论文

发展实空间格林函数理论研究铜替位铁基超导

刘洋, 宋筠*

北京师范大学物理学系, 北京 100875

*联系人, E-mail: yunsong@bnu.edu.cn

收稿日期: 2016-02-26; 接受日期: 2016-03-11; 网络出版日期: 2016-07-12

国家自然科学基金资助项目(编号: 11174036, 11474023)

摘要 基于格林函数运动方程, 发展了一套新的实空间多轨道格林函数方法, 能够在实空间内对所有格点和轨道的格林函数进行同步求解, 因此适用于研究因掺杂和空位等引入了无序效应的多轨道强关联体系. 在文章中, 讨论了如何合理地多轨道体系的高阶格林函数进行截断近似, 并详细介绍了在实空间开展矩阵化自洽求解时所需引入的数值计算方法. 利用这一方法研究了用于描述铜替位掺杂的铁基超导的非均匀三轨道 Hubbard 模型, 并重点探讨铜杂质对轨道选择莫特相变的影响. 在轨道选择莫特相变中, 只有 d_{xy} 轨道会发生莫特金属-绝缘体相变, 而简并的 $d_{xz/yz}$ 轨道仍然处于金属相. 我们的计算结果显示, 掺杂可以在 d_{xy} 轨道的莫特能隙中引入局域的隙间态, 从而会显著提高发生轨道选择相变的洪德耦合临界值 J_c .

关键词 三轨道 Hubbard 模型, 轨道选择莫特相变, 铁基超导, 铜替位掺杂

PACS: 74.20.-z, 74.81.-g, 74.62.Dh, 71.30.+h

铁基超导是近年来被广泛研究的一种新型的高温超导材料^[1-3]. 与铜氧化物超导体不同的是, 铁基超导体具有多条穿过费米面的能带, 是一种典型的多轨道强关联体系^[4,5]. 其母体化合物通常为反铁磁不良导体, 通过钴、镍等过渡金属掺杂可以压制其反铁磁序, 从而引入超导^[6-8]. 然而, 对铁基超导中进行铜原子的替位掺杂时, 却往往不能产生超导, 反而可能使体系发生金属-绝缘体相变^[9,10]. 所以, 对存在铜替位掺杂的铁基超导体的物理性质的研究, 对于我们理解铁基超导的超导机理具有重要意义.

为了研究这种具有无序杂质的多轨道关联体系,

基于格林函数运动方程, 发展了一套实空间格林函数方法^[11]. 这种方法可以精确地处理体系中存在的各种无序效应, 同时对电子关联的处理也超过了一般的平均场近似, 在对强关联和无序共存的多轨道体系的研究中取得了很好的效果. 本文将详细介绍这种方法的原理, 并将其用于对铜替位铁基超导体的研究中.

文章的构架如下: 第 1 节, 介绍用于描述铜替位掺杂的铁基超导的非均匀三轨道 Hubbard 模型; 第 2 节, 详细介绍了实空间格林函数方法, 以及如何利用这一方法来数值求解无序与多轨道关联共存的复杂模

引用格式: 刘洋, 宋筠. 发展实空间格林函数理论研究铜替位铁基超导. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2016, 46: 087211

Liu Y, Song Y. Real-space Green's function method for Fe-based superconductors with Cu substitution (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2016, 46: 087211, doi: 10.1360/SSPMA2016-00112

型; 第 3 节, 探讨铜替位掺杂对体系的轨道选择莫特相变的影响; 第 4 节, 给出结论.

1 非均匀的三轨道铁基超导 Hubbard 模型

为了研究有部分铁原子被铜原子替位的铁基超导化合物, 在一个既有的铁基超导三轨道紧束缚模型^[12]的基础上, 引入了一个非均匀的三轨道 Hubbard 模型, 其哈密顿量为

$$\begin{aligned}
 H = & - \sum_{i \neq j \in \text{Fe}, \alpha\beta\sigma} T_{ij\alpha\beta} c_{i\alpha\sigma}^\dagger c_{j\beta\sigma} - \sum_{i \in \text{Fe}, \alpha} \mu_\alpha n_{i\alpha} \\
 & + (U' - J_z \delta_{\sigma\sigma'}) \sum_{i \in \text{Fe}, \alpha < \beta, \sigma\sigma'} n_{i\alpha\sigma} n_{i\beta\sigma'} \\
 & + U \sum_{i \in \text{Fe}, \alpha} n_{i\alpha\sigma} n_{i\alpha\bar{\sigma}} - \sum_{i \neq j \in \text{Cu}, \sigma} t_{ij} d_{i\sigma}^\dagger d_{j\sigma} \\
 & - \sum_{i \in \text{Cu}} \mu' n_i + u \sum_{i \in \text{Cu}} n_{i\sigma} n_{i\bar{\sigma}} \\
 & - \sum_{i \in \text{Fe}, j \in \text{Cu}, \alpha\sigma} t'_{ij} (c_{i\alpha\sigma}^\dagger d_{j\sigma} + d_{j\sigma}^\dagger c_{i\alpha\sigma}), \quad (1)
 \end{aligned}$$

其中, $c_{i\alpha\sigma}^\dagger$ 和 $c_{i\alpha\sigma}$ 分别是在铁原子格点 i 和轨道 α 上的产生和消灭算符, $d_{i\sigma}^\dagger$ 和 $d_{i\sigma}$ 则是在铜原子格点 i 上的产生和消灭算符. 根据 ARPES 测量以及 LDA 的计算结果, 铜的 $3d$ 轨道能带在费米面之下约 3 eV 的位置^[11,13], 所以在这里将铜的所有 $3d$ 轨道能带看作一个等效的能带. $T_{ij\alpha\beta}$ 是在铁原子格点 i 、轨道 α 和铁原子格点 j 、轨道 β 间的跳跃项, t_{ij} 是在铜原子格点间的跳跃项, t'_{ij} 则是在铁原子和铜原子间的跳跃项. μ_α 和 μ' 是铁原子轨道 α 和铜原子上的化学势, U 和 u 分别是两种格点上的在位库仑关联, 这里将铁原子各轨道的关联强度取统一值. U' 是铁原子的同格点轨道间电子关联项, J_z 则是铁原子上的洪德耦合项, 计算中仅保留 Ising 型洪德耦合项, 忽略 spin-flip 项和 pair-hopping 项.

对于铁原子间的跳跃项 $T_{ij\alpha\beta}$, 取值为 $T_1 = T_2 = 0.15$ (单位为 eV , 下同), $T_3 = -0.12$, $T_4 = 0.06$, $T_5 = -0.08$, $T_6 = 0.1825$, $T_7 = 0.08375$, $T_8 = -0.03$, 其具体意义参见文献^[12]. 考虑铁原子的 d_{xz} , d_{yz} 和 d_{xy} 三个轨道, 其中 d_{xz} 和 d_{yz} 是简并的, 而 d_{xy} 则与其他轨道间有一个能级劈裂值 $\Delta = 0.75$.

因为铜原子能级在费米面深处, 它和铁原子间的跳跃项以及铜原子间的跳跃项应该较小. 在计算中,

我们取 $t_{ij} = t'_{ij} = 0.01$. 虽然这里的取值显得有一定任意性, 但实际上因为铜原子掺杂浓度通常不高, 在一个样本中铜原子间的跳跃极其罕见, 我们也通过选取不同的值进行计算比较, 发现 t_{ij} 和 t'_{ij} 的取值对结果的影响极其微小. 对于铜原子的格点势 μ' , 需要对其进行调节, 以使铜原子的能级处于费米能之下约 3 eV 的位置.

在关联项方面, 根据对谱函数的计算结果, 当我们取 $U = 1.5 \text{ eV}$, $J_z = U/8$, $U' = U - 2J_z$ 时, 计算得到的费米面和实验结果拟合得最好^[11], 故本文亦采用 $U = 1.5 \text{ eV}$ 的取值. 增大铜原子的在位关联项 u , 可以将空穴型掺杂转为电子型的掺杂, 两种掺杂类型的临界值为 $u_c = 5.2 \text{ eV}$ ^[11]. 所以, 可以通过选取不同的 u 值, 来模拟不同类型的掺杂对铁基超导体带来的影响.

2 实空间格林函数方法

2.1 实空间格林函数的运动方程与截断近似

下面将介绍如何借助格林函数的运动方程, 并通过引入适当的截断近似来求解之前所述的复杂模型. 对于单粒子格林函数 $\langle\langle c_{i\alpha\sigma} | c_{j\beta\sigma}^\dagger \rangle\rangle$, 其运动方程为

$$\omega \langle\langle c_{i\alpha\sigma} | c_{j\beta\sigma}^\dagger \rangle\rangle = \langle [c_{i\alpha\sigma}, c_{j\beta\sigma}^\dagger]_+ \rangle + \langle\langle [c_{i\alpha\sigma}, H] | c_{j\beta\sigma}^\dagger \rangle\rangle. \quad (2)$$

将(1)式中的哈密顿量代入运动方程, 有

$$\begin{aligned}
 (\omega + \mu_\alpha) \langle\langle c_{i\alpha\sigma} | c_{j\beta\sigma}^\dagger \rangle\rangle &= \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta} \\
 &- \sum_{b \in \text{Fe}, m} T_{ib\alpha m} \langle\langle c_{bm\sigma} | c_{j\beta\sigma}^\dagger \rangle\rangle - \sum_{b \in \text{Cu}} t'_{ib} \langle\langle d_{b\sigma} | c_{j\beta\sigma}^\dagger \rangle\rangle \\
 &+ U \langle\langle n_{i\alpha\bar{\sigma}} c_{i\alpha\sigma} | c_{j\beta\sigma}^\dagger \rangle\rangle + U' \sum_{l \neq \alpha} \langle\langle n_{il\bar{\sigma}} c_{i\alpha\sigma} | c_{j\beta\sigma}^\dagger \rangle\rangle \\
 &+ (U' - J_z) \sum_{l \neq \alpha} \langle\langle n_{il\sigma} c_{i\alpha\sigma} | c_{j\beta\sigma}^\dagger \rangle\rangle. \quad (3)
 \end{aligned}$$

此时, 出现了三种高阶格林函数, 即 $\langle\langle n_{i\alpha\bar{\sigma}} c_{i\alpha\sigma} | c_{j\beta\sigma}^\dagger \rangle\rangle$, $\langle\langle n_{il\bar{\sigma}} c_{i\alpha\sigma} | c_{j\beta\sigma}^\dagger \rangle\rangle$ 和 $\langle\langle n_{il\sigma} c_{i\alpha\sigma} | c_{j\beta\sigma}^\dagger \rangle\rangle$. 类比 Hubbard-I 近似对单带 Hubbard 模型的处理方法^[14], 写出上述三种高阶格林函数的运动方程, 在引入适当的截断近似后, 可以得到如下等式:

$$\begin{aligned}
 (A_\alpha - U) \langle\langle n_{i\alpha\bar{\sigma}} c_{i\alpha\sigma} | c_{j\beta\sigma}^\dagger \rangle\rangle &= \langle n_{i\alpha\bar{\sigma}} \rangle \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta} - \sum_{b \in \text{Fe}, m} T_{ib\alpha m} \langle n_{i\alpha\bar{\sigma}} \rangle \langle\langle c_{bm\sigma} | c_{j\beta\sigma}^\dagger \rangle\rangle \\
 &- \sum_{b \in \text{Cu}} t'_{ib} (2 \langle d_{b\bar{\sigma}}^\dagger c_{i\alpha\bar{\sigma}} \rangle \langle\langle c_{i\alpha\sigma} | c_{j\beta\sigma}^\dagger \rangle\rangle)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + \langle n_{i\alpha\bar{\sigma}} \rangle \langle d_{b\sigma} | c_{j\beta\sigma}^\dagger \rangle, \\
 A_\alpha & \langle n_{i\bar{\sigma}} c_{i\alpha\sigma} | c_{j\beta\sigma}^\dagger \rangle \\
 = & \langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta} - \sum_{b \in \text{Fe}, m} T_{iblm} \left(\langle c_{bm\sigma}^\dagger c_{i\alpha\sigma} \rangle \langle c_{i\bar{\sigma}} | c_{j\beta\sigma}^\dagger \rangle \right. \\
 & - \langle c_{i\bar{\sigma}}^\dagger c_{i\alpha\sigma} \rangle \langle c_{bm\sigma} | c_{j\beta\sigma}^\dagger \rangle \left. - \langle c_{i\bar{\sigma}}^\dagger c_{i\alpha\sigma} \rangle \delta_{ij} \delta_{l\beta} \right. \\
 & - \sum_{b \in \text{Fe}, m} T_{ib\alpha m} \langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle \langle c_{bm\sigma} | c_{j\beta\sigma}^\dagger \rangle \\
 & - \sum_{b \in \text{Cu}} t'_{ib} \left[\left(\langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle - \langle c_{i\bar{\sigma}}^\dagger c_{i\alpha\sigma} \rangle \right) \langle d_{b\sigma} | c_{j\beta\sigma}^\dagger \rangle \right. \\
 & + 2 \langle d_{b\sigma}^\dagger c_{i\bar{\sigma}} \rangle \langle c_{i\alpha\sigma} | c_{j\beta\sigma}^\dagger \rangle - \langle d_{b\sigma}^\dagger c_{i\alpha\sigma} \rangle \langle c_{i\bar{\sigma}} | c_{j\beta\sigma}^\dagger \rangle \left. \right] \\
 & + U \langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle \langle n_{i\alpha\bar{\sigma}} c_{i\alpha\sigma} | c_{j\beta\sigma}^\dagger \rangle,
 \end{aligned} \tag{4}$$

$$\begin{aligned}
 A_\alpha & \langle n_{i\bar{\sigma}} c_{i\alpha\sigma} | c_{j\beta\sigma}^\dagger \rangle \\
 = & \langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta} + U \langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle \langle n_{i\alpha\bar{\sigma}} c_{i\alpha\sigma} | c_{j\beta\sigma}^\dagger \rangle \\
 & - \sum_{b \in \text{Fe}, m} T_{ib\alpha m} \langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle \langle c_{bm\sigma} | c_{j\beta\sigma}^\dagger \rangle \\
 & - \sum_{b \in \text{Cu}} t'_{ib} \left(2 \langle d_{b\sigma}^\dagger c_{i\bar{\sigma}} \rangle \langle c_{i\alpha\sigma} | c_{j\beta\sigma}^\dagger \rangle \right. \\
 & + \langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle \langle d_{b\sigma} | c_{j\beta\sigma}^\dagger \rangle \left. \right),
 \end{aligned} \tag{5}$$

$$\text{其中 } A_\alpha = \omega + \mu_\alpha - U' \sum_{l \neq \alpha, \sigma} \langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle + J_z \sum_{l \neq \alpha} \langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle.$$

在(4)–(6)式的推导中, 用到的截断近似有

$$\begin{aligned}
 \langle n_{i\alpha\sigma} c_{bm\sigma} | c_{j\beta\sigma}^\dagger \rangle & \approx \langle n_{i\alpha\sigma} \rangle \langle c_{bm\sigma} | c_{j\beta\sigma}^\dagger \rangle, \\
 \langle n_{i\alpha\sigma} d_{b\sigma} | c_{j\beta\sigma}^\dagger \rangle & \approx \langle n_{i\alpha\sigma} \rangle \langle d_{b\sigma} | c_{j\beta\sigma}^\dagger \rangle, \\
 \langle c_{bm\sigma}^\dagger c_{i\alpha\bar{\sigma}} c_{i\alpha\sigma} | c_{j\beta\sigma}^\dagger \rangle & \approx \langle c_{bm\sigma}^\dagger c_{i\alpha\bar{\sigma}} \rangle \langle c_{i\alpha\sigma} | c_{j\beta\sigma}^\dagger \rangle, \\
 \langle c_{i\alpha\bar{\sigma}}^\dagger c_{bm\sigma} c_{i\alpha\sigma} | c_{j\beta\sigma}^\dagger \rangle & \approx \langle c_{i\alpha\bar{\sigma}}^\dagger c_{bm\sigma} \rangle \langle c_{i\alpha\sigma} | c_{j\beta\sigma}^\dagger \rangle, \\
 \langle c_{bm\sigma}^\dagger c_{i\bar{\sigma}} c_{i\alpha\sigma} | c_{j\beta\sigma}^\dagger \rangle & \approx \langle c_{bm\sigma}^\dagger c_{i\bar{\sigma}} \rangle \langle c_{i\alpha\sigma} | c_{j\beta\sigma}^\dagger \rangle, \\
 \langle c_{i\bar{\sigma}}^\dagger c_{bm\sigma} c_{i\alpha\sigma} | c_{j\beta\sigma}^\dagger \rangle & \approx \langle c_{i\bar{\sigma}}^\dagger c_{bm\sigma} \rangle \langle c_{i\alpha\sigma} | c_{j\beta\sigma}^\dagger \rangle, \\
 \langle c_{bm\sigma}^\dagger c_{i\sigma} c_{i\alpha\sigma} | c_{j\beta\sigma}^\dagger \rangle & \approx \langle c_{bm\sigma}^\dagger c_{i\sigma} \rangle \langle c_{i\alpha\sigma} | c_{j\beta\sigma}^\dagger \rangle \\
 & - \langle c_{bm\sigma}^\dagger c_{i\alpha\sigma} \rangle \langle c_{i\bar{\sigma}} | c_{j\beta\sigma}^\dagger \rangle, \\
 \langle c_{i\bar{\sigma}}^\dagger c_{bm\sigma} c_{i\alpha\sigma} | c_{j\beta\sigma}^\dagger \rangle & \approx \langle c_{i\bar{\sigma}}^\dagger c_{bm\sigma} \rangle \langle c_{i\alpha\sigma} | c_{j\beta\sigma}^\dagger \rangle \\
 & - \langle c_{i\bar{\sigma}}^\dagger c_{i\alpha\sigma} \rangle \langle c_{bm\sigma} | c_{j\beta\sigma}^\dagger \rangle, \\
 \langle d_{b\sigma}^\dagger c_{i\alpha\bar{\sigma}} c_{i\alpha\sigma} | c_{j\beta\sigma}^\dagger \rangle & \approx \langle d_{b\sigma}^\dagger c_{i\alpha\bar{\sigma}} \rangle \langle c_{i\alpha\sigma} | c_{j\beta\sigma}^\dagger \rangle, \\
 \langle c_{i\alpha\bar{\sigma}}^\dagger d_{b\sigma} c_{i\alpha\sigma} | c_{j\beta\sigma}^\dagger \rangle & \approx \langle c_{i\alpha\bar{\sigma}}^\dagger d_{b\sigma} \rangle \langle c_{i\alpha\sigma} | c_{j\beta\sigma}^\dagger \rangle, \\
 \langle d_{b\sigma}^\dagger c_{i\bar{\sigma}} c_{i\alpha\sigma} | c_{j\beta\sigma}^\dagger \rangle & \approx \langle d_{b\sigma}^\dagger c_{i\bar{\sigma}} \rangle \langle c_{i\alpha\sigma} | c_{j\beta\sigma}^\dagger \rangle, \\
 \langle c_{i\bar{\sigma}}^\dagger d_{b\sigma} c_{i\alpha\sigma} | c_{j\beta\sigma}^\dagger \rangle & \approx \langle c_{i\bar{\sigma}}^\dagger d_{b\sigma} \rangle \langle c_{i\alpha\sigma} | c_{j\beta\sigma}^\dagger \rangle, \\
 \langle d_{b\sigma}^\dagger c_{i\sigma} c_{i\alpha\sigma} | c_{j\beta\sigma}^\dagger \rangle & \approx \langle d_{b\sigma}^\dagger c_{i\sigma} \rangle \langle c_{i\alpha\sigma} | c_{j\beta\sigma}^\dagger \rangle \\
 & - \langle d_{b\sigma}^\dagger c_{i\alpha\sigma} \rangle \langle c_{i\bar{\sigma}} | c_{j\beta\sigma}^\dagger \rangle,
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \langle c_{i\bar{\sigma}}^\dagger d_{b\sigma} c_{i\alpha\sigma} | c_{j\beta\sigma}^\dagger \rangle & \approx \langle c_{i\bar{\sigma}}^\dagger d_{b\sigma} \rangle \langle c_{i\alpha\sigma} | c_{j\beta\sigma}^\dagger \rangle \\
 & - \langle c_{i\bar{\sigma}}^\dagger c_{i\alpha\sigma} \rangle \langle d_{b\sigma} | c_{j\beta\sigma}^\dagger \rangle, \\
 \langle n_{i\bar{\sigma}} n_{i\alpha\bar{\sigma}} c_{i\alpha\sigma} | c_{j\beta\sigma}^\dagger \rangle & \approx \langle n_{i\bar{\sigma}} \rangle \langle n_{i\alpha\bar{\sigma}} c_{i\alpha\sigma} | c_{j\beta\sigma}^\dagger \rangle, \\
 \langle n_{i\sigma} n_{i\sigma'} c_{i\alpha\sigma} | c_{j\beta\sigma}^\dagger \rangle & \approx \langle n_{i\sigma'} \rangle \langle n_{i\sigma} c_{i\alpha\sigma} | c_{j\beta\sigma}^\dagger \rangle \\
 & + \langle n_{i\sigma'} \rangle \langle n_{i\sigma} c_{i\alpha\sigma} | c_{j\beta\sigma}^\dagger \rangle.
 \end{aligned}$$

在推导过程中, 引入任何近似都会对求出的解的精确度造成影响. 应该在保证可解的基础上, 引入最少的截断, 同时保留那些相对重要的关联项, 忽略一些相对较小的关联作用. 在引入截断近似的时候, 始终坚持以下原则:

(1) 对(3)式中出现的三个高阶格林函数, 始终保留其完整形式, 在任何推导过程中均不对其进行截断, 比如, 在(5)和(6)式右边出现的 $\langle n_{i\alpha\bar{\sigma}} c_{i\alpha\sigma} | c_{j\beta\sigma}^\dagger \rangle$ 就予以了保留. 认为在同格点上的关联项是体系中最重要关联项, 所以, 不管是包含了同格点同轨道电子关联作用的 $\langle n_{i\alpha\bar{\sigma}} c_{i\alpha\sigma} | c_{j\beta\sigma}^\dagger \rangle$, 还是同格点异轨道电子关联的 $\langle n_{i\bar{\sigma}} c_{i\alpha\sigma} | c_{j\beta\sigma}^\dagger \rangle$ 和 $\langle n_{i\sigma} c_{i\alpha\sigma} | c_{j\beta\sigma}^\dagger \rangle$, 都予以保留. 这一点也正是 Hubbard-I 近似的核心所在.

(2) 在将包含占据数 n 的三阶格林函数截断为二阶格林函数时, 如果占据数 n 的轨道与其他算符不同, 则优先对其进行截断, 比如, 对 $\langle n_{i\bar{\sigma}} n_{i\alpha\bar{\sigma}} c_{i\alpha\sigma} | c_{j\beta\sigma}^\dagger \rangle$ 进行截断时, 就把 $\langle n_{i\sigma'} \rangle$ 截断出来, 而不是把 $\langle n_{i\alpha\bar{\sigma}} \rangle$ 截断出来, 又如在对 $\langle n_{i\sigma} n_{i\sigma'} c_{i\alpha\sigma} | c_{j\beta\sigma}^\dagger \rangle$ 进行截断时, 两个占据数 n 均与其后 $c_{i\alpha\sigma}$ 的轨道不同, 则将其分别截断出来. 这样做的原因是, 我们认为同轨道的电子关联强于异轨道上的电子关联.

(3) 忽略所有的自旋翻转关联项, 也就是说, 在截断出的关联函数里面不应该包括自旋翻转的情况. 比如, 在对 $\langle c_{i\bar{\sigma}}^\dagger c_{bm\sigma} c_{i\alpha\sigma} | c_{j\beta\sigma}^\dagger \rangle$ 进行截断时, 将 $\langle c_{i\bar{\sigma}}^\dagger c_{bm\sigma} \rangle$ 截断出来, 而不是将 $\langle c_{i\bar{\sigma}}^\dagger c_{i\alpha\sigma} \rangle$ 截断出来.

综合(3)–(6)式, 消去所有的高阶格林函数, 便可以得到一个仅包含单粒子格林函数的等式

$$\begin{aligned}
 M_\alpha \langle c_{i\alpha\sigma} | c_{j\beta\sigma}^\dagger \rangle & = N_\alpha \delta_{ij} \delta_{\alpha\beta} - K_\alpha \delta_{ij} \delta_{l\beta} \\
 & - (N_\alpha - K_\alpha) \left(\sum_{b \in \text{Fe}, m} T_{ib, \alpha m} \langle c_{bm\sigma} | c_{j\beta\sigma}^\dagger \rangle \right. \\
 & \left. - \sum_{b \in \text{Cu}} t'_{ib} \langle d_{b\sigma} | c_{j\beta\sigma}^\dagger \rangle \right) + \frac{U' - J_z}{A_\alpha} \sum_{l \neq \alpha} C_\alpha \langle c_{i\bar{\sigma}} | c_{j\beta\sigma}^\dagger \rangle,
 \end{aligned} \tag{7}$$

其中

$$\begin{aligned}
 M_\alpha &= \omega + \mu_\alpha + 2 \sum_{b \in \text{Cu}} t'_{ib} \left(\frac{U' - J_z}{A_\alpha} \sum_{l \neq \alpha} \langle d_{b\sigma}^+ c_{il\sigma} \rangle \right. \\
 &\quad \left. + \frac{U'}{A_\alpha} \sum_{l \neq \alpha} \langle d_{b\bar{\sigma}}^+ c_{il\bar{\sigma}} \rangle + B_\alpha \langle d_{b\sigma}^+ c_{i\alpha\sigma} \rangle \right), \\
 N_\alpha &= 1 + B_\alpha \langle n_{i\alpha\bar{\sigma}} \rangle + \frac{U'}{A_\alpha} \sum_{l \neq \alpha} \langle n_{il\bar{\sigma}} \rangle + \frac{U' - J_z}{A_\alpha} \sum_{l \neq \alpha} \langle n_{il\sigma} \rangle, \\
 K_\alpha &= \frac{U' - J_z}{A_\alpha} \sum_{l \neq \alpha} \langle c_{il\sigma}^+ c_{i\alpha\sigma} \rangle, \\
 B_\alpha &= \frac{U_1 \left(1 + \frac{U'}{A_\alpha} \sum_{l \neq \alpha} \langle n_{il\bar{\sigma}} \rangle + \frac{U' - J_z}{A_\alpha} \sum_{l \neq \alpha} \langle n_{il\sigma} \rangle \right)}{\omega + \mu_\alpha - U_1 - U' \sum_{l \neq \alpha, \sigma} \langle n_{il\sigma} \rangle + J_z \sum_{l \neq \alpha} \langle n_{il\sigma} \rangle}, \\
 C_\alpha &= - \sum_{b \in \text{Fe}, m} T_{il, bm} \langle c_{bm\sigma}^+ c_{i\alpha\sigma} \rangle + \sum_{b \in \text{Cu}} t'_{ib} \langle d_{b\sigma}^+ c_{i\alpha\sigma} \rangle.
 \end{aligned}$$

(7)式实际上是一个包含了众多实空间格林函数的方程组, 改变等式左边的格林函数的格点和轨道下标, 可以得到 $(N_{\text{Fe}} \times L)^2$ 个方程(其中 N_{Fe} 为铁原子的格点数, $L=3$, 即铁原子的轨道数). 但是, 仅有(7)式是不完备的, 比如在其中出现的 $\langle\langle d_{b\sigma} | c_{j\beta\sigma}^+ \rangle\rangle$, $\langle d_{b\sigma}^+ c_{i\alpha\sigma} \rangle$ 等项, 它们在(7)式所代表的方程组中是无法求解的. 严格来说, 要得到一个完备可解的方程组, 除了有等式左边为 $\langle\langle c_{i\alpha\sigma} | c_{j\beta\sigma}^+ \rangle\rangle$ 形式的格林函数所组成方程组外, 还必须得到等式左边为 $\langle\langle c_{i\alpha\sigma} | d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle$, $\langle\langle d_{i\sigma} | c_{j\beta\sigma}^+ \rangle\rangle$ 和 $\langle\langle d_{i\sigma} | d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle$ 的三类方程组. 重复之前的过程, 可以得到以下新的方程组:

$$\begin{aligned}
 M_\alpha \langle\langle c_{i\alpha\sigma} | d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle &= \frac{U' - J_z}{A_\alpha} \sum_{l \neq \alpha} C_\alpha \langle\langle c_{il\sigma} | d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle \\
 &\quad - (N_\alpha - K_\alpha) \left(\sum_{b \in \text{Fe}, m} T_{i\alpha, bm} \langle\langle c_{bm\sigma} | d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle \right. \\
 &\quad \left. - \sum_{b \in \text{Cu}} t'_{ib} \langle\langle d_{b\sigma} | d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle \right),
 \end{aligned} \tag{8}$$

$$\begin{aligned}
 (\omega + \mu') \langle\langle d_{i\sigma} | c_{j\beta\sigma}^+ \rangle\rangle &= - \left(1 + \frac{u \langle n_{i\bar{\sigma}}^d \rangle}{\omega + \mu' - u} \right) \left(\sum_{b \in \text{Cu}} t_{ib} \langle\langle d_{b\sigma} | c_{j\beta\sigma}^+ \rangle\rangle \right. \\
 &\quad \left. + \sum_{a \in \text{Fe}, \alpha} t'_{ai} \langle\langle c_{a\alpha\sigma} | c_{j\beta\sigma}^+ \rangle\rangle \right),
 \end{aligned} \tag{9}$$

$$\begin{aligned}
 (\omega + \mu') \langle\langle d_{i\sigma} | d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle &= \left(1 + \frac{u \langle n_{i\bar{\sigma}}^d \rangle}{\omega + \mu' - u} \right) \left(\delta_{ij} - \sum_{b \in \text{Cu}} t_{ib} \langle\langle d_{b\sigma} | d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle \right. \\
 &\quad \left. - \sum_{a \in \text{Fe}, \alpha} t'_{ai} \langle\langle c_{a\alpha\sigma} | d_{j\sigma}^+ \rangle\rangle \right).
 \end{aligned} \tag{10}$$

联立(7)–(10)式, 便得到了一个包含所有实空间格林函数的完备可解的方程组. 下面将说明如何通过矩阵运算来求解这个方程组.

2.2 实空间格林函数的矩阵化求解

以上得到的关于格林函数的方程全部为线性方程. 对于一个具有 n 个未知数且包含等量的不等价方程的线性方程组, 其等价于如下矩阵运算:

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \cdots & a_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_n \end{pmatrix}. \tag{11}$$

即 $\mathbf{A} \cdot \mathbf{X} = \mathbf{B}$, 其中 $\mathbf{A}$ 为方程的系数矩阵, $\mathbf{B}$ 为常数矩阵. 根据 Cramer 法则, 当系数矩阵可逆时, 或者说系数矩阵的行列式 $\mathbf{D} = |\mathbf{A}| \neq 0$ 时, 该方程组有唯一解. 通过 $\mathbf{X} = \mathbf{A}^{-1} \mathbf{B}$ 的矩阵运算, 便可以求出由所有未知数所组成的列矩阵.

具体到实空间格林函数的求解上, 对于一个包含 N 个格点和 L 个轨道的有限尺寸样本, 其中的实空间格林函数一共有 $(N \times L)^2$ 个. 一般来说, 如果利用矩阵运算求解的话, 其系数矩阵的阶数就应该是 $(N \times L)^2$ 阶. 比如, 一个 10×10 的格点, 如果考虑 3 个轨道, 其系数矩阵的阶将是 $300^2 = 90000$. 对这个庞大的矩阵求逆, 消耗的时间和计算机的内存都是相当庞大的.

但是, 从(7)–(10)式中, 可以发现这些格林函数的方程具有一些独特的地方, 可以借助这些特点来简化我们的计算.

首先, 在每一个求解式中, 格林函数的第二个算符都是不变的. 也就是说, 只有第二个算符相同的格林函数, 才会出现在同一个线性方程之中. 第二个算符不同的那些格林函数, 其相互之间是没有关联的. 这使得可以把所有的实空间格林函数, 按照第二个算符将其分成 $N \times L$ 个组, 每个组格林函数的个数也是 $N \times L$. 这样, 就将一个具有 $(N \times L)^2$ 个未知数的线

性方程的求解, 转化为了求解 $N \times L$ 组具有 $N \times L$ 个未知数的线性方程组, 其需要求逆的参数矩阵的阶也就降为了 $N \times L$ 阶, 极大地减小了计算需要的内存.

其次, 在每一个求解式中, 参数的值均与格林函数的第二个算符无关. 这意味着, 当对 $N \times L$ 组第二个算符不同的格林函数进行求解时, 它们的参数矩阵是完全一样的. 因此, 可以将那些第二个算符相同的格林函数作为一列, 将这些列矩阵依序排起来, 构成一个方阵, 同时将相应的常数矩阵 B 也排成一个方阵. 这样, 这个矩阵运算就变成了三个方阵构成的运算

$$M \cdot G = N, \quad (12)$$

其中 G 是系统所有的实空间格林函数构成的方阵: 其每一列的第二个算符是相同的, 每一行则是第一个算符相同. M 和 N 分别是参数矩阵和常数矩阵, 其矩阵元的值由(7)–(10)式所决定. 这里的三个矩阵都是 $N \times L$ 阶的方阵. 只需要进行一次矩阵运算, 就可以得到所有实空间格林函数的值.

可以看到, 这个方法所涉及的矩阵的阶是随格点数与轨道数线性增加的, 远小于精确对角化的指数增长, 这使得我们可以对较大尺度的团簇进行计算. 具体来说, 在考虑三个轨道的同时, 最大计算了 28×28 个格点的体系. 这种大体系的计算还有一个好处就是可以较为精确地控制掺杂浓度的变化: 每一个铁原子被铜取代后, 掺杂浓度的改变约为 0.1%.

在矩阵 M 和 N 中, 有大量的关联函数 $\langle AB \rangle$ (A, B 为费米算符), 它们都需要根据格林函数的谱定理进行自洽求解. 自洽方程为

$$\langle AB \rangle = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega f(\omega) \text{Im} \langle \langle A | B \rangle \rangle_{\omega}, \quad (13)$$

其中 $f(\omega) = \frac{1}{1 + e^{\beta(\omega - E_f)}}$, 即费米分布函数, E_f 为费米能, 其值取决于体系的占据数. 在没有掺杂的情况下, 铁基超导体的 d_{xz} , d_{yz} 和 d_{xy} 轨道的总电子数为 4^[15,16], 故我们通过以下积分式来确定费米能的值

$$n_{\text{total}} = -\frac{1}{\pi} \sum_{i\alpha} \int_{-\infty}^{+\infty} f(\omega) \text{Im} G_{ii}^{\alpha\alpha}(\omega) d\omega = 4. \quad (14)$$

2.3 对自洽迭代方式的讨论

从上述分析中可知, 在计算中需要自洽的参数主要有两种: 一个是各种关联函数, 它们在参数矩阵

和常数矩阵中被大量调用; 另一个则是系统的费米能, 它们在关联函数的自洽中需要用到. 这两类参数在自洽过程中是互相影响的: 费米能的不断调整会改变格林函数积分式的值, 从而增大关联函数自洽的难度, 而关联函数——包括占据数——的改变, 同时又促使我们不断地调整费米能的大小, 以匹配适当的占据数.

为了更高效地完成自洽过程, 在计算中, 采用的参数更新方式是一种动态的迭代模式, 也就是根据每一步的实际情况来确定参数跳跃的步长. 具体来说, 所采取的关联函数更新方式如下:

$$C_{\text{new}} = (1 - \chi) C_{\text{input}} + \chi C_{\text{out}}, \quad (15)$$

$$\chi = \begin{cases} 0.23, & \text{step} < 10, \\ 0.17, & 10 \leq \text{step} < 30, \\ 0.09, & \text{step} \geq 30, \end{cases}$$

其中 C_{input} 是某次计算时输入的初始关联函数值, C_{out} 是计算结束后通过对格林函数积分得到的新的关联函数值, C_{new} 是下一次计算所带入的新的关联函数值. step 是当前已经进行迭代的次数. 为了让关联函数的值尽快收敛到正确的解附近, 其在前期的迭代过程中跳跃步长较大, 而在后期逐渐减小它跳跃的步长.

在对费米能的调节上, 采取的更新策略如下:

$$E_f^{\text{new}} = E_f^0 + \min(200 \cdot \Delta n, \lambda) \cdot M, \quad (16)$$

$$\Delta n = 4 - (\langle n_{xz} \rangle + \langle n_{yz} \rangle + \langle n_{xy} \rangle),$$

$$M = \Theta(\Delta n - \gamma_1) \cdot \Theta(|\Delta n| - |\Delta n'| + \gamma_2).$$

其主要考虑到以下几个方面.

(1) 为了尽量减少对关联函数自洽的影响, 应该根据当前占据数以小幅微调的方式更新 E_f 的值. E_f^0 为某次计算的初始费米能, E_f^{new} 为下一次计算所设定的费米能. 利用 $\min$ 函数设定了费米能改变的上限 λ . λ 的取值会显著地影响自洽收敛的速度, 在计算中通常使用的值为 0.05.

(2) 因为费米能和关联函数在自洽过程中的相互影响, 如果费米能一直处于调整的状态, 关联函数便很难自洽完成. 利用阶跃函数 Θ 设定了一个费米能的修正条件, 那就是实际占据数和 4 之间的差值小于 γ_1 . 如果差值大于这个值, 则继续调整 E_f 的值,

否则就认为系统的占据数达到了合理的数值, 不再对费米能进行调节.

(3) 每一次费米能改变之后, 其对关联函数和总占据数的冲击效应往往要通过后续的几步迭代过程才能完全得到释放. 为了不过于频繁地改变费米能的取值, 在每次迭代时都计算出当前的占据数与标准值的偏差的绝对值 $|\Delta n|$, 并将其与上一次迭代时计算得到的占据数偏差值 $|\Delta n'|$ 进行比较. 如果偏差值在减小, 而且减小的幅度超过设定的阈值 γ_2 时, 说明在之前一步或几步所进行的费米能调节, 其产生的后续影响仍在持续, 在此次迭代中便不再对费米能进行调节. 如果偏差值 $|\Delta n|$ 在增大, 或者减小幅度小于我们的预期, 则在这次迭代中继续更新 E_f 的取值.

3 结果与讨论

铁基超导体是一种多轨道材料, 具有多条穿越费米面的能带. 一些理论研究指出, 洪德耦合在调节铁基超导体体系的多轨道关联强度上具有重要作用^[17,18]. 一个基于 Slave-Spin 方法对 $K_{1-x}Fe_2-ySe_2$ 体系的研究指出, 当洪德耦合超出某个临界值后, 体系发生了轨道选择相变, 进入了轨道选择莫特相^[19].

基于实空间格林函数方法, 也对洪德耦合对于铁基超导体体系的影响进行了研究. 在没有掺杂的情况下, 当 $J_z = U/8$ 时, 体系处于金属态, 各轨道的能谱均跨越费米面. 当我们固定 $U = 1.5$ eV, 增大洪德耦合的值时, d_{xy} 轨道在费米能处的态密度逐渐减小为零, 意味着在 d_{xy} 轨道上打开了一个能隙, 其进入了莫特相, 而此时 $d_{xz/yz}$ 轨道在费米能处仍然具有非零的态密度, 处于金属态. 详细数据如图 1 所示, 使体系发生轨道选择莫特相变的洪德耦合临界值 J_c 约为 0.2 eV.

接下来, 研究了铜原子的掺杂对铁基超导体体系的轨道选择莫特相变的影响. 如图 2 所示, 当体系处于轨道选择莫特相时, 将部分铁原子替换为铜原子后, 铁原子 d_{xy} 轨道的莫特能隙中会重新出现电子态. 这些隙间态会随着掺杂浓度的增大而增加, 从图 2 可以看到, 当掺杂浓度 $x=0.12$ 时, 隙间态已经几乎填满了整个莫特能隙.

图 1 (网络版彩图)各轨道在费米能处的态密度随洪德耦合的变化情况. 图中 $U=1.5$ eV, $U'=U-2J_z$. 可以看到在 $J_z \approx 0.2$ eV 处, d_{xy} 轨道在费米能处的态密度减小为零, 意味着其能谱上莫特能隙已经打开, 而 $d_{xz/yz}$ 轨道仍然是金属态

Figure 1 (Color online) Dependence of orbitally resolved density of states on Hund's rule coupling at Fermi level. The on-site correlation is $U=1.5$ eV, accompanied with the relationship $U'=U-2J_z$. The density of states of d_{xy} orbital at Fermi level drops to zero when J increases to 0.2 eV, indicating the appearance of a Mott gap in d_{xy} orbital. While $d_{xz/yz}$ orbitals remain metallic when J increases from 0.15 to 0.3.

图 2 (网络版彩图)铜原子掺杂后的 d_{xy} 轨道的态密度. 关联强度的取值为 $U=1.5$ eV, $J_z=0.21$ eV, $u=3$ eV, $U'=U-2J_z$. 掺杂浓度为: (a) $x=0$; (b) $x=0.04$, 在莫特能隙中出现了隙间态; (c) $x=0.08$; (d) $x=0.12$, 可以看到隙间态几乎填满了整个能隙. 图中所有数据均为 100 个无序样本的平均值

Figure 2 (Color online) Density of states of d_{xy} orbital for the cases with different doping concentration of Cu substitution: (a) $x=0$; (b) $x=0.04$, with some in-gap states near Fermi level; (c) $x=0.08$; (d) $x=0.12$, the Mott gap is nearly fulfilled by the in-gap states. The correlation parameters are $U=1.5$ eV, $J=0.21$ eV, $u=3$ eV, and $U'=U-2J_z$. The results are averaged by 100 configurations.

为了分析这些隙间态出现的原因, 选出了一个

铜原子随机掺杂后的样本, 计算了每个格点上的电子占据数和局域态密度. 我们发现, 杂质原子的存在会影响其他铁原子格点上的轨道占据数. 如图 3(a)所示, 在大部分格点上, 铁原子的 d_{xy} 轨道仍然处于半满状态, 但在某些零散的位置上, 其 d_{xy} 轨道电子占据数明显小于 0.5. 我们选取了一个占据数为半满处的格点和占据数低于半满的格点, 分别画出了其局域态密度, 如图 3(b)和(c)所示. 可以看到, 占据数为半满的格点, 其局域态密度上仍然存在莫特能隙, 而在占据数低于半满的格点上, 其局域态密度与前者相比却发生了巨大的变化: 不仅莫特能隙消失了, 而

图 3 (a) 铜掺杂后的铁原子 d_{xy} 轨道的占据数在实空间的分布, 以及两个代表性格点的态密度. 在一个 16×16 的格子里, 8 个铁原子被铜原子所替代, 其位置如图中的白色方块所示. 掺杂引起铁原子 d_{xy} 轨道的占据数在实空间出现了涨落. 绿色和红色的标记分别指向了占据数等于和小于半满的格点位置, 其对应的局域态密度如图(b)(c)所示. 图中关联强度的取值为 $U=1.5$ eV, $J_z=0.21$ eV, $u=3$ eV, $U'=U-2J_z$

Figure 3 (a) The real space image of orbital occupancy in d_{xy} orbital and the local density of states at two representative points. Eight iron atoms are replaced by Cu ions in a 16×16 lattice, which are indicated by the white squares. The substitution will induce the fluctuation of orbital occupancy in d_{xy} orbital in real space. The green and pink marks direct to the positions with half-filling and less than half-filling respectively, and the corresponding local density of states are shown in figures (b) and (c). The correlation parameters are $U=1.5$ eV, $J_z=0.21$ eV, $u=3$ eV, and $U'=U-2J_z$.

且其局域态密度在费米能附近还出现了几个尖峰.

可见, 正是这些占据数偏离半满的格点, 使得整个体系的态密度出现了隙间态. 因此, 这些隙间态在空间上必然是局域的, 体系并不会因为掺杂引入的隙间态而从莫特相转变为金属.

下面给出存在掺杂的情况下, 各轨道在费米能处的态密度随洪德耦合的变化情况. 如图 4 所示, 在原来的临界值 $J_c=0.2$ eV 处, 所有轨道在费米能处均有电子态分布, 这正是掺杂引入的隙间态所造成的结果. 然而, 随着洪德耦合的增大, d_{xy} 轨道在费米能处的态密度仍然会逐渐减小为零, 显示出洪德耦合对于隙间态具有压制作用. 另外, 注意到, 随着掺杂浓度的增大, 使 d_{xy} 轨道进入莫特相的洪德耦合的临界值 J_c 也随之增大.

最后, 从物理上简单分析一下洪德耦合导致轨道选择相变以及其对隙间态具有压制作用的原因. 在三轨道模型中, d_{xy} 轨道具有高于其他两个轨道的能级劈裂项 Δ , 这使得体系中 d_{xy} 轨道的占据数远小于 $d_{xz/yz}$ 轨道的占据数. 在金属态时, $\langle n_{xy}^\sigma \rangle \approx 0.1$, 而 $\langle n_{xz/yz}^\sigma \rangle \approx 0.95$. 换句话说, 体系具有较强的轨道极化现象. 根据洪德第一定则, 洪德耦合的作用将使体系的电子倾向于分散排列在不同的轨道上, 也就是说, 倾向于减小体系的轨道极化. 因此, 随着洪德耦合的增大, d_{xy} 轨道的占据数增大, $d_{xz/yz}$ 轨道的占据数减少.

图 4 在不同掺杂浓度下, 各轨道在费米能处的态密度随洪德耦合的变化情况. 图中 $U=1.5$ eV, $U'=U-2J_z$, $u=3$ eV. 可以看到, 随着掺杂浓度的提高, 使 d_{xy} 轨道发生 Mott 相变的洪德耦合 J_z 的临界值明显提高

Figure 4 Dependence of orbitally resolved density of states at Fermi level on the Hund's rule coupling for the cases with different doping concentrations. The on-site correlation $U=1.5$ eV, $U'=U-2J_z$, and $u=3$ eV. The critical value of J_c for Mott transition in d_{xy} orbital increases with the increasing doping concentration.

当 $\langle n_{xy}^{\sigma} \rangle$ 增加至 0.5 时(半满), $\langle n_{xz/yz}^{\sigma} \rangle$ 减小至 0.75, 此时在 d_{xy} 轨道上将打开能隙, 进入莫特相, 而 $d_{xz/yz}$ 轨道仍然处于金属态. 这是因为洪德耦合在半满和非半满的轨道中, 对体系发生莫特相变所需的临界关联强度值 U_c 具有截然不同的影响. 在非半满的时候, J_z 的增大会提高 U_c 的值, 而在半满的时候, 却会降低 U_c 的值——也就是使体系更容易发生莫特相变^[18,20–22]. 这就是洪德耦合导致体系发生轨道选择莫特相变的原因.

铜原子掺杂后, 出现了一些格点上的占据数低于半满的情况, 实际上就是增加了体系的轨道极化. 随着洪德耦合的增大, 这些格点上的轨道极化将重新得到压制, 使得在其上产生的隙间态也随之消失.

4 结论

基于格林函数的运动方程所构建的实空间格林函数方法, 既能准确地描述无序导致的实空间涨落和局域化特征, 又能够合理地处理多轨道关联效应, 因此是研究无序的多轨道强关联体系的一个很有效的理论方法. 利用这一方法研究了非均匀三轨道的铁基超导模型, 通过在实空间中数值求解出体系完整的格林函数, 从而能够研究材料的很多相关物理量. 重点关注了铜原子替位掺杂对体系的轨道选择莫特相变的影响, 并发现掺杂会在已经发生莫特相变的 d_{xy} 轨道中引入隙间态, 从而会显著提高发生轨道选择相变的洪德耦合临界值.

参考文献

- 1 Kamihara Y, Hiramatsu H, Hirano M, et al. Iron-based layered superconductor: LaOFeP. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 10012
- 2 Kamihara Y, Watanabe T, Hirano M, et al. Iron-based layered superconductor La[O_{1-x}F_x]FeAs ($x=0.05-0.12$) with $T_c=26$ K. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 3296–3297
- 3 Chen X, Dai P, Feng D, et al. Iron-based high transition temperature superconductors. *Nat Sci Rev*, 2014, 1: 371
- 4 Lebegue S. Electronic structure and properties of the Fermi surface of the superconductor LaOFeP. *Phys Rev B*, 2007, 75: 035110
- 5 Singh D J, Du M H. Density functional study of: A low carrier density superconductor near itinerant magnetism. *Phys Rev Lett*, 2008, 100: 237003
- 6 Sefat A S, Jin R Y, McGuire M A, et al. Superconductivity at 22 K in Do-doped BaFe₂As₂ crystals. *Phys Rev Lett*, 2008, 101: 117004
- 7 Li L J, Luo Y K, Wang Q B, et al. Superconductivity induced by Ni doping in BaFe₂As₂ single crystals. *New J Phys*, 2009, 11: 025008
- 8 Sefat A S, Huq A, McGuire M A, et al. Superconductivity in LaFe_{1-x}Co_xAsO. *Phys Rev B*, 2008, 78: 104505
- 9 Wang A F, Lin J J, Cheng P, et al. Phase diagram and physical properties of NaFe_{1-x}Cu_xAs single crystals. *Phys Rev B*, 2013, 88: 094516
- 10 Williams A J, McQueen T M, Ksenofontov V, et al. The metal-insulator transition in Fe_{0.01-x}Cu_xSe. *J Phys-Condens Matter*, 2009, 21: 305701
- 11 Liu Y, Liu D Y, Wang J L, et al. Localization and orbital selectivity in iron-based superconductors with Cu substitution. *Phys Rev B*, 2015, 92: 155146
- 12 Daghofer M, Nicholson A, Moreo A. Spectral density in a nematic state of iron pnictides. *Phys Rev B*, 2012, 85: 184515
- 13 Ideta S, Yoshida T, Nishi I, et al. Dependence of carrier doping on the impurity potential in transition-metal-substituted FeAs-based superconductors. *Phys Rev Lett*, 2013, 110: 107007
- 14 Hubbard J. Electron correlations in narrow energy bands. *Proc R Soc A*, 1963, 276: 238–257
- 15 Boeri L, Dolgov O V, Golubov A A. Is LaFeAsO_{1-x}F_x an electron-phonon superconductor? *Phys Rev Lett*, 2008, 101: 026403
- 16 Haule K, Shim J H, Kotliar G. Correlated electronic structure of LaO_{1-x}F_xFeAs. *Phys Rev Lett*, 2008, 100: 226402
- 17 Haule K, Kotliar G. Coherence-incoherence crossover in the normal state of iron oxypnictides and importance of Hund's rule coupling. *New J Phys*, 2009, 11: 025021
- 18 Luca de M. Hund's coupling and its key role in tuning multiorbital correlations. *Phys Rev B*, 2011, 83: 205112
- 19 Yu R, Si Q M. Orbital-selective mott phase in multiorbital models for alkaline iron selenides K_{1-x}Fe_{2-y}Se₂. *Phys Rev Lett*, 2013, 110: 146402
- 20 Han J E, Jarrell M, Cox D L. Multiorbital Hubbard model in infinite dimensions: Quantum Monte Carlo calculation. *Phys Rev B*, 1998, 58: R4199
- 21 Koga A, Imai Y, Kawakami N. Stability of a metallic state in the two-orbital Hubbard model. *Phys Rev B*, 2002, 66: 165107
- 22 Pruschke T, Bulla R. Hund's coupling and the metal-insulator transition in the two-band Hubbard model. *Eur Phys J B*, 2005, 44: 217–224

Real-space Green's function method for Fe-based superconductors with Cu substitution

LIU Yang & SONG Yun^{*}

Department of Physics, Beijing Normal University, Beijing 100875, China

We develop a novel real-space Green's function method for the study of the Cu-substituted Fe-based superconductors based on the Green's function equation of motion approach. As an extension of the Hubbard-I approximation for the one-band Hubbard model, a series of decoupling scheme are introduced for the multi-orbital Hubbard model. Since the real-space fluctuation induced by the disorder effect can be treated exactly, our method is very suitable for the study of the strongly correlated multi-orbital systems with the presence of impurities. An inhomogeneous three-orbital Hubbard model is employed to involve the electrons in the three d_{xy} , d_{xz} , and d_{yz} orbitals of the iron and copper atoms in Cu-substituted Fe-based superconductors. When the orbital-selective Mott transition happens in the iron-based superconductors, a Mott gap can be found in the d_{xy} orbital, while the degenerated $d_{xz/yz}$ orbitals remain metallic. With the increase of the Cu substitution, the dopants will induce in-gap states near the Fermi level within the Mott gap of the d_{xy} orbital, and the Mott gap can be fulfilled by the in-gap states at higher doping cases. In addition, we find that the in-gap states only appear in a few discrete lattice points, where the occupancy of d_{xy} orbital is away from half filling. It is also found that all these electronic states are Anderson localized. Meanwhile, the orbital polarization of the whole system increases with the enhancement of the real space fluctuation of the orbital occupancy induced by the Cu substitution. We also find that the Hund's rule coupling has strong effect in suppressing the real space fluctuation, which causes the in-gap states to vanish. As a result, the d_{xy} orbital will restore to Mott-Hubbard insulator, suggesting that the critical value J_c of Hund's rule coupling for the Mott-Hubbard transition will be pushed up significantly.

three-orbital Hubbard model, orbital-selective Mott transition, iron-based superconductor, Cu substitution

PACS: 74.20.-z, 74.81.-g, 74.62.Dh, 71.30.+h

doi: 10.1360/SSPMA2016-00112