



## Soutenance de thèse

Mercredi 14 décembre 2016

Amphi Carnot - 14h00

**Sophie Chauvin**

### **Étude des cobaltates fortement dopés par méthodes premiers principes et théorie du champ moyen dynamique étendue.**

Comme de nombreux autres oxydes de métaux de transition lamellaires, les cobaltates dopés au sodium,  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ , présentent un riche diagramme de phase. Les nombreuses instabilités (magnétiques, de charge) qui les caractérisent seraient notamment le fruit des corrélations électroniques. Dans cette thèse, nous nous intéressons au cas fortement dopé  $x=2/3$  (proche de la limite de l'isolant de bande). Expérimentalement, ce composé est sujet à une disproportion de charge locale sur les atomes de cobalt, ce qui en fait un terrain d'étude privilégié pour le calcul des fonctions de corrélation de charge. Le traitement théorique de ce système est difficile à bien des égards. D'abord, la corrélation électronique demande de recourir à des approximations avancées. Ensuite, le système est sensible aux détails microscopiques, tels que transcrits dans la structure électronique réelle. Dans cette thèse, nous abordons ces deux aspects, à travers une approche sur modèle et une approche *ab initio*.

Nous examinons d'abord l'effet des corrélations au niveau d'un modèle sur réseau triangulaire, pertinent pour les cobaltates. La compétition entre les interactions de Coulomb locale et non-locale sur un modèle de Hubbard étendu donne lieu à des fluctuations de charge, que nous traitons grâce à la théorie du champ moyen dynamique étendue. Nous dressons le diagramme de phase de notre modèle en fonction des interactions locales et non-locales. Celui-ci présente une transition du second ordre entre un état métallique homogène et une phase ordonnée de charge. Nous calculons les observables à une et deux particules dans la phase homogène, et nous déterminons l'effet des corrélations sur ces deux types d'observables. Nous interprétons ces résultats commodes conséquences du fort dopage. Nous identifions une région du diagramme de phase où la partie statique de l'interaction de Coulomb écrantée devient négative. Enfin, nous montrons comment incorporer un terme de Fock non-local à ces calculs, et nous détaillons son effet sur le diagramme de phase et sur les observables physiques.

En complément de notre approche sur modèle, nous étudions les détails microscopiques du matériau réel grâce à la théorie de la fonctionnelle de la densité. Nous analysons le rôle de l'hybridation avec l'oxygène et des processus de saut électronique sur la structure de bandes pour les plans de cobalt-oxygène. Nous clarifions l'effet de certains paramètres physiques, tels que le dopage au sodium, l'arrangement cristallin ou le magnétisme, sur la structure électronique. Puis nous calculons la susceptibilité de charge selon les premiers principes, selon des approximations suggérées par notre étude de modèle sur réseau.

La comparaison entre les calculs sur modèle et *ab initio* montre que ces approches se complètent l'une l'autre. D'une part, le modèle permet de dégager les approximations pertinentes pour le calcul des fonctions de corrélation de charge. D'autre part, les calculs *ab initio* et la compréhension des processus microscopiques sont le préalable à la construction d'un modèle réaliste et prédictif.



## Cobaltates in the high-doping regime: Insights from first-principles calculations and extended dynamical mean field theory

Abstract:

As many other layered transition-metal oxides, sodium-doped cobaltates,  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ , present a rich phase diagram. They display numerous instabilities (magnetic, charge order), originating most likely from electronic correlations. In this thesis, we focus on the case  $x=2/3$ , in the strong-doping limit (close to the band-insulating limit). An experimentally-observed charge disproportionation on the cobalt atoms makes this particular composition an interesting playground to study charge-correlation functions. The theoretical treatment of this system is difficult in several aspects. In order to capture electronic correlations, one needs to resort to advanced non-perturbative approaches. Also, the system is sensitive to its microscopic details, as encoded in the real electronic structure. This is why, in this thesis, we adopt model as well as *ab initio* approaches to address both these issues.

We first study the effect of correlations at the model level, on a triangular lattice, specifically designed for the cobaltates. The interplay between local and non-local Coulomb interactions gives rise to charge fluctuations, which we capture using the Extended Dynamical Mean-Field Theory. We establish the phase diagram of our model as a function of local and non-local interactions. It displays a second-order phase transition between a homogeneous metallic phase, and a charge-ordered phase. We compute one and two-particle observables in the homogeneous phase, and we analyze how they are influenced by correlations. We show that our findings can be understood as a consequence of the strong doping. We find a region of the phase diagram where the static screened Coulomb interaction becomes negative. Finally, we show how to incorporate a non-local Fock term in the calculation of the self-energy, and how it influences the phase diagram and the physical observables.

Next, in order to complement the model approach, we study the microscopic details of the real sodium-cobaltates by using Density-Functional Theory. We analyze the effect of oxygen hybridisation and electronic hopping processes on the band structure of cobalt-oxygen planes. We study the effects of sodium doping, crystal structure and magnetism, on the band structure of this material. Then, we compute the charge susceptibility from first principles in the independent-particle approximation and in the random-phase approximation. We use the insight gained from the model calculation to discuss these results.

The comparison between the model and the *ab-initio* calculations shows that these approaches are complementary. The model enables us to define the best approximations for the calculation of charge correlation functions. The *ab-initio* calculations, and the detailed understanding of microscopic electronic processes are the prerequisite for a model that is both realistic and predictive.