

# 双钙钛矿 $\text{SrKFeWO}_6$ 的电子结构与磁性\*

张 瑜<sup>1)</sup> 刘拥军<sup>1)</sup> 刘先锋<sup>1)</sup> 江学范<sup>2)†</sup>

1) (扬州大学物理科学与技术学院, 扬州 225002)

2) (常熟理工学院, 江苏省新型功能材料重点建设实验室, 常熟 215500)

(2009 年 7 月 21 日收到; 2009 年 9 月 25 日收到修改稿)

基于密度泛函理论框架下的第一性原理, 采用考虑在位库仑作用的广义梯度近似 (GGA +  $U$ ) 下的投影缀加波 (PAW) 方法, 研究了具有双钙钛矿结构的  $\text{Sr}_2\text{FeWO}_6$  和  $\text{SrKFeWO}_6$  材料的晶体结构、电子结构以及磁性性质. 结构优化表明, K 空穴掺杂稳定了  $\text{FeO}_6$  及  $\text{WO}_6$  八面体结构, Fe-O-W 键角更加接近  $180^\circ$ , 有利于 Fe-O-W-O-Fe 超交换作用; 对电子结构分析发现掺杂元素本身对总态密度贡献很小, 空穴 (p 型) 掺杂导致 B 位 Fe 离子的价态升高, 磁性增强, Fe-O 杂化增强, 但 B' 位 W 离子的价态不发生改变, 电子的迁移方式由掺杂前的 Fe-W 电荷转移变成了掺杂后电子在 Fe-Fe 之间的直接转移.

**关键词:** 电子结构, 磁性,  $\text{SrKFeWO}_6$ , 双钙钛矿

**PACC:** 7115M, 7125, 7127

## 1. 引 言

早在 20 世纪 50 年代, 一系列具有双钙钛矿结构的  $A_2BB'O_6$  ( $A$  为碱土或稀土金属,  $B$  和  $B'$  为过渡金属) 材料就被世人所认识, 最初的研究仅限于其结构特点和电磁性质<sup>[1-3]</sup>, 之后的几十年, 人们停留在从合成的角度对晶格制备条件及结构表征作零星报道<sup>[4-7]</sup>. 但自 1998 年后, 由于在  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$ <sup>[8,9]</sup> 和  $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$ <sup>[10]</sup> 这两种材料中相继发现了室温下的庞磁电阻效应 (colossal magnetoresistance, CMR), 使得这类具有双钙钛矿结构的过渡金属氧化物开始备受瞩目. 研究表明, 这两种材料中 Fe 离子均为 +3 价, 处于  $S = 5/2$  高自旋态, 都具有亚铁磁半金属性质, 且分别拥有 415 K 及 401 K 的居里温度, 是实现室温下庞磁电阻效应实际应用的合适的候选材料之一.

然而, 与前两者同属一个系列的  $\text{Sr}_2\text{FeWO}_6$ <sup>[11-13]</sup> 为反铁磁绝缘体, +2 价 Fe 离子处于  $S = 2$  高自旋态, 尼尔温度仅为 16—37 K. 详细的能带结构计算表明<sup>[14]</sup>, 造成  $\text{Sr}_2\text{FeWO}_6$  与  $\text{Sr}_2\text{FeMO}_6$  ( $M = \text{Mo}, \text{Re}$ ) 磁性性质不同的可能原因是由于 W 的 5d 轨道与 O 的 p 轨道杂化作用增强导致 W 的反成键态被推至

更高能量态, 即使付出额外的库仑作用能, W-5d 电子仍然选择离开 W 位而跳跃到 Fe-3d 轨道态, Fe 离子因此表现为 +2 价. 同时, 由于 Fe 与 W 电子转移带隙非常大, Fe 位库仑排斥作用很强, 最终导致了  $\text{Sr}_2\text{FeWO}_6$  的绝缘行为.

最近, Huo 等对  $\text{Sr}_2\text{FeWO}_6$  的 A 位替代 p 型掺杂效应的实验研究发现<sup>[15]</sup>, 用 K 替代 A 位的 Sr 所形成的有序双钙钛矿  $\text{SrKFeWO}_6$ , 在室温 (300 K) 低磁场 (0.5 T) 下存在着庞磁电阻效应, 磁电阻大小为  $-89\%$  ( $\text{MR} = [\rho(H) - \rho(0)] / \rho(0)$ ), 并且磁相变温度在掺杂以后有了巨大的改变, 由原来的 16—37 K 变成 500 K 以上, 同时测得晶体中的 Fe 离子以 +3 和 +2 混合价态形式存在, 但  $\text{Fe}^{+3}$  具有绝对优势. 这些条件为  $\text{SrKFeWO}_6$  成为具有优良性能的磁记录和磁传感器候选材料提供了很大可能性. 但是, 至今尚未有对该掺杂体系理论计算方面的报道. 本文基于密度泛函的第一性原理计算, 研究了 K 均匀替代 Sr 后形成的双钙钛矿  $\text{SrKFeWO}_6$  的晶体结构、电子结构以及磁性性质, 以期从理论计算的角度解释  $\text{Sr}_2\text{FeWO}_6$  的 A 位替代 p 型掺杂效应.

## 2. 晶体结构和计算方法

室温 (295 K) 下块状  $\text{Sr}_2\text{FeWO}_6$  材料结构如图 1

\* 国家自然科学基金 (批准号: 10874021) 和江苏省高校自然科学研究项目 (批准号: 05KJB14047 和 06KJA43014) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: xfjiang@cslg.edu.cn

所示,空间群为  $p21/n$ , 晶格常数  $a = 5.6480 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.6088 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.9362 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 89.99^\circ$ <sup>[13]</sup>, 属于双钙钛矿结构: 过渡金属 Fe 和 W 分别与邻近的 O 构成  $\text{FeO}_6$  和  $\text{WO}_6$  的八面体结构在晶体中规则地相间排列, 且每个  $\text{FeO}_6$  与六个  $\text{WO}_6$  相连, 反之亦然。

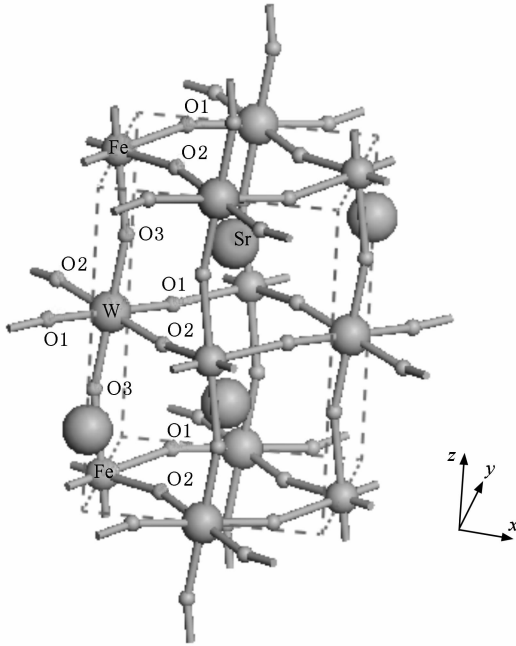


图1  $\text{Sr}_2\text{FeWO}_6$  的晶体结构

中子衍射实验方法测试分析得到该材料的磁序结构如图2所示, 在(011)面内为反铁磁排列 (+ - + -), 沿[100]方向为铁磁耦合<sup>[13]</sup>, 该磁序构型与文献[14]中通过理论计算得到的磁性基态 AFII 相一致。

本文采用密度泛函理论(DFT)结合投影缀加波 PAW (projector augmented wave) 方法<sup>[16,17]</sup> 的 VASP (Vienna ab-initio simulation package) 程序包进行电子结构等计算<sup>[18,19]</sup>. 电子之间的交换关联势采用广义梯度近似 GGA (Gradient Generalized Approximation)<sup>[20]</sup> 和考虑电子间库仑作用的 GGA +  $U$  近似. 进行 GGA +  $U$  计算时,  $U$  和  $J$  通常根据经验而定或由局域化自旋密度近似 LSDA 计算得到<sup>[21]</sup>, 这里对 Fe 设置  $U = 4 \text{ eV}$ <sup>[22]</sup> 和  $J = 0.89 \text{ eV}$ <sup>[23]</sup>,  $U$  表示未被屏蔽的电子与电子之间的库仑排斥势,  $J$  表示它们之间的交换作用. 为反映完整的磁构型, 计算时采用  $1 \times 2 \times 2$  含 80 个原子的超晶胞, 平面波截断能量取  $450 \text{ eV}$ ,  $K$  网络由 Monkhorst-Park 方法产生, 取为  $5 \times 3 \times 1$ , 系统总能量收敛精度取为  $10^{-4} \text{ eV}$ , 每个原子上的作用力收敛精度取为  $10^{-3} \text{ eV/atom}$ .

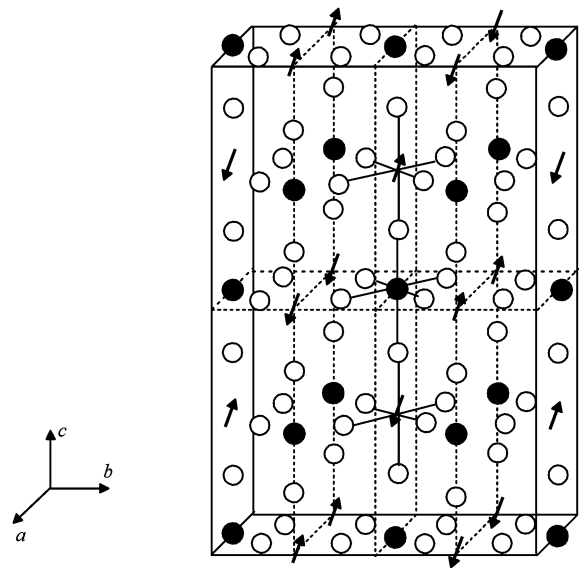


图2  $\text{Sr}_2\text{FeWO}_6$  的磁结构(箭头代表 Fe 的磁矩排列方向, 空心小球代表 O 离子, 黑色小球代表 W 离子)

### 3. 结果讨论

与局域密度近似 LDA 相比, 广义梯度近似 GGA 由于进一步考虑了附近的电荷密度对交换关联能的影响, 更适合于非均匀密度体系的计算. 然而, 对于那些存在着 d 电子或 f 电子强关联作用的体系, 无论是 LDA 还是 GGA 却都不能很好地给予描述. 对于  $\text{Sr}_2\text{FeWO}_6$ , 我们的 GGA 计算结果表明, 该材料性质属于金属, 与实验上的绝缘体结论相悖, 可见 GGA 近似无法准确地描述该材料的基态性质. 考虑到  $\text{Sr}_2\text{FeWO}_6$  中过渡金属磁性元素 Fe-3d 电子间存在着电子关联作用<sup>[14]</sup>, 我们采用了 GGA +  $U$  方法, 本文接下来的讨论皆为 GGA +  $U$  方法下的计算结果.

#### 3.1. 几何结构优化

表 1 列出了结构优化计算得到的晶体结构参数以及主要键长和键角. 计算得到的  $\text{Sr}_2\text{FeWO}_6$  和  $\text{SrKFeWO}_6$  各自晶格常数理论值与其实验值相比, 变化均不足 1%, 表明理论计算精确度高, 计算结果可靠.  $\text{K}^{+1}$  掺杂后, 晶体结构产生由三斜到四方的微小畸变, 晶格常数与晶体体积都略有所减小. 比较掺杂前后的  $\text{FeO}_6$  八面体和  $\text{WO}_6$  八面体的扭曲度可以发现, 掺杂后的  $\text{FeO}_6$  八面体和  $\text{WO}_6$  八面体的扭曲度减小了约一个数量级. 产生上述这些变化主要

是由于  $K^{+1}$  的离子半径 (0.138 nm) 大于  $Sr^{+2}$  的离子半径 (0.112 nm), 使得容限因子增大, 八面体结构  $FeO_6$  和  $WO_6$  中  $Fe-O$ ,  $W-O$  之间的共价键作用增强, 从而八面体结构变得更加稳固.

表1  $Sr_2FeWO_6$  及  $SrKFeWO_6$  的优化结构参数

	$Sr_2FeWO_6$	$SrKFeWO_6$
$a/\text{\AA}$	5.6725	5.6113
$b/\text{\AA}$	5.6446	5.6061
$c/\text{\AA}$	8.0012	7.9282
$\alpha/(\circ)$	90.001	90.000
$\beta/(\circ)$	89.550	90.000
$\gamma/(\circ)$	89.994	90.000
$\Omega/\text{\AA}^3$	1025.4295	997.6004
FeO <sub>6</sub> 八面体		
$Fe-O_1(\times 2)/\text{\AA}$	2.12680	2.02720
$Fe-O_2(\times 2)/\text{\AA}$	2.09644	2.02704
$Fe-O_3(\times 2)/\text{\AA}$	2.12357	2.02891
$\langle Fe-O \rangle/\text{\AA}$	2.11560	2.02772
扭曲度( $\Delta$ ) <sup>a)</sup>	0.01435	0.00092
WO <sub>6</sub> 八面体		
$W-O_1(\times 2)/\text{\AA}$	1.92971	1.93625
$W-O_2(\times 2)/\text{\AA}$	1.95526	1.93499
$W-O_3(\times 2)/\text{\AA}$	1.93978	1.93695
$\langle W-O \rangle/\text{\AA}$	1.94158	1.93606
扭曲度( $\Delta$ )	0.01316	0.00101
$Fe-O_1-W(\times 2)/(\circ)$	160.7997	177.6499
$Fe-O_2-W(\times 2)/(\circ)$	161.7183	176.6619
$Fe-O_3-W(\times 2)/(\circ)$	160.6365	175.7623

a) 扭曲度( $\Delta$ ) = (最长的 M—O 键长 - 最短的 M—O 键长) / (平均 M—O 键长).

此外, 掺杂前后的  $Fe(W)-O_1$ ,  $Fe(W)-O_2$  及  $Fe(W)-O_3$  键长均不相等, 说明这两种体系下都存在氧八面体的 Jahn-Teller 畸变. 原子轨道态密度的计算结果分析表明, d 轨道能级被劈裂成五个单态 ( $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ), Jahn-Teller 畸变导致了 Fe-3d 和 W-5d 的能级简并度有所降低. 而掺杂后  $Fe-O$  及  $W-O$  间的平均键长均减小, 并且  $Fe-O$  平均键长变化幅度远大于  $W-O$  平均键长的变化幅度, 由此可进一步推测,  $K^{+1}$  的掺入明显增强了  $Fe-O$  之间的共价键作用, 但对  $W-O$  作用影响不大. 由  $Fe-O-W$  键角在掺杂前后发生的变化可见, 掺杂后的  $Fe-O-W$  键角平均增大了  $15.64^\circ$ , 键角更加接近  $180^\circ$ , 有利于  $Fe-O-W$  之间的超交换作用增强, 这是  $SrKFeWO_6$  具有较高磁相变温度的重要

原因.

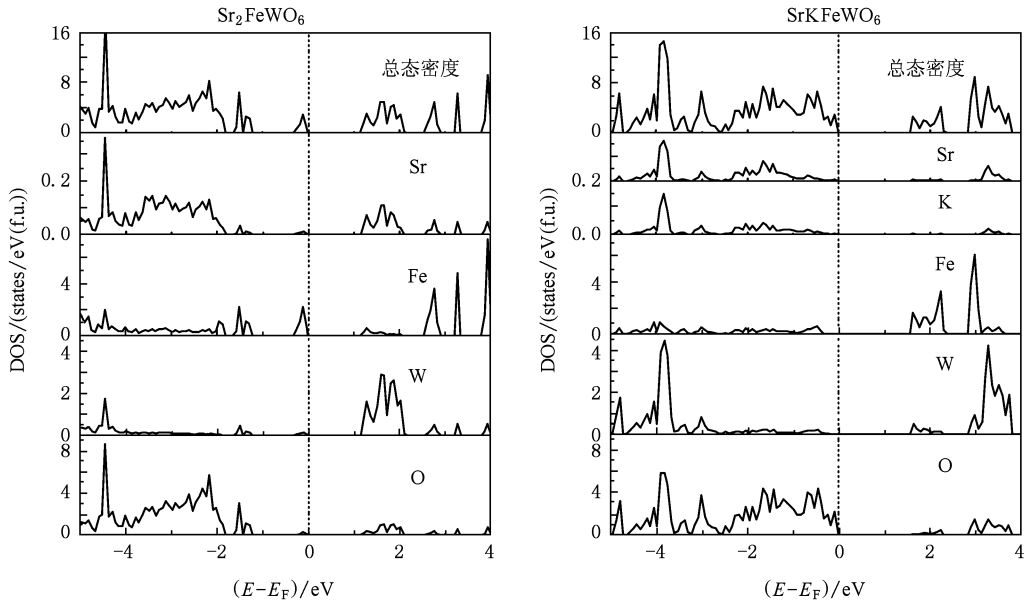
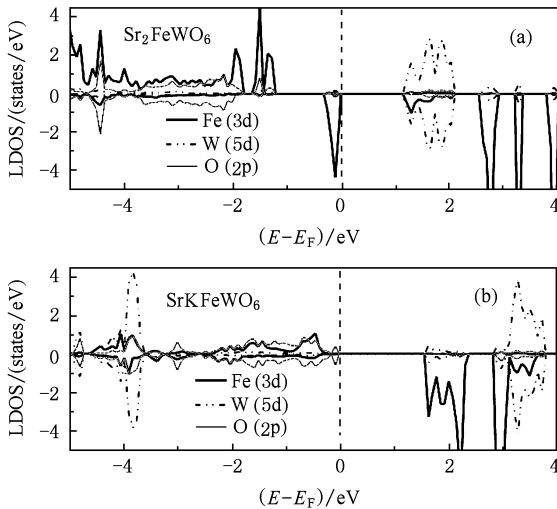
### 3.2. 电子结构

图 3 为  $Sr_2FeWO_6$  和  $SrKFeWO_6$  各自的总态密度和分波态密度分布. 结果表明, 以上两种体系皆为绝缘体; 态密度都主要来自 Fe, W 及 O 的贡献, Sr 及 K 贡献极少; 费米面附近存在着 Fe, W 和 O 的杂化作用. 与未掺杂  $Sr_2FeWO_6$  相比, K 掺杂后的  $SrKFeWO_6$  价带处 Fe, W 及 O 电子占据数显著增加, 能带变宽; 费米面附近  $Fe-O$  杂化作用明显增强, 与前面晶体结构分析得到的  $Fe-O$  共价键作用增强相一致; 同时, 导带底则由原来的费米能以上 1 eV 上移到 1.5 eV, 带隙增大, 依据理论分析<sup>[24]</sup>, 双钙钛矿结构的磁相变温度会随着带宽的增加而提高, 因此, K 掺杂后的  $SrKFeWO_6$  的带隙增大也是导致其磁相变温度升高的重要原因之一; 掺杂以后导带中的 Fe 电子态被向下拉, 而 W 电子态被向上推, 从而导致掺杂前后材料导带底的电子态发生变化, 由掺杂前的  $Fe-W$  电荷转移型半导体转变为带隙型半导体.

为更好地了解体系中相邻离子之间的局域相互作用, 图 4 给出了  $Sr_2FeWO_6$  及  $SrKFeWO_6$  的局域态密度 (LDOS) 分布. 其中黑色粗实线和点划线分别代表 Fe-3d 和 W-5d 轨道的 LDOS, 灰色粗实线代表  $O_3-2p$  轨道的 LDOS. 其中图 4(a) 中  $Sr_2FeWO_6$  的 LDOS 结果与文献[14]在赝势方法及 LDA + U 近似下的计算结果一致.

从图 4(a) 中可看出,  $Sr_2FeWO_6$  处于费米面附近的价带几乎全被 Fe-3d 轨道态局域地占据, 而掺杂以后, 如图 4(b) 所示, 在价带上的 Fe-3d 轨道态处于扩展态, Fe 离子最外层电子数相应减少, 价态升高; 同时, 由于  $W^{+6}$  电子结构为稳定的满壳层结构, W-5d 轨道态在费米面附近价带上的分布几乎不变. 这表明  $K^{+1}$  均匀替代掺杂  $Sr^{+2}$  注入空穴后, 晶体中主要通过产生  $Fe^{+3}$  来保持电荷平衡, 这与实验上测得掺杂后晶体中大多数 Fe 离子的化合价为 +3 的结果相一致.

再次比较图 4(a) 和 (b) 发现, 若材料受到环境影响 (如热激发或电场激发等), 在费米面附近,  $Sr_2FeWO_6$  材料中的电子转移将主要发生在价带顶的 Fe-3d 与导带底的 W-5d 轨道态之间, 而  $SrKFeWO_6$  价带中由于存在着强的 Fe-3d 轨道 O-2p 轨道的杂化作用, 且 O-2p 轨道处于价带顶, 因此该

图3  $\text{Sr}_2\text{FeWO}_6$  及  $\text{SrKFeWO}_6$  的总态密度和分波态密度分布图图4  $\text{Sr}_2\text{FeWO}_6$  与  $\text{SrKFeWO}_6$  的局域态密度 (LDOS) (a)  $\text{Sr}_2\text{FeWO}_6$ ; (b)  $\text{SrKFeWO}_6$ 

材料中的电子转移主要是价带中 Fe-3d 轨道电子首先通过价带顶的 O-2p 轨道, 然后到达导带中的 Fe-3d 轨道上. 电子迁移方式由掺杂前在 Fe—W 之间的电荷转移变成了掺杂后电子在 Fe—Fe 之间的直接转移, 这种电子迁移方式的改变直接导致了 Fe 与 Fe 之间的作用增强, 是掺杂以后材料的磁相变温度大幅度升高的主要原因.

### 3.3. 磁性

计算得到材料中所有 Fe 离子的局域磁矩大小

及 d 轨道电荷数均相同, 表明材料的磁性与掺杂原子 K 的取代位置无关, 该结论与文献[25]所得结论相一致. 表 2 给出了  $\text{Sr}_2\text{FeWO}_6$  和  $\text{SrKFeWO}_6$  中 Fe 离子的磁矩大小及 d 轨道电荷分布情况. 由表 2 可以看出, 掺杂导致 Fe 离子的 d 轨道电荷数减少, 失去电子, 价态升高, 与前面电子结构分析相一致. 同时从表 2 中可以发现空穴掺杂导致 Fe 离子的磁矩变大, 从下面的分析可以知道这与 d 轨道电荷数减少是不矛盾的. 根据洪德规则,  $\text{Fe}^{+3}(3d^5)$  最外层 5 个电子相应地分布于 3d 轨道的 5 个量子态上,  $\text{Fe}^{+3}$  磁矩的贡献主要来自于这 5 个处于不同轨道态的电子;  $\text{Fe}^{+2}(3d^6)$  最外层含有 6 个电子, 由泡利不相容原理, 3d 轨道 5 个量子态中必然存在一个轨道态出现被两个电子同时占据而自旋呈相反排列的状态, 因此实际上  $\text{Fe}^{+2}$  磁矩贡献来源于其余 4 个处于不同轨道态的电子, 这很好地解释了 K 掺杂后 Fe 磁矩增大的原因. 此外, 从计算结果中还可以看到, W 的磁矩大小在掺杂前后均为  $0\mu_B$ , 进一步说明了掺杂主要是改变 B 位的 Fe 离子性质而引起材料性质的变化, 对 B' 位的 W 离子未产生影响. 至于 O 的磁矩在掺杂前后由  $0.029\mu_B$  增加至  $0.079\mu_B$  这一变

表2  $\text{Sr}_2\text{FeWO}_6$  和  $\text{SrKFeWO}_6$  中 Fe 局域磁矩

M 及 d 轨道电荷数 n

	$M/\mu_B$	n
$\text{Sr}_2\text{FeWO}_6$	3.707	6.071
$\text{SrKFeWO}_6$	4.172	5.796

化,主要是由价带顶处的 Fe-3d 与 O-2p 杂化作用增强所导致,这与晶体结构分析结果相符合.

#### 4. 结 论

对  $\text{Sr}_2\text{FeWO}_6$  材料进行 A 位 50% 的 K 元素替代 p 型掺杂的第一性原理计算表明,掺杂使晶体结构发生了由三斜到四方微小的畸变,晶格常数与晶胞体积略有所减小,  $\text{FeO}_6$  和  $\text{WO}_6$  八面体的扭曲度变小,结构变得更加稳定,而 Fe—O—W 键角增大,更

加接近  $180^\circ$ ,有利于 Fe—O—W—O—Fe 超交换作用增强. 同时电子结构计算表明, K 掺杂后  $\text{SrKFeWO}_6$  占据的电子局域态消失, Fe—O 之间的杂化作用明显增大,带隙增加;电子的迁移方式由掺杂前 Fe—W 之间的电荷转移变成了掺杂后电子在 Fe—Fe 之间的直接迁移,这些性质成为导致材料的磁相变温度升高的主要原因. 总之,通过对双钙钛矿结构  $\text{Sr}_2\text{FeWO}_6$  的 A 位进行  $\text{K}^{+1}$  离子掺杂引入了空穴,导致 B 位 Fe 离子价态发生变化,决定了其物理性质的变化.

- [1] Longo J, Word R 1961 *J. Am. Chem. Soc.* **83** 2816
- [2] Patterson F K, Moeller C W, Word R 1963 *Inorg. Chem.* **2** 196
- [3] Sleight A W, Weiher J F 1972 *J. Phys. Chem. Solids* **33** 679
- [4] Choy J H, Byeon S H, Demazeau G 1988 *J. Solid State Chem.* **76** 97
- [5] Currie R C, Vente J F, Frikkee E, Ijdo D J W 1995 *J. Solid State Chem.* **116** 199
- [6] Wang J H, Zhu H, Han H M, Ni G, Zhong W, Du Y W 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 540 (in Chinese) [王锦辉、朱浩、韩红梅、倪刚、钟伟、都有为 2001 物理学报 **50** 540]
- [7] Li Q, He Q, Wang H D, Yang J H, Du J H, Fang M H 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6113 (in Chinese) [李琦、贺青、王杭栋、杨金虎、杜建华、方明虎 2006 物理学报 **55** 6113]
- [8] Kobayashi K I, Kimura T, Sawada H, Terakura K, Tokura Y 1998 *Nature* **395** 677
- [9] Wang J H, Yu Z, Liu G Q, Du Y W 2004 *Chin. Phys.* **13** 90
- [10] Kobayashi K I, Kimura T, Sawada H, Terakura K, Tokura Y 1999 *Phys. Rev. B* **59** 11159
- [11] Blasse G 1965 *Philips Res. Rep.* **20** 327
- [12] Kawanaka H, Hase I, Toyoma S, Nishihara Y 1999 *J. Phys. Soc. Jpn.* **68** 2890
- [13] Azad A K, Eriksson S G, Mellergard A, Ivanov S A, Eriksen J, Rundlof H 2002 *Materials Research Bulletin* **37** 1797
- [14] Fang Z, Terakura K, Kanamori J 2001 *Phys. Rev. B* **63** 180407
- [15] Huo G Y, Zhang X Y, Zang M X, Cai Y X 2008 *Materials Letters* **62** 2033
- [16] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [17] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [18] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [19] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [20] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [21] Sun B, Zhang P 2008 *Chin. Phys. B* **17** 1364
- [22] Korotin M W, Anisimov V I, Khomskii D I, Satwatzky G A 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 4305
- [23] Anisimov V I, Zaanen J, Andersen O K 1991 *Phys. Rev. B* **44** 943
- [24] Frontera C, Rubi D, Navarro J, Garcia-Munoz J L, Fontcuberta J 2003 *Phys. Rev. B* **68** 012412
- [25] Miao Y, Yuan H K, Chen H 2008 *Acta Phys. Chim. Sin.* **24** 448 (in Chinese) [苗月、袁宏宽、陈洪 2008 物理化学学报 **24** 448]

# Electronic structure and magnetism of the double perovskite $\text{SrKFeWO}_6$ \*

Zhang Yu<sup>1)</sup> Liu Yong-Jun<sup>1)</sup> Liu Xian-Feng<sup>1)</sup> Jiang Xue-Fan<sup>2) †</sup>

1) (College of Physics Science and Technology, Yangzhou University, Yangzhou 225002, China)

2) (Jiangsu Key Laboratory of Advanced Functional Materials, Changshu Institute of Technology, Changshu 215500, China)

(Received 21 July 2009; revised manuscript received 25 September 2009)

## Abstract

The crystal structure, electronic structure and magnetism of the double perovskite  $\text{Sr}_2\text{FeWO}_6$  and  $\text{SrKFeWO}_6$  have been investigated under the framework of density functional theory (DFT) with the generalized gradient approximation taking into account the on-site Coulomb energy (GGA +  $U$ ) using the projected augmented wave (PAW) method. Structure relaxation results show that K doping of  $\text{Sr}_2\text{FeWO}_6$  stabilizes  $\text{FeO}_6$ ,  $\text{WO}_6$  octahedra and makes the Fe—O—W angles close to  $180^\circ$ , indicating the enhancement of superexchange interaction. From the electronic structure calculation, it was found that the contribution to the total density of states (DOS) from K itself is small. Due to the K doping, the valence and magnetic moment of  $B$ -site cation Fe are enhanced and the hybridization between Fe and O becomes stronger, as well as the band gap is enlarged. Nevertheless, it does not cause considerable change in  $B'$ -site cation W. The process of transfer of electrons is dominated by Fe-Fe in  $\text{SrKFeWO}_6$  compared with Fe-W charge transfer in  $\text{Sr}_2\text{FeWO}_6$  before doping.

**Keywords:** electronic structure, magnetism,  $\text{SrKFeWO}_6$ , double perovskite

**PACC:** 7115M, 7125, 7127

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10874021) and the Natural Science Foundation of the Jiangsu Higher Education Institutions (Grant Nos. 05KJB14047 and 06KJA43014).

† Corresponding author. E-mail: xfjiang@cslg.edu.cn