics*, 98(7):5648–5652, 1993.
- [82] John P Perdew, Matthias Ernzerhof, and Kieron Burke. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. *The Journal of Chemical Physics*, 105(22):9982–9985, 1996.
- [83] Carlo Adamo and Vincenzo Barone. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The pbe0 model. *The Journal of chemical physics*, 110(13):6158–6170, 1999.
- [84] Jochen Heyd, Gustavo E Scuseria, and Matthias Ernzerhof. Hybrid functionals based on a screened coulomb potential. *The Journal of Chemical Physics*, 118(18):8207–8215, 2003.
- [85] Georg Kresse and Jürgen Furthmüller. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*, 54(16):11169, 1996.
- [86] David Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B*, 41(11):7892, 1990.
- [87] Georg Kresse and D Joubert. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 59(3):1758, 1999.
- [88] Duane D Johnson. Modified broyden’s method for accelerating convergence in self-consistent calculations. *Physical Review B*, 38(18):12807, 1988.
- [89] Peter Pulay. Convergence acceleration of iterative sequences. the case of scf iteration. *Chemical Physics Letters*, 73(2):393–398, 1980.
- [90] P Liang, P Liang, J J Jiang, J J Jiang, X G Ma, X G Ma, B Tian, and B Tian. Nature of magnetic and electronic structure of double perovskite A(2)FeMoO(6). *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 17(50771047):0, 2007.
- [91] Horng-Tay Jeng and G. Guo. First-principles investigations of orbital magnetic moments and electronic structures of the double perovskites Sr₂FeMoO₆, Sr₂FeReO₆, and Sr₂CrWO₆. *Physical Review B*, 67:1–7, 2003.
- [92] S. Balamurugan, M. Isobe, and E. Takayama-Muromachi. High-pressure high-temperature synthesis and magnetic properties of ordered perovskite Sr_[sub 2]Cu(Re_[sub 0.69-x]W_[sub x]Ca_[sub 0.31])O_[sub 6] (0≤x≤0.6). *Journal of Applied Physics*, 101(9):09N501, 2007.

- [93] Masaaki Isobe, Koji Kimoto, and Eiji Takayama-Muromachi. Oxygen-deficiency effect on properties for the ordered-perovskite cuprate, $\text{Sr}_2\text{Cu}(\text{Re}_{0.69}\text{Ca}_{0.31})\text{O}_y$ ($y=6.0\text{--}5.4$). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 312:91–98, 2007.
- [94] Hua Wu. Electronic structure study of double perovskites A_2FeReO_6 ($\text{A}=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$) and Sr_2MMoO_6 ($\text{M}=\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$) by LSDA and LSDA+U. *Phys. Rev. B*, 64(12):125126—, 2001.
- [95] K.-I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, Y. Tokura, K.-I. Kobayashi, T. Kimura, H. Sawada, K. Terakura, and Y. Tokura. Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure. *Nature*, 395(October):677–680, 1998.
- [96] Y.P. Liu, H.R. Fuh, and Y.K. Wang. Study of the half-metallic materials double perovskites Sr_2ZnBO_6 ($\text{B}=\text{Tc}, \text{Re}, \text{Ru}, \text{Os}, \text{Co}, \text{Pd}, \text{and Au}$) via first-principle calculations. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 341:25–29, 2013.
- [97] Y.P. Liu, H.R. Fuh, and Y.K. Wang. Expansion research on half-metallic materials in double perovskites of $\text{Sr}_2\text{BB}'\text{O}_6$ ($\text{B}=\text{Co}, \text{Cu}, \text{and Ni}$; $\text{B}'=\text{Mo}, \text{W}, \text{Tc}, \text{and Re}$; and $\text{BB}'=\text{FeTc}$). *Computational Materials Science*, 92:63–68, 2014.
- [98] Ningning Zu, Jing Wang, Ying Wang, and Zhijian Wu. Half metallicity in $\text{Sr}_2\text{CrOsO}_6$ via Na doping. *Journal of Alloys and Compounds*, 636:257–260, 2015.
- [99] Ningning Zu, Rui Li, Qinan Li, and Jing Wang. Electronic and magnetic properties of Sr_2MoBO_6 ($\text{B}=\text{W}, \text{RE}, \text{Os}$): Investigation of possible half metal. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 399:72–76, 2016.
- [100] Haiping Wu, Yanming Ma, Yan Qian, Erjun Kan, Ruifeng Lu, Yuzhen Liu, Weishi Tan, Chuanyun Xiao, and Kaiming Deng. The effect of oxygen vacancy on the half-metallic nature of double perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$: A theoretical study. *Solid State Communications*, 177:57–60, 2014.
- [101] Madhav Prasad Ghimire, R. K. Thapa, D. P. Rai, T. P. Sinha, and Xiao Hu. Half metallic ferromagnetism in tri-layered perovskites $\text{Sr}_4\text{T}_3\text{O}_{10}$ ($\text{T}=\text{Co}, \text{Rh}$). *Journal of Applied Physics*, 117:063903, 2015.
- [102] JB Philipp, P Majewski, L Alff, A Erb, R Gross, T Graf, MS Brandt, J Simon, T Walther, W Mader, et al. Structural and doping effects in the half-metallic double perovskite A_2CrWO_6 ($\text{a}=\text{sr}, \text{ba}, \text{and ca}$). *Physical Review B*, 68(14):144431, 2003.
- [103] Hua Wu. Electronic structure study of double perovskites A_2FeReO_6 ($\text{a}=\text{ba}, \text{sr}, \text{ca}$) and Sr_2MMoO_6 ($\text{m}=\text{cr}, \text{mn}, \text{fe}, \text{co}$) by lsdA and lsdA+u. *Physical Review B*, 64(12):125126, 2001.
- [104] Y. P. Liu, S. H. Chen, H. R. Fuh, and Y. K. Wang. First-Principle Calculations of Half-Metallic Double Perovskite $\text{La}_2\text{BB}'\text{O}_6$ ($\text{B}, \text{B}'=3\text{d transition metal}$). *Communications in Computational Physics*, 14(1):174–185, 2013.
- [105] Warren E Pickett. Spin-density-functional-based search for half-metallic antiferromagnets. *Physical Review B*, 57(17):10613–10619, 1998.
- [106] Y. K. Wang, P. H. Lee, and G. Y. Guo. Half-metallic antiferromagnetic nature of La_2VTcO_6 and La_2VCuO_6 from ab initio calculations. *Physical Review B*, 80:1–9, 2009.
- [107] S.H. Chen, Z.R. Xiao, P.H. Lee, Y.P. Liu, and Y.K. Wang. Stability of half-metallic antiferromagnet La_2VMnO_6 , first-principles calculation study. *Physica B: Condensed Matter*, 406(14):2783–2787, 2011.
- [108] Yin-Kuo Wang and GY Guo. Robust half-metallic antiferromagnets LaAVOsO_6 and LaAMoOsO_6 ($\text{a}=\text{ca}, \text{sr}, \text{ba}$; $\text{y}=\text{re}, \text{tc}$) from first-principles calculations. *Physical Review B*, 73(6):064424, 2006.
- [109] Sami Vasala and Maarit Karppinen. $\text{A}_2\text{B}'\text{B}''\text{O}_6$ perovskites: A review. *Progress in Solid State Chemistry*, 43(1):1–36, 2015.
- [110] JM De Teresa, JM Michalik, J Blasco, PA Algarabel, MR Ibarra, C Kapusta, and U Zeitler. Magnetization of re-based double perovskites: Noninteger saturation magnetization disclosed. *Applied physics letters*, 90(25):252514, 2007.
- [111] Joël Cibert, Jean-François Bobo, and Ulrike Lüders. Development of new materials for spintronics. *Comptes Rendus Physique*, 6(9):977–996, 2005.
- [112] Anubhav Jain, Shyue Ping Ong, Geoffroy Hautier, Wei Chen, William Davidson Richards, Stephen Dacek, Shreyas Cholia, Dan Gunter, David Skinner, Gerbrand Ceder, et al. Commentary: The materials project: A materials genome approach to accelerating materials innovation. *Apl Materials*, 1(1):011002, 2013.

- [113] Charlie Tsai, Allegra A Latimer, Jong Suk Yoo, Felix Studt, and Frank Abild-Pedersen. Predicting promoter-induced bond activation on solid catalysts using elementary bond orders. *The journal of physical chemistry letters*, 6(18):3670–3674, 2015.
- [114] YP Liu, HR Fuh, and Yin-Kuo Wang. First-principles study of half-metallic materials in double-perovskite a_2bmo_6 ($m = \text{Mo, Re, and W}$) with IVA group elements set on the A-site position. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(34):18032–18037, 2012.
- [115] Sami Vasala and Maarit Karppinen. $A_2B'B''O_6$ perovskites: A review. *Progress in Solid State Chemistry*, 43(1-2):1–36, 2015.
- [116] N. Karimian and F. Ahmadian. Electronic structure and half-metallicity of new quaternary Heusler alloys NiFeTiZ ($Z = \text{Si, P, Ge, and As}$). *Solid State Communications*, 223:60–66, 2015.
- [117] S. H. Chen, Z. R. Xiao, Y. P. Liu, P. H. Lee, and Y. K. Wang. First-principle calculation on nearly half-metallic antiferromagnetic behavior of double perovskites La_2VReO_6 . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 323(1):176–179, 2011.
- [118] Xingxing Li, Xiaojun Wu, and Jinlong Yang. Room-temperature half-metallicity in $\text{La}(\text{Mn,Zn})\text{AsO}$ alloy via element substitutions. *Journal of the American Chemical Society*, 136:5664–9, 2014.
- [119] G. Vaitheeswaran, V. Kanchana, and A. Delin. Pseudo-half-metallicity in the double perovskite $\text{Sr}_2\text{CrReO}_6$ from density-functional calculations. *Applied Physics Letters*, 032513(2005):3, 2004.
- [120] Y. P. Liu, S. H. Chen, J. C. Tung, and Y. K. Wang. Investigation of possible half-metal material on double perovskites Sr_2BBO_6 ($B = 3d$ transition metal) using first-principle calculations. *Solid State Communications*, 152(11):968–973, 2012.
- [121] Y.P. Liu, H.R. Fuh, and Y.K. Wang. Expansion research on half-metallic materials in double perovskites of $\text{Sr}_2\text{BB}'\text{O}_6$ ($B = \text{Co, Cu, and Ni}$; $B' = \text{Mo, W, Tc, and Re}$; and $\text{BB}' = \text{FeTc}$). *Computational Materials Science*, 92:63–68, 2014.
- [122] YP Liu, HR Fuh, ZR Xiao, and Yin-Kuo Wang. Theoretical prediction of half-metallic materials in double perovskites $\text{Sr}_2\text{Cr}(\text{Co})\text{B}'\text{O}_6$ ($B' = \text{Y, La, Zr, and Hf}$) and $\text{Sr}_2\text{V}(\text{Fe})\text{B}'\text{O}_6$ ($B' = \text{Zr and Hf}$). *Journal of Alloys and Compounds*, 586:289–294, 2014.
- [123] Y. P. Liu, H. R. Fuh, and Y. K. Wang. First-principles study of half-metallic materials in double-perovskite A_2FeMO_6 ($M = \text{Mo, Re, and W}$) with IVA group elements set on the A-site position. *Journal of Physical Chemistry C*, 116(34):18032–18037, 2012.
- [124] Huei Ru Fuh, Yun Ping Liu, and Yin Kuo Wang. First principle research of possible HM-AFM in double perovskites A_2MoOsO_6 and A_2TcReO_6 ($A = \text{Si, Ge, Sn, and Pb}$) with group IVA elements set on the A-site position. *Solid State Sciences*, 19:94–98, 2013.
- [125] Hongping Li, Shuai Liu, Lin Chen, Changsheng Li, and Zhongchang Wang. First-principles investigation of electronic and magnetic properties of double perovskite $\text{CaFeTi}_2\text{O}_6$. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 69:133–137, 2015.
- [126] Huei-ru Fuh, Yun-ping Liu, Shao-hua Chen, and Yin-kuo Wang. Electronic structures of compensated magnetism in double perovskites $\text{A}_2\text{CrRu}(\text{Os})\text{O}_6$ ($A = \text{Si, Ge, Sn, and Pb}$) from ab initio calculations. *Journal of Alloys and Compounds*, 547:126–131, 2013.
- [127] Robert S Mulliken. Electronic population analysis on lcao–mo molecular wave functions. i. *The Journal of Chemical Physics*, 23(10):1833–1840, 1955.
- [128] W Tang, E Sanville, and G Henkelman. A grid-based bader analysis algorithm without lattice bias. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(8):084204, 2009.
- [129] 徐在新. 高等量子力学. 华东师范大学出版社, 1994.
- [130] L Esaki, PJ Stiles, and S Von Molnar. Magnetointernal field emission in junctions of magnetic insulators. *Physical Review Letters*, 19(15):852, 1967.
- [131] JS Moodera, X Hao, GA Gibson, and R Meservey. Electron-spin polarization in tunnel junctions in zero applied field with ferromagnetic eus barriers. *Physical review letters*, 61(5):637, 1988.
- [132] Walter Heitler and Fritz London. Wechselwirkung neutraler atome und homöopolare bindung nach der quantenmechanik. *Zeitschrift für Physik*, 44(6-7):455–472, 1927.
- [133] Pierre Hohenberg and Walter Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B):B864, 1964.