

**Université de Montréal**

**Analyse du  $\text{CeCoIn}_5$  sous implantation d'atomes  
d'héliums afin de conduire le système supraconducteur  
vers l'ordre antiferromagnétique par pression négative**

par

**William Dupuis**

Département de Physique Faculté des arts et des sciences

Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté en vue de l'obtention du grade de

Maître ès sciences (M.Sc.)

en Physique

October 6, 2023



# Université de Montréal

Faculté des arts et des sciences

Ce mémoire intitulé

**Analyse du  $\text{CeCoIn}_5$  sous implantation d'atomes d'héliums  
afin de conduire le système supraconducteur vers  
l'ordre antiferromagnétique par pression négative**

présenté par

**William Dupuis**

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes :

*prof Philippe St-Jean*

(président-rapporteur)

*prof Andrea Bianchi*

(directeur de recherche)

*prof Sjoerd Roorda*

(codirecteur)

*prof William Witczak-Krempa*

(membre du jury)



## Résumé

---

La supraconductivité dans la famille des composés de type fermions lourds tel le  $\text{CeCoIn}_5$  se développe à proximité d'une instabilité antiferromagnétique. La proximité de cette instabilité indique un point quantique critique (anglais pour "quantum critical point" QCP) entre la phase antiferromagnétique et un liquide de Fermi. À ce point, les deux états fondamentaux du système sont en compétition et peuvent être perturbés par une variation de la pression ou de la composition chimique. Dans cette proposition, nous étudions la réciprocité entre les deux méthodes de perturbation du point quantique critique. Pour ce faire, on change la composition chimique du  $\text{CeCoIn}_5$  en dopant le cristal avec des atomes d'ytterbium qui prennent la place du cérium dans la structure. La substitution de certains atomes de cérium par de l'ytterbium est équivalent électroniquement à enlever un électron de la couche  $4f$  car l'ytterbium est bivalent dans la structure  $\text{CeCoIn}_5$ . Ainsi, on détruit des moments magnétiques dans le réseau fortement corrélé de centres de Kondo et pousse le matériau vers la phase antiferromagnétique. Dans la même optique, on utilise un accélérateur de particules pour implanter des atomes d'hélium dans la maille du cristal. Les atomes d'hélium agissent comme une source de pression négative qui dilatent le réseau et réduisent la cohérence entre certaines quasi-particules de Kondo. On propose alors que cette implantation pourrait induire l'ordre antiferromagnétique puisqu'elle favorise l'interaction magnétique longue portée.

Dans un premier ordre, on a dopé les échantillons de  $\text{Ce}_{1-x}\text{Yb}_x\text{CoIn}_5$  avec une concentration de  $x = 5\%$ ,  $10\%$  et  $15\%$ . Tel qu'attendu, suite aux mesures de la chaleur spécifique en fonction de la température, on s'aperçoit que la valeur de la température de transition de phase supraconductrice diminue lorsqu'on augmente le dopage dans le monocristal. On montre ainsi la dépendance entre la concentration de dopant dans le cristal et la destruction inhomogène de l'état corrélé. Lorsqu'on remplace des électrons de l'orbitale  $4f$  par des trous

de cette bande, on détruit la cohérence entre les centres de Kondo qui induit la supraconductivité. [1] Cette variation chimique peut être utilisée comme un paramètre de réglage qui favorise le régime de l'interaction magnétique près du QCP.

Similairement, suite à une implantation d'atomes d'hélium de 0.1%, 0.5% et 1% des mailles dans les premiers 15  $\mu\text{m}$  de  $\text{CeCoIn}_5$ , on constate que la dilatation du réseau réduit linéairement l'interaction globale du régime fortement corrélé entre les singulets de Kondo. Cependant, la cohérence entre les centres de Kondo est plus difficile à obtenir, ce qui diminue la température critique ( $T_c$ ) de la transition de phase supraconductrice. On associe cette diminution de  $T_c$  proche d'un QCP à la suppression inhomogène du régime liquide de Fermi. Alors, l'application d'une pression négative par implantation d'hélium est considérée comme un paramètre de réglage qui avantage l'interaction magnétique longue portée et conduit le cristal vers l'ordre AFM.

**Mots-clés:** Fermions lourds, Supraconducteur, Pression négative, Implantation d'hélium, Transitions de phases.

# Abstract

---

Superconductivity in the family of heavy fermion compounds such as  $\text{CeCoIn}_5$  develops near an antiferromagnetic instability. The proximity of this instability indicates a quantum critical point (QCP) between the antiferromagnetic phase and a Fermi liquid ground state. At such a point, the two ground states of the system are in competition and applying pressure or changing the chemical composition moves the system away from the QCP. In this work, we study the reciprocity between the two methods of perturbation of the QCP. In this sense, the chemical composition of the  $\text{CeCoIn}_5$  is changed by doping the system with ytterbium atoms, which replace the cerium. The substitution of cerium which is trivalent and carries a magnetic moment atoms by the bivalent ytterbium is electronically and non-magnetic electron of the shell  $4f$  by a hole of the same orbital and removing a magnetic moment. Thus, we destroy magnetic moments causing the Kondo coherence and push the material towards the antiferromagnetic phase. In the same vein, an accelerator is used to implant helium atoms in the lattice of the crystal. Helium atoms act as a source of negative pressure which expands the lattice and which destroys the coherence between certain Kondo singlets. It is then proposed that this implantation should eventually induce antiferromagnetic order since this is favoring the long-range magnetic interaction.

First,  $\text{Ce}_{1-x}\text{Yb}_x\text{CoIn}_5$  samples were doped with an Yb concentration of  $x = 5\%$ ,  $10\%$  and  $15\%$ . As expected, following the measurements of the specific heat as a function of temperature, it is found that the value of the temperature of the superconducting phase transition ( $T_c$ ) decreases when the level of doping increases in the single crystal. Thus, we conclude that the more electrons in the  $4f$  orbital are replaced by holes of this band, the more we destroy the coherence between the Kondo center which induces superconductivity.

We also show that this inhomogeneous destruction of the correlated state is linear with the concentration of induced holes in the crystal. we conclude that the more electrons in the  $4f$  orbital are replaced by holes of this band, the more we destroy the coherence between the Kondo center which induces superconductivity. In this sense, this chemical variation used as a tuning parameter favors the magnetic state near the QCP.

Similarly, following a helium atom implantation of 0.1%, 0.5% and 1% of the lattices in the first  $15 \mu\text{m}$  of  $\text{CeCoIn}_5$ , we find that lattice expansion linearly decreases the correlation between Kondo singlets. Thus, the coherence between Kondo centers is more difficult to achieve, which decreases the critical temperature ( $T_c$ ) towards the superconducting phase transition. This linear decrease of  $T_c$  close to a QCP is associated to the suppression of the Fermi liquid regime and thus is expected to lead the crystal to the AFM order. Then, the application of a negative pressure by helium implantation can be considered as a tuning parameter which benefits the long-range magnetic interaction.

**Keywords:** Heavy fermions, Supraconductor, Negative pressure, Helium implantation, Phases transitions.



# Table des matières

---

<b>Résumé</b> .....	5
<b>Abstract</b> .....	7
<b>Liste des tableaux</b> .....	11
<b>Liste des figures</b> .....	13
<b>Liste des abréviations</b> .....	15
<b>Liste des sigles</b> .....	17
<b>Remerciements</b> .....	23
<b>Introduction</b> .....	25
<b>Chapitre 1. Caractéristiques physiques du CeCoIn<sub>5</sub></b> .....	29
1.1. Vue d'ensemble .....	30
1.2. Introduction thermodynamique .....	30
1.2.1. La chaleur spécifique .....	33
1.3. Caractéristique des fermions lourds et du CeCoIn <sub>5</sub> .....	37
1.3.1. Interaction RKKY et Phase Antiferromagnétique (AFM) .....	38
1.3.2. Maille de Kondo et Régime Liquide de Fermi (FL) .....	40
1.4. Point Quantique Critique (QCP) .....	41
1.4.1. Paramètres de réglage .....	43
1.4.2. Dopage à l'Ytterbium .....	44
1.4.3. Implantation d'Hélium .....	45

<b>Chapitre 2. Cristallographie</b> .....	49
2.1. Synthèse des échantillons intermétalliques.....	50
2.1.1. Liaisons covalentes des matériaux intermétalliques.....	50
2.1.2. Croissance par flux d'indium.....	51
2.1.3. Méthode de synthèse des monocristaux.....	52
2.2. Analyse par diffraction rayons x (XRD).....	55
2.2.1. Diffraction rayons x (XRD).....	55
2.2.2. Résultats des analyses XRD sur les monocristaux.....	58
2.2.3. Résultats des analyses de spectroscopie rayons x à dispersion énergétique (EDX) sur les échantillons de $Ce_{1-x}Yb_xCoIn_5$ .....	60
2.3. Polissage des monocristaux & Implantation des échantillons de $CeCoIn_5$ .....	62
2.3.1. Polissage des monocristaux de $CeCoIn_5$ .....	63
2.3.2. Implantation d'hélium dans les mailles des monocristaux.....	65
<b>Chapitre 3. Caractérisation de l'impact des paramètres de réglage sur le diagramme de phase du <math>CeCoIn_5</math></b> .....	71
3.1. Mesure de la chaleur spécifique.....	72
3.2. Impact des paramètres de réglage sur le diagramme de phases.....	77
<b>Conclusion</b> .....	87
<b>Références bibliographiques</b> .....	91

## Liste des tableaux

---

2.1	Tableau des concentrations réelles d'Yb dans les composés de $Ce_{1-x}Yb_xCoIn_5$ ..	62
2.2	Tableau de la variation des paramètres de mailles et de la pression en fonction des doses d'implantation dans les monocristaux de $CeCoIn_5$ .....	70
3.1	Tableau des masses et du nombre de moles de chacun des échantillons.....	75



## Liste des figures

---

1.1	Diagramme de Doniach .....	43
2.1	Représentation des ampoules de quartz et des températures de croissance .....	53
2.2	Exemples d'échantillons suite à la croissance .....	54
2.3	Schéma 2D de la diffraction rayon x sur le réseau tétragonal cristallin de CeCoIn <sub>5</sub>	56
2.4	Simulation tirée des monocristaux de CeCoIn <sub>5</sub> et de LaCoIn <sub>5</sub> suite à l'analyse XRD .....	59
2.5	Résultats de l'analyse EDX fait par des échantillons dopés Ce <sub>1-x</sub> Yb <sub>x</sub> CoIn <sub>5</sub> .....	61
2.6	Résultats des mesures d'épaisseurs d'échantillons de CeCoIn <sub>5</sub> fait par profilométrie	64
2.7	Profils théoriques de l'implantation d'He continue dans les mailles de CeCoIn <sub>5</sub> ..	66
2.8	Résultats de l'analyse HRXRD du pic CuK <sub>α1</sub> sur les échantillons implantés de monocristaux de CeCoIn <sub>5</sub> .....	68
2.9	Profil de l'expansion de la maille en fonction de la dose d'implantation du CeCoIn <sub>5</sub> .	69
3.1	Diagramme de flux thermique du PPMS et Diagramme de la chaleur spécifique de la graisse (Apiezon).....	73
3.2	Graphique de la chaleur spécifique en fonction de la température de la somme du LaCoIn <sub>5</sub> avec l'Apiezon, de l'Apiezon et du LaCoIn <sub>5</sub> .....	74
3.3	Résultats expérimentaux de la chaleur spécifique en fonction de la température des échantillons dopés et implantés.....	76
3.4	Graphique de la chaleur spécifique totale, des phonons et magnétique du CeCoIn <sub>5</sub>	78

3.5	Graphique de la variation du coefficient de Sommerfeld pour l'analyse du paramètre de réglage du dopage sur les échantillons de $Ce_{1-x}Yb_xCoIn_5$ à $x = 0\%$ , $5\%$ , $10\%$ et $15\%$ .....	79
3.6	Graphique semi-log de la variation du coefficient de Sommerfeld des échantillons dopés de $Ce_{1-x}Yb_xCoIn_5$ .....	80
3.7	Graphique de la variation du coefficient de Sommerfeld pour l'analyse du paramètre de réglage de l'implantation d'une dose d'hélium sur $15\mu m$ d'échantillons de $CeCoIn_5$ .....	81
3.8	Graphique semi-log de la variation du coefficient de Sommerfeld des échantillons de $CeCoIn_5$ implantés.....	83
3.9	Diagramme de phase de la température en fonction de la pression du $CeCoIn_5$ mise à jour avec les données de $T_c$ pour des pressions négatives. ....	84

## Liste des abréviations

---

AFM	Antiferromagnétique
RKKY	Ruderman, Kittel, Kasuya et Yosida
FL	Liquide de Fermi
QCP	Point Quantique Critique
HF	Fermions Lourds
FS	Surface de Fermi
XRD	Diffraction rayons x
EDX	Spéctroscopie rayons x à dispersion énergétique
PPMS	Physical Property Measurement System

UdeM	Université de Montréal
HRXRD	Diffraction rayon x Haute Résolution
$T_K$	Température de Kondo
$T_{co}$	Température de cohérence
$T_N$	Température de Néel
PPCM	Plus petit commun dénominateur



## Liste des sigles

---

$P_i$  Probabilité qu'un système soit dans l'état  $i$

$g_i$  Dégénérescence de l'état  $i$

$\epsilon_i$  Énergie de l'état  $i$

$k_B$  Constante de Boltzmann

$T$  Température

$Z$  Fonction de partition du système

$U$  Énergie totale du système

$dW$  Travail infinitésimal exercé sur un système

$dQ$  Échange infinitésimal de chaleur du système

$H$	Champ magnétique appliqué sur un système
$dI$	Variation infinitésimal du moment magnétique total
$P$	Pression
$dV$	Variation infinitésimale de volume
$C$	Chaleur spécifique totale
$C_v$	Chaleur spécifique à volume constant
$F(E,T)$	Distribution de Fermi
$\mu$	Potentiel chimique du système
$E$	Énergie totale de l'électron
$C_{v,e}(T)$	Chaleur spécifique électronique
$T_F$	Température de Fermi

$n$	Nombre d'électrons
$\gamma$	Coefficient de Sommerfeld
$C_L$	Vitesse de propagation en mode longitudinale à volume constant
$C_T$	Vitesse de propagation en mode transverse
$h$	Constante de Planck
$\omega$	Pulsation du système
$N$	Nombre d'atomes dans le cristal
$\Theta$	Température de Debye
$\omega_D$	Fréquence de Debye
$\gamma, \beta$	Constantes des matériaux pour la chaleur spécifique

$\Omega$	Nombre d'états accessibles au système
$E_F$	Énergie de Fermi
$L$	Largeur du puit de potentiel infini
$m_{eff}$	Masse effective
$\langle \mathbf{M} \rangle$	Moment magnétique induit
$J$	Poids de l'effet kondo localisé
$\chi$	Susceptibilité magnétique
$\mathbf{S}$	Vecteur spin du site
$\epsilon_k$	énergie de l'état k
$H_{RKKY}$	Hamiltonien de l'interaction RRKKY
$J_{RKKY}$	Constante de couplage de l'interaction RKKY

$H_{KL}$	Hamiltonien de l'interaction des mailles de Kondo
$c$	Opérateur d'annihilation
$c^\dagger$	Opérateur de création
$J\rho$	Paramètre de réglage
$K$	Module d'élasticité isostatique
$V_0$	Volume de la maille initiale
$\Delta P$	Variation de la pression
$\Delta V$	Variation du volume
$\lambda$	Longueur d'onde
$\theta$	Angle d'incidence
$d$	Distance entre deux plans cristallins successifs

$h, l, k$	Indices de Miller
$a, b, c$	Axes cristallins/paramètres de maille
$P4/mmm$	Groupe d'espace de nos cristaux
$A$	Atome de la famille des lanthanides

# Remerciements

---

Je dédie ce mémoire à ma mère qui déteste la physique, mais qui m'aime beaucoup.

Dans un premier ordre, je veux remercier prof Andrea Bianchi pour le support constant, la compassion et l'encadrement. Vous avez été mon guide et c'est grâce à vous que j'ai pu accomplir avec fierté cette oeuvre. Je remercie également prof Sjoerd Roorda, qui a été présent pour moi à des moments cruciaux et décisifs. Sa sagesse m'a permis de comprendre une sphère de la physique qui était inconnue pour moi. Je souligne au même titre prof Thierry Marris et prof Philippe Plamondon pour les mesures d'analyse rayon x.

Une attention à Nicolas, Louis-Philippe, Joseph, Charles, Maude, Alice et Oreste, mes amis de physique qui sont rendus mes compagnons de tous les jours et à Jean-Philippe, Marc-Antoine et Rémi, mes plus vieux amis. Plus proche de ce mémoire, à Gabrielle, Mathieu et James, les membres de mon groupe de recherche qui m'ont assisté tout au long de ce périple.

Une pensée d'amour sincère à ma famille qui m'a accompagné dans ce processus. À mon père qui est mon modèle d'excellence, à ma mère, mon frère et ma soeur qui ont su m'épauler. Une dédicace spéciale pour ma conjointe Teodora qui a été présente dans les périodes les plus difficiles et qui m'a aidé à les surmonter.





# Introduction

---

L'un des domaines de croissance fascinants de la physique de la matière condensée concerne les "systèmes fortement corrélés" : des états de la matière dans lesquels les énergies d'interaction entre plusieurs corps dominant les énergies cinétiques, devenant suffisamment importantes pour transformer qualitativement les propriétés macroscopiques du milieu [2]. Une des grandes classes de matériaux fortement corrélés contient des atomes avec des orbitales électroniques  $d$  ou  $f$  partiellement remplies. Cette classe est nommée les matériaux de type fermions lourds. Ils sont un exemple dans lequel des électrons du niveau  $f$  sont localisés, généralement à l'intérieur des orbitales  $d$ , donnent lieu à la formation de moments magnétiques. Par contre, dans le cas où la couche  $f$  peut s'étendre qu'un peu vers les couches extérieures, il y a un chevauchement avec la bande de conduction des orbitales  $s$  et  $p$ . C'est ce chevauchement qui permet d'obtenir l'hybridation. De plus, l'interaction des moments magnétiques localisés avec la mer de conduction est ce qui qualifie la physique électronique fortement corrélée dans ces matériaux. Cette interaction peut donner lieu à l'effet Kondo en hommage au physicien théoricien japonais Jun Kondō [2]. C'est Jun Kondō qui a dérivé cette interaction en utilisant la théorie des perturbations pour une quantité de moments magnétiques très diluée dans un système qui entraîne une divergence dans la résistivité électrique lorsque la température approche de 0 K. Le modèle d'impureté d'Anderson et la théorie de renormalisation Wilsonienne qui accompagne ce modèle ont été une contribution importante vers une compréhension de la physique des matériaux fortement corrélés.

Bien que le problème de Kondo à impureté unique ait été essentiellement résolu au début des années 70 [3], il a fallu une décennie supplémentaire avant que la communauté scienti-

fique soit prête à accepter l'idée que le même phénomène puisse se produire sous forme de réseaux denses de particules de Kondo. Au début des années 70, il était bien connu que les moments magnétiques locaux réduisaient fortement la supraconductivité. De la sorte, seulement quelques pourcent d'impuretés magnétiques suffisaient pour détruire l'état supraconducteur. Alors, la supraconductivité conventionnelle est largement immunisée contre les effets du désordre non magnétique, mais très sensible aux impuretés magnétiques [4]. En bref, c'est ces impuretés magnétiques qui détruisent la symétrie d'inversion temporelle nécessaire à la théorie BCS et de la supraconductivité conventionnelle. C'est donc avec surprise qu'en 1983, on mesure les premières observations de supraconductivité dans un système fortement corrélé; le  $UBe_{13}$  [5]. Ce système fut exprimé comme étant de la supraconductivité de type fermions lourds et déclencha l'arrivée d'une nouvelle classe de matériaux. Il faut souligner que normalement on s'attend que les systèmes avec des moments locaux développent un ordre antiferromagnétique à basse température et non un état supraconducteur.

Le but de ce présent mémoire est d'approfondir les connaissances sur le comportement des supraconducteurs non conventionnels de type fermions lourds. Conséquemment, on étudie la transition du régime liquide de Fermi qui est celle responsable de la supraconductivité lors d'un couplage dense de centres de Kondo. Pour y arriver, on synthétise des échantillons monocristallins de  $CeCoIn_5$ . Comme mentionné plus tôt, ce matériau est de la classe fermions lourds puisque le  $Ce^{3+}$  est un atome avec une orbitale électronique  $4f$  incomplète. À haute température, on observe un moment magnétique dû à l'écrantage de l'orbitale  $4f$ . Alors, on pourrait s'attendre à un ordre antiferromagnétique à la température de Curie-Weiss. Au lieu de cela, le système devient un supraconducteur. C'est Hertz et Millis qui ont proposé qu'à l'aide d'un paramètre de réglage, on peut supprimer le paramètre d'ordre antiferromagnétique, ce qui conduit le système vers un point quantique critique et vers la supraconductivité. Le  $CeCoIn_5$  se trouve naturellement à un point quantique critique (QCP) [6], mais dans le  $CeIn_3$ , qui est la composé mère du  $CeCoIn_5$  on doit appliquer de la pression hydrostatique pour supprimer l'ordre antiferromagnétique et induire la supraconductivité[7].

Dans notre recherche, on souhaite analyser l'impact de certains paramètres de réglages qui permettraient d'augmenter les fluctuations AFM pour dévier le système du QCP vers la phase magnétique. Ceci a pour but d'avoir une meilleure compréhension du QCP et de

ce qui l'impact. Pour y arriver, on examine l'influence de deux paramètres qui atténuent l'interaction de Kondo dans le système fortement corrélé. Le premier paramètre est celui proposé par Bauer *et al* [8] correspondant à l'implantation de "trous de Kondo" par dopage. En dopant le  $Ce_{1-x}Yb_xCoIn_5$  avec de l'Yb on substitue un électron de la bande  $4f$ , par un trou de la même bande. Ainsi, on détruit certains centres de Kondo et une maille de Kondo moins propagée. Le deuxième paramètre correspond à soumettre le système à une pression négative afin d'éloigner les centres de Kondo les uns des autres. Alors, on diminue la cohérence entre les centres de Kondo et favorise l'interaction magnétique longue portée. Cette technique de pression négative a été démontré par A. Herklotz *et al.* [9]. Elle permet d'augmenter le paramètre de maille du cristal en implantant à basse énergie des atomes d'hélium.

Cet ouvrage est divisé comme suit; Le *chapitre 1* dérive les caractéristiques physiques à basse température du  $CeCoIn_5$  et contient la théorie sur les paramètres de réglage. Le *chapite 2* développe sur la synthèse, l'analyse et l'implantation des monocristaux étudiés. Finalement, le *chapitre 3* discute et analyse les résultats calorimétriques expérimentaux. À la fin de ce dernier, on caractérise l'impact des paramètres de réglage sur le diagramme de phase du  $CeCoIn_5$  .



# Chapitre 1

---

## Caractéristiques physiques du $\text{CeCoIn}_5$

La base des outils mathématiques utilisés pour étudier le comportement des supraconducteurs de type fermions lourds est un mélange entre la physique thermodynamique, la physique statistique et la physique quantique. On traverse ces univers dans cet ordre afin de comprendre les caractéristiques physiques du  $\text{CeCoIn}_5$  à basse température. Dans ce chapitre, on présente la théorie utilisée pour produire ce mémoire. Ainsi, on commence par présenter les bases de la thermodynamique, afin de décrire le concept de chaleur spécifique. Ensuite, on développera la physique des matériaux de type fermions lourds pour avoir une bonne compréhension des régimes en jeux. Finalement, on finit par une discussion sur les points quantiques critiques et sur les paramètres de réglage.

## 1.1. Vue d'ensemble

Dans cette étude, l'intérêt est dirigé vers le point quantique critique du  $\text{CeCoIn}_5$ , un matériau de type fermions lourds. Pour ce faire, on utilise le comportement de la chaleur spécifique du monocristal comme l'indicateur de l'interaction dominante du système. Dans cette optique, la chaleur spécifique en fonction de la température est la clé de toutes conclusions que l'on tire.

Après avoir mis la table en dérivant nos outils de travail, on développe les fondements physiques du matériau étudié. Premièrement, on sait que le  $\text{CeCoIn}_5$  est un supraconducteur non conventionnel proche d'une instabilité antiferromagnétique. Dans cette optique, on va couvrir les caractéristiques physiques des matériaux fermions lourds en décrivant ses régimes quantiques.

Finalement, on conclut la partie théorie en discutant des transitions entre les régimes quantique possibles, de ce qu'est le point quantique critique et des paramètres de réglage étudiés dans cette étude. Dans ces sous-sections, on trouve ce que notre contribution a pour but d'apporter aux connaissances déjà établies. En synthèse, ce mémoire a pour objectif de comprendre l'effet que peut avoir certains paramètres de réglage sur le cristal supraconducteur de type fermions lourds  $\text{CeCoIn}_5$  et sur son diagramme de phases.

## 1.2. Introduction thermodynamique

Puisque ce travail porte principalement les couleurs de la physique thermodynamique, on se doit de commencer notre section théorique par une courte introduction à cette branche. Comme plusieurs autres branches, la physique thermodynamique repose sur des postulats simples, qui par la suite, donnent place à des mathématiques plus complexes. Les 3 postulats piliers de la thermodynamique sont: [10]

- (1) Principe de conservation de l'énergie : Pour une transformation d'un système donné, la variation d'énergie du système est égale à la quantité d'énergie échangée avec le milieu, soit par transfert thermique ou par un travail.
- (2) Principe de Carnot : L'entropie globale  $S$ , incluant l'entropie du système et celle du milieu extérieur, augmente pour toute transformation d'un système ou reste la même. L'entropie globale ne peut pas diminuer.
- (3) Principe de Nerst : L'entropie d'un système à  $T = 0$  K, soit le zéro absolu, est nulle.

Avec ces trois postulats, un large éventail de systèmes peut être décrit ainsi que leurs propriétés. Par conséquent, on utilise la température comme une grandeur physique. De la sorte, on peut l'utiliser pour déterminer les propriétés globales d'un système étudié.

Macroscopiquement, la température détermine la quantité de chaleur dans un système. On peut considérer celle-ci comme une quantité d'énergie. Donc, si deux systèmes entrent en contact, on a un transfert de cette énergie. De façon osmotique, le transfert d'énergie se fait du corps ayant la température la plus élevée au corps avec la température la faible. En vertu de la deuxième loi de la thermodynamique, il ne peut pas y avoir un déplacement de chaleur spontané du système froid au système chaud. Une pauvre analogie serait de comparer la température à une densité de phonons dans le système. Quand les deux systèmes sont en contact, on obtient un transfert de phonons jusqu'à ce que la densité de phonons soit équivalente dans chacun des systèmes. L'échange d'énergie se poursuivra jusqu'à ce que les deux systèmes atteignent la même température. Généralement, un système isolé à l'équilibre ne varie pas en fonction du temps. Toutefois, lorsqu'un tel système est poussé hors de son état d'équilibre, celui-ci cherchera toujours à y retourner. Le temps nécessaire à un tel mécanisme est défini comme étant le temps de relaxation  $\tau$ . La non-spontanéité sera utilisée afin d'obtenir des quantités physiques d'un système étudié.

Microscopiquement, la température d'un système indique plutôt la probabilité que les particules soient dans un état d'énergie accessible. C'est Boltzmann qui est arrivé à une fonction de probabilité décrivant la distribution des particules classiques dans les états d'énergies accessibles telle que :

$$P_i = \frac{g_i e^{-\epsilon_i/k_B T}}{Z} \quad (1.2.1)$$

Où  $k_B$  est la constante de Boltzmann; la constante fondamentale liant l'entropie et le nombre d'états accessibles du système.  $g_i$  est la dégénérescence de l'état  $i$ ; le nombre de combinaisons qui donne le même état,  $\epsilon_i$  est l'énergie de l'état et  $Z$  est la fonction de partition du système; quantité qui décrit les propriétés statistiques du système.

$$Z = \sum_i g_i e^{-\epsilon_i/k_B T} \quad (1.2.2)$$

L'énergie totale du système, notée  $U$  est la somme de l'énergie cinétique et de la contribution des énergies potentielles. La variation de cette énergie permet de déterminer la réaction du système lors d'une perturbation. Ainsi, la variation de l'énergie totale selon des paramètres physiques contrôlés donne des quantités étudiables et mesurables. L'échange d'énergie s'écrit généralement sous la forme  $dU = dW + dQ$ , où  $dQ$  est l'échange de chaleur et  $dW$  le travail subit par le système. Pour un système où les variations d'énergie peuvent provenir à la fois des propriétés physiques et magnétiques du matériau,  $dU$  peut s'écrire sous la forme :

$$dU = HdI - PdV + dQ \quad (1.2.3)$$

Où  $H$  est le champ magnétique appliqué sur le système,  $dI$  la variation du moment magnétique total,  $P$  la pression et  $dV$  la variation du volume. Il est important de noter que l'équation (1.2.3) n'est valide que pour des processus réversibles. La réversibilité existe si et seulement si le système et son environnement ont une symétrie temporelle et que l'évolution est en tout temps un processus quasi statique. Ce qui veut dire que le système peut en tout temps être considéré à l'équilibre et qu'on pourrait avec le processus quasi statique inverse revenir à l'état initial. [10]



Cette base de la thermodynamique permet de se propulser vers la prochaine sous-section. De ces notions découlent la chaleur spécifique, une variable physique, qui mesure le comportement des matériaux face aux échanges de chaleur  $dQ$ . Cette quantité permet de caractériser les matériaux étudiés.

### 1.2.1. La chaleur spécifique

On sait que lorsqu'on transfère de la chaleur à un matériau, sa variation de température dépend des degrés de liberté dans laquelle on emmagasine la chaleur, comme le spin ou les phonons. La chaleur spécifique est la constante physique qui décrit la capacité du matériau à emmagasiner la chaleur. Cette donnée indique la quantité d'énergie nécessaire pour augmenter la température d'un degré en absence de contribution externe. Infinitésimalement, on obtient la formule suivante pour la chaleur spécifique :

$$C = \frac{dQ}{dT} \quad (1.2.4)$$

Pour la même variation infinitésimale  $dQ$  en fonction de la température, plusieurs variables entrent en jeu et ajoutent leur contribution. En absence d'un champ magnétique externe et avec un volume fixe, l'équation 1.2.3 se résout à  $dU = dQ$ , ce qui est logique puisqu'il n'y a pas de travail produit ou appliqué sur le système et donc le changement de l'énergie totale du système provient directement de l'échange de chaleur. On obtient alors :

$$C_v = \frac{dQ_v}{dT} = \frac{dU}{dT} \quad (1.2.5)$$

La valeur résultante nommée chaleur spécifique à volume constant est une quantité provenant de la contribution électronique du système et de celle phononique. Sans perdre de généralité, on fait l'approximation que la distribution de l'énergie des électrons dans le métal comme étant des électrons libres dans un puits de potentiel périodique. De plus, les électrons étant des fermions sont des particules quantiques qui suivent une distribution fermionique. Alors, on peut utiliser la distribution de Fermi en fonction de la température du système  $T$

pour trouver la contribution électronique à l'énergie  $E$ . La distribution de Fermi est donnée ci-bas [11] :

$$F(E,T) = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{k_B T}} + 1} \quad (1.2.6)$$

Ici,  $E$  est l'énergie totale de l'électron,  $\mu$  le potentiel chimique du système et  $T$  est la température du système. Avec l'énergie totale interne des électrons, on peut déduire que leur contribution à la chaleur spécifique est: [12] :

$$C_{v,e}(T) \approx \frac{\pi^2 n}{2} k_B \frac{T}{T_F} = \gamma T \quad (1.2.7)$$

Où  $C_{ve}$  est la chaleur spécifique électronique,  $n$  le nombre d'électrons,  $T$  la température et  $T_F$  la température de Fermi. La température de Fermi est une constante décrite par l'équation 1.2.8.

$$T_F = E_F/k_B \quad (1.2.8)$$

Ici,  $E_F$  est l'énergie de Fermi; équivalent à la différence entre l'énergie maximale et minimale que peut avoir un fermion dans un gaz d'électrons libres à température nulle. De plus, grâce à l'équation 1.2.7, on constate que la chaleur spécifique électronique varie linéairement avec la température avec une pente  $\gamma$ . Ce facteur  $\gamma$  est une constante nommée coefficient de Sommerfeld qui caractérise le métal étudié. À noter que l'équation 1.2.7 est valide qu'à basse température, soit  $T \leq T_F$  [13].

Pour la contribution des phonons à la chaleur spécifique, on utilise une fonction de densité d'états disponibles. Elle fait la distribution de chacun des états d'énergies disponibles. Plus précisément, on utilise l'oscillation de chacun des atomes comme étant l'énergie associée aux phonons dans le métal. Pour se faire, on représente les vibrations des atomes de l'échantillon comme des oscillateurs harmoniques posés sur une maille [12]. Avec un intervalle d'énergie

infinitésimale, on obtient une fonction de densité d'état  $Z(\omega)$  par unité de volume qui se comporte tel que :

$$Z(\omega)d\omega = \frac{V}{2\pi} \left( \frac{1}{c_L^3} + \frac{2}{c_T^3} \right) \omega^2 d\omega \quad (1.2.9)$$

Ici,  $c_L$  est la vitesse de propagation longitudinal du son dans le solide et  $c_T$  est celle de la propagation transversale. Puisqu'on sait que l'énergie d'un oscillateur harmonique est :  $E_n = \frac{h\omega}{2\pi}(n + 1/2)$  [10], alors l'énergie moyenne du système peut être obtenue à partir de la distribution de Boltzmann tel que :

$$\epsilon(\omega, T) = \frac{h\omega}{2\pi} \left( \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{h\omega/2\pi k_B T} - 1} \right) \quad (1.2.10)$$

Ici,  $\epsilon(\omega, T)$  est l'énergie moyenne du système en fonction des fréquences d'oscillations ( $\omega$ ) et de la température ( $T$ ). Des équations 1.2.9 et 1.2.10, on pose la formule de la contribution des phonons à la chaleur spécifique [12] :

$$C_{v,p} = \frac{9N}{V} \frac{1}{\omega_D^3} \frac{d}{dT} \int_0^{\omega_D} \frac{h\omega^3 d\omega}{2\pi e^{\frac{h\omega}{2\pi k_B T}} - 1}. \quad (1.2.11)$$

Où  $\omega_D$  est la fréquence de Debye, soit la borne supérieure de l'intégrale de l'équation (1.2.11). Elle limite le nombre total d'états du système à  $3N$ , puisque chaque atome du cristal a trois degrés de liberté. À haute température, on obtient la limite classique. Par la suite, on introduit une nouvelle quantité où la plage de températures est adéquate pour que l'approximation des phonons soit considéré comme des oscillateurs harmoniques. Cette quantité est la température de Debye décrit ainsi :

$$\Theta_D = \frac{h\omega_D}{2\pi k_B}. \quad (1.2.12)$$

En faisant le changement de variable suivant :  $y = \frac{h\omega_D}{2\pi k_B T}$ , on obtient :

$$C_{v,p} = \frac{9Nk_B}{V} \frac{T^3}{\theta_D^3} \int_0^{\theta_D/T} \frac{y^4 e^y dy}{(e^y - 1)^2} \quad (1.2.13)$$

On dénote deux régimes de températures où cette dernière équation peut être simplifiée. D'abord, à haute température, soit pour  $T > \theta_D$ , on obtient :

$$C_{v,p} = \frac{3Nk_B}{V}. \quad (1.2.14)$$

Pour cette plage de températures, la contribution des phonons à la chaleur spécifique ne dépend plus de la température. On retombe sur la valeur de la chaleur spécifique du modèle de Dulong-Petit. Inversement, dans la limite où  $T \ll \theta_D$ , l'équation (1.2.13) devient : [10]

$$C_{v,p} = \frac{3Nk_B}{V} \frac{4\pi^4}{5} \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 = \beta T^3 \quad (1.2.15)$$

Où  $\beta$  est une constante propre à chaque matériau. Pour ce régime à très basse température, la chaleur spécifique due aux phonons varie cette fois en  $T^3$ . En y ajoutant la contribution électronique à basse température, on obtient :

$$C_v = \gamma T + \beta T^3, \quad (1.2.16)$$

Dans notre étude, la valeur du coefficient de Sommerfeld pour le CeCoIn<sub>5</sub> diffère d'un régime à l'autre. Conséquemment, la variation de la valeur de  $\gamma$  indique un croisement de l'ordre non-liquide de Fermi à l'antiferromagnétisme et au liquide de Fermi. Alors, on peut utiliser la divergence de la chaleur spécifique pour observer les interactions dominantes impliquées.

### 1.3. Caractéristique des fermions lourds et du CeCoIn<sub>5</sub>

Cette étude a comme objectif d’approfondir les connaissances sur le comportements du CeCoIn<sub>5</sub> ; un supraconducteur non conventionnel de type fermions lourds. On appelle cette classe fermions lourds puisque ces matériaux ont une chaleur spécifique à basse température dont le terme de Sommerfeld  $\gamma$  est jusqu’à 1000 fois plus élevé que la valeur attendue du modèle d’électrons libres (terme  $\gamma$  de l’équation 1.2.7). Par construction, selon l’équation de l’énergie de Fermi, cela équivaut à une masse effective beaucoup plus grande que celle d’un métal non-corrélé.

$$E_F = \frac{h^2}{8mL^2}(N/2)^2 \quad (1.3.1)$$

Ici  $N$  est le nombre quantique dû au spin total et  $L$  est la largeur du puit de potentiel infini dans la simulation de Fermi. De la sorte, toutes les caractéristiques physiques de cette classe peuvent être dérivées en remplaçant la masse des porteurs de charge par une masse effective  $m_{eff}$  imposante. On explique l’amplitude du terme  $\gamma$  de la chaleur spécifique par les interactions de ce système fortement corrélé. Logiquement, un système électroniquement corrélé doit recevoir beaucoup plus d’énergie pour passer d’un état fondamental à un état excité. La continuité de cette section porte sur les interactions électronique qui rend le CeCoIn<sub>5</sub> un matériau fortement corrélé.

Les matériaux intermétalliques de la classe fermions lourds contiennent des atomes dont les bandes d’électrons de l’orbitale  $4f$  (lanthanides) ou  $5f$  (actinides) sont incomplètes. Ces électrons du niveau  $f$  sont localisés, généralement à l’intérieur des orbitales  $d$  ce qui donne lieu à la formation de moments magnétiques. Surtout pour les premiers éléments de la rangée des lanthanides du tableau périodique, la position de l’orbitale est telle que son état  $f$  est à la même distance du noyau que les autres orbitales  $s$ ,  $p$ , et  $d$ . C’est ce chevauchement qui permet d’obtenir l’*hybridation*. Également, cette caractéristique des lanthanides permet la compétition de deux interactions : L’effet Kondo et l’échange RKKY. L’effet Kondo est le couplage entre les impuretés magnétiques induites des électrons de l’orbitale  $4f$  ou  $5f$  avec des électrons de la bande de conduction. En théorie des champs, ce couplage peut être représenté

comme une quasi-particule nommée singulet de Kondo. L'effet de l'impureté unique avec un électron de conduction produit une interaction magnétique longue portée qui ordonne les spins avec un échange qui oscille avec la distance entre deux proches voisins. Cette interaction permet d'obtenir l'ordre antiferromagnétique. Ce type de système sera développé à la *section 1.3.1 Interaction RKKY et Phase Antiferromagnétisme (AFM)*. D'autre part, si plusieurs singulets de Kondo interagissent ensemble, on obtient un réseau dense de centres de Kondo et donc un état fortement corrélé de la matière noté maille de Kondo. Cette interaction pousse le cristal vers le régime liquide de Fermi. On discutera de ce régime quantique à la *section 1.3.2*.

Une fois que les régimes à basses températures du CeCoIn<sub>5</sub> sont bien décrits, on discutera des transitions et du point quantique critique (QCP) qui est l'intersection entre l'ordre AFM et le régime liquide de Fermi. En d'autres mots, ce point correspond à une zone où les deux régimes sont en compétition. On explore ensuite certains paramètres qui ont un impact sur ce QCP.

### 1.3.1. Interaction RKKY et Phase Antiferromagnétique (AFM)

Normalement, un système avec des moments magnétiques localisés développe un ordre antiferromagnétique (AFM) à basse température. Ces métaux sont caractérisés par une température critique dénommée température de Néel ( $T_N$ ) qui marque la transition de phase AFM. Dans cette section, on dérive l'équation pour la température de transition. On commence la dérivation avec l'équation du moment magnétique  $\langle \mathbf{S}(\mathbf{x}') \rangle$  dans un métal qui est écranté par les électrons de conduction à travers des oscillations de Friedel [2] tel:

$$\langle \mathbf{M} \rangle(x) = -J\chi(\mathbf{x} - \mathbf{x}')\langle \mathbf{S}(\mathbf{x}') \rangle \quad (1.3.2)$$

Où  $J$  est l'interaction avec les électrons dans la bande de conduction qui plus loin vas aussi déterminer l'interaction pour l'effet Kondo. D'autre part,  $\chi(x)$  est la susceptibilité non locale du métal décrit tel que :

$$\chi(x) = \sum_{\mathbf{q}} \chi(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}} \quad (1.3.3)$$

Si un deuxième moment local est introduit à l'emplacement  $\mathbf{x}$ , alors il se couple à  $\langle \mathbf{M} \rangle(x)$  donnant lieu à une interaction magnétique à longue portée appelée interaction Ruderman, Kittel, Kasuya et Yosida (RKKY) [14].

$$H_{\text{RKKY}} = \underbrace{-J^2 \chi(\mathbf{x} - \mathbf{x}')}_{J_{\text{RKKY}}(\mathbf{x} - \mathbf{x}')} \mathbf{S}(x) \cdot \mathbf{S}(x') \quad (1.3.4)$$

On pose  $\rho$  comme étant la densité d'état électronique de la bande de conduction [10]. En utilisant  $\rho$  dans l'équation (1.3.4) on obtient:

$$E_{\text{RKKY}} \sim J^2 \rho \quad (1.3.5)$$

On voit que l'énergie RKKY est proportionnelle à l'interaction entre la densité électronique de la bande de conduction et le nombre d'impuretés magnétiques de l'orbitale  $4f$  ou  $5f$ . Dans les systèmes denses, l'interaction RKKY donne typiquement lieu à un état anti-ferromagnétique ordonné avec une température Néel. Cette température de transition varie proportionnellement avec l'énergie de l'interaction associée. Cela implique que  $T_N \sim J^2 \rho$ . En résumé, dans les fermions lourds, on explique l'ordre AFM par l'interaction RKKY induit par les impuretés magnétiques de l'orbitale  $4f$  ou  $5f$ . La prochaine sous-section présente l'effet quantique lorsque les singulets de Kondo interagissent entre eux sous forme de réseau dense.

### 1.3.2. Maille de Kondo et Régime Liquide de Fermi (FL)

Dans les sous-sections précédentes, on a présenté les quasi-particules de Kondo. Celles-ci proviennent de la corrélation entre les impuretés magnétiques induites des électrons de l'orbitale  $4f$  ou  $5f$  avec la mer d'électrons de la bande de conduction. Ces quasi-particules sont à la source de l'interaction RKKY qui instaure l'ordre AFM à basse température. Par suite logique, dans cette sous-section, on discute du régime associé à l'interaction entre les singulets de Kondo. Un système contenant un nombre suffisant d'impuretés magnétiques dans une mer d'électrons de conduction va fournir assez de singulets de Kondo pour qu'ils interagissent entre eux et rentrent dans un état corrélé. Puisque les impuretés magnétiques sont fixées sur la maille du cristal, on obtient également une maille de centres de Kondo qui interfèrent ensemble; d'où le nom mailles de Kondo. L'effet du réseau dense de Kondo est perceptible sous une température caractéristique nommée température de cohérence ( $T_{coh}$ ). C'est cette interaction qui caractérise l'état fortement corrélé du régime liquide de Fermi dans le  $CeCoIn_5$ . Le modèle de mailles de Kondo pour les fermions lourds est décrit par l'Hamiltonien suivant [15] :

$$H_{KL} = \sum_{\mathbf{k}\sigma} \epsilon_{\mathbf{k}} c_{\mathbf{k}\sigma}^\dagger c_{\mathbf{k}\sigma} + J \sum_i \mathbf{s}_i \mathbf{S}_i \quad (1.3.6)$$

Le premier terme décrit les électrons de conduction avec une dispersion  $\epsilon_{\mathbf{k}}$  d'une largeur de bande  $D$ . Le second terme est le couplage local AFM ( $J > 0$ ) des spins des électrons de conduction  $\mathbf{s}_i$  aux spins localisés  $\mathbf{S}_i$ . Les solutions du modèle d'impuretés de Kondo montrent qu'en dessous de la température de cohérence, le moment local est écranté dans un réseau dense de Kondo. Cet écrantage masque l'interaction magnétique et impose donc que l'interaction entre les quasi-particules de Kondo soit l'interaction dominante du cristal. Expérimentalement, la température de cohérence dans un fermions lourds correspond à: [16]

$$T_{coh} \sim D e^{-1/J\rho} \quad (1.3.7)$$

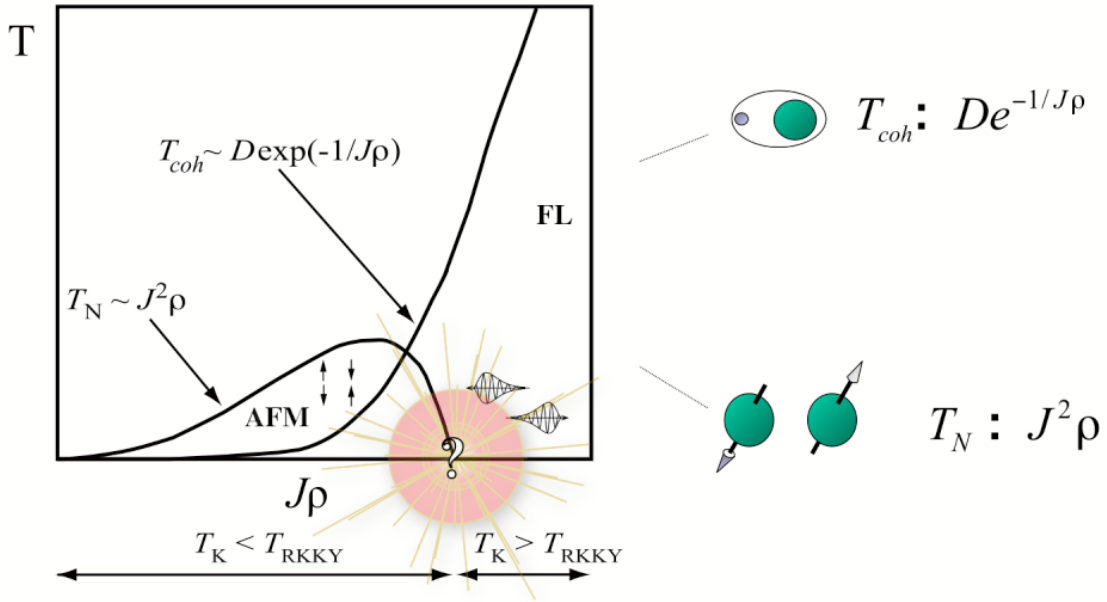


En dessous de cette température caractéristique, les quasi-particules lourdes deviennent fortement corrélées entre elles. La diminution de la température en dessous de  $T_{coh}$  augmente la cohérence entre les centres de Kondo jusqu'à ce que la structure sous-jacente du  $CeCoIn_5$  puisse créer un état supraconducteur "d-wave" [8]. On peut observer cette transition de phase du  $CeCoIn_5$  dans le graphique de la variation du coefficient de Sommerfeld fait par R. Movshovich *et al* [17]. C'est la cohérence entre les singulets de Kondo qui augmente la valeur de la masse effective et donc le coefficient de Sommerfeld dans l'équation de la chaleur spécifique (1.2.16). La discontinuité permet de déterminer la transition du régime liquide de Fermi à la phase supraconductrice. Également, on constate que selon l'Hamiltonien de la maille de Kondo (1.3.6), à basse température, dans les systèmes à fermions lourds la valeur de  $J\rho$  détermine si le système développé de l'AFM dans un métal non-corrélé ou un état fermion lourd qui est non-magnétique. Cette variable critique est nommée le paramètre de réglage et est le module que notre étude veut caractériser davantage.

## 1.4. Point Quantique Critique (QCP)

La difficulté à comprendre les propriétés à basse température des fermions lourds est en partie due à l'absence d'un "langage" commun et adéquat pour les deux régimes. Soit les interactions de centres de Kondo dominant (l'état FL) où c'est les interactions magnétiques entre les sites qui dominant (l'ordre AFM). Lorsque  $J\rho$  est grand, donc que le poids provenant de l'échange RKKY unique est élevé, on obtient de fortes interactions magnétiques longues portées. Ceci permet à l'interaction RKKY de dominer puisque  $T_{RKKY} > T_{coh}$ . Par conséquent, la formation de maille de Kondo est inhibée et l'ordre magnétique s'établit à  $T_N$ . Lorsque le paramètre de réglage  $J\rho$  est petit dans l'hamiltonien de l'équation 1.3.6, on obtient le régime où  $T_{RKKY} < T_{coh}$ . Dans ces conditions, le terme de cohérence entre les quasi-particules de Kondo est l'interaction dominante du système. Par conséquent, les singulets locaux superposés forment un état non magnétique et cette structure à basse température et forment le regime FL. En revanche, il n'y a pas de paramètre d'ordre permettant de caractériser le régime FL. Expérimentalement il est plus simple de caractériser le comportement du régime FL en analysant le comportement de la transition de phase supraconductrice.

À la figure 1.1, on présente le diagramme de Doniach qui illustre en une dimension, la dualité entre le régime AFM, où  $T_{coh} < T_{RKKY}$  et le régime FL, où  $T_{coh} > T_{RKKY}$ . Les valeurs de  $T_{coh}$  et de  $T_{RKKY}$  sont strictement dépendantes de la valeur du paramètre de réglage  $J\rho$ . D'autre part, lorsque les deux échelles de températures sont de taille similaires ( $T_K \sim T_{RKKY}$ ), on s'attend à des fluctuations quantiques entre le régime FL et l'état AFM décrit comme dans le modèle à deux fluides [18]. Ce point de transition quantique entre les deux états est appelé Point Quantique Critique (QCP). Dans une transition de phases classiques, les fluctuations ne sont importantes que pour des températures très proches de la température critique. Cependant, à proximité d'un QCP, les statistiques quantiques prennent le dessus, ce qui conduit à une gamme beaucoup plus large de températures où les fluctuations sont dominantes. Deux scénarios sont proposés pour expliquer la criticalité quantique. Le premier scénario vient de la proposition de Hertz [19] et Millis [20], qui utilise le CeIn<sub>3</sub> comme un des piliers pour décrire la criticalité quantique des matériaux de type fermions lourds. Ce scénario est nommé: criticalité due à la densité de spin. Celui-ci est une généralisation spatio-temporelle de la criticalité classique. Le deuxième scénario fait appel à la rupture de l'écrantage de Kondo au niveau du QCP. Il est connu sous l'expérience de Kawasaki [21] comme étant le moment localisé ou le modèle de décomposition de Kondo. Ainsi, on a une reconfiguration soudaine de la surface de Fermi(FS). On passe donc d'une grande FS dans la région cohérente à une petite FS dans l'état magnétique. Alors, la nette différence entre les scénarios est le sort du réseau dense des quasiparticules lorsqu'il s'approche du point critique quantique. Dans tous les cas, on traite les caractéristiques près d'un QCP comme étant des perturbations localisées et inhomogènes. Dans la prochaine sous-section, on pose les paramètres de réglage utilisés dans notre étude et l'impact qu'ils devraient avoir sur le diagramme de phase présenté à la figure 1.1.



**Fig. 1.1.** À gauche: Diagramme de Doniach illustrant le régime à basse température soit antiferromagnétique, où  $T_K < T_{RKKY}$  et le régime de liquide de fermi, où  $T_K > T_{RKKY}$ . Les régimes sont marqués par leurs températures caractéristiques respectives. Le diagramme présente le point quantique critique à  $T_K \sim T_{RKKY}$  [22]. À droite: on présente les équations procurant les températures caractéristiques qui délimitent les deux régimes. Cette figure est tiré du livre de Coleman : *Introduction to many-body physics* [2].

### 1.4.1. Paramètres de réglage

Dans les matériaux de type fermions lourds, les propriétés thermodynamiques s'expliquent souvent par la présence d'un point quantique critique (QCP). Ce point est caractérisé par des fluctuations quantiques AFM qui perturbe l'état FL. Dans cette section, on discute de la variable  $J\rho$  associée au poids provenant de l'effet Kondo localisé. À basse température, c'est ce paramètre qui détermine si le régime est caractérisé par l'interaction cohérente des singulets locaux ou par l'interaction magnétique intersite. Les deux approches qu'on utilise dans cette maîtrise pour influencer  $J\rho$  est la variation de la composition chimique en dopant le composé à l'Ytterbium à la position du Cérium dans la maille du cristal

et la variation de la pression négative par l'implantation d'hélium dans la maille du réseau cristallin. Le modèle du dopage correspond à remplacer un électron de la bande  $4f$  par un trou dans la même bande. Conséquemment, on réduit le nombre d'impuretés magnétiques causant les singulets de Kondo, ce qui détruit la cohérence et pousse le HF à basse température vers un ordre magnétique [23]. Le modèle de variation de la pression correspond à simuler une pression négative avec l'expansion de la maille du cristal due à l'implantation de particules d'He à travers d'elle. Cette dilatation réduit l'interaction entre les quasi-particules de Kondo et donc de favorisé l'interaction magnétique longue portée à l'état fortement corrélé des centres de Kondo [24]. On s'attend donc que l'utilisation de ces deux paramètres augmente les fluctuations AFM et détruit la cohérence entre des centres de Kondo. Similairement, on vérifie que l'augmentation des fluctuations AFM due aux paramètres de réglages utilisés diminue la  $T_c$  nécessaire pour obtenir la SC. Cette diminution de  $T_c$ , sans l'inhiber, correspond à une annihilation inhomogène des interactions corrélées entre certains centres de Kondo.

Expérimentalement, on souhaite produire le diagramme de phases en fonction du dopage ou de la pression (négative) à partir des mesures de chaleur spécifique électronique en fonction de la température. Pour ce faire, on détermine  $T_c$  en mesurant la variation du coefficient de Sommerfeld de l'équation 1.2.16 à la transition de phase.

### 1.4.2. Dopage à l'Ytterbium

L'interaction d'orbitales  $4f$  ou  $5f$  partiellement remplies avec des électrons de la bande de conduction  $s$  et  $p$  est un ingrédient clé pour l'émergence du comportement des fermions lourds. Les résonances de Kondo qui en résultent modifient le spectre d'excitation électronique et la surface de Fermi en même temps que les masses effectives de la structure de bande.[25] Il est possible de perturber cette résonance en utilisant des facteurs extérieurs tel un champ magnétique, la pression et une perturbation chimique. Cette sous-section présente la théorie de l'effet du dopage du  $\text{CeCoIn}_5$  avec l'Yb sur les caractéristiques physiques à basse température de ce fermions lourds.

Dans le cas  $Ce_{1-x}Yb_xCoIn_5$  le bris de la symétrie électron-trou entre la configuration  $4f^1$  ( $Ce^{3+}$ ) et  $4f^{14}$  ( $Yb^{2+}$ ) [26] indiquerait que l'état divalent du Yb devrait agir comme une dilution non magnétique détruisant certains centres de Kondo et donc par le fait même, la cohérence entre ceux-ci. Dans ce sens, une analyse thermodynamique des monocristaux de  $CeCoIn_5$  dopés à l'Yb révèle que les sites remplis par ces impuretés créent ce qu'on appelle des «trous de Kondo» [8]. De la sorte, le trou de l'orbitale  $4f$  introduit par le dopage se couple avec un électron du même orbitale d'un atome de  $Ce^{3+}$  voisin. Conséquemment, on annihile l'impureté magnétique et par le fait même un singulet de Kondo. On a mentionné à la *section 1.3* que les mailles de Kondo dépendent de la densité de ces quasi-particules. Alors en réduisant ce nombre, le dopage d'Yb dans le cristal supprime la cohérence qui est l'interaction dominante du régime LF. Ainsi, le dopage est utilisé comme paramètre de réglage pour augmenter le poids provenant de l'effet Kondo localisé et donc augmenter les fluctuations AFM pour atteindre l'ordre magnétique. On prédit aussi que les centres de Kondo inhibés par le couplage entre les trous de l'orbitale  $4f$  de l' $Yb^{2+}$  et les impuretés magnétiques du  $Ce^{3+}$  sont non-localisées et donc que la destruction des régions fortement corrélés se propage de façon inhomogène dans tout le cristal.

### 1.4.3. Implantation d'Hélium

En thermodynamique classique, la pression est une des covariables qui a un fort impact sur les propriétés d'un système étudié. Effectuer une pression pour changer les paramètres d'un cristal est un processus souvent utilisé afin d'étudier les phases de celui-ci. De plus, on sait que l'interaction entre les centres magnétiques dépend de la distance entre les moments magnétiques et les électrons de la mer de conduction. Une modification de cette distance change la grandeur de l'interaction. Dans l'expérience présentée, on applique une pression négative sur nos mailles avec la méthode démontrée avec succès de la variation pression par implantation d'hélium présentée par A. Herklotz *et al.* et par H.Guo *et al.* Cette méthode utilise une implantation d'atomes d'He à basse énergie afin de dilater le réseau cristallin, sans que l'ordre cristallin est trop affecté.

Selon les données de A. Herklotz *et al.* [9], la bande interdite du SnO<sub>2</sub> peut être contrôlée en continu grâce à l’implantation d’He à faible énergie et cause l’expansion unidimensionnelle du réseau. À noter que la déformation traditionnelle induite par épitaxie se traduit par des changements multidirectionnels du réseau qui ne permettent que des augmentations discrètes de la bande interdite. Contrairement au résultat de Poisson, l’implantation d’He à base énergie démontre un déplacement vers le bas de la bande interdite qui correspond à l’expansion continue du réseau hors du plan. H.Guo *et al* expose également que l’utilisation de l’implantation d’ions d’He peut contrôler la constante de réseau hors plan dans des films minces de La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>. [27]. Les résultats de H.Guo *et al* n’affecte pas les paramètres dans le plan telle la méthode d’épitaxie traditionnelle [28]. On s’attend alors que l’implantation d’He sur les monocristaux de CeCoIn<sub>5</sub> cause l’expansion du réseau et soit utilisé comme un paramètre de réglage.

Dans notre étude, on utilise cette méthode pour contrôler la distance entre la maille de CeCoIn<sub>5</sub>. Dans l’optique qu’une pression négative est équivalente à distancer les atomes, on s’attend qu’appliquer cette pression augmente les fluctuations AFM dans le cristal et pousse celui-ci vers l’ordre AFM. La logique derrière cette dernière hypothèse est que plus les particules sont loin entre elles, plus l’interaction magnétique longue portée devrait être celle dominante. De plus, en augmentant la distance interatomique, la cohérence entre les centres de Kondo est plus difficile à obtenir, ce qui accroît les fluctuation AFM. On s’attend que suite à l’implantation, la maille prend de l’expansion et disperse les atomes les uns des autres. C’est cette méthode non conventionnelle de variation de la pression qu’on utilise pour caractériser la transition du régime FL vers un ordre magnétique.

Pour que cette méthode d’analyse du système quantique fonctionne, quelques restrictions s’imposent. Premièrement, on doit s’assurer que l’énergie d’implantation n’est pas trop élevée. Dans le cas inverse, on détruirait la maille de notre cristal et l’expérience serait d’observer un paramètre de destruction plus qu’un paramètre de réglage. Alors, on s’assure que le processus se déroule de manière quasi statique et que les atomes soient toujours près de leur état d’équilibre. On utilise l’hélium comme particule implanté puisque son faible volume et poids permettent l’implantation à moindre énergie. De plus, sa couche de valence est saturée, de sorte que l’hélium n’établit pas de liaison covalente avec les autres atomes. Ainsi,

l'implantation n'ajoute pas d'interaction électronique supplémentaire au composé étudié. Il va donc se loger à l'intérieur de la maille en dispersant les atomes de celle-ci sans interagir avec ceux-ci. Dans ce sens, on peut vraiment considérer ce procédé comme l'application d'une pression négative.

Le calcul de la variation de la pression selon l'expansion de notre maille vient du principe du module d'élasticité isostatique. Le module d'élasticité isostatique ( $K$ ) varie avec le volume de la maille et de la pression tel que:

$$K = -V_0 \frac{dP}{dV} \quad (1.4.1)$$

Où  $V_0$  est le volume initial,  $dP/dV$  est la dérivée pression par le volume. En réarrangeant cette équation, on obtient:

$$dP = \frac{-K \cdot dV}{V_0} \quad (1.4.2)$$

Ici  $dP$  est le changement de pression et  $dV$  le changement de volume. En intégrant les deux côtés, on obtient:

$$\Delta P = \frac{-K \Delta V}{V_0} \quad (1.4.3)$$

Où  $P_1$  et  $P_2$  sont les pressions initiales et finales, et  $\Delta V = V_2 - V_1$  la variation du volume de la maille. Ainsi, la variation de la pression peut être calculée en utilisant le module d'élasticité isostatique et la variation de volume. Dans notre étude, on utilise le module d'élasticité isostatique du  $\text{CeCoIn}_5$  mesuré par N.F. Brady et J.M. Montgomery [29] d'une valeur de  $K = 72.8 \pm 2.9$  GPa.





## Chapitre 2

---

# Cristallographie

La cristallographie est la science des substances cristallines exprimant les lois de leur formation, de leur structure, de leurs propriétés géométriques, physiques et chimiques. Dans ce chapitre on explore ce domaine d'étude en décrivant nos méthodes de croissance et d'analyse de nos monocristaux. On présente aussi nos procédés de dopage, de polissage et d'implantation effectués sur les échantillons synthétisés. Dans cette optique, on dérive toutes les manipulations effectuées jusqu'à l'obtention des monocristaux prêts à être caractérisés. On sépare notre méthodologie ainsi: Synthèse des échantillons intermétalliques, analyse par diffraction rayons x, polissage des monocristaux et implantation des échantillons de  $\text{CeCoIn}_5$ .

## 2.1. Synthèse des échantillons intermétalliques

Dans la synthèse d'échantillons, les monocristaux sont plus intéressants que les polycristaux puisque ces derniers possèdent des techniques expérimentales supplémentaires qui permettent d'étudier leurs caractéristiques physiques. Par contre, pour arriver à des monocristaux de tailles raisonnables et de qualités adéquates, les techniques de croissance sont beaucoup plus ardues et rigoureuses. Pour avoir des échantillons avec le moins d'impuretés possible, plusieurs procédés ont été mis au point. Dans cette étude, on utilise la méthode de synthèse via un flux métallique mise au point par Z. Fisk et J. P. Remeika [30]. On présente cette technique à la *section 2.1.2*. Puis, à la *section 2.1.3*, on explique comment on utilise cette méthode pour accomplir nos croissances. Dans cet objectif, on présente tout d'abord la théorie des liaisons covalentes dans les matériaux intermétalliques.

### 2.1.1. Liaisons covalentes des matériaux intermétalliques

Dans notre étude, on fait l'analyse physique de composés intermétalliques, donc contenant exclusivement plusieurs types d'atomes métalliques (ou métalloïdes). La différence entre un composé intermétallique et un métal ordinaire réside dans la manière dont les atomes se lient. Dans les métaux, les électrons de liaison se répartissent dans tout le matériau (c'est-à-dire que les électrons sont délocalisés). Ceci donne lieu à une liaison majoritairement non directionnelle dans le solide. Les composés intermétalliques, quant à eux, conservent un léger caractère ionique et covalent (c'est-à-dire que les électrons sont localisés) et la liaison atomique est plus directionnelle. Dans nos structures, les lanthanides se couplent par leurs électrons de la bande  $4f$  qui est leurs seuls électrons de valence dans l'état fondamental. On se rappelle que les lanthanides sont les atomes dont la couche  $4f$  est incomplète. Dans notre cas, le  $Ce^{3+}$ , le  $Yb^{2+}$  et le  $La^{3+}$ . Pour la suite de l'ouvrage, on utilise la lettre  $A$  pour indiquer un atome de la classe lanthanide.

Dans cette sous-section, on discute des liaisons covalentes de nos matériaux et de la structure tétragonale complexe formée par celles-ci. Cette structure de maille est décrite ainsi [31] :

Les lanthanides sont liés à douze atomes d' $\text{In}^{3+}$  pour former des cuboctaèdres ( $A\text{In}_{12}$ ). Ces cuboctaèdres partagent quatre coins avec quatre autres cuboctaèdres de  $A\text{In}_{12}$ . Entourés, ils sont face-à-face à quatre autres cuboctaèdres de  $A\text{In}_{12}$  et quatre autres cuboctaèdres de  $\text{In}_4\text{In}_8$ . Les cuboctaèdres à neuf In différents via le changement des longueurs de liaison  $A - \text{In}$ . Cette maille à quatre liaisons de longueur d'environ 3.28Å et huit de 3.29Å. Finalement, le Co est lié dans une géométrie cubique centrée avec à huit atomes d'In. En assemblant le tout on obtient des mailles tétragonales du groupe d'espace  $P4/mmm$ . C'est ce groupe d'espace qui décrit les symétries de nos échantillons.

Maintenant qu'on connaît mieux la structure de nos monocristaux, il est possible de faire les analyses post croissance pour s'assurer de l'authenticité de nos échantillons.

### 2.1.2. Croissance par flux d'indium

Dans un premier lieu, avec les avancées scientifiques, plusieurs techniques puissantes et productives sont maintenant utilisées afin de synthétiser des matériaux intermétalliques d'intérêt. Généralement, ces processus impliquent des températures très élevées. Par contre, ces températures sont souvent insuffisantes à la diffusion nécessaire pour que la synthèse de monocristaux intermétalliques ait lieu. Il est possible d'obtenir des taux de diffusion plus élevés, si on permet aux métalloïdes de réagir dans un solvant. Dans les cas où un flux métallique est utilisé, plusieurs caractéristiques clés de ce solvant doivent être remplies pour que la réaction chimique et la croissance soient viables [32]:

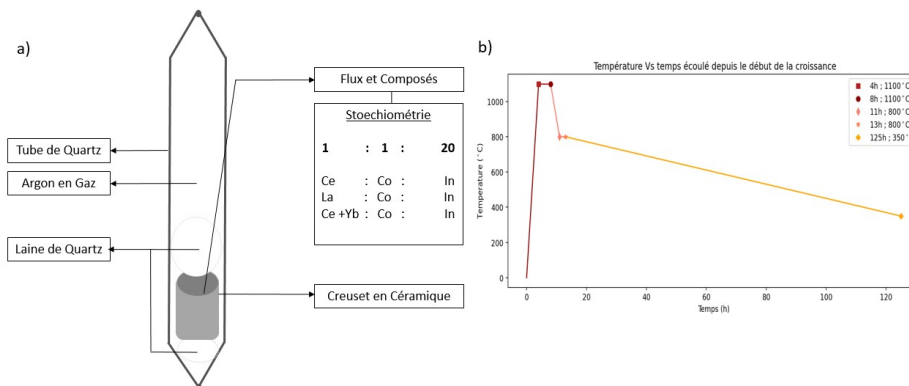
- (1) Le métal doit former un flux à des températures raisonnablement basses afin que l'équipement de chauffage et les récipients normaux puissent être utilisés.
- (2) Le métal doit avoir une grande différence entre ses températures de point de fusion et d'ébullition
- (3) Il doit être possible de séparer le métal des produits par dissolution chimique ou filtration pendant son état liquide.
- (4) Le flux métallique ne doit pas former de composés binaires hautement stables avec aucun des réactifs. Ce dernier point est critique.

En raison de sa basse température de fusion de  $157^{\circ}\text{C}$ , l'indium est un métal idéal pour une utilisation en tant que flux réactif. De plus, un léger excès d'indium augmente considérablement la croissance cristalline. Les échantillons polycristallins purs peuvent être synthétisés avec la composition de départ idéale, tandis que les monocristaux doivent être synthétisés à partir d'un flux avec un excès d'indium. Ce qui est important à mentionner est qu'il y a encore deux types de réactions possibles ; celle où l'indium est incorporé avec les solutés et celle où il agit strictement comme solvant. Son bas point de fusion rend l'indium pratique pour la chimie réactionnelle à des températures relativement basses et facilite son élimination lors de l'extraction.

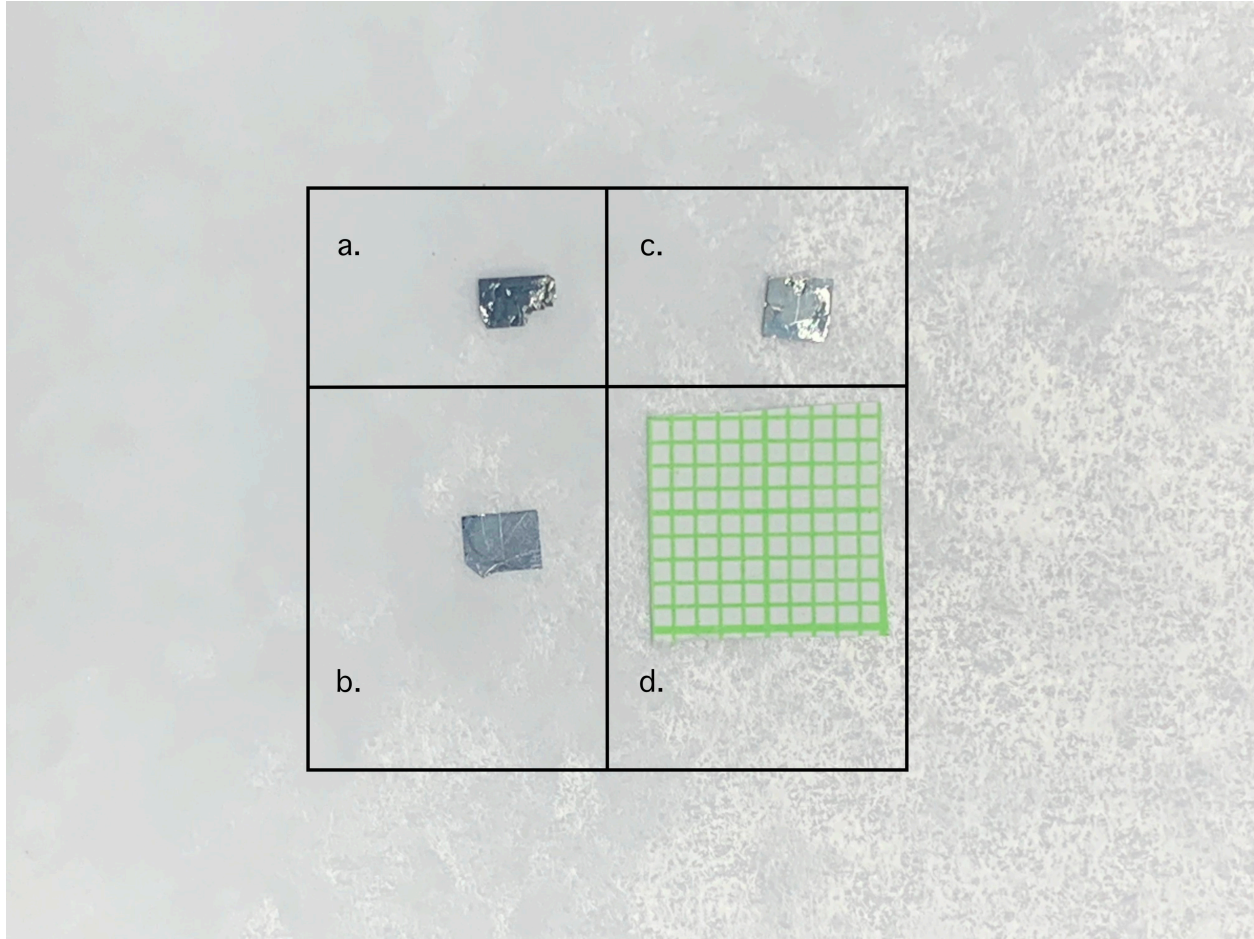
### 2.1.3. Méthode de synthèse des monocristaux

Dans notre expérience, le lanthanide ( $A$ ), le métal de transition (Co) et l'auto-solvant (In) sont mélangés avec un rapport atomique 1:1:20 et placés dans un creuset en céramique qui est scellé dans un tube de silice avec un atmosphère d'argon pour empêcher l'oxydation. L'échantillon est ensuite chauffé pendant 4 heures à  $1100^{\circ}\text{C}$ . Puis, refroidi à  $800^{\circ}\text{C}$  à une vitesse de  $100^{\circ}\text{C}/\text{h}$ . On garde cette température pendant 2h pour ensuite refroidir lentement le four jusqu'à  $350^{\circ}\text{C}$  avec un gradient de  $3.6^{\circ}\text{C}/\text{h}$ . À cette température, l'excès d'indium qui est toujours en phase liquide est décanté dans une centrifugeuse. Une fois le flux extrait, on obtient des monocristaux bien formés avec des volumes allant jusqu'à  $1\text{cm}^3$  [33]. La figure 2.2 schématise la méthode de croissance des monocristaux tel que mentionné.

Pour obtenir des composés non-magnétique de  $\text{LaCoIn}_5$ , il suffit d'utiliser du lanthane à la place du cérium comme lanthanide. De façon similaire, on substitue également le pourcentage atomique adéquat d'ytterbium pour obtenir les monocristaux dopées de  $\text{Ce}_{1-x}\text{Yb}_x\text{CoIn}_5$ . Par la suite, à la croissance, on utilise une dilution de 1:3 de HCl:eau-distillé afin de nettoyer les échantillons et s'assurer d'avoir retiré entièrement tout l'excès d'In [30]. On présente à la *figure 2.2* des cristaux obtenus suite à nos croissances.



**Fig. 2.1.** Représentation des ampoules de quartz et des températures de croissance. **La section a)** de la figure note la méthode utilisée afin d’isoler les composés chimiques nécessaires à la croissance. Ces métalloïdes sont tout d’abord mis dans des creusets en céramique qui permettent de contenir tous les éléments à une température au-delà de leur point de fusion respectif. Les tubes de quartz sont refermés à l’aide d’une torche à l’hydrogène. Avant de sceller les tubes, on doit d’abord faire le vide à l’intérieur à l’aide d’une pompe puis remplir la cavité avec un atmosphère d’argon. En opposition avec les particules d’air précédemment retirées, l’argon est un gaz noble et donc n’interagit pas avec les métalloïdes de nos composés. Finalement, la laine de quartz sert de filtre lors de l’extraction de l’excès de flux d’indium dans la centrifugeuse. **La section b)** de la figure présente les températures et les délais auxquels on doit régler notre four pour une croissance idéale.[33]



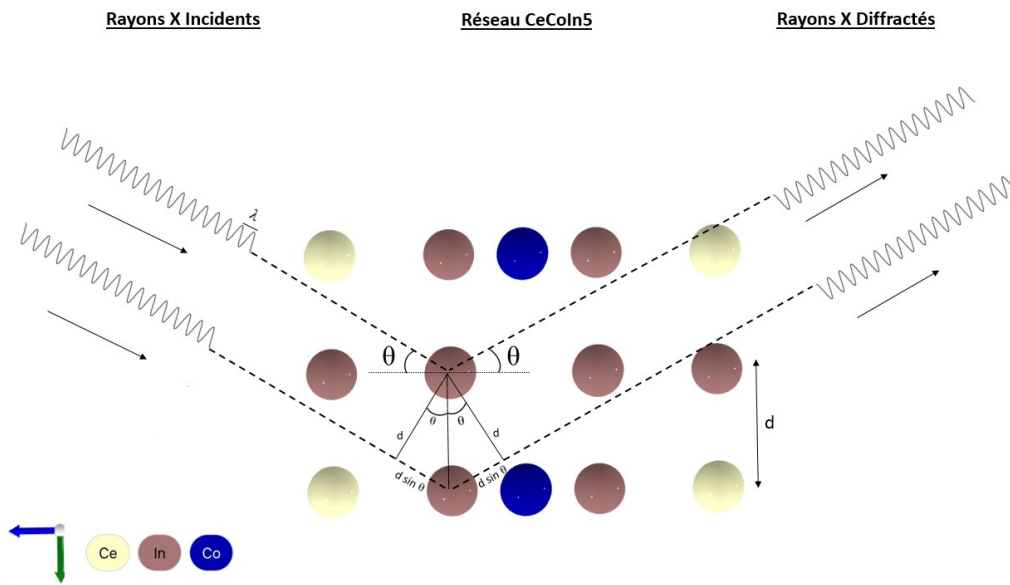
**Fig. 2.2.** Présentation d'exemples d'échantillons suite à différentes croissances. En **a.** on présente un échantillon de  $\text{CeCoIn}_5$  non dopé. En **b.**, un cristal de  $\text{LaCoIn}_5$ . En **c.**, un cristal avec un dopage nominale de  $\text{Ce}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{CoIn}_5$ . De plus, on a posé en **d.** un papier millimétrique afin de donner un ordre de grandeur. Plusieurs photos de ce type sont prises pour déterminer l'aire des échantillons. On converti un millimètre du papier millimétrique en pixels pour ensuite déterminer la longueur et la largeur des échantillons en mm selon leur nombre de pixels.

## 2.2. Analyse par diffraction rayons x (XRD)

Une fois la croissance effectuée, on se doit d'analyser la structure de nos monocristaux. Une technique efficace de le faire est à l'aide de faisceaux rayons x. Cette méthode d'analyse discutée dans cette sous-section permet de sonder la disposition des atomes dans la structure cristalline pour obtenir les paramètres de mailles qui détermine les symétries et la périodicité du matériau étudié.

### 2.2.1. Diffraction rayons x (XRD)

La gamme de fréquences d'un faisceau lumineux de type rayons x ( $\nu$ ) varie de  $30^{15}$  à  $60^{18}$  Hz. Alors, puisque  $E = h\nu$ , cela correspond à un large spectre d'énergie. De plus, le faisceau énergétique est prompt à interagir avec les atomes de la mailles de telle sorte qu'à la bonne fréquence d'oscillation, l'interaction entre le faisceau et le cristal est mesurable. Lorsqu'on est à la bonne fréquence d'oscillation, on induit un dipôle électrique dans les atomes du cristal, les atomes passent de l'état fondamental à un état excité qui va re-émettre la radiation. Ensuite, on observe un patron d'interférence quand la différence en chemin entre des plans consécutifs est un multiple entier de la longueur d'onde du rayon x (voir *figure 2.3*). On appelle cette interaction matière-lumière la diffusion élastique. [34]. Alors, si la longueur d'onde des rayons x est du même ordre de grandeur que l'espacement entre les atomes dans le réseau, on obtient que la rediffusion des rayons x par les atomes de la mailles crée un patron d'interférence. Dans cette optique, on peut considérer chaque atome comme une source lumineuse de même fréquence. La figure 2.3 présente la schématisation de la diffraction rayons x d'un monocristal.



**Fig. 2.3.** Schéma 2D de la diffraction rayons x sur le réseau tétragonal cristallin de  $\text{CeCoIn}_5$ . Cette illustration explique le parcours supplémentaire entre deux faisceaux rayons x qui sont diffusés sur des atomes différents. Pour qu'il ait un patron d'interférence constructif, la loi de Bragg précise que le trajet supplémentaire doit être équivalent à un nombre complet d'oscillations, soit un multiple entier de la longueur d'onde ( $n\lambda$ ). De plus, par cette figure, on peut géométriquement dire que le trajet supplémentaire équivaut à  $2d\sin\theta$ . De la sorte, on retombe ainsi sur la loi de Bragg. L'image du réseau cristallin a été récupérée dans la base de données materials project [31]

Soit,  $d$  est la distance entre les plans d'atomes de la maille,  $\theta$  est l'angle d'incidence des rayons x et  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons x incidents [34]. Pour avoir une interférence constructive sur le patron, la distance entre les atomes doit correspondre à un nombre entier d'oscillations supplémentaires que les rayons x parcourent. Par trigonométrie, la distance supplémentaire parcourue par les rayons lumineux est  $d\sin\theta$  avant la diffusion élastique et la même valeur post diffusion. On obtient donc, pour un patron d'inférence constructif, la relation de Bragg avec un nombre  $n$  d'oscillations supplémentaires.



$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.2.1)$$

À partir de cette équation, on peut obtenir la longueur d'onde minimale ( $\lambda_{min}$ ) pour laquelle il y aura de l'interférence constructive, la longueur d'onde minimale qui engendrera de la diffraction, et du même coup la distance minimale entre les atomes lorsqu'à  $n = 1$  et  $\theta = 0$  ou  $\pi$  dans l'équation de Bragg [34].

$$\sin\theta = n = 1 \rightarrow d_{min} = \frac{\lambda_{min}}{2} \quad (2.2.2)$$

En trois dimensions, on doit décomposer la distance  $d$  dans les axes tridimensionnels  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  et  $\mathbf{c}$  où  $\mathbf{a} = (a,0,0)$ ,  $\mathbf{b} = (0,b,0)$  et  $\mathbf{c} = (0,0,c)$ . On ajoute les indices de Miller  $h$ ,  $k$  et  $l$  de la maille réciproque afin de mieux cartographier notre cristal.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.2.3)$$

Ici, les indices de Miller  $h$ ,  $k$  et  $l$  correspondent au poids statistique des paramètres  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$  et  $\mathbf{c}$  de la maille du cristal et sont calculés avec le plus petit commun dénominateur (PPCM) tel que:

$$1 = \frac{1}{a} + \frac{1}{b} + \frac{1}{c} \quad (2.2.4a)$$

$$h = \frac{PPCM(a,b,c)}{a} \quad (2.2.4b)$$

$$k = \frac{PPCM(a,b,c)}{b} \quad (2.2.4c)$$

$$l = \frac{PPCM(a,b,c)}{c} \quad (2.2.4d)$$

Alors, en connaissant les indices de Miller et les paramètres de mailles  $a$ ,  $b$  et  $c$ , on peut obtenir les dimensions de la maille du cristal et donc le groupe de symétrie associé [34]. De plus, afin d'aider la caractérisation, on ajoute la condition de l'équation 2.2.2 à l'équation 2.2.3 tel que :

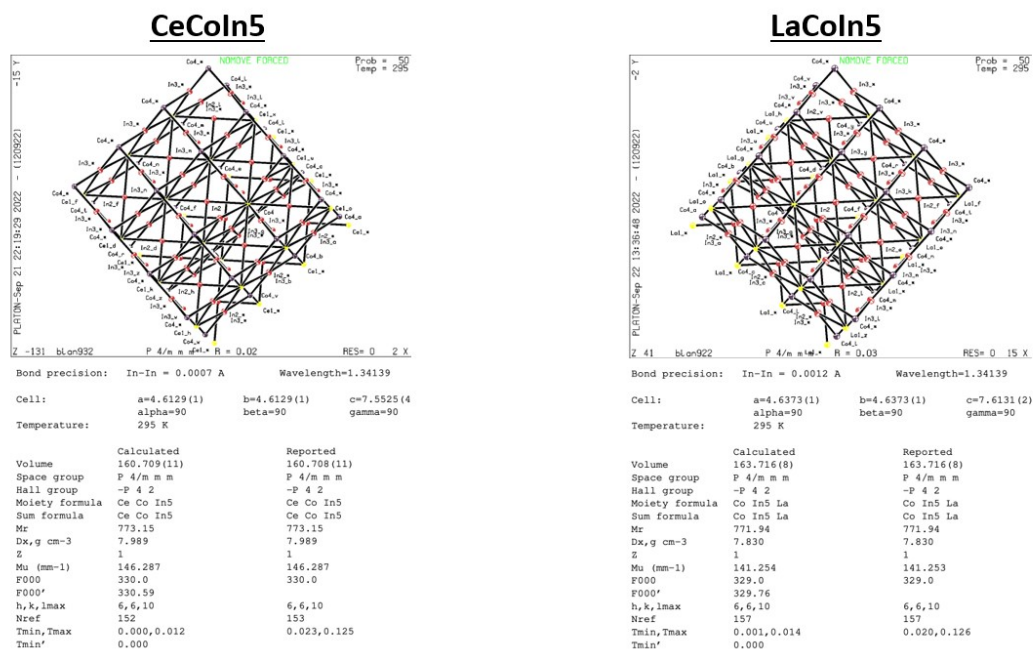
$$\frac{4}{\lambda^2} > \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.2.5)$$

En résumé, à partir de la loi de Bragg, on constate qu'en variant l'angle incident  $\theta$  et la longueur d'onde des rayons  $x$   $\lambda$ , on peut obtenir les dimensions des paramètres de mailles de notre cristal.

### 2.2.2. Résultats des analyses XRD sur les monocristaux

Tel que mentionné précédemment, l'analyse des échantillons par rayons  $x$  permet à la fois de déterminer la composition, la structure et l'orientation du monocristal étudié. Dans cette section, on présente les résultats de l'analyse XRD fait par Dr Thierry Marris; assistant de recherche à l'Université de Montréal sur les monocristaux synthétisés . La figure 2.4 affiche une simulation crée par PhD Thierry Marris qui présente les résultats de l'analyse XRD pour les monocristaux de  $CeCoIn_5$  et de  $LaCoIn_5$ .

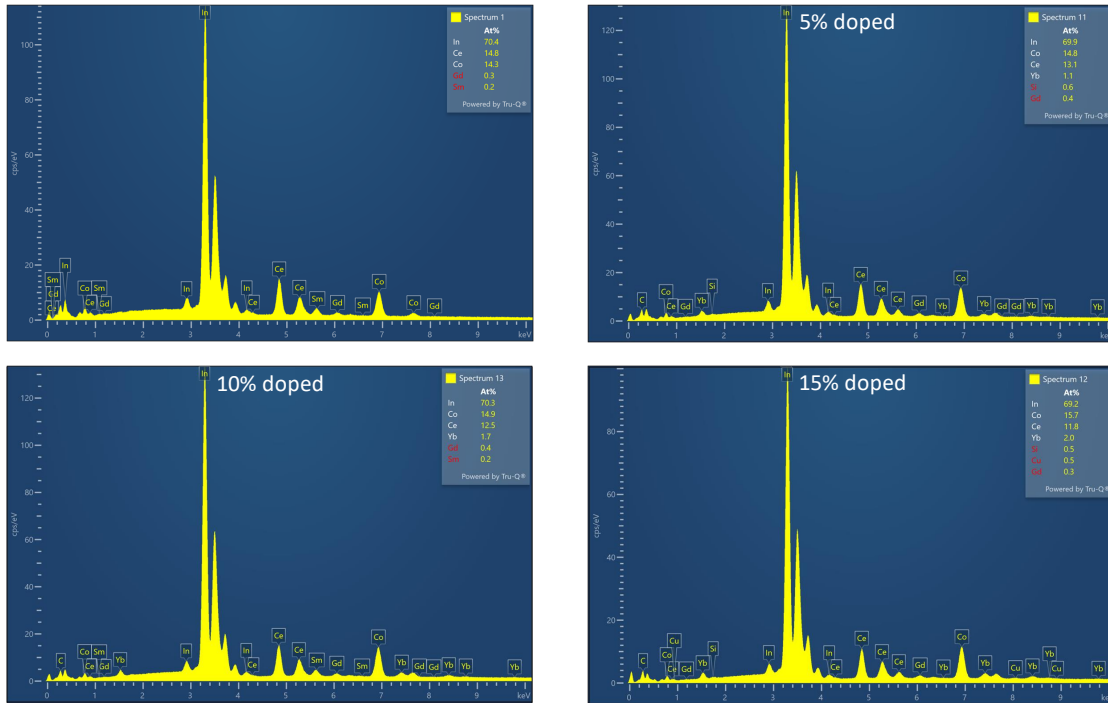
On constate à la figure 2.4 que les monocristaux de  $CeCoIn_5$  et de  $LaCoIn_5$  ont sensiblement la même structure. Cette affirmation est marquée par le fait qu'ils ont la même symétrie, groupe d'espace, volume et indice de Miller. Dans ce sens, les deux cristaux ont des caractéristiques électroniques similaires. Ceci est un résultat attendu, puisque tel que discuté à la *section 1.3*, les éléments de la famille des lanthanides ont la caractéristique d'être identique au niveau électronique dû à l'écrantage de l'orbitale  $4f$ . On peut donc affirmer que suite à l'analyse XRD, on obtient ce qu'on attendait avec notre méthode de croissance. On en conclut que la méthodologie utilisée pour la synthèse d'échantillon est adéquate. Dans l'optique que la différence entre les deux cristaux est majoritairement l'induction de moments magnétiques due à l'électron supplémentaire, on décrit le  $LaCoIn_5$  comme étant le conjugué non magnétique du  $CeCoIn_5$  . De plus, puisque l'effet Kondo est causé par l'électron de l'orbitale  $4f$  et qu'il est seulement présent dans le  $CeCoIn_5$  , la différence entre les valeurs calorimétriques des deux composés met en évidence la physique des singulets de Kondo.



**Fig. 2.4.** Simulation tirée des monocristaux de CeCoIn<sub>5</sub> et de LaCoIn<sub>5</sub> suite à l'analyse XRD fait par PhD Thierry Marris. Les résultats de la diffraction rayon x indiquent que les deux monocristaux font partie du groupe d'espace  $P_4/mmm$  soit avec un  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$  et  $\gamma = 90^\circ$ . Ce groupe d'espace correspond à l'ordre du symétrie tétragonale. On remarque aussi que les indices de Miller ou les normes des vecteurs octogonaux qui crée la symétrie sont presque identiques dans les deux cristaux ( $a \sim 4.64\text{\AA}$ ,  $b \sim 4.64\text{\AA}$  et  $c \sim 7.56\text{\AA}$ ). Finalement, le dernier facteur qui marque l'équivalence de structure entre nos deux matériaux intermétalliques est le volume de la maille. Dans le CeCoIn<sub>5</sub> le volume est de  $160.709\text{\AA}^3$  et très similairement, le LaCoIn<sub>5</sub> à un volume de  $163.716\text{\AA}^3$

### 2.2.3. Résultats des analyses de spectroscopie rayons x à dispersion énergétique (EDX) sur les échantillons de $\text{Ce}_{1-x}\text{Yb}_x\text{CoIn}_5$

Dans le cas des monocristaux dopés à l'Yb, puisque la structure électronique de l'orbitale  $4f$  est écrantée, il est très difficile de différencier les atomes d' $\text{Yb}^{2+}$  à ceux du  $\text{Ce}^{3+}$  avec l'analyse XRD des monocristaux. Comme le  $\text{LaCoIn}_5$ , la structure des monocristaux dopés à l'Yb est sensiblement identique à celle des échantillons non dopés. Cependant, pour déterminer le ratio d'impuretés réellement intégrées dans les composés dopés, on doit faire un test supplémentaire. Une variante à l'analyse XRD est la spectroscopie rayons x à dispersion énergétique (EDX). Cette technique analytique permet la caractérisation élémentaire d'un échantillon. Pour se faire, on excite un échantillon avec un faisceau énergétique rayon x. Ainsi, une partie de l'énergie absorbée par l'échantillon est dissipée en éjectant un électron de la couche interne. Puis, un électron de la couche supérieure prend sa place en libérant la différence d'énergie sous forme de rayons x. Le spectre d'émission est caractéristique de l'atome d'origine. Cela permet l'analyse de la composition de l'échantillon donné. La position des pics dans le spectre identifie l'élément, tandis que l'intensité du signal correspond à la concentration de l'élément dans le cristal. Puisqu'on n'essaie pas de déterminer la structure de l'échantillon, l'analyse EDX permet de précisément déterminer quel est le ratio d'impuretés intégrées dans les monocristaux. On présente les résultats brutes de l'analyse EDX à la *figure 2.1*. Les échantillons analysés sont eux dopés à 5%, 10% et 15% et ont été analysés par le PhD Philippe Plamondon; Associé de recherche du groupe  $\text{Cm}^2$  de la Polytechnique de Montréal. On présente les résultats de l'analyse EDX à la *figure 2.5*



**Fig. 2.5.** Résultats de l’analyse EDX fait par PhD Philippe Plamondon des échantillons dopés  $Ce_{1-x}Yb_xCoIn_5$ . On normalise les valeurs par le ratio des lanthanides. En **haut à gauche**, on a les résultats brutes de l’analyse EDX des échantillons non dopés. On obtient un ratio des composés dans l’échantillonnage de 1.00 : 0.97 : 4.75 (Ce:Co:In). En **haut à droite**, on présente les résultats brutes de l’analyse EDX des échantillons avec théoriquement 5% du dopage face au cérium. On obtient un ratio normalisé des composés dans l’échantillonnage de 0.93 : 0.07 : 1.00 : 4.93 (Ce:Yb:Co:In). En **bas à gauche**, on a les résultats brutes de l’analyse EDX des échantillons avec théoriquement 10% du dopage face au cérium. On obtient un ratio normalisé des composés dans l’échantillonnage de 0.89 : 0.11 : 1.01 : 4.75 (Ce:Yb:Co:In). En **bas à droite**, on a les résultats brutes de l’analyse EDX des échantillons avec théoriquement 15% de dopage face au cérium. On obtient un ratio normalisé des composés dans l’échantillonnage de 0.86 : 0.14 : 1.01 : 4.91 (Ce:Yb:Co:In).

On extrait et présente les données des concentrations réelles d’Yb dans les composés dopés de  $Ce_{1-x}Yb_xCoIn_5$  à la *table 2.1*. Ces données sont normalisées selon la concentration des lanthanides dans les échantillons des monocristaux correspondants. La normalisation a été fait dans l’optique que les composés possible lors de la croissance sont soit des mailles de  $A-CoIn_5$  ou dans certain cas rare des mailles de  $A-In_3$ .

Echantillons	Ce	Yb	Co	In
CeCoIn <sub>5</sub>	1.00	0.00	0.97	4.75
Ce <sub>0.95</sub> Yb <sub>0.05</sub> CoIn <sub>5</sub>	0.93	0.07	1.00	4.93
Ce <sub>0.90</sub> Yb <sub>0.10</sub> CoIn <sub>5</sub>	0.89	0.11	1.01	4.75
Ce <sub>0.85</sub> Yb <sub>0.15</sub> CoIn <sub>5</sub>	0.86	0.14	1.01	4.91

**Tableau 2.1.** Tableau des concentrations réelles d'Yb dans les composés de Ce<sub>1-x</sub>Yb<sub>x</sub>CoIn<sub>5</sub> fait par analyse EDX. La normalisation est faite par rapport à la concentration du métal de transition (Co) dans les échantillons.

On voit au *tableau 2.1* que les doses d'ytterbium intégrées sont similaires à ce qu'on s'attendait. Alors, on utilise ces nouveaux résultats expérimentaux pour la suite de notre analyse de l'impact du dopage sur le diagramme de phase.

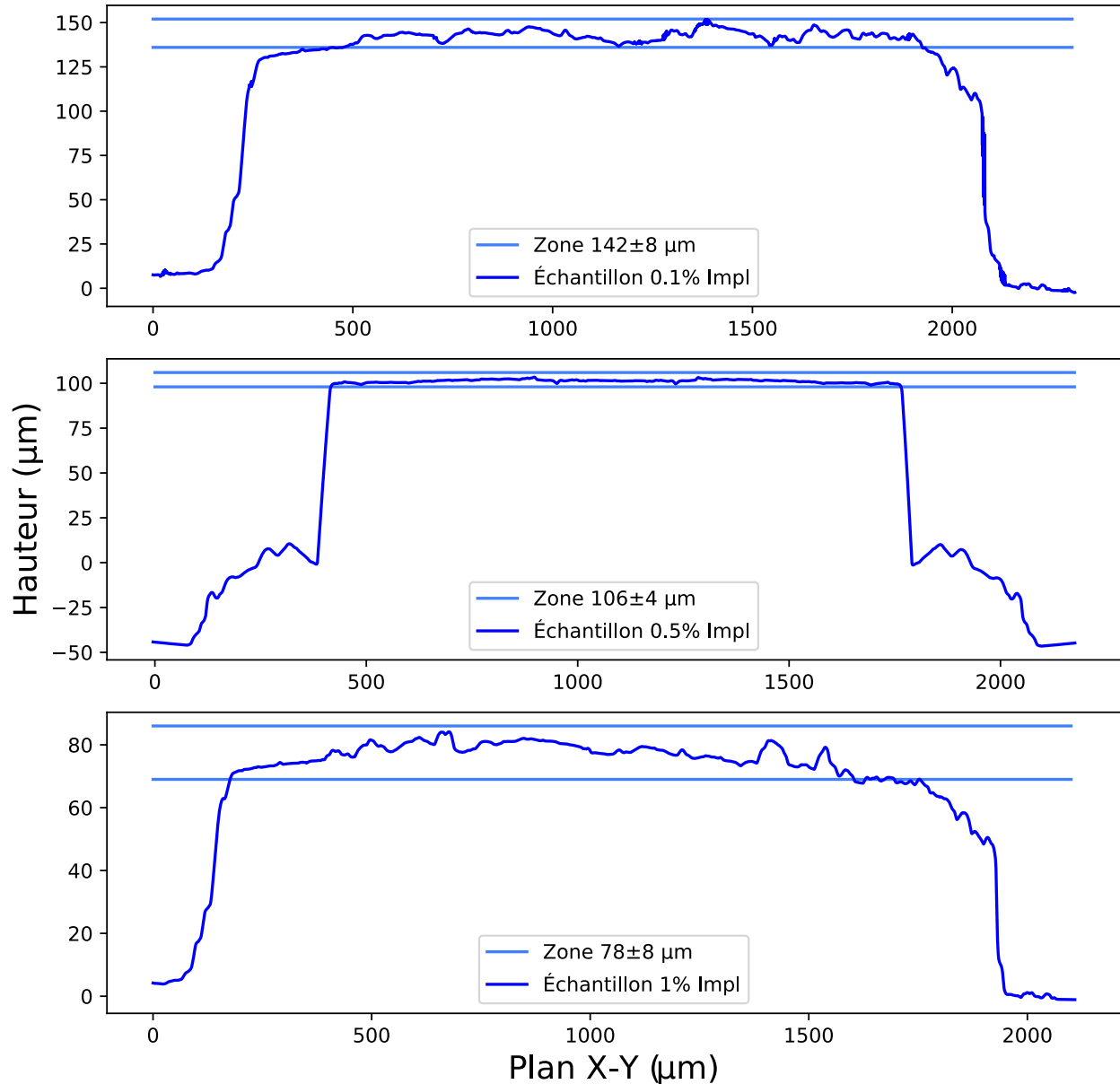
## 2.3. Polissage des monocristaux & Implantation des échantillons de CeCoIn<sub>5</sub>

Peu importe le paramètre de réglage appliqué sur notre matériau de type fermions lourds, pour faire une analyse adéquate, on doit s'assurer de ne pas détruire les liaisons covalentes. Le solide doit toujours être: soit dans l'état d'équilibre, soit dans un état quasi statique. On appelle le bremsstrahlung, le freinage d'un faisceau continu dans un solide. C'est celui-ci qui détermine la longueur de pénétration de nos particules d'He pour une certaine énergie de faisceau. Alors, puisque le bremsstrahlung est dépendant de l'énergie d'implantation, on s'attend que la longueur de pénétration maximale soit l'énergie maximale pour que le cristal reste dans un état quasi statique. Cette contrainte restreint considérablement la profondeur possible de l'implantation. Conséquemment, on doit procéder à un polissage de nos monocristaux pour obtenir une épaisseur adéquate qui permettrait d'implanter l'He en continu sur toute l'épaisseur de nos échantillons. La *sous-section 2.3.1* discutera de notre

technique de polissage, pour ensuite présenter l'implantation de nos échantillons à la *section 2.3.2*

### 2.3.1. Polissage des monocristaux de $\text{CeCoIn}_5$

La manipulation des monocristaux d'épaisseur de l'ordre de dizaines de micromètres est ardue. Pour alléger la tâche, on utilise de la cire et du vernis GE-7031 (qui vont être retirés post implantation à l'aide d'alcool [35]) pour coller les échantillons sur des gaufres en silicium. Ces gaufres servent de support pour manipuler les échantillons suite au polissage, puis, on colle les supports à un disque de quartz à l'aide de cire. On procède au polissage qui se fait par friction entre des grains d'oxyde de cérium dans un lubrifiant d'eau distillée et les monocristaux sur leur support. Un bras mécanique est utilisé au centre du disque de quartz afin de s'assurer que la friction est constante sur toute l'aire des échantillons. La méthode de polissage suit la convention du livre *The cutting and polishing of electro-optic materials* de GW Fynn et WJA Powell [36]. Suite à de nombreuses tentatives, on accepte que l'épaisseur minimale avant que les échantillons se détruisent est de dizaines de micromètres. On présente les résultats de l'analyse d'épaisseurs d'échantillons fait à l'aide d'un profilomètre à la *figure 2.6*. On voit que l'épaisseur de l'échantillon qui sera implanté avec une dose d'He de 0.1% des mailles est de  $142 \pm 8 \mu\text{m}$ . L'échantillon sera implanté avec une dose d'He de 0.5% des mailles est de  $106 \pm 4 \mu\text{m}$  d'épaisseur. Finalement, l'échantillon sera implanté avec une dose de He de 1% des mailles à une épaisseur de  $78 \pm 8 \mu\text{m}$ .



**Fig. 2.6.** Résultats des mesures d'épaisseurs d'échantillons de CeCoIn<sub>5</sub> fait par profilométrie. Les axes des abscisses correspondent aux distances en micromètres sur le plan horizontale. Les axes des ordonnées correspondent aux distances verticales en micromètres, donc aux épaisseurs d'échantillons. À la figure du haut, on présente les résultats du profilomètre de l'échantillon 1 de CeCoIn<sub>5</sub> qui sera implanté à un dose d'He de 0.1% des mailles. L'échantillon 1 à une épaisseur de 142 µm avec une variante de 8 µm. Au centre, on présente le résultat du profilomètre de l'échantillon 2 de CeCoIn<sub>5</sub> qui sera implanté avec une dose d'He de 0.5% des mailles. L'échantillon 2 à une épaisseur de 106 µm avec une variante de 4 µm. Puis, la figure du bas présente le résultat du profilomètre de l'échantillon 3 qui sera implanté avec une dose d'He de 1% des mailles. L'échantillon 3 à une épaisseur de 78 µm avec une variante de 8 µm. On constate que les trois échantillons ont une épaisseur relativement constante sur toute leur aire. Les mesures pour chacun des échantillons correspondent à une moyenne de 5 séquences fait par le profilomètre.



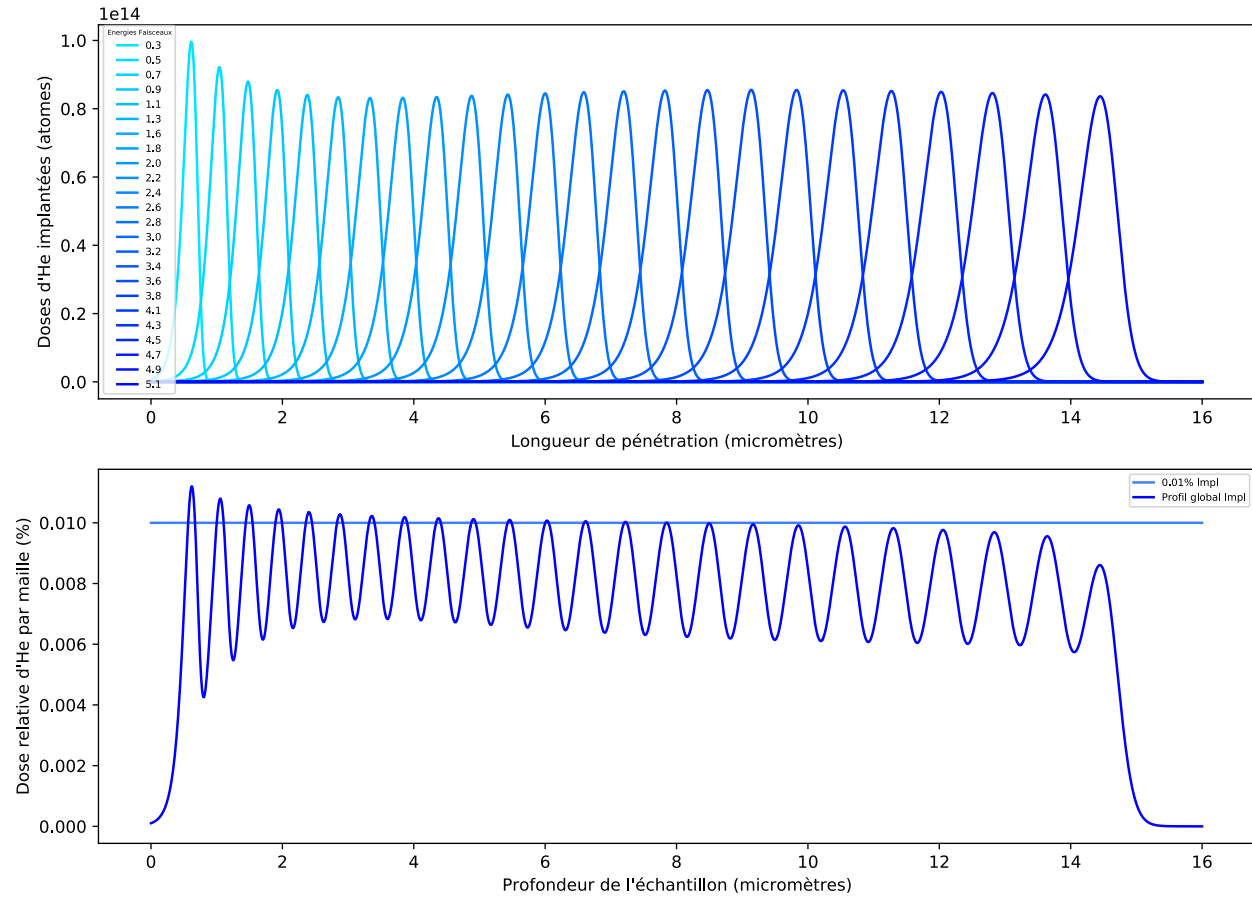
### 2.3.2. Implantation d'hélium dans les mailles des monocristaux

Deux contraintes majeures limitent l'implantation d'hélium dans notre matériau de type fermions lourds. La première est la dose d'hélium que le solide accepte avant d'être saturé. Cette limitation correspond au pourcentage de particules d'hélium qu'on peut implanter jusqu'à saturation et que le solide rejette les doses supplémentaires en formant des bulles. La deuxième contrainte correspond à la longueur de pénétration, ou de façon équivalente, l'énergie maximale du faisceau qu'une maille du matériau peut subir avant de dévier de l'état quasi statique.

Pour la contrainte de la saturation d'hélium dans le réseau, on pose que des bulles d'hélium dans notre matériau brisent la symétrie  $P4/mmm$  des mailles touchées. Par conséquent, il est inutile de faire de la caractérisation sur un cristal dénaturé. Pour être sûr de ne pas détruire nos cristaux, on plante les échantillons avec un dosage inférieur à 1% des mailles de  $CeCoIn_5$ . Le choix de la dose maximale d'hélium dans les monocristaux provient de l'expérience en matière d'ionisation de Prof Sjoerd Roorda, co-superviseur de ce traité et co-responsable de l'installation d'implantation ionique de l'UdeM. Les profils seront faits pour avoir un échantillon implanté à 0.1% des mailles de  $CeCoIn_5$ , un implanté à 0.5 % des mailles de  $CeCoIn_5$  et un implanté à 1% des mailles de  $CeCoIn_5$ .

Pour la contrainte énergétique, on estime avec les recommandations du Pr Roorda qu'un faisceau d'énergie d'au-delà de 5 MeV est dommageable pour la structure cristalline de notre matériau. Ainsi, le bris de symétrie équivaut à un procédé non réversible et impliquerait que cette implantation est un procédé non quasi statique. C'est la raison pourquoi on utilise l'accélérateur de particules Tandetron de l'UdeM qui à une énergie de faisceaux variables entre 300 KeV et 5 MeV. On présente à la *figure 2.7* le profil d'implantation d'hélium théorique utilisé pour avoir une implantation continue dans les mailles de  $CeCoIn_5$  à l'aide de faisceaux d'énergies multiples. Le profil d'implantation à la *figure 2.7* est pour une implantation de 0.1% des mailles de  $CeCoIn_5$ . On multiplie le temps d'implantation par 5 pour l'implantation de 0.5% des mailles de  $CeCoIn_5$  et par 10 pour l'implantation de 1% des mailles de  $CeCoIn_5$ . De plus, à noter qu'avec une implantation d'un faisceau de 5 MeV, on arrive à une longueur de pénétration maximale de 15  $\mu m$ . Alors, la contrainte

énergétique implique que notre implantation ne sera pas continue sur toute l'épaisseur des monocristaux exposés. Pour le reste de ce travail, on souhaite vérifier si une dilatation de la couche supérieure d'épaisseur de  $15 \mu\text{m}$  est suffisante pour détecter des changements dans les caractéristiques physiques à basse température de notre matériau.

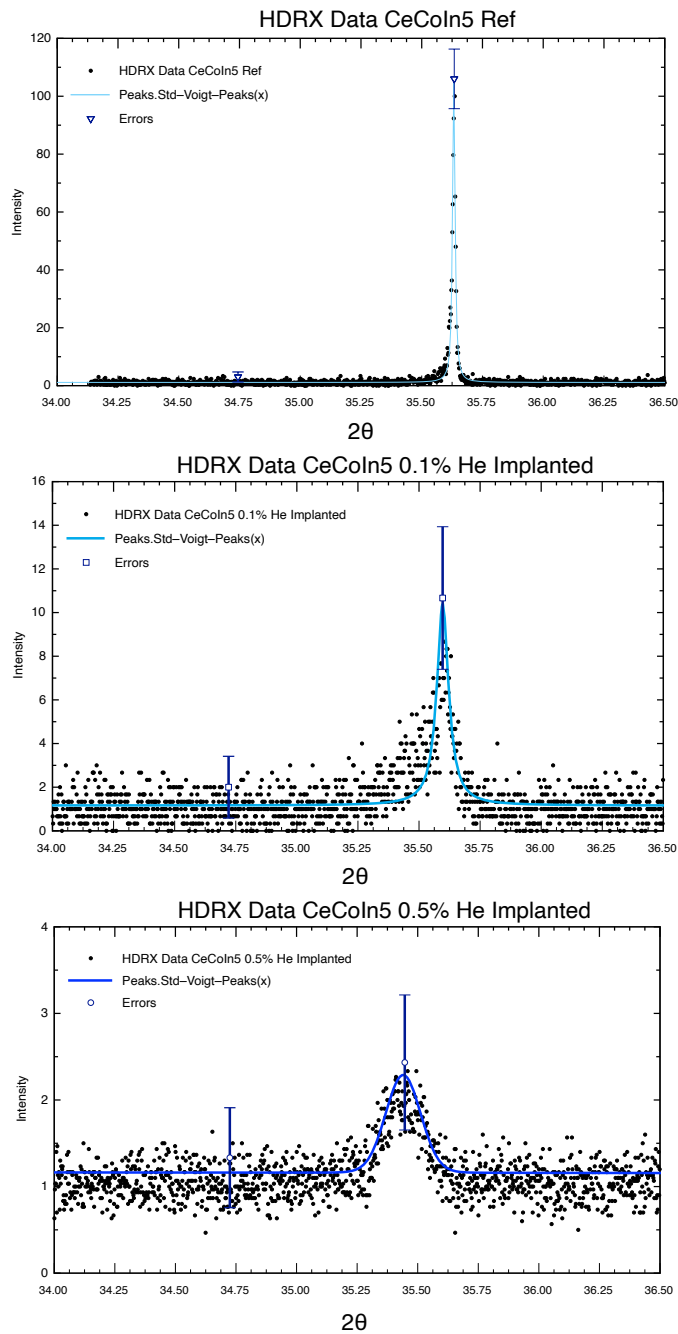


**Fig. 2.7.** Profils théoriques de l'implantation d'hélium continue dans les mailles de  $\text{CeCoIn}_5$  par faisceaux d'énergies multiples. La figure du haut correspond au profil de chaque faisceau d'énergies différentes. À partir du Bremstrahlung, on modélise la longueur de pénétration de chacun des faisceaux d'énergie. On voit alors qu'avec un spectre d'énergie de 300 KeV à 5 MeV on couvre une profondeur d'implantation de  $15 \mu\text{m}$ . La figure du bas correspond au profil global d'implantation dans l'échantillon. On voit qu'avec une séquence d'implantation de 24 énergies de faisceaux variant linéairement entre 300 KeV à 5 MeV, on obtient une implantation d'hélium assez continue de 0.1% des mailles de  $\text{CeCoIn}_5$  sur les  $15 \mu\text{m}$  d'échantillons.

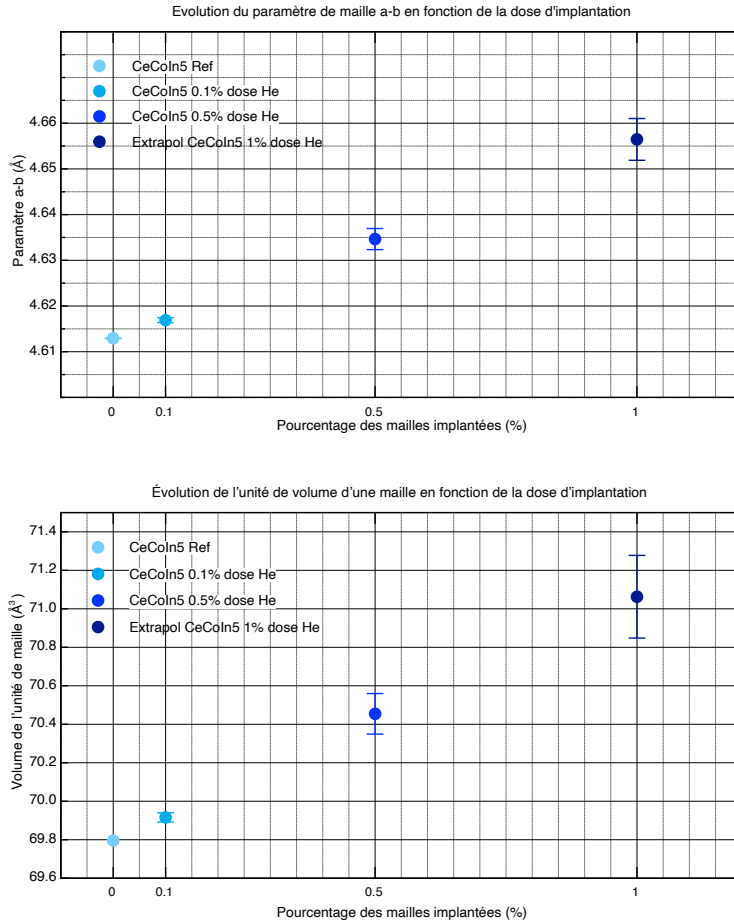
Suite à l'implantation des 3 échantillons à dosage différent, on présente à la *figure 2.8* l'analyse XRD à haute résolution (HRDRX) qui permet d'observer l'expansion des mailles dans notre cristal. Pour ce faire, on analyse l'expansion d'un pic de diffraction bien précis. Dans notre cas, ce pic correspond à celui nommé  $\text{Cu}K_{\alpha_1}$  qui a une longueur d'onde de 1.54056 Å. Cette mesure a été fait par le Dr Patrick Daoust à la Polytechnique de Montréal.

Les résultats de l'analyse HDRX de l'échantillon de  $\text{CeCoIn}_5$  implanté à 1% des mailles ne sont pas présentés à la *figure 2.8* puisqu'on a pas été capable de conserver le signal pour ce dosage. La raison est que plus la dilatation de la maille est grande, plus l'épaule dans le pic de Bragg est importante. Alors, plus le dosage est grand, plus le signal est diffus. Dans cette optique, on peut remarquer dans la *figure 2.8* que plus le dosage d'hélium implanté est grand, plus les pic de Bragg font une translation vers un angle plus petit. Cette variation sera associée à une variation du volume de la maille.

À l'aide des régressions d'une courbe *pseudo-Voigt* pour la forme du pic, on peut déterminer la position du pic de Bragg et trouver la variation de l'angle  $\theta$  de l'équation 2.2.1. D'autant plus, cette équation nous permet d'obtenir la distance entre les plans d'atomes de la maille. Puisque les paramètres  $h, k$  et  $l$  sont bien documentés pour cette longueur d'onde dans le  $\text{CeCoIn}_5$  [37], on peut calculer l'expansion des paramètres de mailles tel que présenté à la *figure 2.9*. On utilise les valeurs fait dans la modélisation à la *figure 2.4* comme référence pour déterminer les nouveaux paramètres des échantillons implantés. On a aussi extrapolé les valeurs des paramètres de mailles pour l'échantillon dopé à 1% des mailles. On peut faire ceci puisque l'expansion de la maille est linéaire avec le dosage de l'implantation.



**Fig. 2.8.** Résultats de l'analyse HRXRD du pic  $\text{Cu}K_{\alpha_1}$  sur les échantillons implantés de monocristaux de  $\text{CeCoIn}_5$ . Sur chacun des résultats on a calculé une régression de type pseudo-voigt permettant de déterminer les paramètres de mailles résultants. **La figure du haut** présente les résultats de l'analyse HRXRD du pic  $\text{Cu}K_{\alpha_1}$  sur l'échantillon de référence. **La figure du centre** présente les résultats de l'analyse HRXRD du pic  $\text{Cu}K_{\alpha_1}$  sur l'échantillon après une implantation continue de 0.1% des mailles de  $\text{CeCoIn}_5$  sur  $15 \mu\text{m}$ . **La figure du bas** présente les résultats de l'analyse HRXRD du pic  $\text{Cu}K_{\alpha_1}$  sur l'échantillon après une implantation continue de 0.5% des mailles de  $\text{CeCoIn}_5$  sur  $15 \mu\text{m}$ .



**Fig. 2.9.** Profil de l'expansion de la maille en fonction de la dose d'implantation du  $\text{CeCoIn}_5$ . **En haut** on présente l'expansion des paramètres a et b en fonction de la dose d'implantation d'hélium dans  $15 \mu\text{m}$  du monocristal de  $\text{CeCoIn}_5$ . **En bas**, on présente l'expansion d'une unité de volume de la maille dans le  $15 \mu\text{m}$  de  $\text{CeCoIn}_5$  en fonction de sa dose d'implantation. Dans les deux figures, on présente la valeur extrapolée pour l'échantillon implanté à 1% des mailles du  $\text{CeCoIn}_5$  dans le premier  $15 \mu\text{m}$ .

Tel qu'attendu, l'implantation quasi statique d'hélium dans des échantillons de  $\text{CeCoIn}_5$  permet d'obtenir des monocristaux dilatés linéairement avec le dosage de l'implantation. On utilise par la suite l'équation 1.4.3 pour déterminer la pression associée à cette dilation. On présente les résultats de cette section au tableau 2.2. Il faut tenir compte que la valeur de la pression pour l'échantillon dopé à 1% des mailles de  $\text{CeCoIn}_5$  est calculée avec les valeurs extrapolées des paramètres de mailles.

Doses	a-b	Unité de volume	P
% mailles implantés	Å	Å <sup>3</sup>	GPa
0	4.61294 ± 0.00004	69.795 ± 0.002	0
0.1	4.61690 ± 0.00052	69.915 ± 0.024	-0.125 ± 0.005
0.5	4.63465 ± 0.00230	70.454 ± 0.104	-0.688 ± 0.027
1	4.65646 ± 0.00457	71.062 ± 0.214	-1.309 ± 0.052

**Tableau 2.2.** Tableau de la variation des paramètres de mailles et de la pression en fonction des doses d'implantation dans les monocristaux de CeCoIn<sub>5</sub>

Dans cette section on a documenté la méthodologie utilisée pour la croissance de nos monocristaux de référence et ceux dopés. On a aussi dérivé le processus d'implantation fait de façon quasi statique. Finalement, on a présenté les analyses rayons x vérifiant l'intégralité de nos échantillons. Prochainement, on discutera de l'impact du dopage et de la dilatation sur les caractéristiques physiques du fermions lourds.



## Chapitre 3

---

# Caractérisation de l'impact des paramètres de réglage sur le diagramme de phase du $\text{CeCoIn}_5$

La calorimétrie consiste à effectuer une transformation dans un système adiabatique et à mesurer les changements de température qui accompagnent cette transformation. De ces changements de température, on peut déduire les coefficients de chaleur spécifique associés à la transformation. Puisque les processus sont réversibles, on peut contrôler les changements de température pour étudier les transformations du système adiabatique et obtenir les mêmes coefficients de chaleur spécifique. Ce chapitre présente les résultats calorimétriques de notre ouvrage. Tout d'abord, on dérive notre méthode de variation de température pour obtenir les coefficients de Sommerfeld, puis on applique cette méthode aux échantillons dopés et implantés.

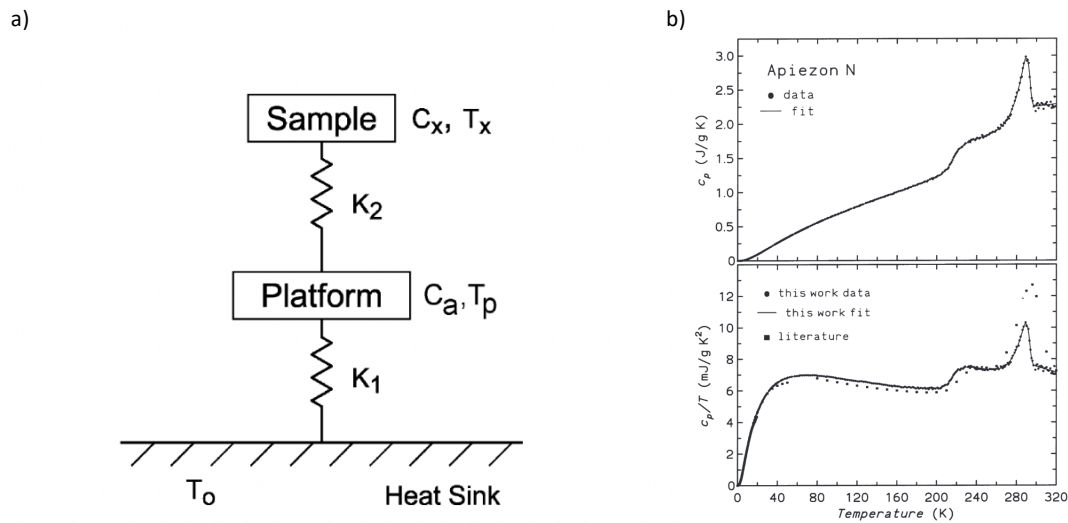


### 3.1. Mesure de la chaleur spécifique

L'approche traditionnelle pour la mesure de la chaleur spécifique se fait avec une conception adiabatique nommé calorimètre. La plateforme du calorimètre utilisé est installée dans un *Quantum Design Physical Property Measurement System* (PPMS). Elle permet de mesurer la réponse thermique à un changement des conditions de chauffage de l'ensemble échantillon-plateforme. De tel sorte, pour obtenir la chaleur spécifique en fonction de la température, on utilise la méthode calorimétrique de relaxation thermique développée par Bachmann en 1972 [38]. Tel que mentionné plus tôt, l'équation 1.2.4 nous indique que la valeur de la chaleur spécifique de notre échantillon correspond à la variation de la quantité d'énergie absorbée sous forme de chaleur en fonction d'une variation de la température. Si on chauffe/refroidit l'échantillon avec une quantité d'énergie  $dQ$ , on peut déterminer la chaleur spécifique avec la variation de sa température  $dT$ . Le diagramme de flux thermique du PPMS est présenté à la figure 3.1. L'arrangement expérimental implique un échantillon de chaleur spécifique  $C_x$  qui est fixé à une plateforme sur une graisse thermique (Apiezone N). La plateforme est constituée d'un disque mince en saphir, qui présente une conductivité thermique élevée. La température de la plateforme  $T_p$  est déterminée à partir d'un capteur de température. Des fils relient thermiquement la plateforme à un bain thermique maintenu à une température constante  $T_0$  par un flux d'hélium dont on règle la température. Ces fils créent un lien de chaleur avec une conductance thermique  $K_1$  entre le bain thermique et la plateforme. Ainsi, lorsque le flux de chaleur vers la plateforme est interrompu, l'ensemble plateforme/échantillon se refroidit jusqu'à la température du bain  $T_0$ . La courbe de température en fonction du temps permet d'obtenir la chaleur spécifique sous l'expression exprimée dans l'article J.C. Lashley décrivant la méthode de mesure du PPMS: [39]

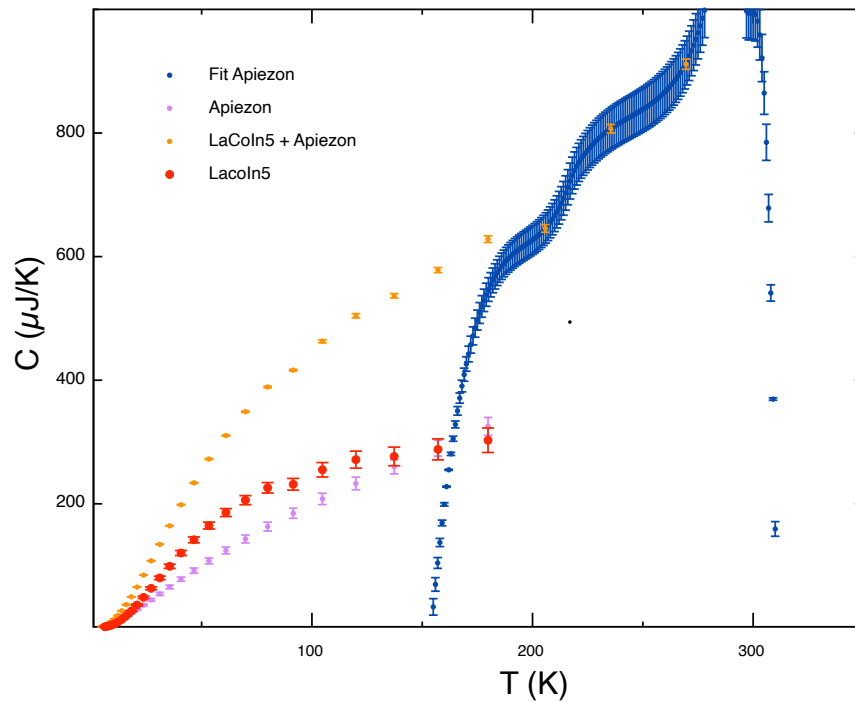
$$C_x(T_x) = -K_1 \frac{(T_x - T_0)}{dT_x/dt} \quad (3.1.1)$$

Par contre, la chaleur spécifique mesurée correspond à celle de l'échantillon en addition avec la chaleur spécifique de la graisse thermique (Apiezon N) et de la plateforme. Il faut donc soustraire la valeur calorimétrique de la plateforme et de l'Apiezon des mesures pour isoler la chaleur spécifique de l'échantillon. La chaleur spécifique de la plateforme est prise dans une expérience avec une plateforme nue. Pour la graisse thermique, on mesure sa masse posée sur le support à échantillon avant la séquence de prise de données. On peut ensuite utiliser les fonctions *splines* décrit dans l' article de W. Schnelle [40] et dans celui de A. J. Bevolo [41] pour calculer la chaleur spécifique de la graisse thermique qu'on soustraie ensuite au total.



**Fig. 3.1.** À gauche, diagramme de flux thermique du PPMS tiré de l'article *Critical examination of heat capacity measurements made on a Quantum Design physical property measurement system* de J.C. Lashley *et al.* [39] . Ici,  $T_0$  est la température du bain thermique,  $T_p$  la température de la plateforme et  $T_x$  la température de l'échantillon.  $K_1$  est la conductance thermique entre le bain et la plateforme et  $K_2$  celle entre la plateforme et l'échantillon. Finalement,  $C_x$  est la chaleur spécifique de l'ensemble échantillon et graisse et  $C_a$  est celle du montage sans échantillon qui est préalablement mesurée. À droite, le diagramme de la chaleur spécifique de la graisse (Apiezon) tiré de l'article *Specific heat capacity of Apiezon N high vacuum grease and of Duran borosilicate glass* de W. Schnelle *et al.* [40]. La figure du haut correspond à la chaleur spécifique en fonction de la température de la graisse thermique. La figure du bas correspond à la chaleur spécifique de la graisse thermique divisée par la température et en fonction de celle-ci. Les figures de droites permettent d'obtenir la fonction *spline* de la chaleur spécifique de la graisse en fonction de la température.

Pour s’assurer que la valeur de la masse de la graisse thermique est précise, on utilise la fonction *spline* de la graisse pour faire une régression du pic de la chaleur spécifique de l’Apiezon à 230K. La valeur de la courbe de cette régression permet de déterminer avec une précision supplémentaire la masse de la graisse thermique utilisée. Un exemple de cette régression est présentée à la *figure 3.2*. Par la suite, on soustrait la valeur calorimétrique de la graisse thermique à la valeur totale mesurée par le PPMS. À la *figure 3.2*, on présente également un exemple des résultats calorimétriques totales, de l’Apiezon, et d’un échantillon. Dans ce cas précis, on a utilisé l’échantillon de  $\text{LaCoIn}_5$  pour illustrer notre démarche.



**Fig. 3.2.** Graphique de la chaleur spécifique en fonction de la température de la somme du  $\text{LaCoIn}_5$  avec l’Apiezon, de l’Apiezon et du  $\text{LaCoIn}_5$ . On a ajouté à ce graphique la régression de type *spline* du pic calorimétrique de l’Apiezon à 230K de l’Apiezon. Ce pic permet de déterminer avec précision la masse de la graisse thermique utilisée.

Suite à cette calibration exacte de la masse de la graisse thermique dans nos prise de mesures, on peut présenter à la *table 3.1*, un tableau des masses de graisse thermique pour chacune des séquences, des masses des échantillons mesurés et du nombre de moles de chacun des échantillons.

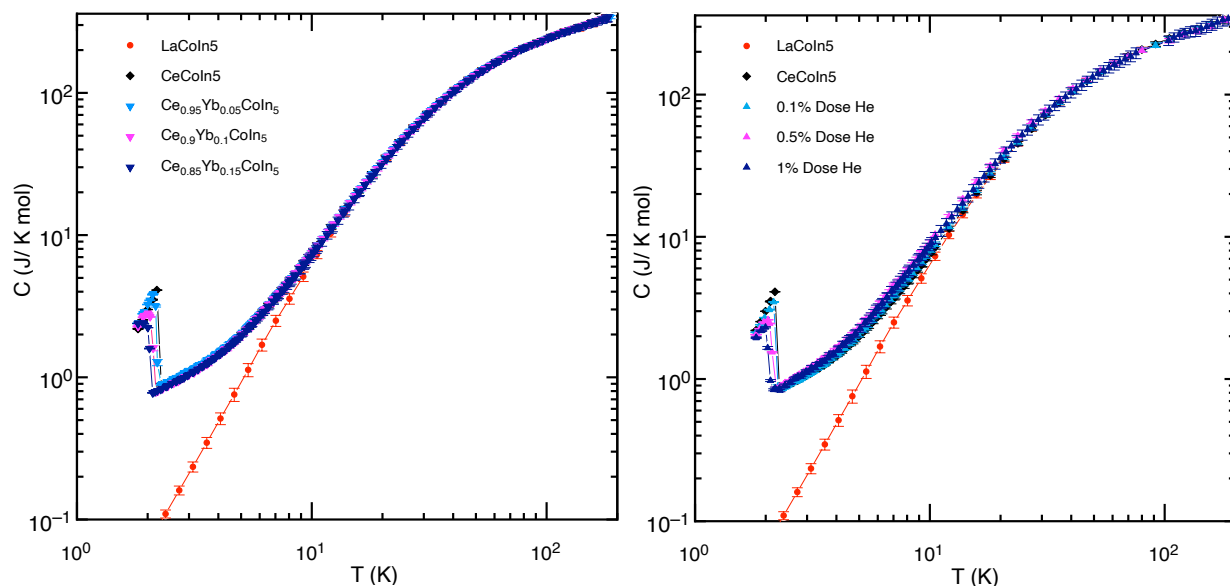
Échantillon	Masse Apiezon $\mu\text{g}$	Masse Échantillon mg	Nombre de Moles $\mu\text{mol}$
LaCoIn <sub>5</sub>	$211.1 \pm 19.2$	$1.539 \pm 0.022$	$1.994 \pm 0.029$
CeCoIn <sub>5</sub>	$353.0 \pm 40.2$	$9.727 \pm 0.050$	$12.581 \pm 0.065$
5% Doped	$138.2 \pm 26.1$	$3.552 \pm 0.036$	$4.581 \pm 0.046$
10% Doped	$236.6 \pm 36.9$	$2.863 \pm 0.047$	$3.686 \pm 0.061$
15% Doped	$159.9 \pm 19.7$	$14.070 \pm 0.030$	$18.431 \pm 0.039$
0.1% Dose He	$322.7 \pm 21.6$	$1.327 \pm 0.032$	$1.716 \pm 0.041$
0.5% Dose He	$437.5 \pm 23.4$	$0.553 \pm 0.033$	$0.715 \pm 0.043$
1% Dose He	$0.175.2 \pm 30.5$	$1.026 \pm 0.041$	$1.327 \pm 0.053$

**Tableau 3.1.** Tableau des quantités physiques des échantillons mesurés. Ici on présente les masses de graisse thermique, les masses des échantillons et le nombres de moles de chacun des échantillons

Une fois que les valeurs des masses et du nombre de moles des échantillons sont déterminés, on peut soustraire les valeurs calorimétriques de la graisse thermique des valeurs mesurées par le PPMS de chaque séquences. Par la suite, on présente les graphiques de la chaleur spécifique des échantillons par mole en fonction de la température à la *figure 3.3*. On remarque dans cette figure, qu'à haute température, la chaleur spécifique totale des échantillons se rapproche de celle du LaCoIn<sub>5</sub>. Ceci est ce à quoi on s'attendait puisqu'à l'équation 1.2.16, la contribution de la chaleur spécifique des phonons augmente en  $T^3$ . Dans cette

optique, puisque la symétrie de maille entre les composés magnétiques et non magnétique est équivalente, on obtient la même contribution fait par les phonons pour tout nos échantillons.

Dans la prochaine section, on présente les valeurs de la contribution calorimétrique de l'effet Kondo en retirant la contribution des phonons à celle totale. On peut déterminer s'il y a une équivalence entre le dopage à l'Yb et l'application d'une pression négative sur le diagramme de phase du  $\text{CeCoIn}_5$ .



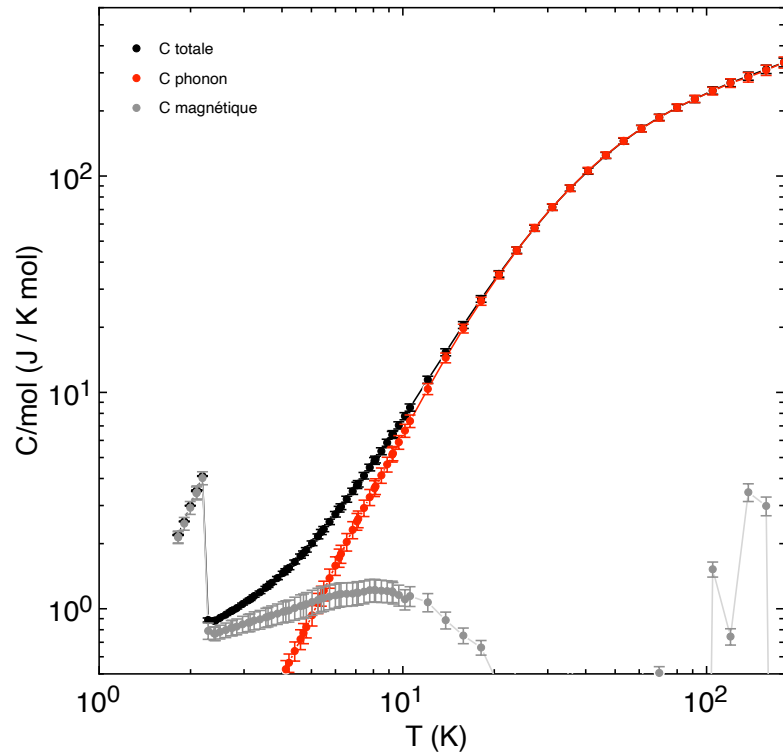
**Fig. 3.3.** Résultats expérimentaux de la chaleur spécifique en fonction de la température des échantillons dopés et implantés. À la **figure de gauche**, on présente les résultats de la chaleur spécifique en fonction de la température des échantillons dopés à 5%, 10% et 15% d'Yb dans des monocristaux de  $\text{Ce}_{1-x}\text{Yb}_x\text{CoIn}_5$ . En **figure de droite**, on présente les résultats de la chaleur spécifique en fonction de la température des échantillons qui ont une dose d'hélium de 0.1%, 0.5% et 1% des mailles dans 15  $\mu\text{m}$  de profondeur du monocristal  $\text{CeCoIn}_5$ . Dans les deux graphiques, on présente les résultats expérimentaux de la chaleur spécifique de l'échantillon de  $\text{CeCoIn}_5$  de référence et de son conjugué magnétique le  $\text{LaCoIn}_5$ . Chaque donnée est présentée suite à la soustraction de la valeur calorimétrique de la graisse thermique.

## 3.2. Impact des paramètres de réglage sur le diagramme de phases

Lorsqu'on veut déterminer si un phénomène physique est équivalent à un autre, on doit s'assurer de faire la comparaison dans les mêmes conditions expérimentales. Dans cette optique, on devait s'assurer d'obtenir les mêmes résultats que l'article de C.Capan *et Al.* qui traite de l'impact du dopage sur des monocristaux de  $\text{Ce}_{1-x}\text{Yb}_x\text{CoIn}_5$  [42]. Tel que discuté dans la théorie de cette oeuvre et dans l'article de C.Capan *et al.*, on s'attend que l'impact du dopage détruise des centres de Kondo et diminue la cohérence de manière inhomogène dans le monocristal. Dans le  $\text{CeCoIn}_5$  l'état supraconducteur est l'extension du régime LF. Cette phase quantique est accessible lorsqu'on a assez de cohérence entre les quasi-particules de Kondo. Dans ces conditions, si la valeur de la température de transition de phase supraconductrice diminue lorsqu'on augmente le dopage dans le monocristal, on montre expérimentalement que la destruction inhomogène de l'état corrélé est linéaire avec la concentration de trous induit dans le cristal. On en conclut que la suppression lente de l'état supraconducteur est une preuve directe que le paramètre utilisé conduit le cristal doucement vers la phase AFM en favorisant l'interaction magnétique longue portée à la cohérence entre les centres de Kondo.

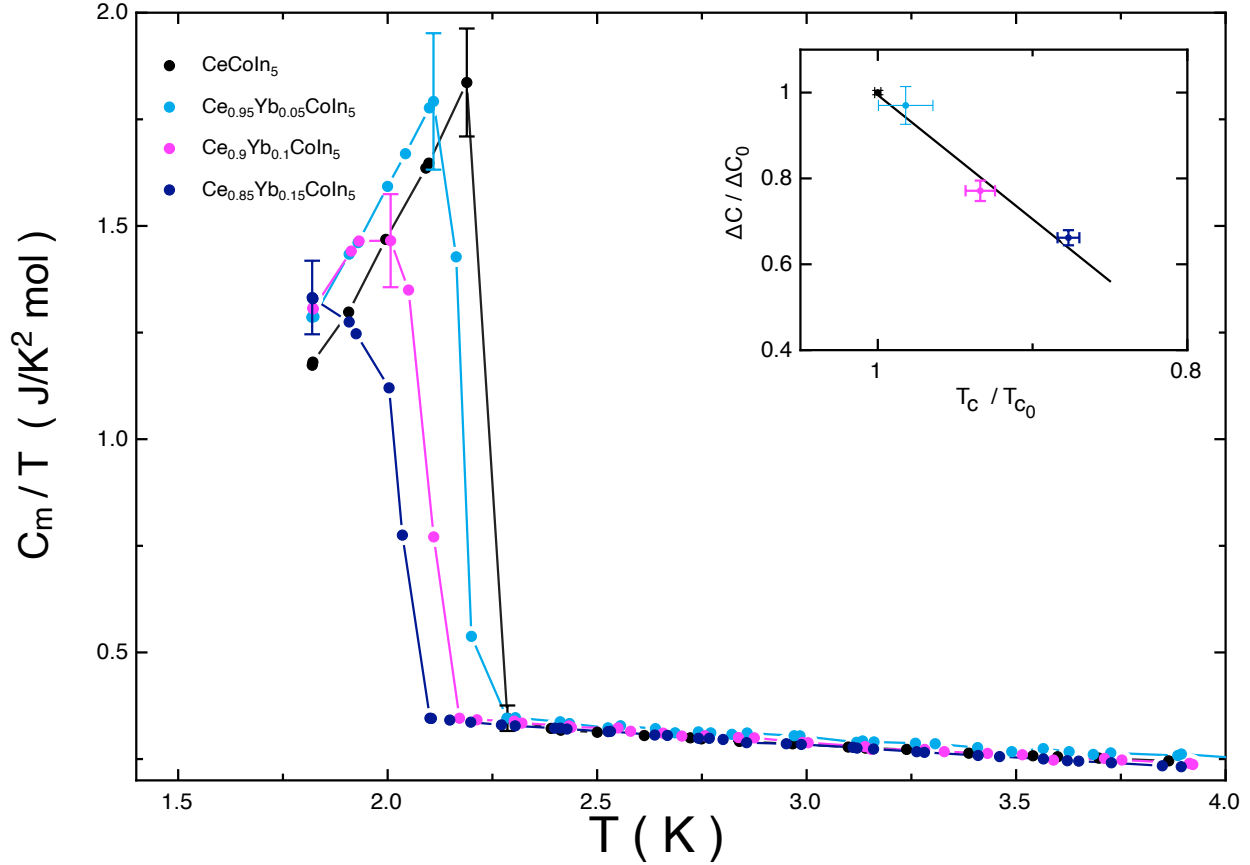
La transition de phase de l'état supraconducteur est observable via une perturbation du coefficient de Sommerfeld de l'équation 1.2.16. En poursuivant dans cette direction, on soustrait le terme  $\beta T^3$  de l'équation précédente qui correspond à la contribution des phonons. Pour ce faire, on attribue la contribution des phonons au module de la chaleur spécifique du  $\text{LaCoIn}_5$  qui est non-magnétique. De façon équivalente, on soustraie les valeurs calorimétriques du  $\text{LaCoIn}_5$  à la valeur calorimétrique totale pour chacun des échantillons mesurés. À basse température, la différence entre la chaleur spécifique totale et celle des phonons équivaut à la chaleur spécifique magnétique des singulets de Kondo. Pour effectuer la soustraction, on a du faire une regression de type *spline* des valeurs calorimétriques de l'échantillon  $\text{LaCoIn}_5$  en fonction de la température. Dans le graphique de la *figure 3.4*, on présente un exemple de la courbe de cette régression pour l'échantillon de  $\text{CeCoIn}_5$ . On y ajoute la courbe de la chaleur spécifique totale et de celle magnétique en fonction de la

température pour avoir une image d'ensemble de toutes les composantes qui contribuent à la chaleur spécifique totale. On peut apercevoir un pic dans la chaleur spécifique électronique à température plus élevée. Ce pic correspond au champ cristallin du monocristal.



**Fig. 3.4.** Graphique de la chaleur spécifique totale, des phonons et de celle magnétique de  $\text{CeCoIn}_5$ . Les valeurs de la chaleur spécifique des phonons sont calculées à l'aide d'une régression de type *spline* de la chaleur spécifique de  $\text{LaCoIn}_5$  en fonction de la température. Les valeurs de la chaleur spécifique magnétique sont la différence entre la chaleur spécifique totale et celle des phonons. Le pic dans la chaleur spécifique magnétique à 200K représente le champ cristallin du composé.

Un fois que chaque régression de la chaleur spécifique des phonons sont faites et qu'elles sont soustraites aux valeurs totales, on fait un graphique où les chaleurs spécifiques magnétiques sont divisées par la température et sont en fonction de celle-ci. Ce graphique permet d'observer la variation directe du coefficient de Sommerfeld. À la *figure 3.5*, on présente ce graphique pour les échantillons dopées de  $\text{Ce}_{1-x}\text{Yb}_x\text{CoIn}_5$ .



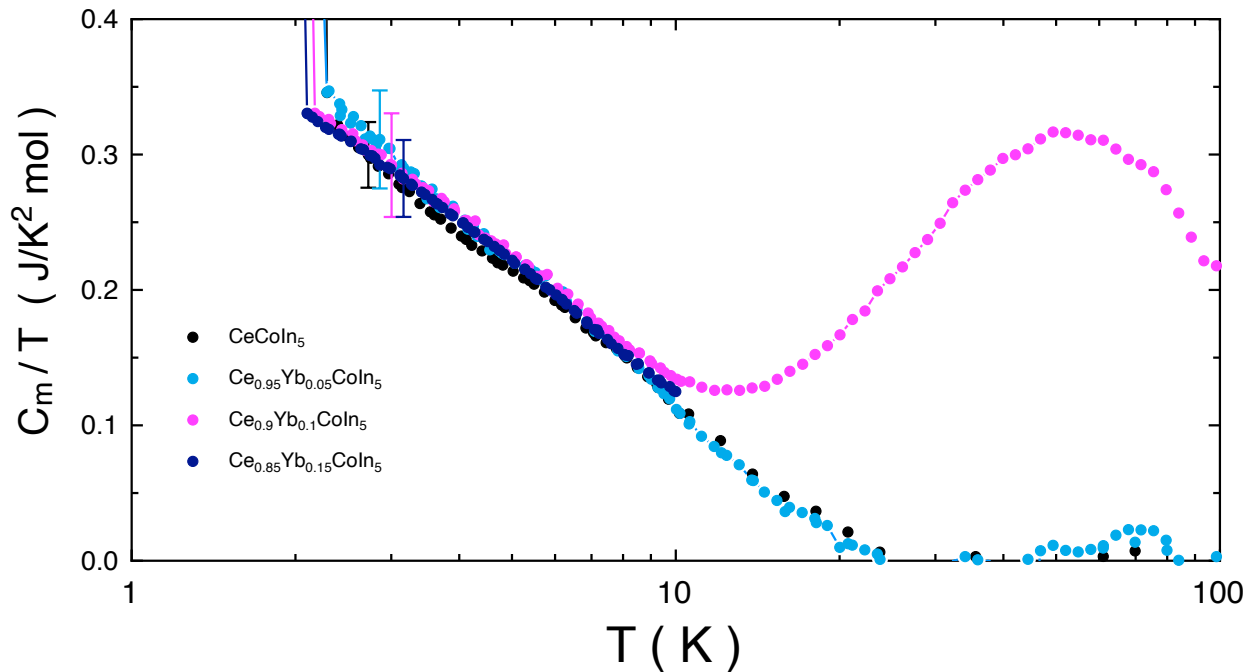
**Fig. 3.5.** Graphique de la variation du coefficient de Sommerfeld pour l'analyse du paramètre de réglage du dopage sur les échantillons de  $Ce_{1-x}Yb_xCoIn_5$  à  $x = 5\%$ ,  $10\%$  et  $15\%$ . Ici, les chaleurs spécifiques magnétiques des échantillons dopés de  $Ce_{1-x}Yb_xCoIn_5$  sont divisées par la température et est en fonction de celle-ci. **Dans le sous-graphique** on présente la variation linéaire entre le ratio de la variation du coefficient de Sommerfeld en fonction du ratio de la variation de  $T_c$  pour les échantillons de  $Ce_{1-x}Yb_xCoIn_5$  dopés.

Ici, la température critique ( $T_c$ ) correspond à la température lors de la transition de phase vers l'état supraconducteur. À l'aide du taux de variations entre les données de la chaleur spécifique magnétique sur la température et la température, on peut déterminer où se trouve la transition de phase. Ensuite, on détermine  $T_c$  en faisant la moyenne des deux premières données de la transition. Dans le graphique de la *figure 3.5*, on peut observer que plus la dose du dopage augmente, plus  $T_c$  diminue. On en conclut que plus on augmente le nombre d'impuretés dans les cristaux  $Ce_{1-x}Yb_xCoIn_5$ , plus on détruit de centres de Kondo et plus il est difficile d'obtenir la cohérence nécessaire pour atteindre l'ordre supraconducteur. Ceci est en accord avec l'hypothèse attendue et l'article de C.Capan *et al.*, [42]. Dans le sous-graphique de la *figure 3.5*, on présente le ratio de la variation du coefficient de Sommerfeld



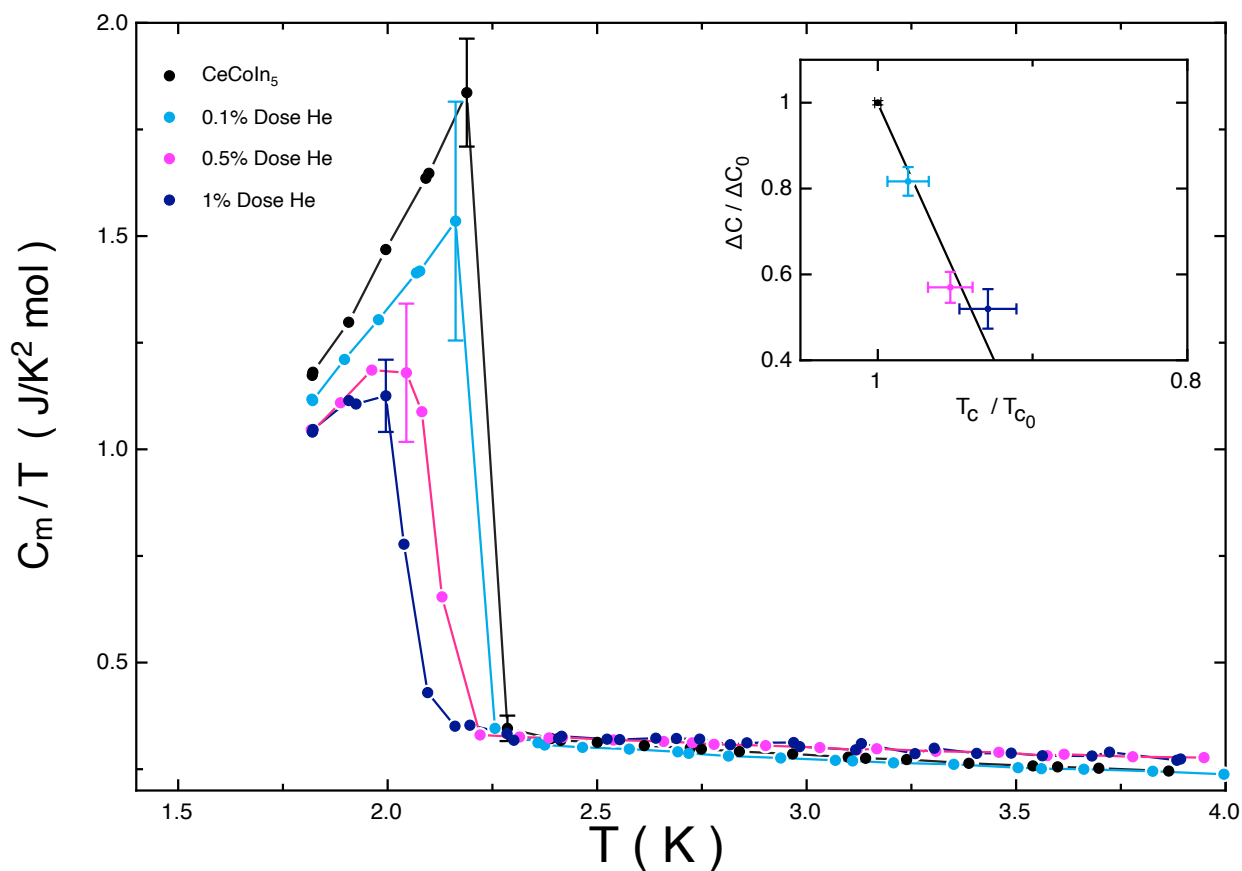
en fonction du ratio de la variation de la température critique pour les différents échantillons dopés. La théorie de l'article de E-D Bauer *et al.* [8] indique que la variation linéaire de ces ratios implique la destruction inhomogène de la cohérence entre des centres de Kondo. Ainsi, on obtient exactement ce qu'on s'attendait pour le paramètre de réglage des échantillons de  $Ce_{1-x}Yb_xCoIn_5$  dopés.

On présente à la figure 3.6 le graphique du coefficient de Sommerfeld  $\gamma = C(T)/T$  fait sur les échantillons dopés de  $Ce_{1-x}Yb_xCoIn_5$ . On utilise la convention de l'article de A.Bianchi *et al.* [6] pour mettre en évidence la similarité des paramètres de réglage entre le dopage et le champ magnétique. Comme présenté dans l'article de A.Bianchi *et al.* et C.Capan *et al.*[42], l'état fermions lourd est robuste entre 2K et 10K. Alors, la figure 3.6 présente que le dopage à l'Yb dans les concentrations utilisées n'impacte pas la variation du coefficient de Sommerfeld dans cette gamme de température. On constate également qu'à plus haute température certaines courbes se détache du lot. On pose l'hypothèse que se détachement est dû à une perturbation du champ cristallin.



**Fig. 3.6.** Graphique semi-log de la variation du coefficient de Sommerfeld des échantillons dopés de  $Ce_{1-x}Yb_xCoIn_5$ . Ici, les chaleurs spécifiques magnétiques des échantillons dopées de  $Ce_{1-x}Yb_xCoIn_5$  sont divisées par la température et est en fonction de celle-ci.

D'autre part, on veut déterminer si l'application d'une pression négative permet d'obtenir un résultat similaire. On présente à la *figure 3.7*, le graphique de la variation du coefficient de Sommerfeld pour les échantillons dont  $15 \mu\text{m}$  ont subi une dose d'implantation d'hélium. Également, on présente le ratio de la variation du coefficient de Sommerfeld en fonction du ratio de la variation de la température critique pour les différentes doses d'implantation pour déterminer la tendance de l'annihilation des centres de Kondo.

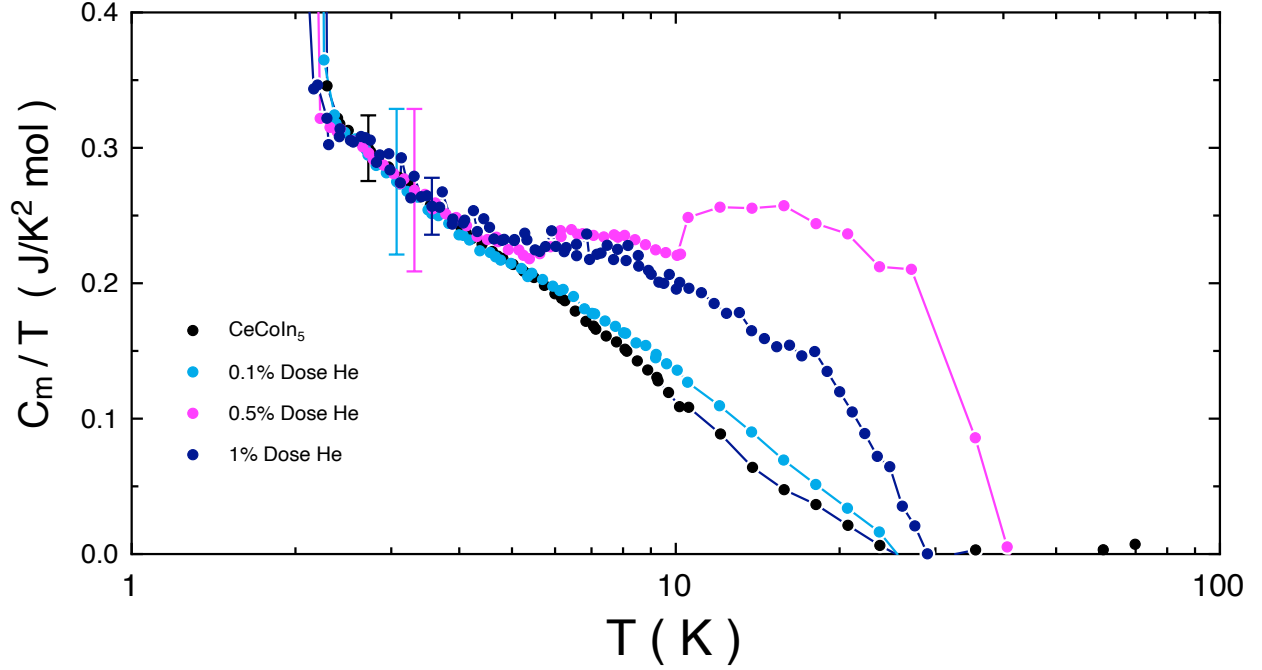


**Fig. 3.7.** Graphique de la variation du coefficient de Sommerfeld pour l'analyse du paramètre de réglage de l'implantation d'une dose d'hélium dans  $15 \mu\text{m}$  d'échantillons de  $\text{CeCoIn}_5$ . Ici, les chaleurs spécifiques magnétiques des échantillons sont divisées par la température et sont en fonction de celle-ci. On présente les données pour une implantation d'une dose d'He de 0.1%, 0.5% et 1% des mailles de  $\text{CeCoIn}_5$  dans les 15 premiers  $\mu\text{m}$  des échantillons. **Dans le sous-graphique** on présente la variation linéaire entre le ratio de la variation du coefficient de Sommerfeld en fonction du ratio de la variation de  $T_c$  pour les échantillons implantés avec différentes doses

Comme attendu, l'impact de l'implantation d'une dose d'hélium dans les mailles  $\text{CeCoIn}_5$  agit comme une pression négative sur les caractéristiques physiques de celui-ci.

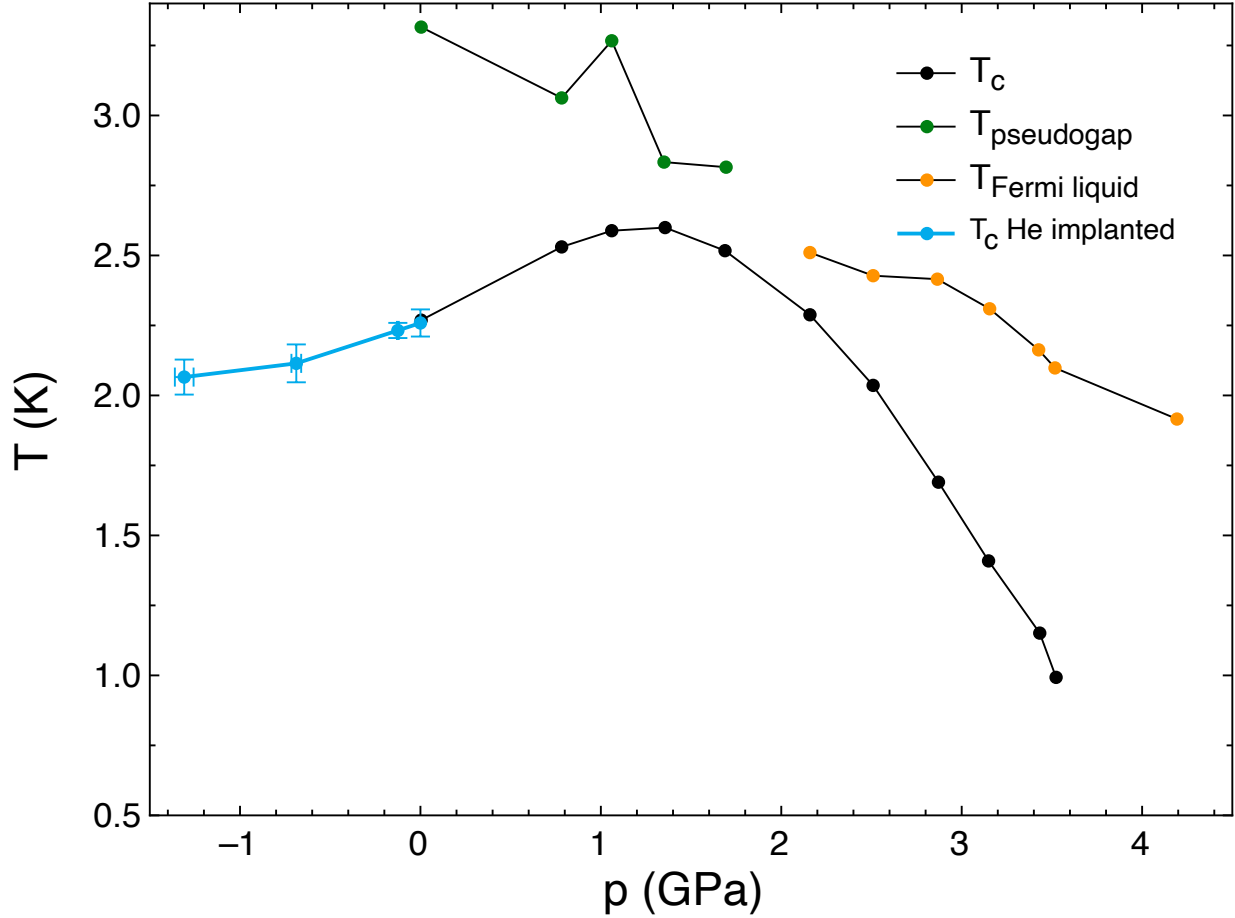
Alors, on peut s’imaginer que la dilatation des mailles réduit la cohérence entre les impuretés de Kondo. Dans ce sens, plus la dose d’implantation est grande, plus c’est l’interaction magnétique longue portée qui domine. On l’observe en remarquant l’annihilation du pic de la transition supraconducteur à la *figure 3.7*. Aussi, on peut déterminer que la destruction est faite par l’annihilation non homogène des centres de Kondo qui détruit non-localement la supraconductivité et réduit linéairement le ratio de la variation du coefficient de Sommerfeld en fonction du ratio de la variation de la température critique. On peut conclure que l’impact de l’implantation quasi statique d’une dose d’hélium dans les mailles du  $\text{CeCoIn}_5$  peut être utilisé comme paramètre de réglage au même titre que le dopage à l’Yb.

On présente à la figure 3.8 le graphique du coefficient de Sommeffield  $\gamma = C(T)/T$  fait sur les échantillons implantés de  $\text{CeCoIn}_5$ . Une fois de plus, on utilise la convention de l’article de A.Bianchi *et al.* [6] pour mettre en évidence la similarité entre les paramètres de réglage du champ magnétique et le dosage de l’implantation d’hélium dans les mailles du cristal. Sans surprise, on peut remarqué la robustesse de l’état fermions lourds dans cette gamme de températures. À plus hautes températures, on peut voir un pic dans les courbes des données. On pose l’hypothèse que ce pic correspond à la perturbation du champ cristallin fait par l’implantation d’hélium.



**Fig. 3.8.** Graphique semi-log de la variation du coefficient de Sommerfeld des échantillons de  $\text{CeCoIn}_5$  implantés. Ici, les chaleurs spécifiques magnétiques des échantillons sont divisées par la température et sont en fonction de celle-ci. On présente les données pour une implantation d'une dose d'He de 0.1%, 0.5% et 1% des mailles de  $\text{CeCoIn}_5$  dans les 15 premiers  $\mu\text{m}$  des échantillons.

Puisque plusieurs études ont été effectués sur l'impact de la pression sur le diagramme de phase du  $\text{CeCoIn}_5$ , on y ajoute notre contribution avec l'impact d'une pression négative. À ce titre, on utilise le diagramme de phase de l'article de M. Nicklas *et al.* [24] qui nous à été fournis par celui-ci en conversation privée et on y joint nos données de  $T_c$ . On présente ce diagramme de phase mis à jour avec notre contribution à la *figure 3.9*.



**Fig. 3.9.** Diagramme de phase de la température en fonction de la pression du  $\text{CeCoIn}_5$  mise à jour avec les données de  $T_c$  pour des pressions négatives. Les données de  $T_c$  sous pression négative sont notre contribution. Les autres données ont été fournies par conversation privée avec PhD M. Nickas et ont déjà été publiées [24]

Cette contribution de 4 points dans le diagramme de phases permet d'ouvrir une nouvelle porte d'étude à la compréhension de la physique du système fortement corrélé du  $\text{CeCoIn}_5$  à basse température.

Afin de préciser nos résultats, on devra faire d'autres séries de mesures sur nos échantillons à des températures plus basses et dans des champs magnétiques appliqués. Pour ce faire, un réfrigérateur à dilution est en construction et permettra d'effectuer des mesures calorimétriques ainsi que des mesures de la résistivité à des températures allant jusqu'à 0.02 K. Alors, il serait possible d'avoir de données lorsque les cristaux sont dans la phase supraconductrice et donc, d'avoir une meilleure vue d'ensemble sur le système. Ce réfrigérateur est

muni d'un aimant ce qui permettra de quantifier l'impact du dopage et de l'implantation sur le diagramme de phase. On va pouvoir investiger le comportement des champs magnétiques critiques aux doses d'implantation et aux pourcentages de dopage. Finalement, on confirmera nos résultats en mesurant les données de la résistivité en fonction de la température pour chacun de nos échantillons. La résistivité en fonction de la température est un autre moyen de déterminer la transition de phase. Pour éviter que le côté non implanté fasse un court-circuit dans les mesures de résistivité, il faudra un échantillon uniformément implanté. Cela nécessitera des progrès dans la préparation des échantillons, soit en les amincissant davantage, soit en les implantant des deux côtés.



## Conclusion

---

La présence d'une forte interaction magnétique entre les moments 4f et les électrons itinérants dans les composés de type fermions lourds permet la possibilité d'un couplage non phononique entre les quasiparticules supraconductrices, une signature de la supraconductivité non conventionnelle, et un paramètre d'ordre supraconducteur avec une symétrie plus faible que celle du réseau cristallin sous-jacent [17]. La complexité près du QCP qui génère la compétition entre les phases rend ces matériaux considérablement difficiles à étudier. Dans cette oeuvre, on a analysé l'inhomogénéité électronique du système de réseau de Kondo dans le  $\text{CeCoIn}_5$  causé par une perturbation des mailles. Une analyse thermodynamique de la transition de phase supraconductrice, montre que les deux paramètres de réglages suppriment localement la supraconductivité non conventionnelle. Ceci a été fait en perturbant la périodicité de réseaux de Kondo. Dans ce sens,

l'annihilation de centres de Kondo causé par différent paramètre de réglage permet de favoriser la phase magnétique à longue portée à celle fortement corrélée.

À ce point, on a étudié deux états fondamentaux du système soit le régime fortement corrélé nommé LF et l'ordre magnétique à longue portée nommé AFM. On peut prendre l'extension du régime LF comme étant la transition de phase supraconductrice qu'on est venu perturber avec une variation de la pression et une variation de la composition chimique. Dans cette oeuvre, on a étudié la réciprocité entre les deux méthodes de perturbation du point quantique critique. En d'autres mots, on a analysé la correspondance entre la diminution du nombre centre de Kondo causé en dopant le cristal avec des atomes d'Yb à la dilatation du réseau cristallin fait par l'implantation à basse énergie d'He dans les mailles du  $\text{CeCoIn}_5$ .



La substitution de certains atomes de cérium par de l'ytterbium est équivalent électriquement à ajouter un trou de la couche  $4f$  car l'ytterbium est bivalent dans la structure  $\text{CeCoIn}_5$ . Ceci a pour impact de détruire localement un centre de Kondo et créer l'inhomogénéité électronique dans le système corrélé. Ceci donne l'avantage à l'interaction magnétique dans la compétition des régimes quantiques près du QCP. Dans la même optique, on utilise un accélérateur de particule pour implanter des atomes d'hélium dans la maille du cristal de façon quasi statique. Les atomes d'hélium agissent comme une source de pression négative qui dilate le réseau sans interagir avec ce dernier. Cette pression détruit la cohérence entre certaines quasi-particules de Kondo puisque l'interaction dépend de la distance entre les centres de Kondo. On a mesuré que cette dilatation crée des trous dans le réseau dense de centres de Kondo et détruit tranquillement l'ordre supraconducteur. On propose alors que cette implantation pourrait induire l'ordre AFM puisqu'elle favorise l'interaction magnétique longue portée.

L'analyse a été fait pour des échantillons de  $\text{Ce}_{1-x}\text{Yb}_x\text{CoIn}_5$  dopés avec une concentration de  $x = 5\%$ ,  $10\%$  et  $15\%$ . Tel qu'attendu, suite aux mesures de la chaleur spécifique en fonction de la température, on s'aperçoit que la valeur de la température de transition de la phase supraconductrice diminue lorsqu'on augmente le dopage dans le monocristal. De plus, on remarque que l'état corrélé se détruit linéairement avec la concentration d'Yb dans les échantillons de  $\text{Ce}_{1-x}\text{Yb}_x\text{CoIn}_5$ . Ainsi, on en conclut que plus on remplace d'électrons dans l'orbitale  $4f$  par des trous de cette bande, plus on détruit la cohérence entre les centres de Kondo qui induit la supraconductivité et l'état corrélé.

Suite à une implantation d'atomes d'hélium de  $0.1\%$ ,  $0.5\%$  et  $1\%$  des mailles dans les premiers  $15 \mu\text{m}$  de  $\text{CeCoIn}_5$ , on constate que la dilatation des mailles augmente linéairement avec le dosage d'implantation. De plus, on remarque la diminution linéaire de l'état corrélé entre les singulets de Kondo en fonction l'expansion des mailles. Dans ces conditions, la cohérence entre les centres de Kondo est plus difficile à obtenir lorsqu'on augmente la distance entre ceux-ci. Ainsi, on peut diminuer la  $T_c$  de la transition de phase supraconductrice avec ce paramètre de réglage qui favorise l'interaction magnétique. On associe cette diminution de  $T_c$  proche d'un QCP à la suppression inhomogène du régime LF et donc que l'expansion de la maille conduit le cristal vers l'ordre AFM.

Dans un projet à venir, on souhaite déterminer l'impact du retrait des particules d'hélium dans les mailles de  $\text{CeCoIn}_5$  implantés pour déterminer si les nouveaux paramètres d'ordre supraconducteur restent inchangés. De plus, une fois que l'équipement sera en place, on souhaite faire des mesures avec champs magnétique et de résistivité, pour caractériser les paramètres de réglage avec une plus grande perspective et précision. Des données à plus basse températures seront prises afin de mieux caractériser l'impact des paramètres de réglage sur l'état supraconducteur.



# Références bibliographiques

---

- [1] C. Capan, Y.-J. Jo, L. Balicas, R. Goodrich, J. DiTusa, I. Vekhter, T. Murphy, A. Bianchi, L. Pham, J. Cho, J. Chan, D. Young, and Z. Fisk. Fermi surface evolution through a heavy-fermion superconductor to antiferromagnet transition: de Haas–van Alphen effect in Cd-substituted CeCoIn<sub>5</sub>. 82(3):1–11, 2010.
- [2] P Coleman. *Introduction to Many Body Physics*. Cambridge University Press, New York, NY, 2015.
- [3] J. A. Appelbaum and J. Kondo. Ground-state and low-temperature properties of paramagnetic impurities in metals. *Phys. Rev. Lett.*, 19:906–908, 1967.
- [4] P. W. Anderson. *More and Different: Notes from a Thoughtful Curmudgeon*. World Scientific, Singapore ; Hackensack, NJ, 2011.
- [5] H. R. Ott, H. Rudigier, Z. Fisk, and J. L. Smith. UBe<sub>13</sub> : An unconventional actinide superconductor. *Physical Review Letters*, 50(20):1595–1598, 1983.
- [6] A. Bianchi, R. Movshovich, I. Vekhter, P. G. Pagliuso, and J. L. Sarrao. Avoided antiferromagnetic order and quantum critical point in CeCoIn<sub>5</sub>. *Phys. Rev. Lett.*, 91(25):257001, 2003.
- [7] N. D. Mathur, F. M. Grosche, S. R. Julian, I. R. Walker, D. M. Freye, R. K. W. Haselwimmer, and G. G. Lonzarich. Magnetically mediated superconductivity in heavy fermion compounds. *Nature*, 394(6688):39–43, 1998.
- [8] E. D. Bauer, Y.-f. Yang, C. Capan, R. R. Urbano, C. F. Miclea, H. Sakai, F. Ronning, M. J. Graf, V. Balatsky, R. Movshovich, A. D. Bianchi, A. P. Reyes, P. L. Kuhns, J. D. Thompson, and Z. Fisk. Electronic inhomogeneity in a Kondo lattice. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108(17):6857–6861, 2011.
- [9] A. Herklotz, S. F. Rus, and T. Z. Ward. Continuously controlled optical band gap in oxide semiconductor thin films. *Nano Letters*, 16(3):1782–1786, 2016.
- [10] C Kittel and H. Kroemer. *Thermal Physics*. W. H. Freeman, San Francisco, 2nd edition, 1980.
- [11] H. Ibach and H. Lüth. *Solid-State Physics: An Introduction to Principles of Materials Science*. Advanced Texts in Physics. Springer, Berlin ; New York, 4th edition, 2009.
- [12] F. Mandl. *Statistical Physics*. The Manchester Physics Series. Wiley, Chichester [West Sussex] ; New York, 2nd edition, 1988.
- [13] J. M. Ziman. *Principles of the Theory of Solids*. Cambridge Univ. Press, Cambridge, 2nd edition, 1999.

- [14] A. Kundu, Z. Bin Siu, and M. B A Jalil. Ruderman–kittel–kasuya–yosida (RKKY) interaction in weyl semimetals with tilted energy dispersion. *New Journal of Physics*, 25(1):013037, 2023.
- [15] P. Fulde, P. Thalmeier, and G. Zwicknagl. Strongly correlated electrons, 2006.
- [16] H. Tsunetsugu, M. Sigrist, and K. Ueda. The ground-state phase diagram of the one-dimensional Kondo lattice model. *Reviews of Modern Physics*, 69(3):809–864, 1997.
- [17] R. Movshovich, M. Jaime, J. D. Thompson, C. Petrovic, Z. Fisk, P. G. Pagliuso, and J. L. Sarrao. Unconventional superconductivity in CeIrIn<sub>5</sub> and CeCoIn<sub>5</sub> : Specific heat and thermal conductivity studies. 86(22):5152–5155, 2001.
- [18] S. Nakatsuji, D. Pines, and Z. Fisk. Two fluid description of the Kondo lattice. *Physical Review Letters*, 92(January):16401, 2004.
- [19] J. A. Hertz. Quantum critical phenomena. *Physical Review B*, 14(3):1165–1184, 1976.
- [20] A. J. Millis. Effect of a nonzero temperature on quantum critical points in itinerant fermion systems. *Physical Review B*, 48(10):7183–7196, 1993.
- [21] S. Kawasaki, T. Mito, Y. Kawasaki, G.-q. Zheng, Y. Kitaoka, H. Shishido, S. Araki, R. Settai, and Y. Ōnuki. 115 In -NQR evidence for unconventional superconductivity in CeIn<sub>3</sub> under pressure. *Physical Review B*, 66(5):054521, 2022.
- [22] S.Doniach. *Physica B+C · Volume 91 - The kondo lattice and weak antiferromagnetism*. Department of Applied Physics, Stanford University, California 94305, USA, 1977.
- [23] T. Hu, Y. P. Singh, L. Shu, M. Janoschek, M. Dzero, M. B. Maple, and C. C. Almasan. Non-Fermi liquid regimes with and without quantum criticality in Ce<sub>1-x</sub>Yb<sub>x</sub>CoIn<sub>5</sub>. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110(18):7160–7164, 2013.
- [24] M. Pagliuso P. G. Sarrao J. L. Bang Y. Balatsky A. V. Sidorov, V. A. Nicklas and J. D. Thompson. Superconductivity and quantum criticality in CeCoIn<sub>5</sub>. *Physical Review Letters*, 89(15):157004, 2020.
- [25] A Polyakov, O Ignatchik, B Bergk, A D Bianchi, S Blackburn, Bobby Prévost, G Seyfarth, and Michel Côté. Fermi-surface evolution in Yb-substituted CeCoIn<sub>5</sub>. *Physical Review B*, 85:245119, 2012.
- [26] D. L. Kunwar, R. B. Adhikari, N. Pouse, M. B. Maple, M. Dzero, and C. C. Almasan. Quantum criticality in Ce<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub>CoIn<sub>5</sub>. *Physical Review B*, 103(22):224519, 2021.
- [27] H. Guo, S. Dong, P. D. Rack, J. D. Budai, C. Beekman, Z. Gai, W. Siemons, C. M. Gonzalez, R. Timilsina, A. T. Wong, A. Herklotz, P. C. Snijders, E. Dagotto, and T. Z. Ward. Strain doping: Reversible single-axis control of a complex oxide lattice via helium implantation. *Physical Review Letters*, 114(25), 2015.
- [28] D. Han, M. Bouras, C. Botella, A. Benamrouche, B. Canut, G. Grenet, G. Saint-Girons, and R. Bachelet. Poisson ratio and bulk lattice constant of (sro from strained epitaxial thin films. *Journal of Applied Physics*, 126(8):085304, 2019.

- [29] N. F. Brady, J. M. Montgomery, G. Tsoi, T. Gebre, S. T. Weir, Y. K. Vohra, and D. J. Hilton. Equation of state and electrical resistivity of the heavy fermion superconductor CeCoIn<sub>5</sub> to 51 GPa. *The European Physical Journal B*, 86(7):334, 2013.
- [30] K. A. Gschneidner. *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*. Number 12 in Handbook on the physics and chemistry of rare earths. North-Holland, 1989.
- [31] I. Petousis, D. Mrdjenovich, E. Ballouz, M. Liu, D. Winston, W. Chen, T. Graf, T. D. Schladt, K. A. Persson, and F. B. Prinz. High-throughput screening of inorganic compounds for the discovery of novel dielectric and optical materials. *Scientific Data*, 4(1):160134, 2017.
- [32] M. G. Kanatzidis, R. Pöttgen, and W. Jeitschko. The Metal Flux: A Preparative Tool for the Exploration of Intermetallic Compounds. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(43):6996–7023, 2005.
- [33] P. C. Canfield and Z. Fisk. Growth of single crystals from metallic fluxes. *Philosophical Magazine B*, 65(6):1117–1123, 1992.
- [34] Y. Waseda. *X-Ray Diffraction Crystallography*. Springer, Place of publication not identified, 2014.
- [35] J. Liu, Shang Lin Gao, Edith Mäder, A.D. Bianchi, Thilo Herrmannsdörfer, S. Zherlitsyn, B.S.A. Zvyagin, and J. Wosnitza. Adhesion Issues in PBO/Epoxy Composites. *Key Engineering Materials*, 334–335:233–236, 2007.
- [36] G. W. Fynn and W. J. A. Powell. *The cutting and polishing of electro-optic materials*. Hilger, 1983. OCLC: 1075303902.
- [37] R. T. Macaluso, J.L. L Sarrao, P.G. G Pagliuso, N.O. O Moreno, R.G. G Goodrich, D.a. A Browne, Frank R. Fronczek, and J. Y. Chan. Crystal Growth and Structure Determination of LaMIn<sub>5</sub> ( $M = Co, Rh, Ir$ ). *Journal of Solid State Chemistry*, 166 : 245 – –250, 2002.
- [38] T.H.Geballe R.L.Greene R.E.Howard R.Bachmann, F.J.DiSalvo. Heat capacity measurements on small samples at low temperatures. *Review of Scientific Instruments*, 43:205–214, 1972.
- [39] J.C. Lashley, M.F. Hundley, A. Migliori, J.L. Sarrao, P.G. Pagliuso, T.W. Darling, M. Jaime, J.C. Cooley, W.L. Hults, L. Morales, D.J. Thoma, J.L. Smith, J. Boerio-Goates, B.F. Woodfield, G.R. Stewart, R.A. Fisher, and N.E. Phillips. Critical examination of heat capacity measurements made on a Quantum Design physical property measurement system. *Cryogenics*, 43(6):369–378, 2003.
- [40] W. Schnelle, J. Engelhardt, and E. Gmelin. Specific heat capacity of Apiezon N high vacuum grease and of Duran Borosilicate Glass. *Cryogenics*, 39(3):271–275, 1999.
- [41] A Bevolo. Heat capacity of Apiezon N grease from 1 to 50 K. *Cryogenics*, 14(12):661–662, 1974.
- [42] C. Capan, G. Seyfarth, D. Hurt, B. Prevost, S. Roorda, A. D. Bianchi, and Z. Fisk. Wilson ratio in Yb-substituted CeCoIn<sub>5</sub>. *EPL (Europhysics Letters)*, 92, 2010-11.