



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI SALERNO

Dottorato di Ricerca in Matematica, fisica e applicazioni, XXXII ciclo
TESI DI DOTTORATO IN FISICA

ABSTRACT

New features exhibited by transition metal pnictides

CANDIDATE: **CUONO GIUSEPPE** - MATRICULATION N. **8800200016**

SUPERVISOR: **PROF. CANIO NOCE**
DR. CARMINE AUTIERI

Ph.D. COORDINATOR: **PROF. CARMINE ATTANASIO**

Superconductivity under pressure was recently discovered in two transition metal pnictides belonging to the Pnma space group, namely CrAs [1, 2] and MnP [3], in the vicinity of a magnetic phase, respectively at the temperatures of 2 K and 1 K, and at the pressures of 0.7 GPa and 8 GPa. The proximity of superconductivity to a magnetic phase suggested a possible unconventional pairing mechanism where the critical spin fluctuations could act as the glue medium for Cooper pairing.

Very recently, Liu et al. [4] found another superconductor of the same class of CrAs and MnP, namely the WP, with a bulk superconductivity appearing at 0.84 K, at ambient pressure.

In 2015 the superconductivity was discovered in new Cr-based materials, the $A_2Cr_3As_3$ compounds, with A being Na [5], K [6], Rb [7] or Cs [8]. Differently from the CrAs, these are superconductors at ambient pressure and are quasi-one dimensional compounds.

All these compounds of the large family of the transition metal pnictides are at the centre of today's debate because they are rich in novel and intriguing behaviours due to multiple quantum orders and competing phenomena. They still need a deep analysis to better understand the interplay between structural, electronic, magnetic and superconducting properties and their connections to the topological features.

In this thesis we focus on the transition metal compounds belonging to the space group Pnma, namely CrAs, MnP and WP, and on the quasi-one-dimensional class of materials $A_2Cr_3As_3$, in particular we study the compound with A=K.

We present the analysis of their structural, electronic, magnetic, transport and symmetry properties by using model Hamiltonian approaches as well as *ab-initio* methods.

Regarding the CrAs, first we look at the electronic and magnetic properties by using density functional theory (DFT) methods [9] and then we adopt a modified tight-binding approach that combines the tight-binding approximation and the Löwdin down-folding technique in order to obtain the low energy band structure and to study the electronic, magnetic and transport properties [10, 11]. We take also in consideration the effects of the spin-orbit coupling interaction on the electronic properties of the compound [12]. Our results are in good agreement with the available experimental data.

The features of the CrAs, MnP and WP band structures, like the band degeneracies along high symmetry lines, reflect the symmetries of the Pnma space group and in particular the nonsymmorphic glide and screw symmetries.

We study the symmetry properties of the CrAs, MnP and WP compounds employing DFT supported by the formulation of an effective low-energy model Hamiltonian [13]. We demonstrate that the eight-fold band degeneracy obtained along the SR path is due to inversion-time reversal invariance and a pair of nonsymmorphic symmetries. The presence of multiple degenerate Fermi points along the SR direction constrains the topology of the Fermi surface, which manifests distinctive marks when considering its evolution upon band filling variation. The presence of 2D sheets at some fillings was observed. These 2D sheets could affect the transport and superconducting properties of this class of materials.

Concerning the other family of Cr-based superconductors, the $A_2Cr_3As_3$ compounds, we use tight-binding and DFT methods and we study in great detail the electronic structure of $K_2Cr_3As_3$ [14, 15]. Then we present a systematic derivation of a minimal five-band tight-binding model, in which taking as a reference the DFT calculation, we use the outcome of a Löwdin procedure to refine a Wannier projection and fully exploit the predominant weight at the Fermi level of the states having the same symmetry of the crystal structure. This model captures very efficiently the energy spectrum of the system and, consequently, can be used to study transport properties, superconductivity and dynamical effects in this novel class of superconductors.

La superconduttività in pressione è stata recentemente scoperta in due pnictidi dei metalli di transizione appartenenti al gruppo spaziale Pnma, ossia CrAs [1, 2] e MnP [3], in prossimità di una fase magnetica, rispettivamente alle temperature di 2 K e 1 K, e alle pressioni di 0.7 GPa e 8 GPa. La prossimità della superconduttività ad una fase magnetica ha suggerito un possibile meccanismo di accoppiamento non convenzionale, in cui le fluttuazioni di spin potrebbero fungere da collante per la formazione delle coppie di Cooper.

Recentemente, Liu et al. [4] hanno scoperto un altro superconduttore della stessa classe di CrAs ed MnP, vale a dire il WP, con la superconduttività che appare a 0.84 K, a pressione ambiente.

Nel 2015 la superconduttività è stata scoperta in nuovi materiali a base di cromo, i composti $A_2Cr_3As_3$, con $A=Na$ [5], K [6], Rb [7] o Cs [8]. A differenza del CrAs, questi sono superconduttori a pressione ambiente e sono composti quasi unidimensionali.

Tutti questi composti della grande famiglia degli pnictidi dei metalli di transizione sono al centro del dibattito odierno perché sono ricchi di comportamenti nuovi e interessanti a causa di molteplici ordini quantistici e fenomeni concorrenti. C'è ancora bisogno di un'analisi approfondita per comprendere meglio l'interazione tra proprietà strutturali, elettroniche, magnetiche e superconduttive e le loro connessioni alla topologia.

In questa tesi ci concentriamo sui composti dei metalli di transizione appartenenti al gruppo spaziale Pnma, ovvero CrAs, MnP e WP, e sulla classe quasi unidimensionale dei materiali $A_2Cr_3As_3$, in particolare studiamo il composto con $A = K$.

Presentiamo l'analisi delle loro proprietà strutturali, elettroniche, magnetiche, di trasporto e di simmetria utilizzando modelli Hamiltoniani e metodi *ab-initio*.

Per quanto riguarda il CrAs, in primo luogo esaminiamo le proprietà elettroniche e magnetiche usando la density functional theory (DFT) [9] e poi adottiamo un approccio che combina l'approssimazione tight-binding e il metodo di Löwdin per ottenere la struttura a bande di bassa energia e studiare le proprietà elettroniche, magnetiche e di trasporto [10, 11]. Prendiamo in considerazione anche gli effetti dell'accoppiamento spin-orbita sulle proprietà elettroniche del composto [12]. I nostri risultati sono in buon accordo con i dati sperimentali disponibili.

Le caratteristiche della struttura a bande di CrAs, MnP e WP, come le degenerazioni delle bande lungo le linee di alta simmetria, riflettono le simmetrie del gruppo spaziale Pnma e in particolare le simmetrie non-simmorfiche di glide e screw.

Studiamo le proprietà di simmetria dei composti CrAs, MnP e WP utilizzando il metodo DFT supportato dalla formulazione di modelli Hamiltoniani [13]. Dimostriamo che la degenerazione otto delle bande ottenuta lungo il percorso SR è dovuta alle simmetrie di inversione e time-reversal e ad una coppia di simmetrie non-simmorfiche. La presenza di più punti di Fermi degeneri lungo la direzione SR limita la topologia della superficie di Fermi, che manifesta diverse forme quando si considera la sua evoluzione al variare del filling. In particolare osserviamo la presenza di superfici 2D ad alcuni filling. Queste superfici 2D potrebbero influenzare le proprietà di trasporto e superconduttive di questa classe di materiali.

Per quanto riguarda l'altra famiglia di superconduttori a base di cromo, i composti $A_2Cr_3As_3$, utilizziamo metodi tight-binding e DFT e studiamo in dettaglio la struttura elettronica del $K_2Cr_3As_3$ [14, 15].

Quindi presentiamo una derivazione sistematica di un modello minimale a cinque bande, in cui prendendo come riferimento il calcolo DFT, utilizziamo il risultato di una procedura di Löwdin per perfezionare una proiezione di Wannier e sfruttare appieno il peso predominante a livello di Fermi

degli stati che hanno la stessa simmetria della struttura cristallina. Questo modello cattura in modo molto efficiente lo spettro di energia del sistema e, di conseguenza, può essere utilizzato per studiare le proprietà di trasporto, la superconduttività e gli effetti dinamici in questa nuova classe di superconduttori.

- [1] W. Wu, X. Zhang, Z. Yin, P. Zheng, N. Wang, and J. Luo, *Sci. China Phys., Mech. Astron.* **53**, 1207 (2010).
- [2] W. Wu, J. Cheng, K. Matsubayashi, P. Kong, F. Lin, C. Jin, N. Wang, Y. Uwatoko and J. Luo, *Nat. Commun.* **5** 5508 (2014).
- [3] H. Kotegawa, S. Nakahara, H. Tou, and H. Sugawara, *J. Phys. Soc. Jpn.* **83**, 093702 (2014).
- [4] Z. Liu, W. Wu, Z. Zhao, H. Zhao, J. Cui, P. Shan, J. Zhang, C. Yang, P. Sun, Y. Wei, S. Li, J. Zhao, Y. Sui, J. Cheng, L. Lu, J. Luo, and G. Liu, *Phys. Rev. B* **99**, 184509 (2019).
- [5] Q.-G. Mu, B.-B. Ruan, B.-J. Pan, T. Liu, J. Yu, K. Zhao, G.-F. Chen, and Z.-A. Ren, *Phys. Rev. Mater.* **2**, 034803 (2018).
- [6] J.-K. Bao, J.-Y. Liu, C.-W. Ma, Z.-H. Meng, Z.-T. Tang, Y.-L. Sun, H.-F. Zhai, H. Jiang, H. Bai, C.-M. Feng, Z.-A. Xu, and G.-H. Cao, *Phys. Rev. X* **5**, 011013 (2015).
- [7] Z.-T. Tang, J.-K. Bao, Y. Liu, Y.-L. Sun, A. Ablimit, H.-F. Zhai, H. Jiang, C.-M. Feng, Z.-A. Xu, and G.-H. Cao, *Phys. Rev. B* **91**, 020506 (2015).
- [8] Z.-T. Tang, J.-K. Bao, Z. Wang, H. Bai, H. Jiang, Y. Liu, H.-F. Zhai, C.-M. Feng, Z.-A. Xu, and G.-H. Cao, *Sci. China Mater.* **58**, 16 (2015).
- [9] C. Autieri and C. Noce, *Phil. Mag.* **97**, 3276 (2017).
- [10] C. Autieri, G. Cuono, F. Forte, and C. Noce, *J. Phys.: Condens. Matter* **29**, 224004 (2017).
- [11] C. Autieri, G. Cuono, F. Forte, and C. Noce, *J. Phys. Conf. Ser.* **969**, 012106 (2018).
- [12] G. Cuono, C. Autieri, G. Guarnaccia, A. Avella, M. Cuoco, F. Forte, and C. Noce, *Eur. Phys. J. Special Topics* **228**, 631 (2019).
- [13] G. Cuono, F. Forte, M. Cuoco, R. Islam, J. Luo, C. Noce, and C. Autieri, *Phys. Rev. Mater.* **3**, 095004 (2019).
- [14] G. Cuono, C. Autieri, F. Forte, M. T. Mercaldo, A. Romano, A. Avella, and C. Noce, *New J. Phys.* **21**, 063027 (2019).
- [15] G. Cuono, C. Autieri, F. Forte, G. Busiello, M. T. Mercaldo, A. Romano, C. Noce, and A. Avella, *AIP Adv.* **8**, 101312 (2018).