

Laboratoire de
Physique des
Solides



UMR 8502 - Université Paris-Sud, Bât. 510 - 91405 Orsay cedex



Structure électronique des Cobaltates Na_xCoO₂

Antonin Bourgeois

Dir. thèse: (M.D. Núñez-Regueiro) M.J. Rozenberg

Collaboration: A.A. Aligia

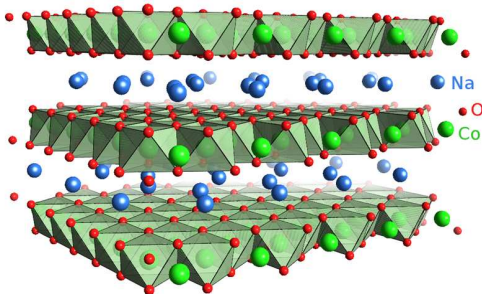
GDR MICO, Autrans, 1-12-2008

Plan

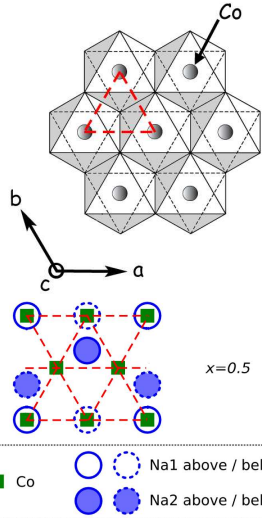
- 1 Les Cobaltates Na_xCoO₂
- 2 Motivation : désaccord LDA - ARPES
- 3 Modèle effectif
- 4 Résultats
 - $U \rightarrow \infty$: boson esclave en champ moyen
 - U fini : Dynamical Mean-Field Theory (DMFT)

Structure cristallographique de Na_xCoO₂

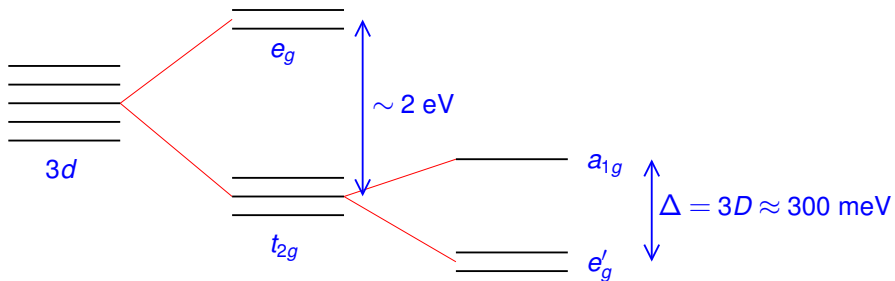
- Structure en couches : Na / CoO₂ électroniquement actif
- Co en réseau Δ dans les plans
- Octaèdres de O autour des Co
- $c \gg a$: composé quasi-2D



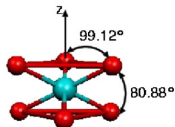
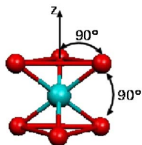
Réseau Δ de Co



Orbitales du Cobalt mises en jeu



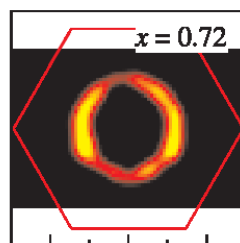
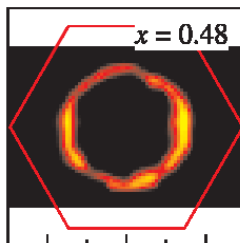
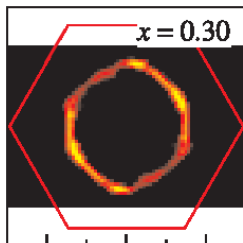
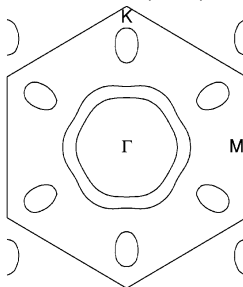
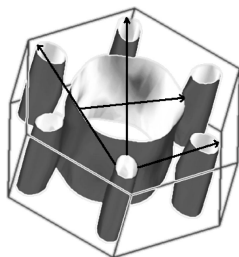
Octaèdre de O (champ cristallin)
+ déformation rhomboédrique :
5 niveaux $3d \rightarrow e'_g, a_{1g}, e_g$



Calculs *ab-initio* LDA en désaccord avec l'expérience

Calculs **LDA**

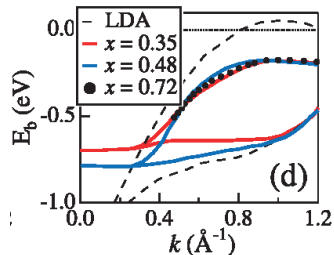
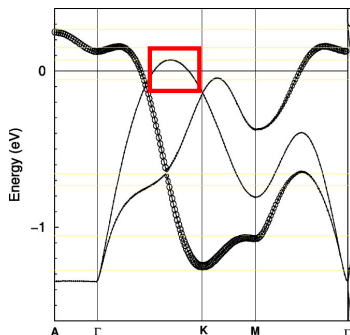
Singh, PRB **61** 13397 (2000) ; Lee *et al.*, PRB **70** 045404 (2004)



Calculs *ab-initio* LDA en désaccord avec l'expérience

Mesures de photoémission ARPES

Yang *et al.*, PRL **95** 146401 (2005)



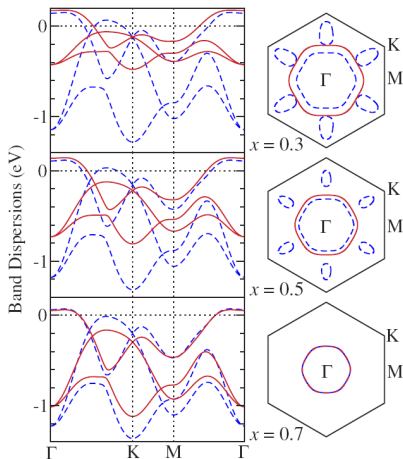
- Seulement le lobe a_{1g} , qui contient le bon nombre de trous
- “Sinking-pockets” : le haut de la bande e'_g reste sous ε_F

Faire disparaître les poches de la LDA

- **LDA + corrélations** : fit LDA → modèle de Hubbard

Gutzwiller ($U \rightarrow \infty$)

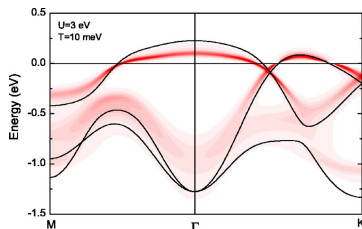
Zhou *et al.*, PRL **94** 206401 (2005)



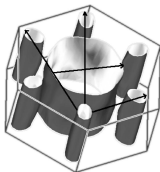
DMFT à $x = 0.3$

Ishida *et al.*, PRL **94** 196401 (2005) ;

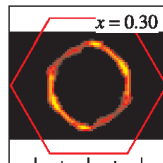
Perroni *et al.*, PRB **75** 045125 (2007)



⇒ Contradiction, **poches présentes** si on ne fait pas d'approximation brutale



→ ? →



Pour faire disparaître les poches :

- **Désordre du Na**, mais invalidé par l'ARPES
Singh *et al.*, PRL **97** 016404 (2006), Qian *et al.*, PRL **97** 186405 (2006)
- **Corrélations**, mais résultats contradictoires et poches présentes pour les calculs “réalistes”

La LDA : un mauvais point de départ ?

Les calculs L(S)DA donnent des **poches dans la direction Γ K** et un **mauvais état fondamental**.

En incluant les corrélations, ces problèmes ne sont pas résolus.

Modèle effectif

Point de départ : image atomique

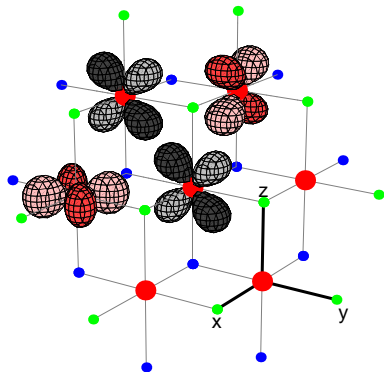
- **Modèle à 3 bandes**, les 3 orbitales t_{2g} du Co (e'_g et a_{1g})
- Arguments géométriques sur l'**orientation des orbitales** 3d des Co et 2p des O dans le cristal
Koshibae *et al.*, PRL **91** 257003 (2003)
- Transferts directs **Co–Co** et indirects **Co–O–Co**
- **Forte covalence** Co–O
- **Champ cristallin** des O (et effet Jahn-Teller)
- **Répulsion coulombienne** sur site

Transferts directs Co–Co

Tous les transferts $3d \rightarrow 3d$ ne sont pas autorisés.

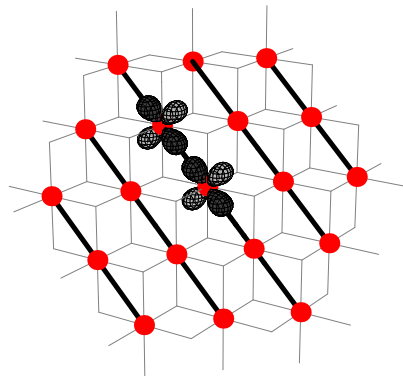
On part d'une $3d_{yz}$:

- Transfert possible $\rightarrow 3d_{yz}$
- Orbitales $3d$ inaccessibles



Transferts directs Co–Co

Les **sites accessibles**
par transferts successifs
d'un porteur d'une orbitale donnée
forment une **chaîne linéaire**



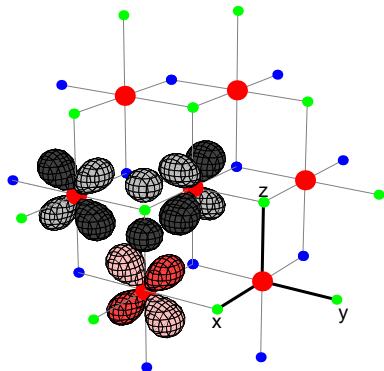
- Transfert direct uniquement **intra-orbital** (ex. $yz \rightarrow yz$)
- 3 sous réseaux de chaînes linéaires parallèles (1 par orbitale t_{2g}), indépendants et à 120°

Transferts indirects Co–O–Co

Tous les transferts $3d \rightarrow 2p \rightarrow 3d$ ne sont pas autorisés.

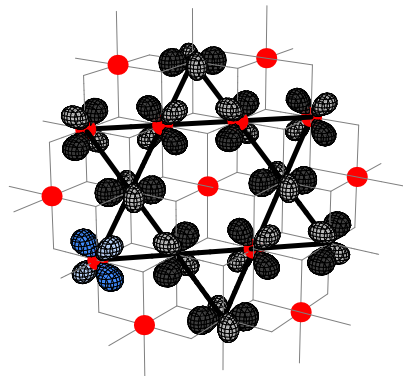
On part d'une $3d_{yz}$:

- **Transfert possible**
 $3d_{yz} \rightarrow 2p_z \rightarrow 3d_{zx}$
- **Co inaccessible** (aucune orbitale $3d$ n'a de recouvrement avec les précédentes)



Transferts indirects Co–O–Co

Les **sites accessibles**
par transferts successifs
d'un porteur d'une orbitale donnée
forment un **réseau Kagomé**



- Transfert indirect uniquement **inter-orbital** (ex. $yz \rightarrow zx$)
- 4 sous réseaux Kagomés emboîtés (sur un site donné, 1 par orbitale t_{2g} + 1 “vide”)

Hamiltonien pour des trous

Dans la base $\{d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}\}$ on a pour des trous ($n = 1 - x$)

$$\mathcal{H} = \sum_k \sum_{\alpha, \alpha', \sigma} \left(\epsilon_{\alpha\alpha'}(k) + \epsilon'_{\alpha\alpha'}(k) + D_{\alpha\alpha'} \right) h_{k\alpha\sigma}^\dagger h_{k\alpha'\sigma} + \sum_k \sum_{\substack{\alpha, \sigma \\ \neq \alpha', \sigma'}} U_{\alpha\alpha'}^{\sigma\sigma'} n_{k\alpha\sigma} n_{k\alpha'\sigma'}$$

$$\epsilon_{\alpha\alpha'}(k) = -2t \begin{pmatrix} 0 & \cos\theta_3(k) & \cos\theta_2(k) \\ \cos\theta_3(k) & 0 & \cos\theta_1(k) \\ \cos\theta_2(k) & \cos\theta_1(k) & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{indirect})$$

$$\epsilon'_{\alpha\alpha'}(k) = 2t' \begin{pmatrix} \cos\theta_1(k) & 0 & 0 \\ 0 & \cos\theta_2(k) & 0 \\ 0 & 0 & \cos\theta_3(k) \end{pmatrix} \quad (\text{direct})$$

$$D_{\alpha\alpha'} = -D \begin{pmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{champ cristallin})$$

Valeur des paramètres

$$\mathcal{H} = \sum_k \sum_{\alpha, \alpha', \sigma} \left(\epsilon_{\alpha\alpha'}(k) + \epsilon'_{\alpha\alpha'}(k) + D_{\alpha\alpha'} \right) h_{k\alpha\sigma}^\dagger h_{k\alpha'\sigma} + \sum_k \sum_{\substack{\alpha, \sigma \\ \neq \alpha', \sigma'}} U_{\alpha\alpha'}^{\sigma\sigma'} n_{k\alpha\sigma} n_{k\alpha'\sigma'}$$

Valeurs utilisées dans le modèle

- $t = 100 \text{ meV}$ T. Kroll, thèse de doctorat et communication privée
- $t' = 20 \text{ meV}$ estimation
- $D = 105 \text{ meV} \sim t$ Landron *et al.*, PRB **74** 184507 (2006)
Pas de modèle à 1 bande a_{1g} seulement
- $U_{\alpha\alpha'}^{\sigma\sigma'} = 0.9 - 1.7 \text{ eV} \gg t$ A.A. Aligia et A.B.
Fortes corrélations

Modèle effectif : limite des très fortes corrélations

Approximation $U \rightarrow \infty$ (car $U \gg t, t', D$), à $T = 0$

- On néglige la double occupation (pour des trous, $n = 1 - x \leq 1$)
- Méthode du **boson esclave en champ moyen** :
renormalisation des transferts et des potentiels sur site

$$t_{\alpha\alpha'} \rightarrow \sqrt{q_{\alpha}q_{\alpha'}} t_{\alpha\alpha'}$$

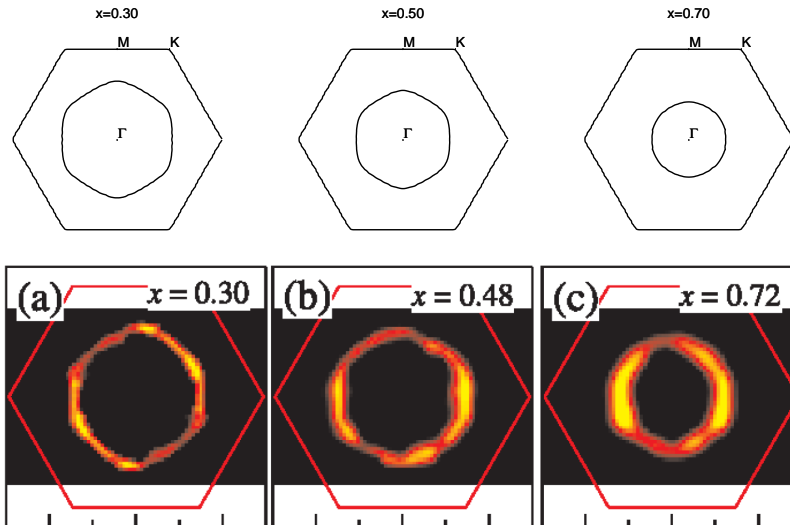
$$q_{\alpha} = \frac{x}{1 - \langle n_{\alpha} \rangle}$$

$$3D \rightarrow 3D + (\lambda_{e'_g} - \lambda_{a_{1g}})$$

$$\lambda_{\alpha} = \frac{1}{1 - \sqrt{\langle n_{\alpha} \rangle}} \sum_{k, \alpha'} t_{\alpha\alpha'}(k) \sqrt{q_{\alpha}q_{\alpha'}} \langle h_{k\alpha}^{\dagger} h_{k\alpha'} \rangle$$

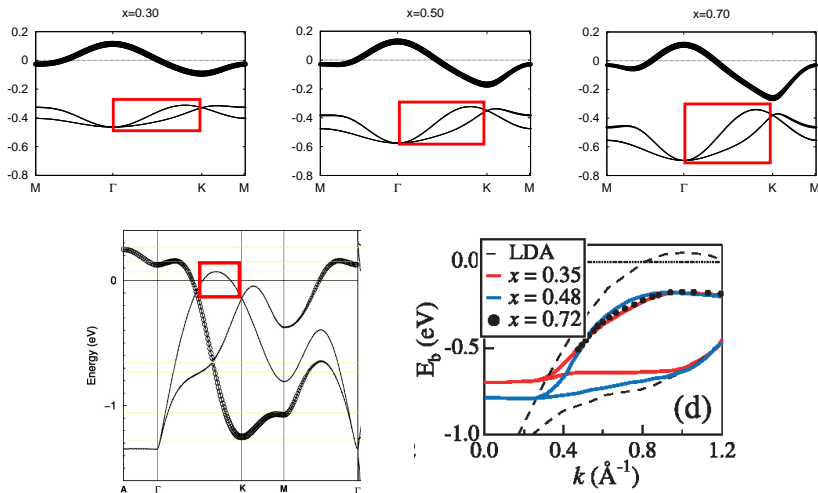
Modèle effectif : limite des très fortes corrélations

Résultats (surfaces de Fermi) : **seulement le lobe central**

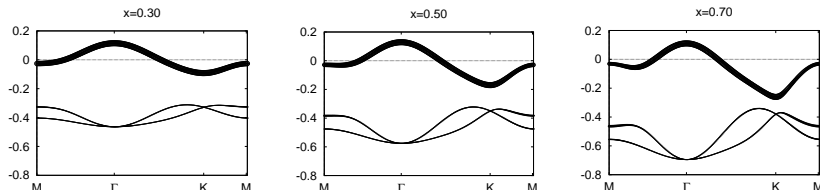


Modèle effectif : limite des très fortes corrélations

Résultats (structure de bandes) :



Modèle effectif : limite des très fortes corrélations



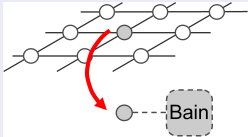
- **Compatibles avec l'ARPES** : pas de poches périphériques
- **Forte renormalisation par rapport à la LDA** (surtout à x faible)
 - largeur de bande : $W \sim 0.6$ eV pour $x = 0.3$ ($W_{(LDA)} \sim 1.4$ eV)
 - vitesse de Fermi : $v_F \sim 0.25$ eV.Å pour $x = 0.3$ ($v_{F(LDA)} \sim 1$ eV.Å)

Aller plus loin que le boson esclave ?

- $U \rightarrow \infty$: pas d'effet des **interactions inter-orbitales**
- Renormalisation $q \nearrow$ quand $x \searrow$

Principe de la DMFT

- Réécriture du Hamiltonien : site isolé couplé à un bain



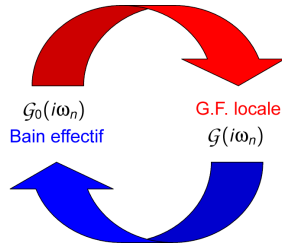
- Problème d'impureté : Monte Carlo Quantique
- Traitement analytique : $\text{Im}(\mathcal{G}(\omega)) \equiv \text{ARPES}$

Georges *et al.*, RMP **68** 13 (1996)

Kotliar *et al.*, RMP **78** 865 (2006)

$$S_{\text{eff}} = \sum_{\alpha} \int_0^{\beta} d\tau d\tau' h_{\alpha}^{\dagger}(\tau) \mathcal{G}_{0,\alpha}^{-1}(\tau - \tau') h_{\alpha}(\tau') + \sum_{\alpha < \alpha'} U_{\alpha\alpha'} \int_0^{\beta} d\tau n_{\alpha}(\tau) n_{\alpha'}(\tau)$$

Problème d'impureté

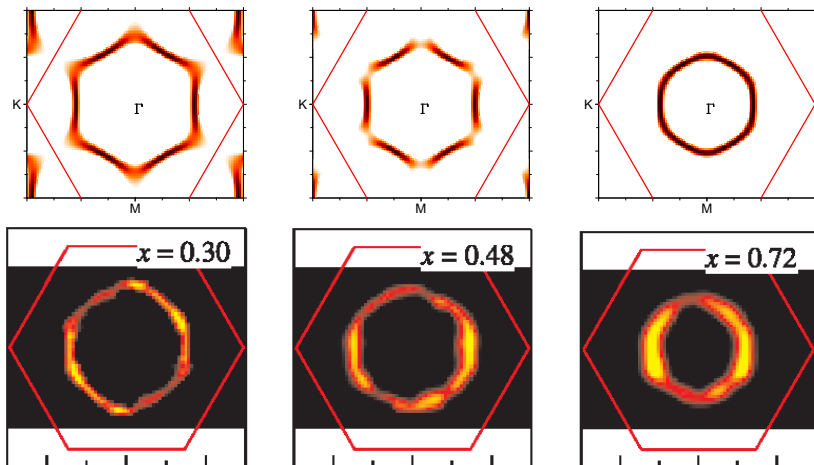


Condition auto-cohérente

$$\mathcal{G}_0^{-1}(i\omega_n) = i\omega_n + \mu + f(\mathcal{G}(i\omega_n))$$

Modèle effectif : calcul DMFT à U fini, $T \approx 360$ K

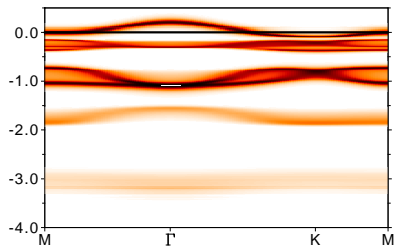
Résultats (surfaces de Fermi) : **seulement le lobe central**



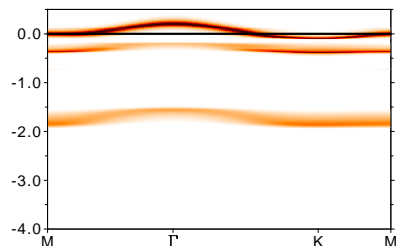
Modèle effectif : calcul DMFT à U fini, $T \approx 360$ K

Résultats (structure de bandes) :

Spectre total ($x = 0.3$)



Projection a_{1g} seulement ($x = 0.3$)

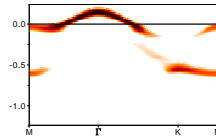
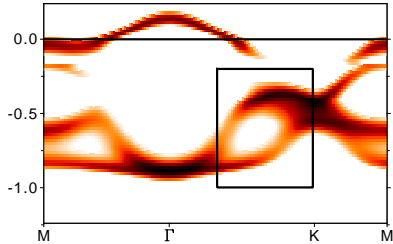


Spectre dispersif + plusieurs bandes de Hubbard (plusieurs $U_{\alpha\alpha'}$)

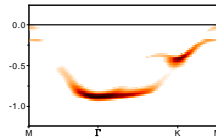
Modèle effectif : calcul DMFT à U fini, $T \approx 360$ K

Résultats (“sinking pockets”) :

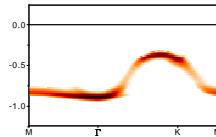
Spectre total ($x = 0.7$)



a_{1g}



e'_{g1}

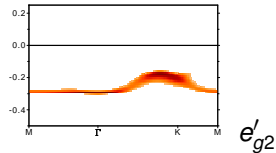
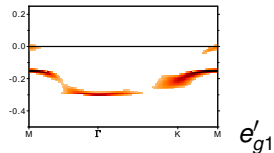
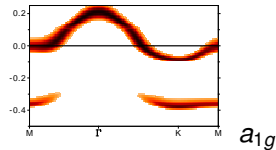
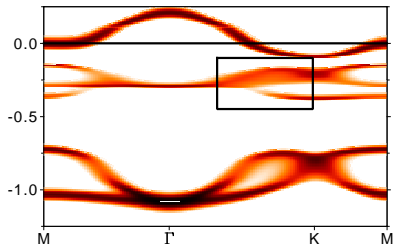


e'_{g2}

Modèle effectif : calcul DMFT à U fini, $T \approx 360$ K

Résultats (“sinking pockets”) :

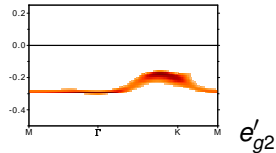
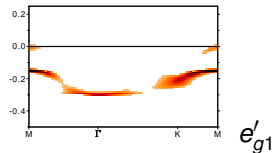
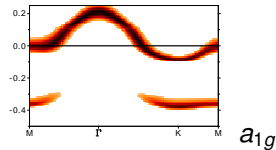
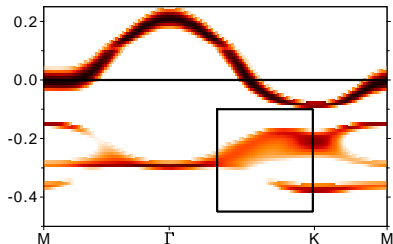
Spectre total ($x = 0.3$)



Modèle effectif : calcul DMFT à U fini, $T \approx 360$ K

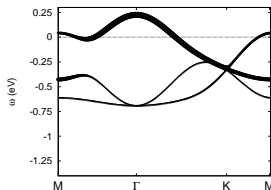
Résultats (“sinking pockets”) :

Spectre total ($x = 0.3$)

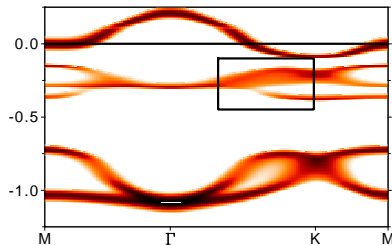


Modèle effectif : calcul DMFT à U fini, $T \approx 360$ K

Bandes à $U = 0$:



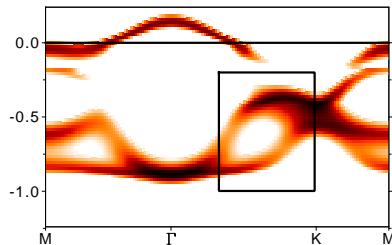
$x = 0.3$



Origine des “sinking pockets”

- Faibles dopages :
bandes de Hubbard e'_g
- Forts dopages :
bandes dispersives e'_g

$x = 0.7$



Conclusions, perspectives

Modèle effectif pour les Cobaltates Na_xCoO₂

- Modèle “naturel” à partir des orbitales et de leur géométrie
- **Limite $U \rightarrow \infty$ (boson esclave) et calcul réaliste DMFT :**
surface de Fermi avec un lobe central et pas de poches selon ΓK ,
vitesses de Fermi $v_F \approx 0.4 \pm 0.1$ eV.Å, “sinking pockets”
 \Rightarrow **bon accord avec l'ARPES**
- L'absence de poches e'_g selon ΓK n'est pas un effet de fortes corrélations, mais est liée à la **structure du Hamiltonien** (importance du champ cristallin D)

Perspectives

Propriétés thermodynamiques

Comportement magnétique complexe, lié à la structure du réseau

- Au delà de la phase uniforme ? (phases ordonnées pour $x > 0.5$)
- Rôle du Na ?