THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

École doctorale : PHYS - Physique
Spécialité : Physique de la Matière Condensée et du Rayonnement
Unité de recherche : PHotonique, ELectronique et Ingéniérie QuantiqueS

Extraire les secrets du supraconducteur UTe2 sous pression

Squeezing the superconducting secrets out of UTe2

Présentée par :

Timothée VASINA

Direction de thèse :

Daniel BRAITHWAITE DIRECTEUR DE RECHERCHE, CEA CENTRE DE GRENOBLE	Directeur de thèse
Georg KNEBEL DIRECTEUR DE RECHERCHE, CEA CENTRE DE GRENOBLE	Co-directeur de thèse

Rapporteurs :

VALENTIN TAUFOUR
ASSOCIATE PROFESSOR, UNIVERSITY OF CALIFORNIA, DAVIS
ANDREW HUXLEY
PROFESSEUR, UNIVERSITY OF EDINBURGH

Thèse soutenue publiquement le **12 décembre 2025**, devant le jury composé de :

ELSA LHOTEL, DIRECTRICE DE RECHERCHE, CNRS DELEGATION ALPES	Présidente
VALENTIN TAUFOUR, ASSOCIATE PROFESSOR, UNIVERSITY OF CALIFORNIA, DAVIS	Rapporteur
ANDREW HUXLEY, PROFESSEUR, UNIVERSITY OF EDINBURGH	Rapporteur
PAUL LOUBEYRE, DIRECTEUR DE RECHERCHE, CEA CENTRE DE DAM ILE-DE- FRANCE	Examinateur
PIERRE TOULEMONDE, MAITRE DE CONFERENCES HDR, UNIVERSITE GRENOBLE ALPES	Examinateur

Remerciements

Mes premiers remerciements iront à mon jury de thèse. Merci à Elsa LHOTEL d'avoir présidé mon jury de soutenance, et pour ses commentaires détaillés. Merci également à mes rapporteurs, Andrew HUXLEY et Valentin TAUFOUR pour leur relecture approfondie de mon manuscrit, et la pertinence de leurs remarques. Merci enfin à Pierre TOULEMONDE et Paul LOUBEYRE, et pour les discussions enrichissantes que nous avons eu lors de ma soutenance de thèse.

Je tiens tout particulièrement à adresser mes remerciements à ma direction de thèse : Daniel BRAITHWAITE et Georg KNEBEL. Un grand merci tout d'abord à Daniel pour sa disponibilité sans faille tout au long de ces trois ans de thèse, pour son calme à toute épreuve et ses conseils avisés. Tu m'as accordé ta confiance pour ce projet, et toujours su me laisser de la place pour évoluer en autonomie quand il le fallait, et ce, malgré mes bourdes régulières dont moi seul ai le secret. Faire cette thèse sous ta supervision à été un plaisir, vraiment. Merci également à mon co-directeur de thèse (même s'il n'aime pas se considérer comme tel). Georg, ton implication dans ton travail n'est plus à prouver et j'en reste encore admiratif. Merci d'avoir systématiquement su trouver le temps de venir apporter ton aide, tes remarques, ton grain de sel ou un brin d'humour, malgré tous les autres étudiants que tu avais à gérer en parallèle.

Travailler au sein d'IMAPEC, c'était assurément quelque chose. Positivement, j'entends ! J'aimerais prendre le temps de mentionner tous mes autres collègues de travail, qui ont marqué mon quotidien pendant ces trois années.

À Jean-Pascal, dont la passion et l'investissement m'intimident presque autant qu'ils m'impressionnent. Merci pour toutes ces discussions (je l'avoue, parfois que partiellement comprises) que nous avons eu, et pour continuer de me supporter même après ma dix-septième question sur le formulaire de demande de mission.

À Alexandre, l'ardéchois d'Ardèche et supporter invétéré de Donald Trump. Merci pour avoir animé chaque repas d'anecdotes, que ce soit sur les caillettes (d'Ardèche), le picodon (à l'entendre, d'Ardèche aussi, mais bon...) ou le dernier fait divers. Vous saviez qu'il venait d'Ardèche ?

À Pierre, qui je l'espère continuera de déguster moult yaourts même pendant sa retraite. C'était toujours un plaisir de t'accueillir dans nos discussions de classements de sous-préfectures d'Indre-et-Loire, lorsque toi aussi tu en avais sans doute un peu assez d'entendre parler de politique à côté.

À Iulian, dont je n'ai jamais vraiment pu profiter des compétences d'ingénieur cryo (pas ma faute si la dilution de Daniel est bénie !). Merci en revanche pour ton aide lors de mes déboires automobiles, pour le compresseur, et bien sûr le train supra qui marche du tonnerre.

À Karine, Christophe, Gérard et Midori. On ne se sera pas beaucoup parlé (et passer

une après-midi au D5 pour moi était... généralement signe de problèmes). C'était en revanche toujours un plaisir de vous croiser de temps en temps. En particulier bonne continuation à Gérard pour ta retraite prochaine et à Midori pour la suite de ton parcours.

À Nils, qui m'a vu arriver et repartir. On n'aura peut-être pas compris UTe_2, mais on aura essayé ! Je rends hommage à toutes nos discussions de bureau, à s'arracher les cheveux sur des problèmes qui n'en sont peut-être même pas. Merci pour ta générosité, ta bonne humeur, nos lancers de crayons, et tes erreurs de prononciation.

À Adrien et Tristan, que je n'aurai décidément pas côtoyé longtemps. L'un est spécialiste du quolibet, l'autre ne sait toujours pas différencier la mozzarella de la burrata, mais vous avez finalement su vous mettre d'accord pour tous les deux vous moquer de ma sacoche... quelque part c'est une belle histoire. J'espère que tout va bien pour vous.

À Simon Rousseau, qui je l'espère goûtera un jour à une tige de berce. C'était un plaisir d'avoir quelqu'un avec qui partager quelques références communes (et je ne parle pas que de Claude Ponti). Un jour nous listerons tous les insectes, c'est promis !

À Julien, qui ferme le liège avant tout le monde, quel goat. Avoir quelqu'un d'aussi paumé que moi devant les élucubrations de Nils, ça mettait un vrai baume au cœur. J'espère que ta manip arrêtera de faire sa rebelle, et que tu pourras nous préparer une compote de Majorana.

À Simon Ruet, qui écoute Louane devant son Figaro tous les soirs. Mes plus sincères excuses de t'avoir entraîné dans la spirale du quiz pendant les pauses de midi, mais pour moi ça n'a pas de prix ! Hâte d'essayer (et échouer évidemment) de re-lister toutes les communes de Rhône-Alpes un jour.

À Macha, Khaled, Marc-Antoine, les stagiaires qui sont revenus. On ne se sera pas forcément croisé très longtemps, mais c'était aussi un vrai plaisir de voir des visages nouveaux arriver dans l'équipe. Je vous souhaite tout le meilleur dans vos thèses respectives.

J'aimerais également saluer toutes les personnes extérieures à l'équipe. Merci à Marielle et Vinciane pour le support administratif sans faille ; merci à Fred P. pour son aide en informatique et à Fred G. pour nos « salut ! » rituels ; merci surtout à Gabriel, mais aussi Christophe et Thierry pour leur grande aide apportée durant les mesures au LNCMI ; merci à Pierre et Kristina pour avoir fait partie de mon CSI ; merci enfin aux autres doctorants, du GT ou de LATEQS, compagnons des Houches, ou simples curieux de nos déboires de fléchettes. Par contre, je ne remercie pas la personne qui a volé mes brucelles Dumont n°5 en automne 2024.

I would like to take a moment to thank Dai AOKI, who gave me the opportunity to visit Japan for the first time. Thank you deeply for the fellowship funding you managed to unlock, as well as for finding the accommodation. It was a pleasure to come and visit your lab in Ōarai. I would like to thank Yo TOKUNAGA as well, for welcoming us in his lab in JAEA-Tōkai. ほんとうにありがとうございます。

My deepest thanks go to the Dresden team as well. I thank Michael NICKLAS and Elena HASSINGER for allowing me to stay a few weeks in the Max Planck Institute for our collaboration. I thank Meike PFEIFFER and all the other postdocs and PhD students for their warm welcome. Meike, thank you especially for the work you put into our measurement, I know it was not always easy with the cryostat so I hope it was not too much of a burden. Good luck for your thesis as well !

Merci à mes amis qui, où qu'ils soient, réussissent à me donner le sourire.

Au Tr10 bien sûr, sans qui je ne serais rien. Merci à Clément, et à nos batailles de pipettes en TP à Vaugelas ; à Léna, la fan de cartes vertes que j'attends plus bas ; à Lucie, toujours ~~bruyante~~ souriante et fraîchement diplômée ; à Clara, ma comparse culinaire et fan de scrapbooking ; à Rémi, et à nos logorrhées mathématiques que tout le monde abhorre, bizarrement ; à Anthony, vers qui les points affluent grâce à sa chevelure fractale et son imitation de canard ; à Paul, l'ermite qui un jour terminera son raid WOW, peut-être ; à Benji, le tropico-baroudeur au sourire ravageur ; à Alice, toujours là pour rigoler un bon coup (sauf si on critique les Cowboys Fringants).

Aux troubadours nancéens de Motchato, que j'aurais aimé pouvoir voir un peu plus pendant ma thèse. Mes hommages à Florentin, Benjamin, Edwin, Camille, Charlotte, Catherine, Théotime et Pierre. J'espère vous recroiser bientôt !

À mes fantastiques compagnons de webglandage devant l'éternel, Benoit, Nicolas et tous les autres fans de Karine. Merci pour les fous rires.

Comment ne pas mentionner ma famille ? Je vous suis très reconnaissant de l'implication que vous avez eu dans ma thèse, de vos relectures attentives et enthousiastes, et d'être venu me voir parler de mon sujet incompréhensible. Merci à mes parents pour avoir initié, puis encouragé et respecté mon attrait pour les sciences. Merci à toute ma famille, proche ou éloignée, pour leur soutien inébranlable, peu importe la distance, et peu importe quand. J'ai vraiment de la chance.

Merci à Léna. Huit ans déjà, et malgré nos caractères bien trempés on se tient toujours au coude à coude. Merci pour ta lucidité sociale, ton organisation et ton empathie, choses dont je peux salement manquer régulièrement. Tu es une des personnes les plus intelligentes que je connaisse, et j'espère en profiter encore longtemps. Tant qu'on restera soudés, toutes les décisions seront bonnes, j'en ai l'intime conviction. À nous.

À toi également cher lecteur/chère lectrice. Merci de prendre le temps de consulter ce manuscrit. J'espère que tu pourras y trouver quelque chose digne d'intérêt.

Table des matières

Introduction **8**

1 Éléments de théorie **10**
1.1 Liquide de Fermi et fermions lourds 10
1.1.1 Liquide de Fermi dans les métaux 10
1.1.2 Fermions lourds et effet Kondo 11
1.1.3 Point critique quantique 12
1.2 Notions de supraconductivité 13
1.2.1 Rappels de supraconductivité conventionnelle 13
1.2.2 Supraconducteurs non conventionnels : formalisme et propriétés . 17

2 Le ditellurure d'uranium UTe_2 **25**
2.1 Synthèse et structure cristalline 25
2.1.1 Méthode de synthèse 25
2.1.2 Structure cristalline et groupe d'espace 28
2.2 État normal 28
2.2.1 Structure électronique 28
2.2.2 Régimes caractéristiques en température et en champ 29
2.3 Supraconductivité à pression ambiante 32
2.3.1 Phase supraconductrice SC1 et champs critiques 32
2.3.2 Supraconductivité HF induite sous champ 34
2.3.3 Supraconductivité dans la phase polarisée en champ 35
2.4 UTe_2 sous pression hydrostatique 35
2.4.1 Plusieurs phases supraconductrices sous pression 35
2.4.2 Pression critique dans UTe_2 36
2.4.3 Phase tétragonale à haute pression 38
2.5 Paramètre d'ordre : possibilités et controverses 38
2.6 Objectifs de la thèse 40

3 Aspects expérimentaux **42**
3.1 Mesurer la chaleur spécifique sous pression 42
3.1.1 Mesure de chaleur spécifique quasi-adiabatique 43
3.1.2 Calorimétrie AC 44
3.2 Mesures sous pression hydrostatique 49
3.2.1 Cellule piston-cylindre 49
3.2.2 Cellule à enclumes de diamant 52
3.2.3 Développement d'une CED miniature 54
3.2.4 Manométrie et thermométrie sous pression en CED 55
3.3 Élaboration d'un chauffage résistif pour les mesures en CED 56

3.4 Étude de l'influence de la forme d'onde 58
3.4.1 Retour sur le cas sinusoïdal 58
3.4.2 Signaux en créneaux alternés 58

4 Chaleur spécifique sous pression à champ nul 62
4.1 Calorimétrie AC à zéro champ 62
4.1.1 Double transition supraconductrice sous pression 62
4.1.2 Transitions magnétiques 63
4.2 Calorimétrie quantitative sous pression 64
4.2.1 Échantillon d'UTe_2 préparé 64
4.2.2 Mesure 65
4.2.3 Évolution de la supraconductivité sous pression 65
4.2.4 Évolution du coefficient γ et bilan entropique 66
4.2.5 Saut de chaleur spécifique 70
4.2.6 Sur l'existence d'une quatrième ligne de transition 71
4.3 Diagramme de phases pression-température agrégé 72

5 Calorimétrie sous pression et sous champ $\boldsymbol{H \parallel b}$ 75
5.1 Similitudes entre les phases induites sous pression et sous champ 75
5.2 Mesures au CEA Grenoble en cellules à enclumes de diamant 77
5.3 Mesures sous champs magnétiques intenses en cellule piston-cylindre . . . 80
5.3.1 Double transition supraconductrice sous champ 80
5.3.2 Rampes en températures sous pression et champ 81
5.3.3 Transition métamagnétique H_{M} sous pression 82
5.3.4 Point critique de la transition métamagnétique 84
5.4 Évolution du diagramme de phases sous pression 86
5.5 Paramètres ajustés de transition 87
5.5.1 Amplitude de transition 88
5.5.2 Pente du champ critique 88
5.5.3 Largeurs de transition 89
5.6 Quatrième ligne de transition 90
5.7 Implications sur la nature de SC2 91
5.7.1 Mécanisme d'appariement 91
5.7.2 Paramètre d'ordre 91

6 Calorimétrie sous champ $\boldsymbol{H \parallel c}$ à la pression critique 94
6.1 Chaleur spécifique sous pression et champ $H \parallel c$ 94
6.1.1 Champ critique quasi-vertical à haute pression 94
6.1.2 Transition perturbée à proximité de la pression critique 95
6.1.3 Supraconductivité réentrante à haute pression 96
6.2 Diagramme de phases à proximité de la pression critique 98
6.3 Nature des lignes de transition 98
6.4 Lien entre SC2 et WMO 100

7 Rotation sous champ dans une cellule miniature 104
7.1 Détails expérimentaux 104
7.2 Étude calorimétrique avec rotation *in situ* du champ magnétique 105
7.3 Pentes des champs critiques sous pression 107
7.4 Bilan et pistes d'amélioration sur le dispositif expérimental 108

Conclusion sur UTe_2 **112**

Conclusion on UTe_2 (English) **114**

Annexes 116

A Théorie des groupes et supraconductivité **116**
A.1 Représentations d'un groupe 116
A.1.1 Définition formelle 116
A.1.2 Exemple concret 117
A.1.3 Brisure de symétrie 118
A.2 Lien avec la supraconductivité non conventionnelle 118
A.3 Paramètre d'ordre 119
A.4 Importance du couplage spin-orbite (spin-triplet) 120
A.5 Application à UTe_2 : groupe D_{2h} 122

B Ajustement des transitions supraconductrices **125**

C Intersection de lignes de transition du second ordre **128**
C.1 Formules d'Ehrenfest sur une ligne de transition 128
C.2 Croisement de trois lignes de transition du second ordre 129

D Addenda sous pression pour les mesures quantitatives **131**

Bibliographie **133**

Introduction

Introduction générale : De la production d'énergie aux IRM, en passant par la microélectronique, la physique quantique est désormais bien implantée dans notre quotidien. Et la tendance n'est pas près de s'arrêter, alors que de nombreux domaines émergents comme l'informatique quantique, ou les innovations dans le photovoltaïque nous poussent sans cesse à mieux comprendre le fonctionnement de la matière à l'échelle atomique. Parmi le paysage quantique, les supraconducteurs, ne présentant plus aucune résistance électrique à basse température, occupent une place toute particulière, en tant que manifestations de phénomènes quantiques à l'échelle macroscopique.

La supraconductivité n'est certainement pas un phénomène nouveau, sa découverte remontant jusqu'à il y a plus d'un siècle, en 1911 à Leyde (Pays-Bas). Découverte après découverte, théorie après théorie, les supraconducteurs tels qu'on les connaissait à l'époque furent de mieux en mieux apprivoisés, à tel point que la supraconductivité fut un peu hâtivement considérée comme comprise à la fin des années 1960. Mais l'arrivée progressive des supraconducteurs échappant au formalisme établi, d'abord les supraconducteurs à fermions lourds, puis les cuprates à haute température et les pnictures à base de fer, ont causé un changement de paradigme particulièrement brutal. Aujourd'hui, des décennies après leurs découvertes, les supraconducteurs non conventionnels sont encore hors de portée de notre compréhension, et nous poussent régulièrement à les étudier dans des conditions expérimentales extrêmes.

Contexte du projet de thèse : Cette thèse s'intéresse à un de ces supraconducteurs non conventionnels : le ditellurure d'uranium UTe_2. Depuis fin 2018, date à laquelle ses propriétés supraconductrices ont été découvertes, UTe_2 a été l'objet de nombreuses recherches. En particulier, c'est un candidat très prometteur à la stabilisation de phases supraconductrices dites « spin-triplet », particulièrement recherchées pour leurs applications potentielles dans le domaine de l'informatique quantique. UTe_2 présente plusieurs phases supraconductrices, certaines apparaissant dans des conditions extrêmes de champs magnétiques et/ou de pression. Spectaculairement, certaines de ces phases sont même particulièrement renforcées sous champ magnétique, phénomène en rupture totale avec le comportement des supraconducteurs conventionnels. Tous ces éléments ont fait d'UTe_2 le terrain de jeux idéal pour étudier la supraconductivité non conventionnelle et un domaine de recherche particulièrement dynamique et populaire. En effet, comprendre les mécanismes à l'origine des différentes phases supraconductrices d'UTe_2 serait une avancée majeure dans notre compréhension des supraconducteurs exotiques.

L'enjeu principal de ce travail de thèse est l'étude d'UTe_2 en conditions extrêmes. Plus précisément notre objectif est de placer des échantillons sous pression et/ou champ magnétique afin d'en construire les diagrammes de phases, ainsi que d'en tirer toute information possible sur les caractéristiques de ces phases, leurs interactions ou les mé-

canismes sous-jacents.

Dans ce but, nous effectuerons des mesures calorimétriques (chaleur spécifique), particulièrement sensibles aux transitions de phases, même entre plusieurs phases supraconductrices. Les échantillons seront placés dans des cellules de pression afin d'appliquer les contraintes hydrostatiques souhaitées. L'originalité de ce travail de thèse tient dans trois aspects majeurs : les toutes premières mesures de chaleur spécifique quantitative à champ nul réalisées sur UTe_2, des études calorimétriques très précises sous champs intenses et sous pression afin d'étudier le diagramme de phases pression-température-champ complet d'UTe_2 et enfin l'élaboration (et les premiers tests) d'une cellule de pression miniature, autorisant des mesures sous pression et sous champ, avec rotation *in situ* de la cellule à froid du système sous champ.

Plan de la thèse : Le Chapitre 1 apportera les éléments de théorie nécessaires à la compréhension des différents résultats présentés, en introduisant notamment les composés à fermions lourds et le formalisme des supraconducteurs non conventionnels.

Le Chapitre 2 a pour but d'apporter le contexte à propos d'UTe_2. Ce composé a attiré beaucoup d'attention il y a quelques années. La littérature le concernant est donc particulièrement riche, et sa physique l'est tout autant.

Le Chapitre 3 détaille les procédés expérimentaux mis en œuvre au cours de cette thèse, notamment les techniques sous pression et les mesures calorimétriques. Les développements expérimentaux qu'a faits intervenir ce projet de thèse y sont aussi abordés.

Le Chapitre 4 aborde les résultats obtenus sous pression à champ nul, afin de discuter du diagramme de phases pression-température d'UTe_2, ainsi que des informations quantitatives sur la supraconductivité et l'état normal.

Le Chapitre 5 s'intéresse aux diagrammes de phases température-champ ($\boldsymbol{H} \parallel \boldsymbol{b}$) à basse pression, notamment dans l'objectif d'étudier le lien entre les phases supraconductrices induites sous champ et sous pression.

Le Chapitre 6 traite de la pression critique p_c dans UTe_2, et notamment du comportement sous champ ($\boldsymbol{H} \parallel \boldsymbol{c}$) à proximité de p_c, de la réentrance de la supraconductivité sous champ et de l'interaction entre phases supraconductrices et magnétiques.

Le Chapitre 7 présente les résultats obtenus à l'aide des premiers essais fructueux de notre cellule de pression miniature, sous l'angle de l'évolution sous pression du champ critique selon les trois directions cristallographiques. Nous y établirons aussi des pistes d'amélioration concernant la cellule miniature.

Chapitre 1

Éléments de théorie

1.1 Liquide de Fermi et fermions lourds

1.1.1 Liquide de Fermi dans les métaux

Le comportement des électrons dans une situation idéale où l'on néglige les interactions électroniques, où gaz de Fermi, est facilement décrit par le modèle de Sommerfeld [1]. En pratique cependant, les électrons de conduction interagissent effectivement entre eux, et parfois de manière très intense ! La situation devient celle d'un problème à N corps, dont l'état fondamental est bien plus complexe à obtenir. En 1956, Landau a cependant démontré que le matériau conserve une surface de Fermi, d'énergie E_F, au niveau duquel les excitations peuvent être décrites par des quasi-particules semblables à des électrons « renormalisés ». Dans les faits, si l'on ne s'intéresse qu'aux propriétés de transport ou thermodynamiques, tout se comporte comme un gaz de Fermi sans interaction, quitte à introduire des grandeurs électroniques dites « effectives » [2]. Dans un liquide de Fermi, la chaleur spécifique électronique est ainsi donnée par un coefficient de Sommerfeld modifié

$$C_\mathrm{el} = \gamma^* T = N^*(E_\mathrm{F}) \frac{\pi^2}{3} k_\mathrm{B}^2 T = N(E_\mathrm{F}) \frac{m^*}{m_\mathrm{e}} \frac{\pi^2}{3} k_\mathrm{B}^2 T \propto m^* T,$$

où m^* est la masse effective des quasi-particules. La dépendance quadratique en température donnée par les modèles de gaz de Fermi est donc toujours valide, et à basse température on peut écrire

$$\rho(T) \approx \rho_0 + AT^2,$$

en négligeant la contribution des phonons (hypothèse particulièrement valide à basse température, et dans les systèmes à fortes corrélations électroniques).

Même pour des températures proches de zéro, la résistivité ne disparaît pas complètement, il reste un terme résiduel ρ_0 qui est majoritairement attribué aux défauts dans l'échantillon (puisque les phonons ne sont pas présents à très basse température). La résistivité résiduelle peut ainsi servir de mesure indirecte mais rapide de la qualité d'un échantillon, à travers le Rapport de Résistivité Résiduelle (RRR) défini par

$$RRR = \frac{\rho(300\,\mathrm{K})}{\rho_0},$$

que l'on souhaite le plus grand possible pour un échantillon « pur ». Évidemment, dans le cas d'un supraconducteur, ρ_0 est le résultat d'une extrapolation aux plus basses températures (Figure 1.1).

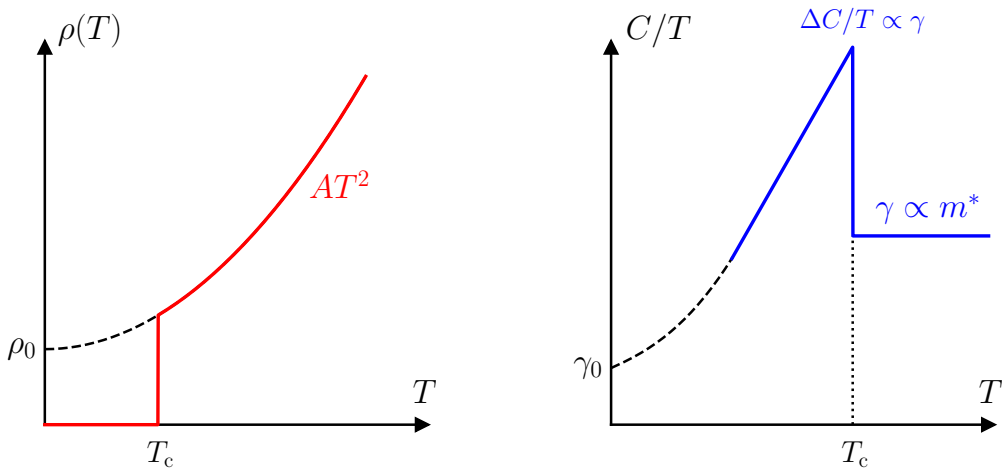


FIGURE 1.1 – Résistivité et chaleur spécifique à basse température d'un matériau supraconducteur dont l'état normal est un liquide de Fermi.

Dans les métaux de transition conventionnels, très faiblement renormalisés, des valeurs typiques pour la chaleur spécifique électronique sont environ $\gamma \sim 1{-}10\,\mathrm{mJ\,mol^{-1}\,K^{-2}}$ (par exemple 0.7 dans le cuivre, 2.1 pour le potassium [1]). De même, le coefficient A de résistivité prend des valeurs classiques de l'ordre de $A \sim 10^{-5}\,\mu\Omega\,\mathrm{cm\,K^{-2}}$. Si leurs valeurs précises varient entre les métaux et la qualité des échantillons, on observe une loi générale de proportionnalité se vérifiant pour tous les membres de la famille des métaux de transition. Ainsi, la grandeur

$$R_{\mathrm{KW}} = \frac{A}{\gamma^2} \approx 0.4\,\mu\Omega\,\mathrm{cm\,mol^2\,K^2\,J^{-2}},$$

dit « rapport de Kadowaki-Woods », est de valeur globalement constante [3]. Dans un liquide de Fermi, les grandeurs $\sqrt{A}$ et γ sont donc toutes deux des indicateurs de la masse effective des quasi-particules, et donc de l'intensité des corrélations électroniques au sein du métal.

1.1.2 Fermions lourds et effet Kondo

Dans les années 70, l'étude de certains composés à base de cérium a ouvert la voie à une nouvelle famille de matériaux : les métaux dits à « fermions lourds ». Dans $CeAl_3$, les mesures de chaleur spécifique ($\gamma \approx 1620\,\mathrm{mJ\,mol^{-1}\,K^{-2}}$) et de résistivité ($A \approx 35\,\mu\Omega\,\mathrm{cm\,K^{-2}}$) suggéraient en effet la présence de quasi-particules très fortement renormalisées, ayant une masse effective de plusieurs centaines de fois la masse de l'électron libre [4] !

D'autres composés similaires ont été découverts par la suite (notamment des supraconducteurs à fermions lourds comme $CeCu_2Si_2$ [5]), et ceux-ci obéissent tous également à une loi de type Kadowaki-Woods (bien que la valeur exacte de R_{KW} soit sensiblement différente de celle des métaux de transition [6]).

La plupart des matériaux à fermions lourds sont caractérisés par la présence d'atomes de cérium ou d'uranium possédant des orbitales électroniques f non remplies, et donc porteuses d'un moment magnétique. La physique du système est alors décrite par l'effet Kondo, qui s'intéresse à l'interaction entre les électrons de conduction et les impuretés magnétiques [8]. Lorsque la température décroît, les électrons de conduction écrantent

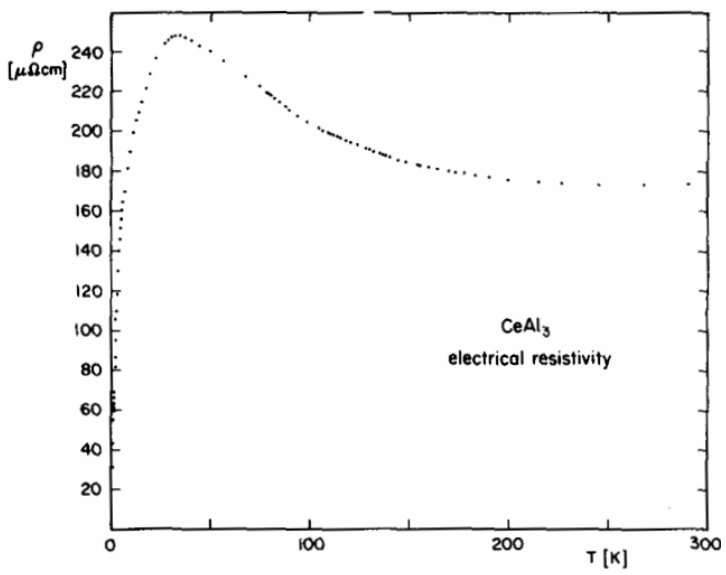


FIGURE 1.2 – Résistivité de $CeAl_3$ en fonction de la température. L'augmentation logarithmique de ρ en refroidissant, ainsi que l'arrivée du régime de cohérence vers $T^* \approx 30\,\mathrm{K}$ sont apparents. Figure tirée de [7].

de plus en plus les moments en formant un état singulet, un « nuage » de Kondo, à une échelle thermique caractéristique T_K. Puisqu'une partie de plus en plus grande des électrons de conduction sont mobilisés pour diminuer le moment magnétique effectif, la résistivité augmente en $-\ln T$ lorsque T diminue en-dessous de T_K (Figure 1.2). Si l'on continue à refroidir le système, la taille caractéristique des nuages de Kondo devient comparable à la distance entre les impuretés magnétiques, et on entre dans un régime de cohérence globale. La résistivité atteint un maximum à une température T^*, dite température de cohérence, en-dessous de laquelle $\rho(T)$ se met à diminuer et le système rentre dans un état liquide de Fermi. Les fermions lourds dans ce liquide de Fermi sont donc les quasi-particules résultant de l'hybridation entre électrons de conduction et électrons f dans le régime de cohérence.

1.1.3 Point critique quantique

L'interaction avec les moments magnétiques a aussi pour conséquence de polariser les électrons de conduction. Cela peut, dans un cristal, mener à un ordre magnétique à longue distance entre les moments, c'est l'interaction Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) [9]. Tandis que l'effet Kondo tend à favoriser un état non magnétique (en créant des états singulets), l'interaction RKKY promeut quant à elle une phase ordonnée, et les deux effets sont en compétition.

En 1977, S. Doniach fait cependant remarquer que ces deux effets sont contrôlés par la même grandeur, le couplage J entre les électrons de conduction et les ions magnétiques, mais de manières distinctes [10] :

$$T_\mathrm{K} \propto \exp\left(-\frac{1}{JN(E_\mathrm{F})}\right); \qquad T_\mathrm{RKKY} \propto J^2 N(E_\mathrm{F}).$$

Selon la valeur du couplage J, un ordre magnétique, ou un liquide de Fermi à fermions lourds est alors favorisé, suivant laquelle de ces échelles thermiques est la plus grande. On peut construire le diagramme de phase de Doniach, montré Figure 1.3.

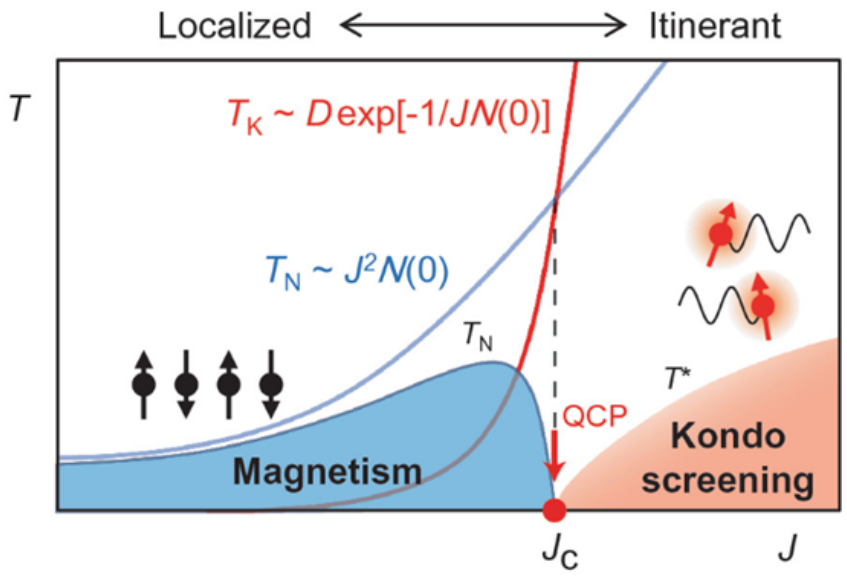


FIGURE 1.3 – Diagramme de phases de Doniach. La valeur du couplage J favorise un état liquide de Fermi à fermions lourds, où un ordre magnétique à longue distance. Figure tirée de [11].

Le couplage J peut être modifié par un paramètre de contrôle, généralement la pression hydrostatique, la composition chimique ou encore le champ magnétique. On remarque qu'il existe alors une valeur de ce paramètre pour laquelle $J = J_c$ à laquelle le système subit une transition de phase à température nulle, et est donc contrôlée uniquement par les fluctuations quantiques : c'est un point critique quantique (PCQ). De fait, les composés à fermions lourds possèdent souvent un point critique quantique, ce qui les place à proximité d'instabilités magnétiques.

Les conséquences de ces instabilités peuvent prendre plusieurs formes. Un premier exemple est le développement potentiel de phases supraconductrices à proximité du PCQ. Le mécanisme d'appariement dans ces phases tire ainsi probablement son origine dans les fluctuations magnétiques se développant près du PCQ. C'est le cas de $CeRhIn_5$, qui devient supraconducteur proche de sa pression critique, en lisière d'un ordre antiferromagnétique [12]. Une autre conséquence de la proximité avec le PCQ est la présence de comportements exotiques (par rapport au cadre usuel d'un liquide de Fermi) dans la chaleur spécifique à basse température, par exemple une dépendance en $-\ln(T/T_0)$. On peut citer $CeRh_2As_2$, qui développe une dépendance forte en T de C_{el}/T dans l'état normal, même à basse température [13].

1.2 Notions de supraconductivité

1.2.1 Rappels de supraconductivité conventionnelle

La supraconductivité est caractérisée par l'absence de résistivité électrique à basse température, ainsi que l'expulsion du champ magnétique dans le volume du matériau (effet Meissner-Oschenfeld). La découverte du diamagnétisme parfait a prouvé que l'état supraconducteur possédaient des implications encore plus profondes qu'un simple « conducteur parfait », et nécessitait donc l'élaboration d'un tout nouveau formalisme.

Théorie de Ginzburg-Landau

La théorie de Ginzburg-Landau, élaborée en 1950 par V. L. Ginzburg et L. D. Landau, a permis de construire un modèle phénoménologique de l'état supraconducteur [14]. Elle se base sur la théorie des transitions du second ordre de Landau. Dans le formalisme de Landau, on décrit le passage entre deux phases par la donnée d'un paramètre d'ordre η. Celui-ci est identiquement nul dans la phase dite « désordonnée », et non-nul dans la phase dite « ordonnée » (généralement la phase à basse température) [15].

La théorie de Ginzburg-Landau fait une hypothèse fondamentale : celle que l'état supraconducteur peut être entièrement décrit par la fonction d'onde d'un condensat quantique macroscopique $\psi(\boldsymbol{r})$, dont le module est directement relié à la densité d'électrons supraconducteurs n_s, faisant office de paramètre d'ordre complexe $\eta = \psi = \sqrt{n_\mathrm{s}} e^{i\theta(\boldsymbol{r})}$. En se plaçant suffisamment près de la température de transition T_c, le paramètre d'ordre est de faible amplitude et on peut écrire le développement suivant pour l'énergie libre du système :

$$\overbrace{f(\eta) - f(0)}^{\text{densité d'énergie libre}} = \underbrace{\alpha(T - T_\mathrm{c})|\eta|^2}_{\text{énergie du condensat}} + \overbrace{\frac{\beta}{2}|\eta|^4}^{\text{auto-interaction}} + \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m^*}|D\eta|^2}_{\text{variation spatiale}} + \overbrace{\frac{|\boldsymbol{B}|^2}{2\mu_0}}^{\text{énergie magnétique}} ,$$

où $\alpha, \beta > 0$, et $D = \nabla - i\frac{q^*}{\hbar c}\boldsymbol{A}$ est la dérivée covariante. L'observation clef est que l'énergie libre est une grandeur physique invariante par changement global de jauge $\eta \to \eta' = \eta e^{i\varphi}$. La minimisation de l'énergie libre va certes forcer la valeur de $|\eta|$, mais aucune phase n'est favorisée. À la transition, le condensat devra tout de même choisir une valeur de phase particulière : il y a brisure spontanée de la symétrie globale de jauge U(1).

Dans le cas simple d'un supraconducteur uniforme à champ nul, l'énergie est minimisée à $\eta = \sqrt{\alpha(T_\mathrm{c} - T)/\beta}$ pour $T < T_\mathrm{c}$, et 0 sinon. Il en découle une discontinuité finie de chaleur spécifique à la transition $\Delta C/T_\mathrm{c} = \alpha^2/\beta$, qui illustre bien la compétition entre α qui favorise le condensat, et β qui tend à en diminuer l'amplitude.

Le terme $\frac{\hbar^2}{2m^*}|D\eta|^2$ donne un coût énergétique aux variations du paramètre d'ordre. Il permet notamment d'expliquer les phénomènes de rigidité de phase sur une certaine longueur de cohérence ξ, et de sa compétition avec le terme magnétique naît la longueur caractéristique de pénétration du champ λ :

$$\xi = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m^*\alpha(T - T_\mathrm{c})}}; \qquad \lambda = \sqrt{\frac{m^*}{\mu_0 q^{*2}|\eta|^2}}.$$

Ainsi, la plupart des propriétés macroscopiques des supraconducteurs (saut en chaleur spécifique, expulsion du champ magnétique au-delà d'une profondeur de $\approx \lambda$, création de vortex supraconducteurs sous champ si la rigidité du paramètre d'ordre est suffisamment faible, etc.) peuvent être expliquées à condition de justifier l'utilisation d'une fonction d'onde macroscopique.

Théorie BCS

En 1957, J. Bardeen, L. Cooper et J. R. Schrieffer proposent une théorie microscopique de la supraconductivité permettant de justifier la présence d'un condensat supraconducteur [16]. Dans le cadre de la théorie BCS, les électrons subissent l'effet d'un

potentiel attractif isotrope grâce à une interaction avec le réseau. Cela a pour effet d'apparier un électron $|\boldsymbol{k}\uparrow\rangle$ avec un autre d'impulsion et de spin opposés $|-\boldsymbol{k}\downarrow\rangle$ (Figure 1.4 à gauche). L'interaction électron-phonon étant non-directionnelle, la fonction d'onde décrivant la paire de Cooper possède une partie orbitale paire, et donc une partie de spin antisymétrique par échange : c'est un singulet $|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle$ de moment cinétique total nul, aussi appelé état s-wave en analogie avec la nomenclature atomistique. Puisque ces paires d'électrons sont de spin entier ($S = 0$ pour un singulet), ils suivent la statistique de Bose-Einstein et peuvent donc former un condensat à basse température, justifiant le formalisme de Ginzburg-Landau et la brisure d'invariance globale de jauge U(1).

À suffisamment basse température, la présence d'un tel potentiel attractif, aussi faible qu'il soit, rend favorable l'appariement de deux électrons pris au-dessus de la mer de Fermi, c'est le théorème d'instabilité de Cooper [17]. Bardeen, Cooper et Schrieffer ont étendu cette idée à un problème à N corps, en autorisant la formation d'autant de paires que possible. La fonction d'onde de l'état fondamental prend la forme :

$$\Psi_{\mathrm{BCS}}(\varphi) = \prod_{\boldsymbol{k}} \left(|u_{\boldsymbol{k}}| + |v_{\boldsymbol{k}}| e^{i\varphi} \hat{c}^{\dagger}_{\boldsymbol{k}\uparrow} \hat{c}^{\dagger}_{-\boldsymbol{k}\downarrow} \right) |0\rangle; \qquad |u_{\boldsymbol{k}}|^2 + |v_{\boldsymbol{k}}|^2 = 1,$$

décrivant la formation d'un condensat macroscopique, ayant une unique phase φ, et énergétiquement favorable à un liquide de Fermi. Dans ce nouvel état fondamental, les états électroniques disponibles se réorganisent autour de l'énergie de Fermi E_{F}, laissant une bande interdite, un « gap », de largeur 2Δ (Figure 1.4 à droite), où :

$$\Delta = 2\hbar\omega_{\mathrm{D}} \exp\left(-1/g(E_{\mathrm{F}})V\right).$$

La largeur de ce gap dépend notamment de la densité d'états au niveau de Fermi, et de l'intensité du couplage électron-phonon. Un des grands succès de la théorie BCS fut

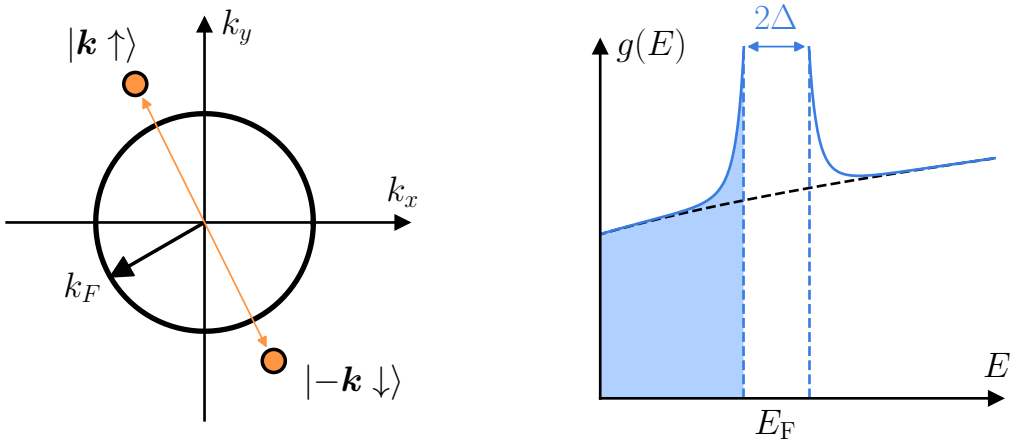


FIGURE 1.4 – (À gauche) Une paire de Cooper. Deux électrons proches du niveau de Fermi, d'impulsions et spins opposés, forment un état de paire par l'intermédiaire des vibrations du réseau (phonons). (À droite) La capacité de ces paires à former un condensat redistribue la densité d'états disponibles autour de l'énergie de Fermi. Une bande interdite de largeur 2Δ se forme.

la prédiction quantitative de certaines grandeurs comme la valeur du gap et du saut de chaleur spécifique, dans l'hypothèse de couplage électron-phonon faible $g(E_{\mathrm{F}})V \ll 1$:

$$\Delta = \pi e^{-0.577} k_{\mathrm{B}} T_{\mathrm{c}} \approx 1.76 k_{\mathrm{B}} T_{\mathrm{c}}; \qquad \Delta C \approx 1.43 \gamma T_{\mathrm{c}}.$$

Champs critiques

La théorie de Ginzburg-Landau prédit une valeur critique de champ magnétique au-delà duquel l'état supraconducteur n'est plus favorisé même à température nulle, lorsque l'énergie du champ magnétique dépasse le gain énergétique associé à la formation du condensat supraconducteur. Microscopiquement, la théorie BCS décrit deux origines distinctes au mécanisme de brisures de paires, et donc deux notions différentes de champ critique.

Le premier champ critique, dit « orbital », décrit la destruction des paires de Cooper via la force de Lorentz, lorsque la contribution magnétique à l'énergie cinétique des paires devient trop grande par rapport à l'énergie de condensation. On peut aussi le voir comme le champ pour lequel la distance entre les vortex devient comparable à leur taille caractéristique $\xi(T)$:

$$\sqrt{\frac{\Phi_0}{2\pi\mu_0 H_{\mathrm{c2}}^{\mathrm{orb}}}} = \xi(T); \qquad \xi^2(T) \propto \frac{1}{m_\perp^{*2} T_\mathrm{c}(T_\mathrm{c} - T)},$$

où Φ_0 est le quantum de flux. La dépendance en température de $\xi(T)$ est donnée par la théorie de Ginzburg-Landau, valide près de T_c. Définissons abusivement $m_\perp^{*2}$ comme le produit des masses effectives dans les deux directions perpendiculaires au champ magnétique. La pente de H_{c2} (qui est donc principalement dominé par H^{orb} près de T_c, de par la pente initiale finie de ce dernier) est alors une bonne indication de la masse effective électronique :

$$\frac{1}{T_\mathrm{c}} \frac{\mathrm{d}H_{\mathrm{c2}}(T)}{\mathrm{d}T}\bigg|_{T=T_\mathrm{c}} \propto m_\perp^{*2},$$

Le second champ critique est le champ dit de Pauli, ou limite paramagnétique, ou limite de Chandrasekhar-Clogston. Lorsqu'un champ magnétique est appliqué, les surfaces de Fermi associées aux spins up et down, auparavant dégénérées, se séparent. Le gain d'énergie associé à la formation d'une paire de Cooper est donc amoindri d'un certain coût énergétique, valant la différence d'énergie entre les électrons up et down, soit $\Delta E = g\mu_\mathrm{B}\mu_0 H$. Un calcul rigoureux [18] montre que les paires ne se forment plus dès lors que $\Delta E > \sqrt{2}\mu_0\Delta$, soit pour un champ valant :

$$H_\mathrm{P} = \frac{\sqrt{2}\Delta}{g\mu_\mathrm{B}} = T_\mathrm{c} \times 1.84\,\mathrm{T\,K^{-1}}.$$

L'expression quantitative ci-dessus suppose le facteur de Landé d'un électron libre $g = 2$, et la valeur du gap dans l'approximation couplage faible BCS : $\Delta = 1.76 k_\mathrm{B} T_\mathrm{c}$.

Couplage fort

En 1960, Eliashberg proposa une théorie BCS généralisée, afin de l'étendre vers des régimes de couplage fort [19]. Introduisant le coefficient de couplage λ, tel que dans le cas BCS on ait $k_\mathrm{B}T_\mathrm{c} \approx 1.13\hbar\omega_\mathrm{D} e^{-1/\lambda}$. En prenant les effets de retardements de relaxation du réseau, non négligeables quand le couplage électron-phonon s'intensifie, on peut établir une expression plus précise de la température critique [20] :

$$T_\mathrm{c} \approx \frac{\hbar\omega_\mathrm{D}}{1.45} \exp\left(-\frac{1.04(1+\lambda)}{\lambda - \mu^*(1+0.62\lambda)}\right).$$

Le coefficient μ^* caractérise le potentiel de Coulomb (généralement de l'ordre de 0.1). Un coefficient de couplage λ plus élevé aura aussi pour conséquence d'augmenter la valeur du gap $\Delta/k_\mathrm{B}T_\mathrm{c}$ par rapport à la prédiction de 1.76 en couplage faible. Subséquemment, les supraconducteurs à couplage fort sont caractérisés par un saut de chaleur spécifique plus grand $\Delta C/\gamma T_\mathrm{c} > 1.43$. C'est par exemple le cas dans l'alliage niobium-étain Nb_3Sn [21].

Il est important de noter que pour les supraconducteurs conventionnels, le coefficient de couplage est généralement une constante indépendante du champ magnétique ou de la pression. Nous verrons que cela n'est plus forcément le cas lorsque l'on sort du cadre des phases supraconductrices conventionnelles.

1.2.2 Supraconducteurs non conventionnels : formalisme et propriétés

La découverte de certains supraconducteurs ne pouvant être décrits par la théorie BCS (supraconducteurs à fermions lourds, cuprates à haute T_c, pnictures, etc.) a remis en cause son universalité, et a mené à la distinction entre supraconductivité « conventionnelle » et « non conventionnelle ». Le mécanisme d'appariement dans les supraconducteurs non conventionnels n'est pas dû aux interactions avec les phonons, et il n'existe à l'heure actuelle aucun consensus sur sa nature précise.

Comme vu précédemment, la supraconductivité conventionnelle BCS brise la symétrie de jauge globale U(1), et lie les électrons dans un état spin-singulet $|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle$. De manière générale, on parle de supraconductivité non conventionnelle dès lors que le système à la transition brise au moins une symétrie de plus que U(1). On peut par exemple briser une ou plusieurs symétries cristallines (créant de potentiels points ou lignes d'annulation du gap, comme dans les cuprates par exemple), une symétrie de rotation de spin (donnant lieu à des appariements électroniques plus exotiques comme dans l'hélium 3 superfluide), ou encore une combinaison des deux !

Paramètre d'ordre généralisé

Afin de généraliser la notion de paramètre d'ordre aux supraconducteurs non conventionnels, il faut prendre en compte tous les types d'appariements électroniques, et la dépendance en $\boldsymbol{k}$ du paramètre d'ordre. Pour des paires d'électrons, on a deux possibilités : un appariement $S = 0$ spin-singulet de paramètre d'ordre scalaire, et un appariement $S = 1$ spin-triplet de paramètre d'ordre vectoriel. Le paramètre d'ordre généralisé s'écrit ainsi [22] :

$$\Delta(\boldsymbol{k}) = \begin{bmatrix} \Delta_{\uparrow\uparrow} & \Delta_{\uparrow\downarrow} \\ \Delta_{\downarrow\uparrow} & \Delta_{\downarrow\downarrow} \end{bmatrix} = \underbrace{\begin{bmatrix} 0 & \psi(\boldsymbol{k}) \\ -\psi(\boldsymbol{k}) & 0 \end{bmatrix}}_{\text{spin-singulet}} + \underbrace{\begin{bmatrix} -d_x(\boldsymbol{k}) + id_y(\boldsymbol{k}) & d_z(\boldsymbol{k}) \\ d_z(\boldsymbol{k}) & d_x(\boldsymbol{k}) + id_y(\boldsymbol{k}) \end{bmatrix}}_{\text{spin-triplet}}.$$

Il se décompose en une partie antisymétrique spin-singulet à une composante, et une partie symétrique spin-triplet à trois composantes, en notant que la transposition correspond à l'échange de particules. La fonction d'onde totale d'une paire d'électrons devant être antisymétrique sous l'échange de particule, il est aisé de vérifier que ces deux parties correspondent chacune à une certaine parité : l'état spin-singulet (antisymétrique sous échange) est pair et l'état spin-triplet (symétrique sous échange) est impair. En toute généralité, ces deux appariements peuvent coexister. Mais dans les cas où la symétrie

d'inversion est présente dans le système (ce qui est le cas dans UTe_2), alors le paramètre d'ordre en entier doit se comporter selon une certaine parité, ce qui sélectionne un des deux appariements, et donc on ne mélange jamais spin-singulet et spin-triplet. Plus de détails concernant ce formalisme sont disponibles en Annexe A.3.

Supraconductivité multi-phases

Puisqu'un supraconducteur non conventionnel peut briser des symétries supplémentaires, il existe une multitude d'états supraconducteurs possibles. Les différentes symétries que peut prendre le paramètre d'ordre sont généralement classifiées par les représentations irréductibles (RI) du groupe ponctuel du cristal [1](Annexe A.1 et Annexe A.2). La Figure 1.5 illustre la variété de gaps supraconducteurs possibles. On remarque par exemple qu'un gap supraconducteur non-conventionnel ne s'accompagne pas forcément de zones d'annulation, et n'est même pas obligatoirement anisotrope en amplitude.

En pratique cependant, tous les paramètres d'ordre possibles permis par la symétrie d'un matériau ne sont pas forcément réalisés. Habituellement, une unique phase supraconductrice est sélectionnée par rapport aux autres, selon la nature et la symétrie du mécanisme d'appariement. Il existe en revanche un ensemble restreint de matériaux supraconducteurs pouvant présenter plusieurs phases de symétries différentes. Parmi les exemples les plus connus, on peut citer l'hélium 3 superfluide [25], et UPt_3 [26, 27] (Figure 1.6). L'hélium 3 est un fermion de spin 1/2, qui forme un condensat superfluide composé de paires à très basses températures. De par sa symétrie isotrope, ce fut un système de prédilection pour décrire les appariements non conventionnels. Bien qu'il ne s'agisse pas de supraconductivité à proprement parler, la suprafluidité de l'hélium 3 en partage tellement de propriétés que les deux sont souvent décrits dans le même formalisme. UPt_3 est un composé à fermions lourds à base d'uranium qui possède lui aussi un diagramme de phases riche sous l'application d'un champ magnétique. Selon un modèle populaire, la présence de plusieurs phases supraconductrices même à champ nul serait permise par levée de dégénérescence d'une représentation précurseure de dimension 2, sous l'effet d'un possible ordre magnétique [26].

D'autres exemples de supraconducteurs à phases multiples existent (UBe_{13} dopé au thorium [28], $CeRh_2As_2$ [13]). Cependant, on considère que toutes les phases présentes dans ces matériaux émergent à chaque fois d'un même mécanisme sous-jacent. Nous verrons que ce n'est probablement pas le cas dans les multiples phases supraconductrices d'UTe_2, le sujet de cette thèse, ce qui en fait une de ses caractéristiques les plus singulières.

Effet des impuretés sur la SC

Dans un supraconducteur conventionnel, les électrons s'apparient avec un autre d'impulsion et de spin opposés, autrement dit avec un électron qui est l'image du premier par renversement du temps. On s'attend alors à ce que des impuretés magnétiques (donc brisant la symétrie par renversement du temps) aient un effet fort sur les paires de Cooper. Les impuretés non-magnétiques au contraire vont simplement diffuser les électrons dans une autre direction de l'espace réciproque, mais le gap étant isotrope, elles ont

1. Ici, le groupe d'espace « complet » n'est pas considéré. Il existe des états supraconducteurs brisant les symétries translationnelles du cristal (phases FFLO), mais ceux-ci ne seront pas étudiés dans le cadre de cette thèse.

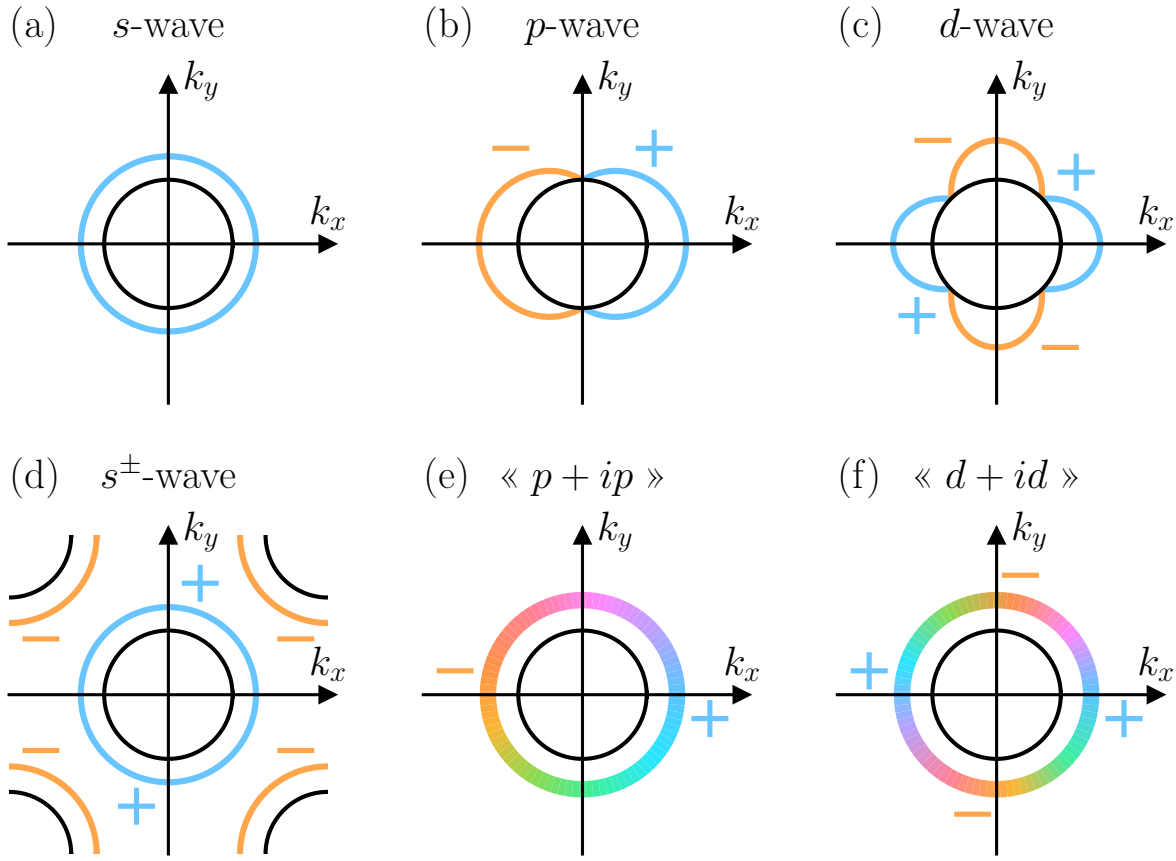


FIGURE 1.5 – Exemples de gaps supraconducteurs, tracés pour une surface de Fermi 2D circulaire dans le plan (k_x, k_y). La couleur représente la phase/le signe de $\psi(\boldsymbol{k})$ ou $d_z(\boldsymbol{k})$. (a) Gap isotrope possédant les mêmes symétries que la surface de Fermi, typique d'un supraconducteur BCS conventionnel. Tous les autres gaps listés ici sont considérés non conventionnels. (b) Gap de symétrie p-wave (p_x précisément), de parité impaire, et donc caractéristique d'un état spin-triplet. Le gap change de signe et s'annule donc sur l'équateur $\perp x$ de la surface de Fermi. (c) Gap d-wave typique des cuprates spin-singulet ($d_{x^2-y^2}$ précisément). Bien qu'il soit invariant par inversion, il présente également une forte anisotropie et des nœuds. (d) Gaps isotropes mais de polarités différentes entre deux poches de la surface de Fermi. Cet état, proposé pour certains pnictures supraconducteurs multi-bandes, est appelé $s^{\pm}$-wave. (e) Gap de type « $p + ip$ » (en l'occurence $d_z(\boldsymbol{k}) \propto k_x + ik_y$) permettant de conserver la symétrie impaire typique des supraconducteurs spin-triplet, tout en garantissant une amplitude du gap isotrope sur la surface de Fermi. Cette structure particulière lui confère aussi une certaine chiralité ($\langle \boldsymbol{L} \rangle = \hbar \boldsymbol{e_z}$) brisant la symétrie par renversement du temps. Une phase de ce type pourrait être réalisée dans Sr_2RuO_4 [23]. (f) Situation similaire pour un gap « $d + id$ » de parité paire, ici $\psi(\boldsymbol{k}) \propto k_x^2 - k_y^2 + 2ik_xk_y$. De fait, la phase du paramètre d'ordre « tourne » deux fois plus vite, et $\langle \boldsymbol{L} \rangle = 2\hbar \boldsymbol{e_z}$. Un paramètre d'ordre similaire est proposé dans URu_2Si_2 [24].

Il est également important de noter que dans le cas (e), l'amplitude du gap n'est égale au module du paramètre d'ordre uniquement parce que ce dernier est unitaire, $\boldsymbol{d} = (0, 0, d_z)$ (cf. Annexe A.5). Dans le cas contraire, par exemple si $\boldsymbol{d}(\boldsymbol{k}) = (ik_y, k_z, 0)$, il est tout à fait possible d'obtenir un gap chiral, mais non isotrope ou possédant des nœuds, et ce même avec un paramètre d'ordre de module constant.

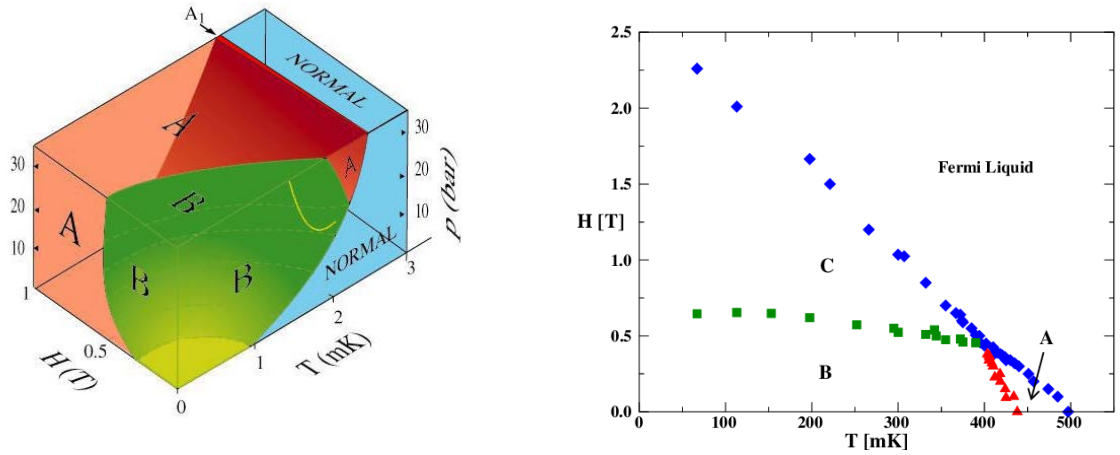


FIGURE 1.6 – (À gauche) Diagramme de phase $p-T-H$ de l'hélium 3, présentant trois phases superfluides distinctes B, A et A_1. Figure tirée des archives photos du LTL (TKK Helsinki). (À droite) Diagramme de phases $T-H$ d'UPt_3, pour un champ perpendiculaire à l'axe $\boldsymbol{c}$, avec trois phases supraconductrices différentes en-dessous de 0.5 K. Figure tirée de [26].

un effet négligeable sur la supraconductivité. Cette idée est formalisée dans le théorème d'Anderson pour les impuretés [29].

Dans un supraconducteur non conventionnel, la situation est différente puisque le paramètre d'ordre peut posséder une partie orbitale non triviale. Si l'on considère des états de gaps anisotropes (par exemple les cuprates d-wave possédant des lignes d'annulation du gap), alors l'effet des impuretés, même non-magnétiques, est élevé si les électrons sont diffusés vers une autre région du gap (notamment vers un nœud) [30]. Cet effet explique notamment la difficulté que l'on rencontre pour synthétiser des cristaux présentant leur température critique intrinsèque, l'effet des impuretés sur un échantillon de mauvaise qualité ayant un impact très fort sur la T_c.

Dépassement de la limite de Pauli

Dans les supraconducteurs usuels, la limite orbitale est suffisamment faible pour être limitante sur toutes les gammes de températures. Mais si le métal possède un état normal avec des électrons de grande masse effective, c'est H_P qui devient limitant à basse température (près de T_c un supraconducteur est cependant toujours limité par H^{orb} à cause de sa pente finie). Il existe pourtant de nombreux composés à fermions lourds dépassant la limite de Pauli à basse température, comment l'expliquer ?

La limite paramagnétique peut être dépassée de plusieurs manières. Tout d'abord, la présence d'un fort couplage spin-orbite peut modifier la valeur effective du facteur de Landé dans certaines directions, et donc directement impacter la limite de Pauli $H_P \propto 1/g$ pour des directions particulières du champ.

Un autre effet est la valeur du couplage d'appariement. Dans les supraconducteurs non conventionnels, le coefficient de couplage peut varier, par exemple suivant la valeur du champ magnétique. Cela permet au champ critique de certains matériaux de présenter des changements de courbures parfois très prononcés, avec des phases supraconductrices affaiblies, ou au contraire renforcées par application d'un champ magnétique, comme dans UCoGe par exemple [31].

Enfin, il est aussi possible de briser la limite de Pauli avec un appariement spin-triplet. En particulier, s'il était possible de former un condensat avec des électrons de spins identiques, alors la formation d'une paire de Cooper sous champ aurait un coût énergétique négligeable. Pour cette raison, une supraconductivité particulièrement robuste sous champ est généralement considérée comme un indice fort de supraconductivité spin-triplet, bien que, comme vu ci-dessus, d'autres possibilités existent.

Mesures expérimentales de la supraconductivité non conventionnelle

Déterminer la symétrie précise du paramètre d'ordre n'est pas une mince affaire, mais il existe un certain nombre d'expériences que l'on peut réaliser pour obtenir des informations partielles sur la nature des phases supraconductrices d'un matériau.

Diagrammes de phases Puisqu'un supraconducteur ne brise en général qu'une seule symétrie, $U(1)$, la présence de plusieurs phases supraconductrices est une caractéristique propre aux supraconducteurs non-conventionnels. Les diagrammes de phases peuvent être obtenus par mesures de résistivité, mais les transitions au sein du condensat supraconducteur nécessitent d'autres méthodes, comme la chaleur spécifique, la dilatation thermique, les mesures d'ultrasons ou encore la conductivité thermique.

Lois de puissances Dans un supraconducteur ayant un gap complètement ouvert (conventionnel ou non), il y a peu d'excitations à basse énergie puisque les quasi-particules doivent franchir le gap, indépendamment de leur direction dans l'espace des $\boldsymbol{k}$. La chaleur spécifique a alors une dépendance exponentielle en température en-dessous de T_c. Rappelons par exemple l'expression de la chaleur spécifique en fonction de la densité d'états $g(\varepsilon)$, et de la distribution de Fermi-Dirac $f(\varepsilon, T)$:

$$C(T) = \int \varepsilon g(\varepsilon) \frac{\partial f(\varepsilon, T)}{\partial T} \mathrm{d}\varepsilon.$$

Les excitations à basse énergie d'un gap anisotrope vont dépendre de la topologie du paramètre d'ordre. Un gap possédant des points d'annulation donnera accès à des excitations à basse énergie sur des points précis dans l'espace réciproque, avec une densité d'état $g(\varepsilon) \propto \varepsilon^2$. Des lignes d'annulations du gap vont permettre d'exciter encore plus de quasi-particules à basse température, avec $g(\varepsilon) \propto \varepsilon$. On peut alors déduire la présence ou non de zones d'annulation du gap en regardant la dépendance en température de C/T dans l'état supraconducteur, ainsi que de toute autre grandeur thermodynamique contrôlée par la densité d'états [22] :

Zéros du gap	$C(T)$	$\kappa(T)$	$1/T_1$ (RMN)
aucun	$\propto \exp(-\Delta/k_\mathrm{B}T)$	$\propto \exp(-\Delta/k_\mathrm{B}T)$	$\propto \exp(-\Delta/k_\mathrm{B}T)$
points	$\propto T^3$	$\propto T^3$	$\propto T^5$
lignes	$\propto T^2$	$\propto T^2$	$\propto T^3$

En pratique, déterminer la structure du gap supraconducteur uniquement avec ces lois de puissance s'avère relativement délicat. Il faut pour cela se placer à suffisamment basse température, et avoir suffisamment peu d'impuretés pouvant modifier $g(\varepsilon)$. Dans le cas de la chaleur spécifique, une contribution nucléaire hyperfine peut aussi se développer à très basse température, ce qui complexifie la détermination précise d'une loi de puissance.

Effet Volovik Sous l'effet d'un champ magnétique, les quasi-particules voient leur énergie modifiée en interagissant avec les supercourants $\boldsymbol{v}_\mathrm{s} \perp \boldsymbol{H}$ des vortex à travers un décalage Doppler : $\varepsilon_{\boldsymbol{k}} \to \varepsilon_{\boldsymbol{k}} - \hbar \boldsymbol{k} \cdot \boldsymbol{v}_\mathrm{s}$. Si le gap possède des zones d'annulation, les quasi-particules porteuses de chaleur à basse température peuplent alors plus facilement les états de basse énergie disponibles près des nœuds du gap. Cet effet peut se mesurer dans la dépendance en champ de κ/T à basse température [32, 33] :

Zéros du gap	$\kappa(H)/T$
aucun	indépendant de H
points	$\propto H \ln(H)$
lignes	$\propto \sqrt{H}$

Limite universelle La conductivité thermique est également utile pour obtenir des informations sur la structure du gap lorsque l'on mesure sa dépendance face aux impuretés. Dans un supraconducteur à gap entièrement ouvert, κ/T à basse température tend vers une valeur dite « universelle ». En effet, les impuretés augmenteront autant la densité d'états que le libre parcours moyen va diminuer, et les deux effets se compensent même en limite sale. La présence de points de zéros dans le gap va cependant venir briser cette universalité, rendant la dépendance aux impuretés de κ/T un outil non-négligeable pour l'étude de supraconducteurs non conventionnels, comme $\mathrm{UPt_3}$ par exemple [34].

RMN et Knight shift L'interaction entre les noyaux atomiques et les électrons de conduction vont venir modifier la fréquence de résonance magnétique nucléaire RMN. Ce décalage de fréquence, appelé Knight shift ΔK, est directement relié à la susceptibilité magnétique de spin des électrons de conduction. Dans un supraconducteur spin-singulet, les électrons s'apparient et ne contribuent plus au champ local vu par les noyaux, et le décalage qu'ils induisent diminue en intensité dans l'état supraconducteur.

Dans un supraconducteur spin-triplet, décrit par un vecteur d'ordre $\boldsymbol{d}(\boldsymbol{k})$, la situation est plus complexe. Le vecteur $\boldsymbol{d}$ indique la direction dans laquelle l'appariement se fait selon l'état triplet $S_z = 0 : |\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle$, et est donc perpendiculaire aux états de spins parallèles : $\boldsymbol{d} \perp \langle \boldsymbol{S} \rangle$ [2].

Si rien n'oblige le vecteur $\boldsymbol{d}$ à s'orienter selon certaines directions (si le couplage spin-orbite est très faible notamment), alors il est libre de tourner sans coût énergétique. En appliquant un champ magnétique, il est alors toujours possible de réorienter le vecteur d'ordre tel que $\boldsymbol{d} \perp \boldsymbol{H}$, il n'y a donc pas de limite paramagnétique, et les paires de Cooper de spins parallèles peuvent d'aligner avec le champ et garder la même susceptibilité que dans l'état normal. On ne voit donc aucune variation du Knight shift dans ce cas.

Si la direction du vecteur $\boldsymbol{d}$ est au contraire forcée par un fort couplage spin-orbite, ou le mécanisme d'appariement, alors le supraconducteur ne peut plus réorienter les spins des paires de Cooper (ou en tout cas très faiblement). Dans ce cas, la situation change en fonction de la direction du champ magnétique. Si $\boldsymbol{H} \perp \boldsymbol{d}$, on n'observe pas de limite paramagnétique, et le Knight shift ne change pas. En revanche, si $\boldsymbol{H} \parallel \boldsymbol{d}$, le vecteur

2. En toute rigueur, cela n'est vrai que lorsque le vecteur $\boldsymbol{d}$ est unitaire, c.-à-d. quand $\boldsymbol{d}$ et $\boldsymbol{d}^*$ sont colinéaires (Annexe A.5). Pour un vecteur $\boldsymbol{d}$ non-unitaire, aucun choix d'axe de quantification δ ne permet de faire apparaître $\boldsymbol{d}$ comme un état purement $S_\delta = 0$.

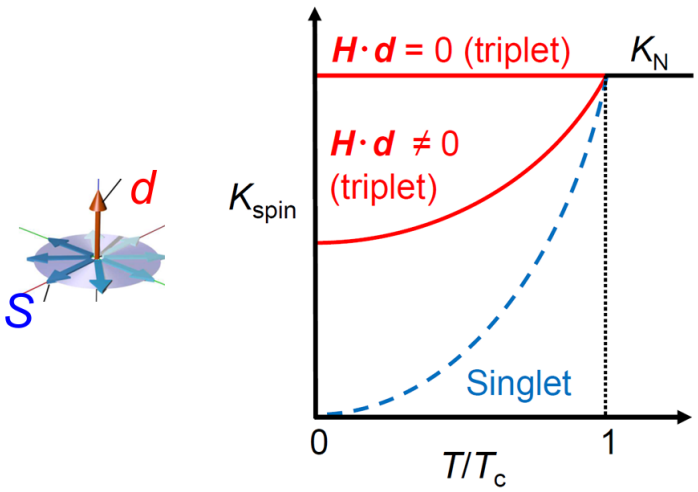


FIGURE 1.7 – Évolution du Knight shift en fonction de la température, pour un paramètre d'ordre spin-singulet, ou spin-triplet unitaire. Figure tirée de [35].

$\boldsymbol{d}$ ne peut pas librement tourner et la susceptibilité de spin décroît, comme dans le cas spin-singulet (Figure 1.7).

Pour résumer, un Knight shift constant en-dessous de la température critique est un indice très fort de supraconductivité spin-triplet. Mais un Knight shift qui décroît en-dessous de T_c peut tout autant être la marque d'un état spin-singulet, que celle d'un spin-triplet à fort couplage spin-orbite accompagné d'une grande composante $\boldsymbol{d} \cdot \boldsymbol{H}$.

Invariance par renversement du temps Un paramètre d'ordre chiral (et/ou non-unitaire dans le cas spin-triplet) peut être détecté par la présence d'un moment cinétique des paires de Cooper brisant la symétrie par inversion temporelle. Un tel moment cinétique non nul est normalement détectable par des mesures de rotations de muons µSR [36], par l'utilisation de sondes locales à effet Hall [37], par la microscopie/susceptométrie SQUID [38] ou encore par des techniques magnéto-optiques (effet Kerr polaire) [39].

Résumé en français

Les supraconducteurs à fermions lourds sont un concentré de phénomènes exotiques les rendant particulièrement intéressants à étudier. Dans l'état normal, les corrélations électroniques intenses entre la bande de conduction et les électrons f (souvent issus d'atomes d'uranium ou de cérium) créent un liquide de Fermi fortement renormalisé, avec des quasi-particules aux masses effectives très grandes. En faisant varier le champ magnétique ou la pression par exemple, il est généralement possible d'atteindre des points critiques quantiques, près desquels des écarts au modèle de liquide de Fermi peuvent être attendus.

L'état supraconducteur est quant à lui souvent stabilisé à proximité de phases magnétiques, donnant lieu à des diagrammes de phases extrêmement riches, et suggérant que le mécanisme promouvant la supraconductivité est non-conventionnel et fortement lié aux fluctuations magnétiques. En plus de la nature du mécanisme d'appariement électronique, la supraconductivité dans ces systèmes a tendance à présenter d'autres particularités rarissimes, comme la présence simultanée de plusieurs phases supraconductrices aux symétries distinctes, et la possibilité de stabiliser des appariements spin-triplet.

Summary in English

Heavy-fermion superconductors are a treasure trove of many exotic phenomena making their study especially interesting. In the normal state, intense electronic correlations between the conduction band and the f-electrons (usually from uranium or cerium atoms) form a highly renormalized Fermi liquid state, composed of quasi-particles with high effective mass. By tuning the magnetic field or external pressure, quantum critical points can be reached, near which non-Fermi liquid behaviours are often expected.

The superconducting state is often stabilized near magnetic phases, giving rise to rich phase diagrams, and hinting to the unconventional nature of the mechanism underlying superconductivity, thought to be linked to magnetic fluctuations. Moreover, other extremely rare properties can be expected in these systems, namely the presence of multiple superconducting phases of distinct symmetries, and the possibility to stabilize spin-triplet pairing states.

Chapitre 2

Le ditellurure d'uranium UTe_2

UTe_2 a été synthétisé pour la toute première fois dans les années 60, et sa structure cristalline à basse température ne sera connue que plusieurs décennies plus tard. Il faudra attendre 2018 pour que ces propriétés supraconductrices exotiques à basse température soient enfin explorées, ouvrant la voie à plusieurs années d'intenses recherches.

Cette partie a pour objectif de rendre compte de la plupart de ces découvertes, qui font aujourd'hui d'UTe_2 l'un des supraconducteurs les plus singuliers connus à ce jour, caractérisé par une physique riche mêlant fortes corrélations électroniques, supraconductivité spin-triplet multi-phase, proximité avec des points critiques quantiques, et de nombreuses interrogations encore non résolues à ce jour (fin 2025).

2.1 Synthèse et structure cristalline

2.1.1 Méthode de synthèse

Dans cette thèse, deux types de monocristaux d'UTe_2 ont été utilisés. En effet, un certain nombre de caractéristiques de ce composé dépendent de la méthode de synthèse. Il en existe deux : la croissance par transport de vapeur chimique, et la croissance par flux de sel fondu. Les échantillons utilisés pour cette thèse ont tous été synthétisés dans notre laboratoire au CEA Grenoble par l'équipe de Gérard Lapertot. Nous nous sommes cependant occupés de la préparation des échantillons pour les mesures sous pression (polissage, découpage, mesures, soudures, orientation).

Transport de Vapeur Chimique

La croissance de cristaux par transport de vapeur chimique (CVT, Chemical Vapour Transport en anglais) est la première à avoir permis de synthétiser des échantillons d'UTe_2 supraconducteurs. Le principe est représenté en Figure 2.1 : une ampoule contenant une atmosphère de transport (iode) et les réactifs (uranium, tellure) est soumise à un faible gradient thermique à haute température. En se vaporisant, les réactifs diffusent vers l'extrémité « froide » de l'ampoule et se recondensent sous forme cristalline [40].

Les échantillons CVT sont généralement de plus grande taille (quelques millimètres de diamètre), et sont donc particulièrement adaptés à des mesures de chaleur spécifique quantitatives, de la diffraction de neutrons, ou des mesures STM. Aujourd'hui, les échantillons CVT les plus gros peuvent atteindre des masses de l'ordre du gramme ! En revanche, ils ont généralement des températures critiques plus basses, et un rapport de

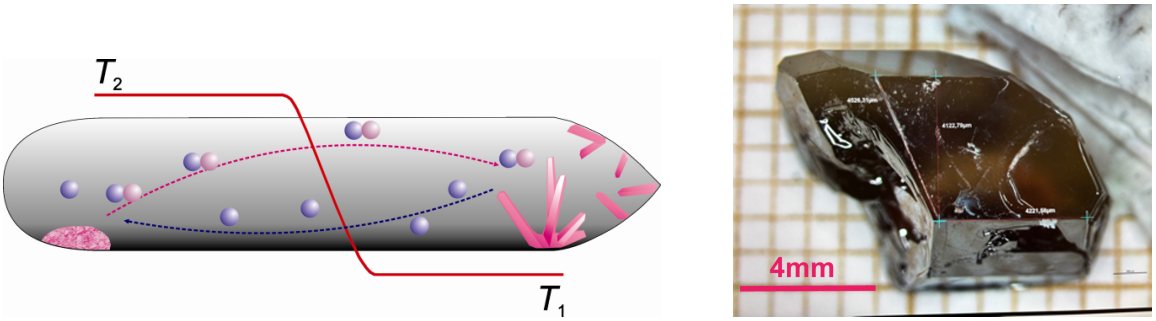


FIGURE 2.1 – (À gauche) Schéma de la méthode de croissance par transport de vapeur chimique. Les particules violettes représentent l'agent de transport (I_2 dans notre cas) et les particules roses sont les réactifs cristallisant dans la partie « froide » de l'ampoule. Figure tirée de [41]. (À droite) Photographie d'un échantillon particulièrement massif d'UTe_2 synthétisé par CVT. Crédits photo : Gérard Lapertot et Midori Amano-Patino.

résistivité résiduelle (RRR) dépassant rarement 50. La chaleur spécifique de ces échantillons possède de plus un terme résiduel γ_0 à basse température pouvant être très élevé ($\approx \gamma/2$), ce qui a longtemps été supposé comme étant la signature d'un état supraconducteur non-unitaire (par exemple avec un condensat majoritairement constitué de paires up-up) avant que son caractère extrinsèque ne soit mis en lumière [42].

Flux de sel fondu

Dans un effort d'amélioration de la qualité des cristaux, une nouvelle méthode de croissance d'échantillon a été développée fin 2021 [43]. Cette fois, les réactifs sont mis en contact et fondus dans un mélange sel de table / sel amer (NaCl/KCl), qui sert de flux. En refroidissant, des cristaux précipitent dans le flux, puis l'ensemble est séparé par dissolution du sel (Figure 2.2). On parle de croissance par flux de sel fondu (MSF, Molten Salt Flux en anglais).

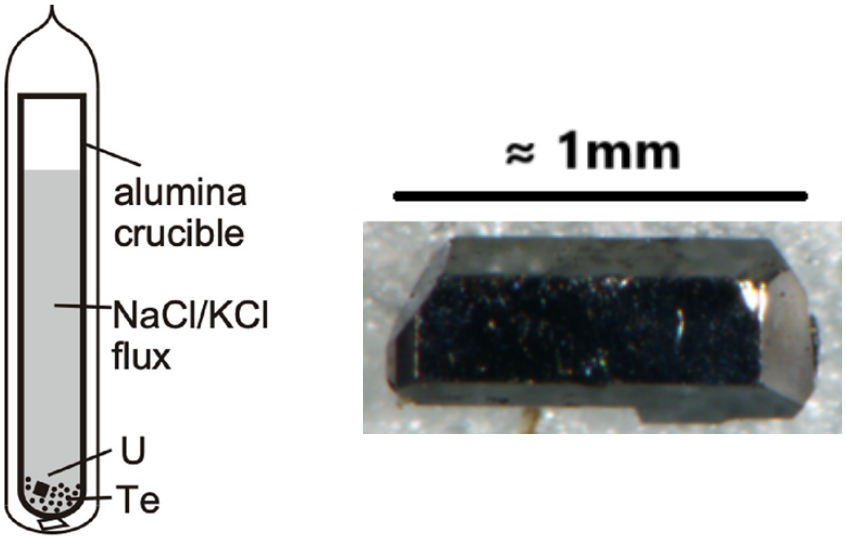


FIGURE 2.2 – (À gauche) Schéma expliquant la synthèse par flux de sel fondu. Figure tirée de [44]. (À droite) Photographie d'un échantillon d'UTe_2 synthétisé par MSF.

Le RRR de ces nouveaux échantillons peut atteindre 500. Leur chaleur spécifique ré-

siduelle étant plus faible que pour les CVT, le caractère extrinsèque de γ_0 est désormais admis. Les échantillons synthétisés par MSF condensent aussi dans l'état supraconducteur à des températures plus élevées, de l'ordre de 2 K. Leur plus grande pureté les rend préférables pour des mesures de transport (conductivité thermique notamment) ou d'ultrasons, mais il faut prendre garde à ce que l'échantillon ne contienne pas d'inclusion résiduelle de sel, au risque d'introduire des effets diffusifs importants. En plus de ces possibles impuretés microscopiques, les échantillons MSF ont malheureusement souvent tendance à plus facilement s'effeuiller lorsque l'on tente de les découper [44].

Malgré ces défauts, leur plus grande T_c et leurs sauts en chaleur spécifique plus grands et étroits restent un avantage considérable. Et même si les monocristaux MSF sont rarement de grande taille, nous sommes de toute manière souvent contraints par le volume des échantillons que nous pouvons utiliser dans les cellules de pression. Ainsi, pour cette thèse, nous avons systématiquement préféré utiliser des échantillons MSF sauf dans le cas où il était important d'avoir des cristaux de la plus grande taille possible (cf. mesures de chaleur spécifique quantitative sous pression).

Enfin, une adaptation de cette méthode, appelée croissance par transport liquide dans flux de sel fondu (MSFLT) a été mise au point, en permettant une croissance lente à température basse et constante, et des échantillons de qualité accrue [44].

Défauts et impuretés

Les cristaux d'UTe_2 ayant un RRR plus élevé ont aussi une température critique plus grande [44]. Sous l'effet des impuretés, la T_c diminue d'autant plus que les termes résiduels en résistivité et en chaleur spécifique augmentent, d'après la loi de brisure de paires d'Abrikosov-Gor'kov [45] (Figure 2.3).

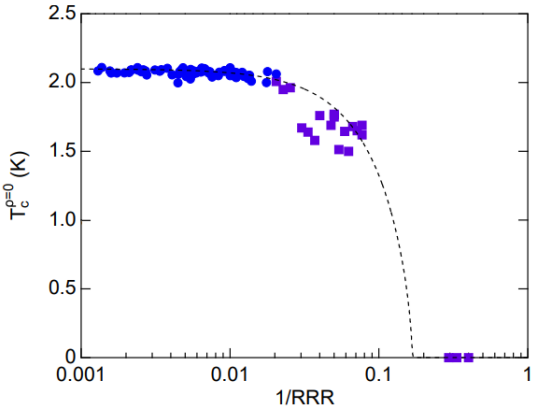


FIGURE 2.3 – Comparaison des températures critiques de nombreux échantillons par rapport au RRR. La ligne pointillée est un ajustement du modèle d'Abrikosov Gor'kov. Les ronds bleus (resp. carrés violet) correspondent à des échantillons MSF (resp. CVT) [44].

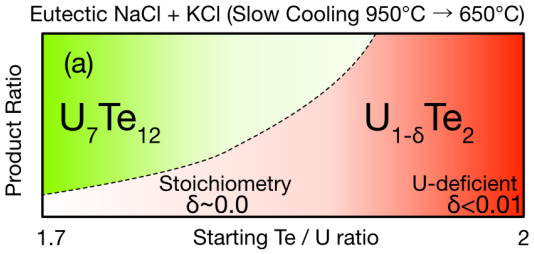


FIGURE 2.4 – Influence du rapport U:Te initial sur le produit final obtenu par MSF [43].

Un premier type d'impureté qui a été rapidement identifié est le déficit en uranium. Les échantillons crûs avec U et Te en proportions stœchiométriques présentaient un RRR plus faible, et une supraconductivité faible voire absente (même résultat pour des

croissances en flux de tellure) [46, 47]. Les réactifs sont maintenant initialement placés en proportions non-stœchiométriques U:Te $\approx 1:1.7$ [43, 48].

Les autres impuretés à prendre en compte sont des phases secondaires. La présence d'oxydes est normalement limitée si les précautions sont prises pendant le stockage et la manipulation des réactifs. En revanche, la présence d'autres phases U-Te, comme les phases ferromagnétiques U_3Te_5 ou U_7Te_{12}, n'est pas exclue [43, 44, 49] (Figure 2.4).

2.1.2 Structure cristalline et groupe d'espace

UTe_2 cristallise dans le groupe d'espace $Immm$ (#71), il s'agit d'un système orthorhombique à corps centré, présentant la symétrie d'inversion. Aucune transition structurale n'ayant été détectée en refroidissant, cette structure reste donc aussi valable aux très basses températures. La Figure 2.5 contient une représentation de la maille cristalline conventionnelle, les positions atomiques, et un schéma d'échantillon typique d'UTe_2. La masse molaire de ce composé est de $M = 493.23\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$, et sa masse volumique de $\rho = 9.224\,\mathrm{g\,cm^{-3}}$. Un élément notable est la présence de chaînes de tellure se propageant selon l'axe $\boldsymbol{b}$, et d'échelles d'atomes d'uranium se propageant dans la direction $\boldsymbol{a}$, dont les barreaux représentent la plus courte distance entre atomes d'uranium [50].

Les plans {011} font partie des plans privilégiés de croissance cristalline et de clivage (Figure 2.5 à droite), et coupent les deux échelles d'uranium de la maille conventionnelle, à $\approx 24°$ dans le plan $(\boldsymbol{b}, \boldsymbol{c})$.

Bien que la structure cristalline comporte un centre d'inversion, celui-ci n'est pas directement placé sur un atome d'uranium. Cette brisure locale du centre d'inversion, peut donner lieu à un couplage spin-orbite associé [51, 52]. Une situation similaire est observée dans d'autres supraconducteurs non-conventionnels à fermions lourds comme $CeRh_2As_2$ ou UPt_3 [13, 27].

Dans UTe_2, la distance entre les atomes d'uranium autour de ce centre d'inversion est supérieure à la limite de Hill, qui caractérise la distance critique de recouvrement des orbitales de valence [48]. On s'attend donc à ce que les atomes d'uranium dans UTe_2 se comportent comme des moments magnétiques bien localisés, ce qui ne devrait pas lui permettre d'être un métal supraconducteur, mais au contraire promouvrait un ordre magnétique à basse température ! Cette contradiction est discutée ci-dessous.

2.2 État normal

2.2.1 Structure électronique

Les premiers calculs DFT effectués afin de déterminer la surface de Fermi d'UTe_2 utilisaient une simple approximation de champ moyen pour la fonctionnelle d'échange-corrélation (calculs LDA). D'après ces calculs, UTe_2 devrait être un isolant de bandes, mais il s'agit pourtant d'un bon métal. Il faut en réalité un modèle prenant en compte le gradient local de la fonctionnelle, ainsi que l'énergie d'interaction électron-électron pour correctement expliquer le caractère métallique d'UTe_2 (calculs GGA+U). Ces résultats démontrent déjà le rôle absolument crucial que jouent les corrélations électroniques dans UTe_2, sans lesquelles il serait un isolant de bande [53].

Les calculs montrent que UTe_2 est un matériau possédant une surface de Fermi quasiment 2D, donc présentant une topologie similaire à une surface cylindrique se prolongeant selon l'axe $\boldsymbol{c}$ (Figure 2.6), issue de l'hybridation entre deux surfaces quasi 1D (U-6d,

|a|	|b|	|c|
4.159 Å	6.124 Å	13.945 Å

Atome	Wyckoff	x/a	y/b	z/c
U	4i	0	0	0.136
Te1	4j	0.5	0	0.298
Te2	4h	0	0.249	0.5

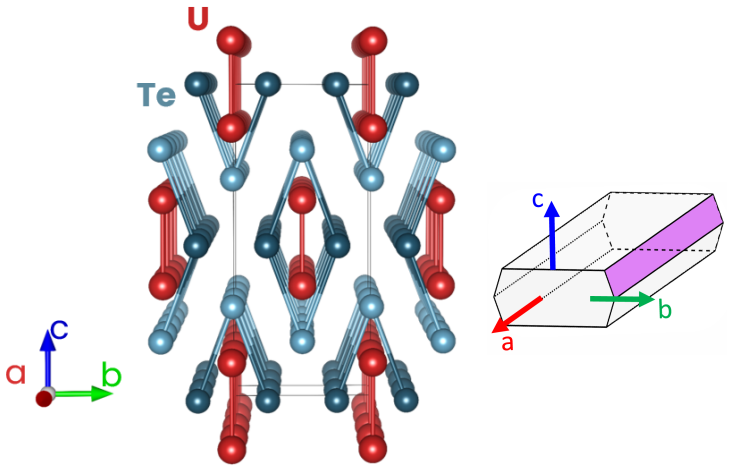


FIGURE 2.5 – (À gauche) Paramètres de maille et positions atomiques de l'uranium et du tellure dans UTe_2 à $T = 300\,\mathrm{K}$. Notons qu'il s'agit ici d'une maille conventionnelle orthorhombique (contenant 4 atomes d'uranium et 8 atomes de tellure) et non d'une maille primitive. (Au milieu) Structure d'UTe_2 vue selon l'axe $\boldsymbol{a}$. (À droite) Géométrie schématique d'un échantillon typique d'UTe_2. Les cristaux croissent naturellement selon les directions $\boldsymbol{a}$, $\boldsymbol{c}$ et $\boldsymbol{b}^* + \boldsymbol{c}^*$. Cette dernière (en violet sur le schéma) définit aussi les plans privilégiés de clivage.

Te-5p). Cela sera confirmé expérimentalement par ARPES [56], puis par des mesures d'oscillations quantiques (de Haas-Van Alphen) [57, 58] grâce à la qualité des nouveaux échantillons MSF. Cependant, certaines observations expérimentales telles que la relativement faible anisotropie en résistivité (cf Figure 2.7 à droite), ainsi que la forte valeur de $\gamma = 120\,\mathrm{mJ/(mol \cdot K^2)}$ suggèrent l'existence d'une poche 3D d'électrons f lourds et itinérants, non détectée jusqu'alors. L'existence d'une telle poche additionnelle a néanmoins été récemment corroborée par des mesures d'oscillations quantiques [59], et des calculs DFT-DMFT [60]. La masse effective des électrons a été estimée par mesures d'oscillations quantiques à $m^* \approx 50\ m_0$ [57, 58].

2.2.2 Régimes caractéristiques en température et en champ

L'état fondamental d'UTe_2 est celui d'un composé paramagnétique à fermions lourds. Des mesures précises d'aimantation ont confirmé l'absence de phase ordonnée magnétique possédant des moments supérieurs à $10^{-5}\ \mu_B$ [61].

La Figure 2.8 présente des mesures de susceptibilité magnétique selon les trois directions cristallographiques. L'axe facile d'aimantation est l'axe $\boldsymbol{a}$ (parallèle aux échelles d'uranium) à toutes températures, tandis que l'axe difficile est d'abord $\boldsymbol{c}$, puis $\boldsymbol{b}$ en refroidissant le composé.

Transition métamagnétique et fluctuations selon $\boldsymbol{b}$

Fait remarquable, en augmentant le champ magnétique suivant l'axe difficile $\boldsymbol{b}$, l'aimantation présente un saut abrupt à $H_M = 35\,\mathrm{T}$ (Figure 2.9). Cette anomalie est caractéristique d'une transition métamagnétique, c'est-à-dire un réalignement soudain des moments magnétiques suivant $\boldsymbol{b}$, vers une phase dite « paramagnétique polarisée en champ » (FP PM en anglais). Cette transition se produit sur une plage de champs très

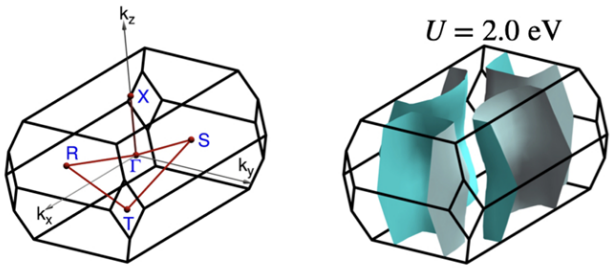


FIGURE 2.6 – Première zone de Brillouin d'UTe_2 et surface de Fermi obtenue par calculs DFT GGA+U pour $U = 2\,\text{eV}$ (Figure tirée de [54]).

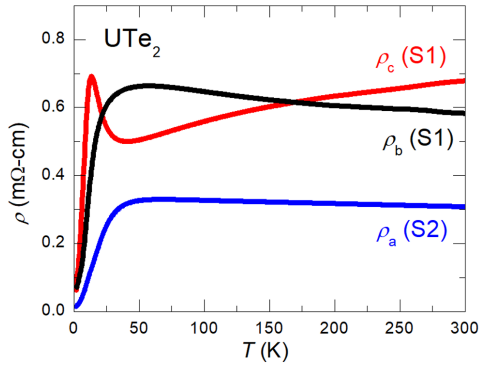


FIGURE 2.7 – Mesures de résistivité électrique pour un courant porté selon les trois axes cristallographiques principaux [55].

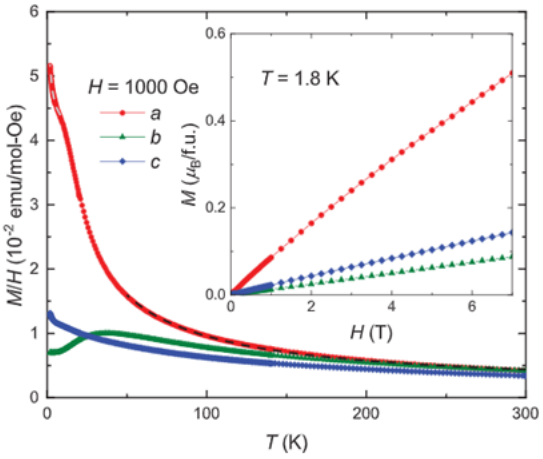


FIGURE 2.8 – Mesures de susceptibilité magnétique en fonction de la température selon les trois axes cristallographiques. L'insert montre des mesures d'aimantation à $T = 1.8\,\text{K}$ [40].

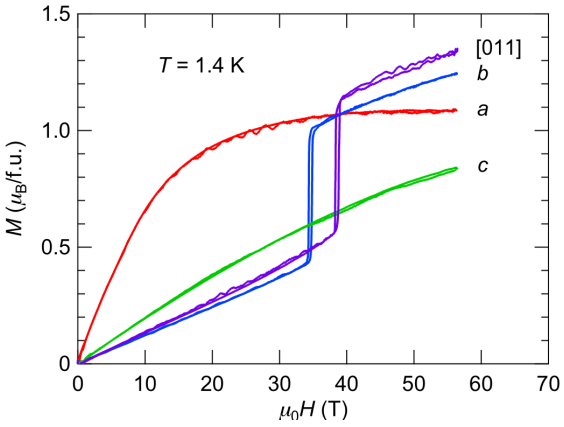


FIGURE 2.9 – Mesures d'aimantation à des champs beaucoup plus élevés, selon les trois axes, ainsi que suivant la direction $\boldsymbol{b}^* + \boldsymbol{c}^*$ [62].

restreinte, et s'accompagne aussi d'une hystérésis, témoignant de son caractère premier ordre [64, 65]. À l'approche de H_M, la masse effective (estimée par le coefficient A en résistivité) augmente [62, 65-68], semblant indiquer la pousse de fluctuations magnétiques, effet non observé dans d'autres directions du champ [65]. Ces fluctuations longitudinales de spin sont aussi observées en RMN à partir de champs supérieurs à $\approx 15\,\text{T}$ [69].

Selon la direction $\boldsymbol{b}$, la susceptibilité présente un maximum à $T_{\chi^\text{max}} = 35\,\text{K}$ (Figure 2.8), ce qui a souvent été associé au développement de fluctuations antiferromagnétiques dans d'autres composés à fermions lourds [70], et marque l'entrée dans un état « paramagnétique corrélé » (CPM). La présence simultanée de T_{χ^max} et H_M n'est pas anodine, et se retrouve aussi dans d'autre composés présentant des transitions métamagnétiques comme URhGe, UCoGe ou encore UT_2Zn_{20} (T : Co,Ir) [71]. En faisant varier à la fois la température et le champ, on remarque que $T_{\chi^\text{max}}(H)$, aussi caractérisée par un maximum en résistivité, vient se connecter à H_M jusqu'à un point critique situé à $(6\,\text{K}, 35\,\text{T})$ à pression ambiante (Figure 2.10) [65, 72]. Pour des températures supérieures

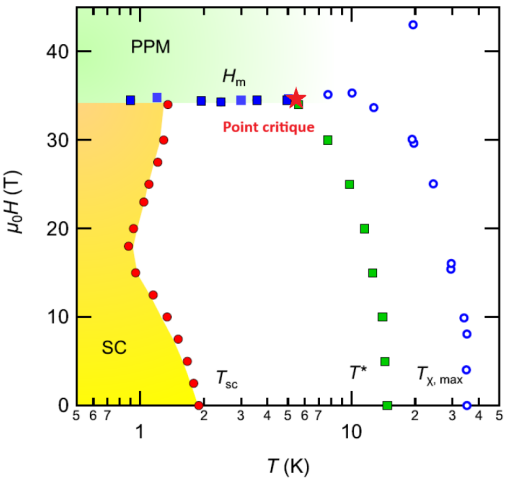


FIGURE 2.10 – Diagramme de phases $T - H$ d'UTe_2 à pression ambiante. Y figurent notamment le champ métamagnétique, et les échelles thermiques principales dans l'état normal : T^* et $T_{\chi^{\max}}$.

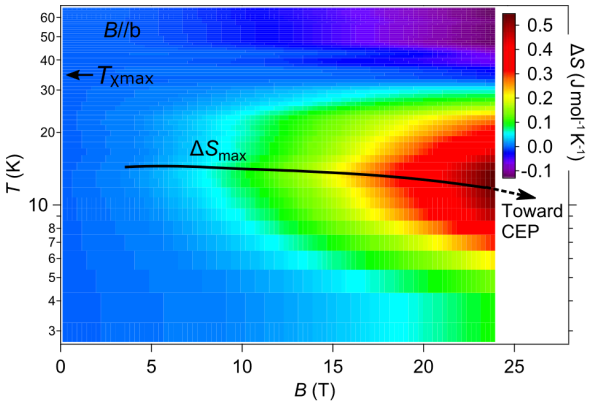


FIGURE 2.11 – Variation d'entropie sous champ $\partial S/\partial B$ pour différentes valeurs de température et de champ, et notamment à proximité du point critique $(H_{\mathrm{M}}, T_{\mathrm{PC}})$, ici noté CEP [63].

au-delà du point critique, la transition métamagnétique cesse d'être du premier ordre et devient une anomalie large de type « crossover » [62, 64]. L'existence de fluctuations associées à la proximité avec ce point critique a été démontrée par mesure d'effet magnétocalorique [63], permettant par la même de faire le lien avec l'augmentation de la masse effective observée en augmentant le champ magnétique selon $\boldsymbol{b}$ (Figure 2.11).

Température de cohérence T^*

Selon l'axe facile, χ augmente en refroidissant avant de saturer vers $T^* \approx 12\,\mathrm{K}$, puis d'augmenter à nouveau (Figure 2.8). Cet effet pourrait cependant être extrinsèque, car les mesures les plus récentes montrent au contraire une décroissance de χ à très basse température sur les échantillons de meilleure qualité [44]. La température caractéristique T^* est très proche du maximum de résistivité observé pour l'axe $\boldsymbol{c}$ (Figure 2.7) et correspondrait à une température de cohérence des électrons 5f des uraniums. La Figure 2.12 présente des mesures thermodynamiques à relativement hautes températures. On y observe distinctement une anomalie dans la dilatation thermique et la chaleur spécifique, à une température caractéristique identique à T^* observée dans $\chi_a(T)$ et $\rho_c(T)$ [73]. Des mesures de pouvoir thermoélectrique présentent aussi une anomalie à T^* [74]. En augmentant le champ selon $\boldsymbol{b}$, T^* vient aussi se connecter au point critique de la transition métamagnétique (Figure 2.10). T^* marque la transition entre deux régimes. Pour $T > T^*$, l'intensité des fluctuations magnétiques (normalisée par T) augmente en refroidissant (cf plus bas). Lorsque $T < T^*$, on entre dans un régime de cohérence entre les atomes d'uranium, la résistivité baisse et on retrouve un comportement liquide de Fermi [65, 75].

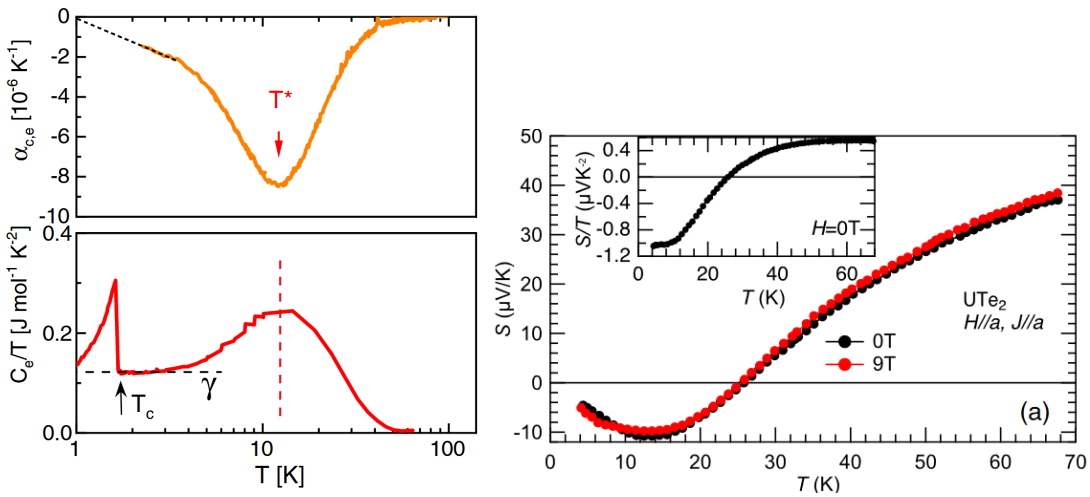


FIGURE 2.12 – (À gauche) Dilatation thermique et chaleur spécifique électronique d'UTe_2 en fonction de la température [73]. (À droite) Pouvoir thermoélectrique en fonction de la température [74]. Dans les deux cas, la température de cohérence T^* se manifeste par un extremum large dans les données.

Fluctuations magnétiques

Les fluctuations qui se développent dans UTe_2 ont été identifiées par diffraction inélastique de neutrons comme étant antiferromagnétiques incommensurables à $\boldsymbol{Q} = (0, 0.57, 0)$ [76]. D'autres mesures de diffraction ont confirmé le vecteur d'onde et ont montré que ce sont des fluctuations de moments magnétiques $\boldsymbol{\mu} \parallel \boldsymbol{a}$, confinées au sein des échelles d'uranium (donc corrélées sur une distance négligeable selon $\boldsymbol{c}$) [77]. Selon $\boldsymbol{a}$, dans la direction des échelles, un couplage ferromagnétique a été détecté par RMN [78]. Des calculs DFT ont proposé que des fluctuations ferromagnétiques puissent exister et coopérer avec les fluctuations AF pour stabiliser la supraconductivité dans UTe_2 [79, 80], mais de telles fluctuations n'ont pas encore été observées en diffraction de neutrons.

2.3 Supraconductivité à pression ambiante

UTe_2 est un des supraconducteurs non conventionnels les plus fascinants que l'on connaisse. On y retrouve un total de cinq phases supraconductrices distinctes apparaissant sous l'effet de la pression ou de champs magnétiques intenses, ce qui propulse déjà UTe_2 dans le groupe très restreint des supraconducteurs multi-phases (UPt_3, $CeRh_2As_2$, UBe_{13} dopé au thorium, ...). La supraconductivité y trouve souvent son origine à proximité d'autres phases (magnétiques notamment), donnant lieu à des diagrammes de phases complexes sous champ et sous pression. Cette première section se concentre d'abord sur la supraconductivité mesurée à pression ambiante, et l'effet de la pression sera abordé dans la partie suivante.

2.3.1 Phase supraconductrice SC1 et champs critiques

Lorsque refroidi à champ nul, UTe_2 devient supraconducteur à $T_c = 1.6 - 2.1\,\mathrm{K}$ suivant la qualité de l'échantillon utilisé [40, 42, 72]. La Figure 2.13 présente l'évolution de ρ, C_p, et χ à la transition. Cette phase supraconductrice, que l'on notera SC1, est

caractérisée par un unique saut de chaleur spécifique étroit, et d'amplitude pouvant atteindre $\Delta C_p/\gamma T_c = 2.3$ dans les meilleurs échantillons [57], plus grande que la valeur BCS attendue de 1.43. UTe_2 est donc manifestement un supraconducteur à couplage fort [42, 43]. La forte valeur de $C_p/T = \gamma$ dans l'état normal témoigne aussi de la grande masse effective des électrons f.

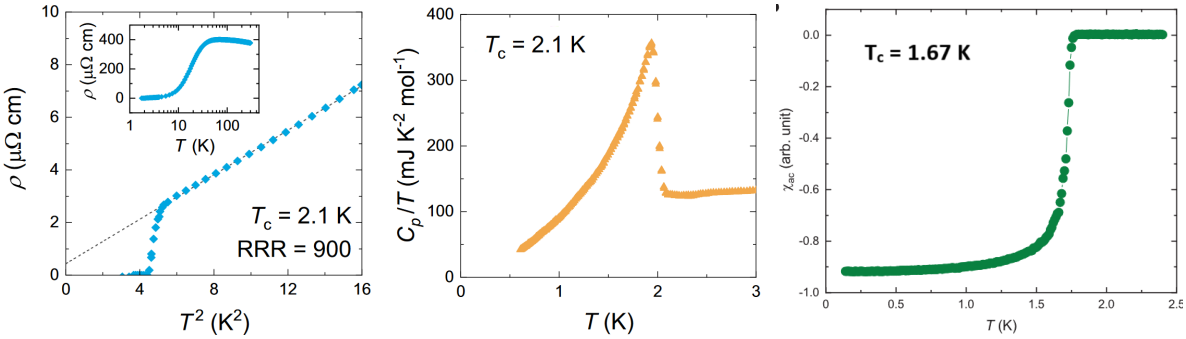


FIGURE 2.13 – (À gauche) Résistivité $\rho(T)$ pour un échantillon MSF. (Au milieu) Mesures de chaleur spécifique sur le même échantillon [58] (À droite) Susceptibilité magnétique sur un échantillon CVT ($T_c = 1.67\,\mathrm{K}$) [40].

UTe_2 est un supraconducteur de type II. Son champ critique supérieur H_{c2} a été mesuré par résistivité dès la découverte de sa phase supraconductrice, et a rapidement attiré l'attention. En effet, la limite paramagnétique ($\approx 3 - 3.5\,\mathrm{T}$ suivant la valeur de T_c) est dépassée dans toutes les directions cristallines (Figure 2.14) [40]. Bien entendu, le couplage fort permet d'élever cette limite par rapport au cas BCS, mais pourrait plus difficilement expliquer le H_{c2} particulièrement élevé selon l'axe $\boldsymbol{b}$. On peut aussi dépasser la limite de Pauli en ayant un couplage spin-orbite fort induisant un facteur g très anisotrope (comme dans $CeCoIn_5$ [81]). Cependant, le couplage spin-orbite, et le facteur g sont généralement peu connus dans ce type de composés, et les modèles théoriques utilisent tout autant des hypothèses de CSO fort [51] ou faible [80]. Ainsi, dès les premières mesures de champ critique, c'est la supraconductivité spin-triplet qui a initialement été proposée afin d'expliquer la robustesse de la supraconductivité d'UTe_2 face au champ magnétique.

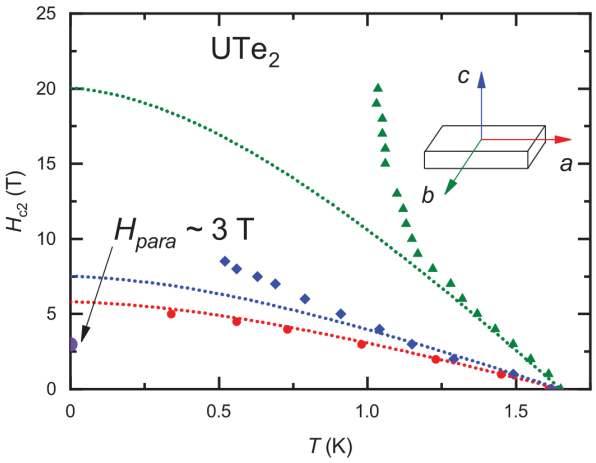


FIGURE 2.14 – Champs critiques H_{c2} d'UTe_2 obtenus par mesures de résistivité selon les trois axes principaux [40].

2.3.2 Supraconductivité HF induite sous champ

L'impressionnante robustesse du champ critique face à un champ magnétique appliqué suivant $\boldsymbol{b}$ avait déjà été observée dès les premières études sur UTe_2 [40, 46, 82]. Puis, des mesures plus précises et à plus hauts champs ont montré un clair renforcement de la supraconductivité sous champ au-delà de $\approx 15\,\mathrm{T}$ [83] (Figure 2.15). Lorsque le champ atteint $H_\mathrm{M} = 35\,\mathrm{T}$, la supraconductivité est immédiatement supprimée. La forme singulière du diagramme de phases, ainsi que la disparition beaucoup plus soudaine de cette partie ré-entrante lorsque l'angle du champ dévie de $\boldsymbol{b}$, étaient des indices forts que nous pourrions avoir affaire à deux phases supraconductrices distinctes. Il faudra attendre quelques années avant que des mesures de calorimétrie alternative en champ intense puissent confirmer sans ambiguïté la réentrance, mais aussi et surtout la présence de deux phases supraconductrices distinctes sous champ [84] (Figure 2.16). La forme radicalement différente des transitions pour les deux phases, et leurs comportements opposés face à des variations de direction du champ, de pression, et de qualité des échantillons indiquent maintenant que nous avons très probablement deux phases supraconductrices stabilisées par des mécanismes différents dans le même matériau, ce qui ferait d'UTe_2 un cas unique en la matière.

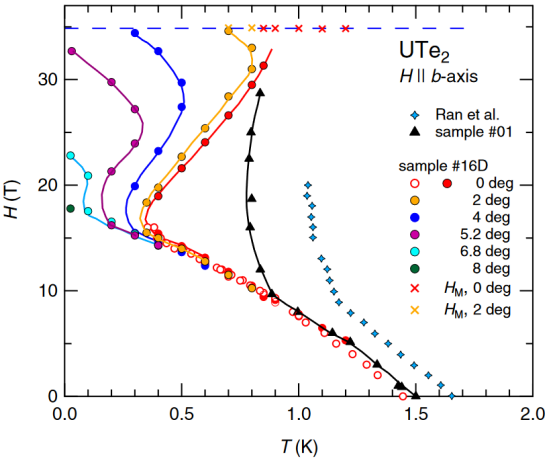


FIGURE 2.15 – Champ critique H_{c2} pour différents angles dans le plan $(\boldsymbol{b}, \boldsymbol{a})$ [85].

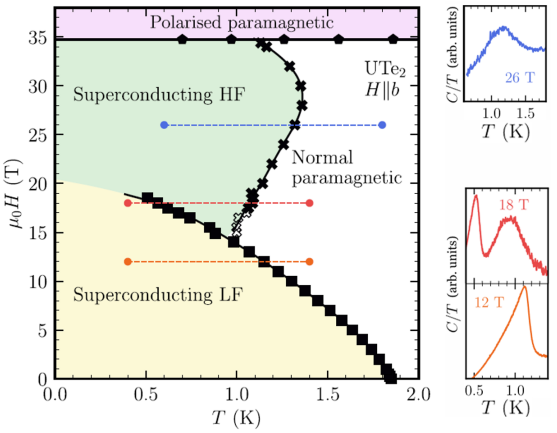


FIGURE 2.16 – Diagramme de phases $T - H$ faisant apparaître les deux phases supraconductrices d'UTe_2 sous champ [84]. Les lignes colorées représentent des rampes en température tracées à droite de la figure.

Un tel renforcement de la supraconductivité ne peut pas simplement être expliqué par un paramètre d'ordre spin-triplet. La seule solution est d'introduire l'effet du champ sur le mécanisme d'appariement. Formellement, on modélise une dépendance en champ de la constante de couplage fort $\lambda(H)$. Selon ce scénario la phase HF serait donc stabilisée par un mécanisme renforcé sous champ (avec $\mathrm{d}\lambda/\mathrm{d}H > 0$), distinct de celui promouvant SC1 à bas champ. Prendre en compte l'évolution sous champ de λ est aussi le seul moyen d'expliquer correctement la courbure très forte à bas champ du champ critique selon $\boldsymbol{a}$, qui ne peut être décrite uniquement par les effets orbitaux et paramagnétiques [84].

2.3.3 Supraconductivité dans la phase polarisée en champ

La transition magnétique fait office de « coupure » nette de la supraconductivité dans UTe_2, comme en témoignent les diagrammes de phase sous champ à pression ambiante en Figure 2.15 et Figure 2.16. En revanche, pour un champ magnétique appliqué le long de la direction $\boldsymbol{b}^* + \boldsymbol{c}^*$, donc environ 24° de $\boldsymbol{b}$ vers $\boldsymbol{c}$, une nouvelle phase supraconductrice apparaît, et cette fois uniquement au-dessus de H_M, au sein de la phase FP PM [82, 86] ! Cette supraconductivité extrême a pu être mesurée jusqu'à des champs atteignant 65 T, dans une grande plage de directions de champs, s'organisant autour de $\boldsymbol{b}$ en « anneau » ou « halo » [87].

2.4 UTe_2 sous pression hydrostatique

Les mesures sous pression sont le sujet principal de cette thèse. La pression est un paramètre de contrôle qui a énormément d'influence sur le comportement d'UTe_2. En effet, appliquer une forte pression va venir stabiliser de nouvelles phases supraconductrices, intensifier les corrélations électroniques, jouer sur les fluctuations de valence au sein du matériau, le porter à proximité d'instabilités magnétiques ou structurales, etc.

2.4.1 Plusieurs phases supraconductrices sous pression

La supraconductivité d'UTe_2 a très rapidement été étudiée sous pression hydrostatique. À faible pression, la température critique décroît à un taux de $\mathrm{d}T_c/\mathrm{d}p \approx -1\,\mathrm{K\,GPa^{-1}}$, mais se met à réaugmenter lorsque quelques kilobars seulement sont appliqués. À environ 1 GPa, la supraconductivité est optimalement stabilisée à une température critique d'environ 3 K, dépassant même largement la température critique à pression ambiante ! Enfin, T_c décroît progressivement avant de disparaître abruptement vers une pression critique de $p_c = 1.5\,\mathrm{GPa}$, comme représenté en Figure 2.17 [88].

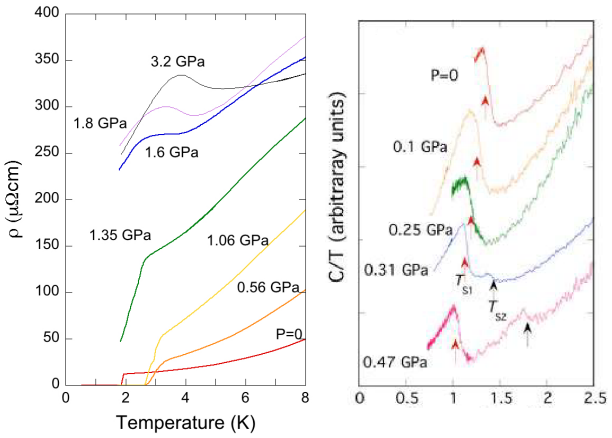


FIGURE 2.17 – (a) Résistivité et (b) chaleur spécifique d'UTe_2 en fonction de la température à différentes pressions [88].

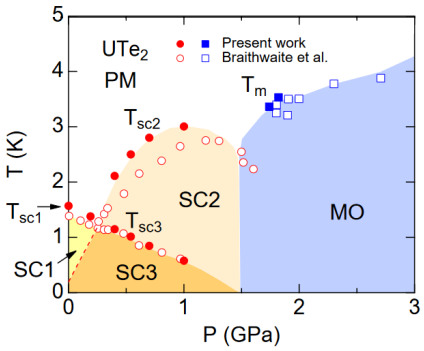


FIGURE 2.18 – Diagramme de phases $p-T$ obtenu à l'aide de mesures calorimétriques [89].

Plus intéressant encore, des mesures plus fines de calorimétrie alternative ont permis de reproduire ces résultats, mais surtout d'expliquer ce changement de comportement sous faible pression dans l'évolution de T_c. En réalité, une deuxième phase supraconductrice SC2 est stabilisée sous pression tandis que la phase à pression ambiante continue

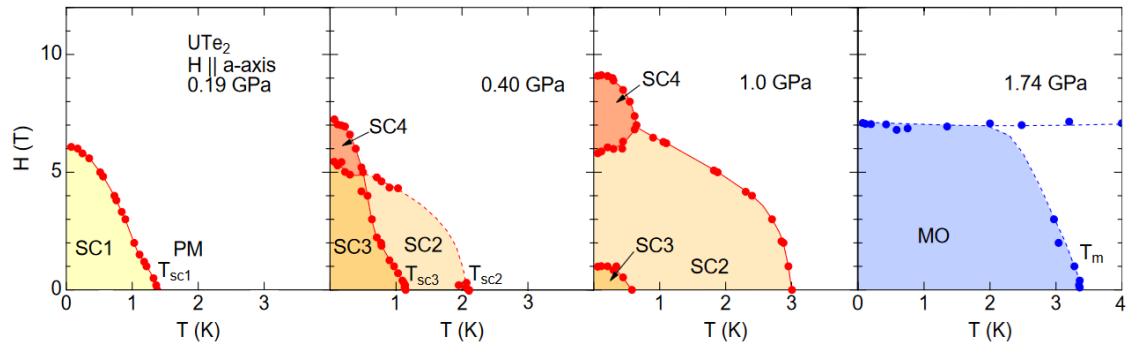


FIGURE 2.19 – Diagrammes de phases $T - H$ d'UTe_2 pour un champ magnétique selon $\boldsymbol{a}$, et à différentes pressions. En plus des phases SC1, SC2, et magnétique déjà observées auparavant, une phase induite sous champ SC4 est détectée [89]. Ici, SC3 dénote le prolongement de SC1 lorsqu'elle coexiste avec SC2, aussi parfois nommée SC1' (cf Figure 2.18).

d'être affaiblie sous pression. Les deux phases peuvent facilement être détectées par des sauts de chaleur spécifique [88]. Ce diagramme de phase sera confirmé plus tard par de nouvelles mesures de chaleur spécifique [89, 90], par TDO [91], et enfin très récemment par des mesures de susceptibilité [92].

La Figure 2.19 présente d'autres résultats de chaleur spécifique sous pression. En appliquant un champ magnétique selon $\boldsymbol{a}$, UTe_2 présente encore une autre phase supraconductrice induite sous champ, persistant jusqu'à la pression critique p_c [89].

2.4.2 Pression critique dans UTe_2

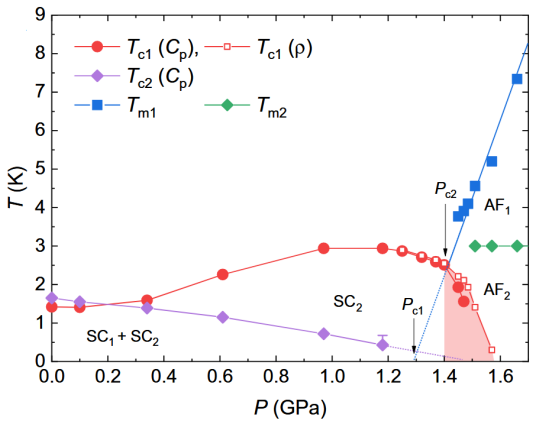


FIGURE 2.20 – Diagramme pression-température faisant apparaître la pression critique, les phases magnétiques, et T_{c2} mesurée par chaleur spécifique et résistivité [90].

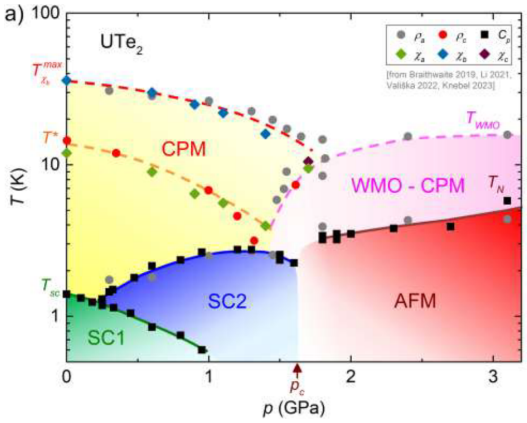


FIGURE 2.21 – Diagramme de phases présentant la supraconductivité, et les différents régimes de l'état normal en fonction de la pression hydrostatique [93].

Lorsque la supraconductivité est entièrement supprimée dans UTe_2, à une pression d'environ 1.5 GPa, un ordre magnétique émerge. La transition dans cette phase magnétique a été détectée en résistivité, chaleur spécifique et susceptibilité [88-90, 94, 95]. Sa nature précise est longtemps restée peu connue avant que des mesures de diffractions de

neutrons ne confirment son caractère antiferromagnétique (AFM) [93]. Dans cette phase ordonnée, $T_{\mathrm{AFM}} \approx 3\,\mathrm{K}$, $\mu \approx 0.3\ \mu_{\mathrm{B}}/U$ et $\boldsymbol{Q} = (0.07, 0.67, 0)$. La transition, à température fixée, entre les phases supraconductrices SC1-SC2 et l'ordre antiferromagnétique, se produit sur un intervalle très réduit de pressions, et les températures critiques ne chutent pas à 0 K à la transition [88, 89]. Tout laisse donc à penser que cette transition est du premier ordre, lorsque l'on fait varier la pression à T fixée. Un écart grandissant entre les T_{c} obtenues par résistivité et par chaleur spécifique est aussi observé à l'approche de p_{c}, ce qui se traduit par une diminution du volume supraconducteur [90](Figure 2.20). Cependant, leur origine pourrait se trouver dans des effets extrinsèques d'inhomogénéités, et pas seulement dans une coexistence de phases à la transition.

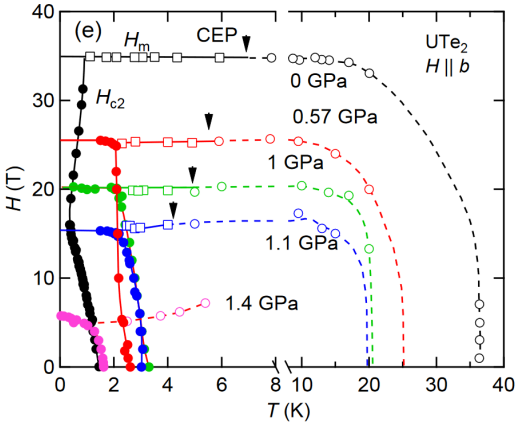


FIGURE 2.22 – Champs critiques et métamagnétiques obtenus par résistivité sous pression. Les symboles pleins délimitent la supraconductivité, les carrés vides H_{M}, et les ronds vides le crossover au-delà du point critique. [83]

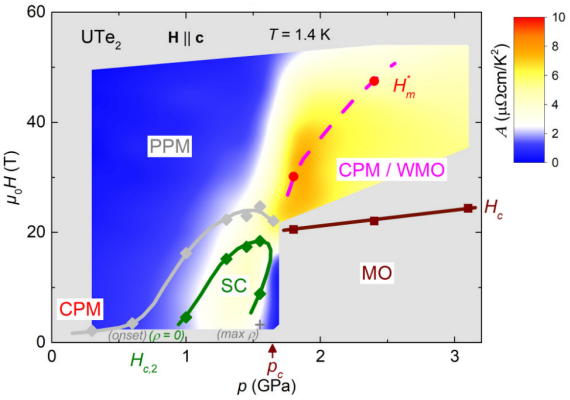


FIGURE 2.23 – Diagramme de phase $p-H$ pour un champ selon $\boldsymbol{c}$ à $T = 1.4\,\mathrm{K}$. La couleur représente la valeur du coefficient A obtenu par analyse de $\rho(T)$ [96].

De plus, une deuxième transition est observée au-dessus de la pression critique. Cette transition fut d'abord caractérisée par des anomalies larges en résistivité [95, 96], puis par de faibles variations d'aimantation [94]. Enfin, elle fut détectée par des anomalies larges en chaleur spécifique [90], distinctes des sauts étroits associés à la transition antiferromagnétique. Sous pression, la température de transition correspondante augmente considérablement, plus rapidement que T_{AFM}. Mis à part le fait que le vecteur d'ordre antiferromagnétique n'a pas été détectée à plus haute température dans cette phase [93], peu de choses peuvent être dites sur sa nature précise. Une proposition serait qu'elle correspond au développement d'un ordre magnétique à faible distance [48]. Par conséquent, elle a été associée à un ordre magnétique « faible » (et notée Weak Magnetic Order ou WMO)

Toutes les différentes températures caractéristiques jouant un rôle dans UTe_2 sont représentées à différentes pressions dans le diagramme de phases en Figure 2.21. À l'approche de la pression critique, le maximum en susceptibilité $T_{\chi^{\max}}$ diminue, mais H_{M} également [83], de telle sorte que la relation $T_{\chi^{\max}}[K] \sim H_{\mathrm{M}}[K]$ reste encore valable pour des pressions même proches de p_{c} [72, 83, 93] (Figure 2.22).

Enfin, des mesures de résistivité ont montré que le coefficient A en résistivité augmente fortement à l'approche de p_{c} [88]. En parallèle, le champ critique selon l'axe $\boldsymbol{c}$ augmente fortement [96], et devient presque vertical [83, 88]. Lorsque la supraconducti-

vité a disparu à champ nul, des mesures de résistivité ont montré qu'il est possible de la restabiliser sous champ pour des pressions proches de p_c [95]. La Figure 2.23 synthétise cette idée à travers un diagramme de phases $p - H$, montrant aussi que le coefficient A augmente en intensité à l'approche de la pression critique, et particulièrement sous champ à l'interface entre supraconductivité réentrante et magnétisme.

En passant la pression critique, des changements d'anisotropie magnétique ont été mesurés en susceptibilité, comme montré en Figure 2.24 [94]. L'anisotropie diminue sous pression, et $\boldsymbol{b}$ devient l'axe de facile aimantation. L'anomalie $T_{\chi^{max}}$ disparaît à haute pression, où H_M n'existe plus également. Ce changement à la pression critique pourrait être expliqué par une évolution de la valence de l'uranium observée dans [90] par absorption de rayons X (Figure 2.25).

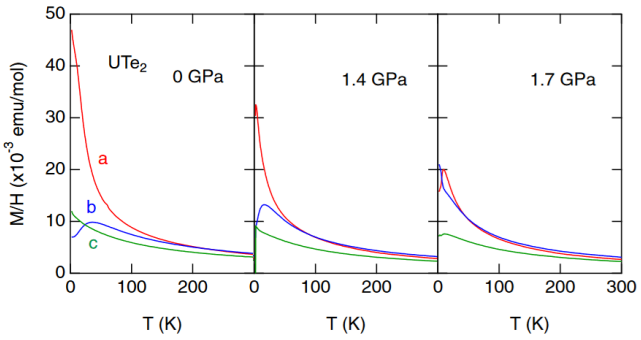


FIGURE 2.24 – Susceptibilité magnétique selon les troix axes à différentes pressions. Ici, p_c est entre 1.4 et 1.7 GPa [94].

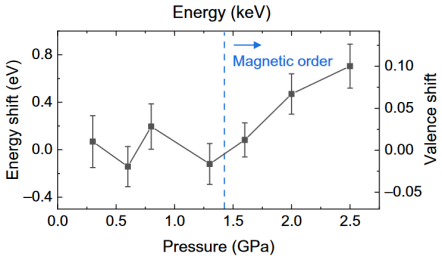


FIGURE 2.25 – Évolution de la valence de l'uranium en fonction de la pression, mesurée par XANES [90].

2.4.3 Phase tétragonale à haute pression

Si à pression ambiante il n'existe aucun changement de structure cristalline dans UTe_2 quelle que soit la température, il a été récemment montré par diffraction de rayons X qu'une pression de ≈ 4 GPa est suffisante pour induire une transition structurale à température ambiante. Cette transition se produit vers le groupe tétragonal à corps centré $I4/mmm$, plus symétrique, et s'accompagne d'une réduction du volume de la maille d'environ 10 % [97]. À basse température, cette transition se produit à plus haute pression, vers 6 GPa. La nouvelle phase structurelle persiste jusqu'à des pressions hautes, notamment au-delà de 10 GPa, où une nouvelle phase supraconductrice a également été détectée par résistivité [67, 97]. Les très fortes valeurs de pressions nécessaires rendent l'étude de cette phase par chaleur spécifique plutôt délicate, et elle ne sera donc pas abordée dans cette thèse.

2.5 Paramètre d'ordre : possibilités et controverses

Les différents états possibles d'un supraconducteur non conventionnel sont listés par les représentations irréductibles (RI) de son groupe ponctuel (Annexe A.2). Dans le cas d'UTe_2, il s'agit du groupe D_{2h}, dont la Table 2.1 liste les RI. Une représentation schématique des quatre paramètres d'ordres spin-triplets possibles dans UTe_2 est également donnée en Figure 2.26.

$\boldsymbol{D}_{2h}$	Parité	CSO faible	CSO fort	Zéros du gap
A_g	+	1	1	Aucun
B_{1g}	+	k_xk_y	k_xk_y	Lignes $\perp \boldsymbol{z}$
B_{2g}	+	k_zk_x	k_zk_x	Lignes $\perp \boldsymbol{y}$
B_{3g}	+	k_yk_z	k_yk_z	Lignes $\perp \boldsymbol{x}$
A_u	−	$k_xk_yk_z\boldsymbol{d}^0$	$k_x\hat{\boldsymbol{x}}, k_y\hat{\boldsymbol{y}}, k_z\hat{\boldsymbol{z}}$	Aucun
B_{1u}	−	$k_z\boldsymbol{d}^0$	$k_y\hat{\boldsymbol{x}}, k_x\hat{\boldsymbol{y}}$	Points $\parallel \boldsymbol{z}$
B_{2u}	−	$k_y\boldsymbol{d}^0$	$k_z\hat{\boldsymbol{x}}, k_x\hat{\boldsymbol{z}}$	Points $\parallel \boldsymbol{y}$
B_{3u}	−	$k_x\boldsymbol{d}^0$	$k_z\hat{\boldsymbol{y}}, k_y\hat{\boldsymbol{z}}$	Points $\parallel \boldsymbol{x}$

TABLE 2.1 – Représentations irréductibles du groupe ponctuel D_{2h}, dans la notation de Mulliken. Des fonctions de base de degré minimal sont données, dans les cas d'un couplage spin-orbite faible et fort (Annexe A.4). Les composantes f-wave ont été négligées pour les B_{iu} (Annexe A.5).

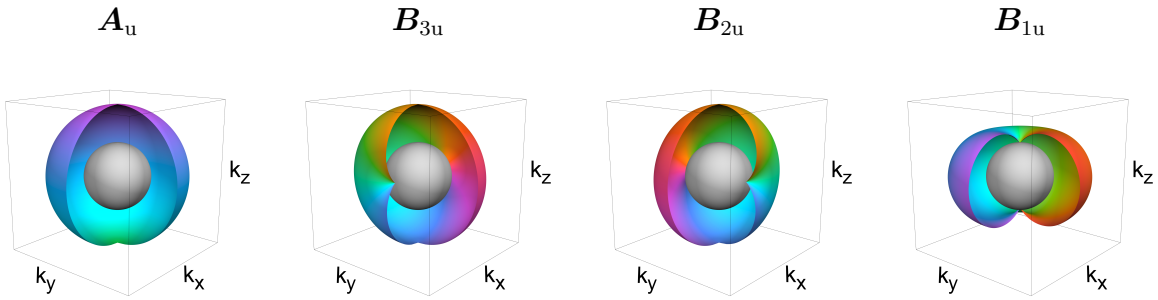


FIGURE 2.26 – Différentes symétries permises dans le groupe ponctuel D_{2h} pour un état supraconducteur impair/spin-triplet, dans l'hypothèse de couplage spin-orbite fort, et pour une surface de Fermi 3D sphérique. En toute généralité, un gap de symétrie A_u ne s'annule jamais, tandis qu'un gap de symétrie B_{3u} (resp. B_{2u} et B_{1u}) ne possède que des points d'annulations aux pôles le long de $\boldsymbol{x}$ (resp. $\boldsymbol{y}$ et $\boldsymbol{z}$). La suppression accidentelle de certaines composantes du vecteur $\boldsymbol{d}$ selon $\hat{\boldsymbol{x}}$, $\hat{\boldsymbol{y}}$ ou $\hat{\boldsymbol{z}}$ peut cependant créer des zones d'annulations supplémentaires.

De nombreux débats persistent encore sur la nature précise des phases supraconductrices dans UTe_2. Cette partie a pour objectif de rendre compte de la plupart des controverses qui ont marqué l'histoire de l'étude d'UTe_2.

Lorsque certains échantillons ont présenté deux transitions supraconductrices à pression ambiante et champ nul, il a été émis l'hypothèse qu'UTe_2 serait un supraconducteur chiral. Notons que les RI du groupe ponctuel D_{2h}, dans lequel vit UTe_2, sont toutes unidimensionnelles. Dans ce cas, un paramètre d'ordre qui brise la symétrie par renversement du temps est forcément : chiral, non-unitaire, et nécessite une combinaison complexe de deux RI, de type $A_u + iB_{3u}$ par exemple, et donc deux transitions de phases successives (Annexe A.5).

De nombreux résultats dans la littérature allaient dans le sens d'un paramètre d'ordre chiral [98, 99] et donc la double transition observée dans certains échantillons a été perçue comme une bonne nouvelle [100]. Mais des études plus poussées sur les échantillons les plus récents ont rapidement montré le caractère extrinsèque de cette double transi-

tion [42], tandis que des analyses de constantes élastiques par ultrasons se sont révélées particulièrement incompatibles avec un paramètre d'ordre à deux composantes [101].

Même en admettant que la phase SC1 d'UTe_2 est de paramètre d'ordre 1D, aucun consensus convaincant n'a été atteint concernant sa nature précise. Les mesures RMN semblent montrer une décroissance du Knight shift selon toutes les directions [102, 103], et le transport thermique à basse température varie peu sous l'effet du champ magnétique [33]. À première vue, ces résultats sont compatibles avec un paramètre d'ordre spin-singulet A_g. Rappelons cependant la présence de plusieurs phases supraconductrices et la violation de la limite de Pauli dans toutes les directions, généralement indicateurs d'un matériau spin-triplet. En pratique, et bien que la valeur exacte du couplage spin-orbite ne soit pas déterminée (ce qui nous permettrait d'évaluer la véritable valeur de la limite de Pauli), les résultats présentés précédemment sont généralement attribués à une RI A_u traduisant un gap spin-triplet entièrement ouvert. Cependant, de nombreuses mesures de dépendance en angle et/ou en température de grandeurs thermodynamiques comme la conductivité thermique [104, 105], la chaleur spécifique [40, 42, 106, 107], ou la longueur de pénétration [108] semblent montrer la présence de nœuds dans le gap supraconducteur. Si un paramètre d'ordre B_{1u} est moins probable (nœuds selon $\boldsymbol{c}$) au vu de la structure proposée pour la surface de Fermi, les avis divergent une nouvelle fois entre B_{2u} et B_{3u}. Les mesures ultrasons sont compatibles avec une RI B_{2u} [101]. Mais d'autre mesures de RMN et de susceptométrie SQUID vont en faveur de B_{3u} [38, 109], ainsi que des travaux récents d'imagerie STM selon la face $\boldsymbol{b}^*+\boldsymbol{c}^*$ [110]. L'incompatibilité entre ces résultats est forte : le nombre de travaux proposant une symétrie B_{3u} (nœuds selon $\boldsymbol{a}$) contraste fortement avec le fait que $\boldsymbol{a}$ est justement la direction dans laquelle le Knight shift diminue le plus à la transition, et donc la direction la moins probable pour des nœuds du gap selon la RMN.

La situation est encore plus complexe pour les autres phases supraconductrices d'UTe_2 comme HF et SC2, à cause d'un nombre plus faible de résultats expérimentaux sous champ et/ou sous pression. Des mesures de Knight shift semblent aller dans le sens d'une phase spin-triplet sous champ et sous pression [111, 112], mais les auteurs de [84] proposent l'étonnant scénario d'une phase spin-singulet induite sous champ. Ce point est discuté un peu plus en détail dans le Chapitre 5. En particulier, nous nous intéresserons au lien entre les phases induites sous champ (HF) et pression (SC2).

2.6 Objectifs de la thèse

Clarifions le positionnement du projet de thèse au sein de toutes ces interrogations. Cette thèse a pour but de combler le manque de données expérimentales thermodynamiques sous pression et sous champ. En particulier, nous chercherons à investiguer le diagramme de phase $p-T$ à champ nul, notamment lorsque SC2 est stabilisée, et proche de la pression critique. Un autre objectif est de combiner des mesures sous pression et sous champ simultanément, dans le but de construire une image globale cohérente d'UTe_2 regroupant SC1, SC2, HF, pression critique et transitions magnétiques. Enfin, nous chercherons à comparer les champs critiques d'UTe_2 selon $\boldsymbol{b}$ et $\boldsymbol{c}$ à l'approche du point critique. Pour cela, nous avons cherché à développer et/ou améliorer les méthodes expérimentales de mesures calorimétriques en conditions extrêmes. Nous avons aussi testé un tout nouveau design de cellule de pression miniature, permettant des mesures novatrices de chaleur spécifiques sous pression et sous champ, tout en autorisant la rotation *in situ* de la cellule dans le plan $(\boldsymbol{b}, \boldsymbol{c})$.

Résumé en français

UTe_2 est un composé à la physique riche. Les fortes corrélations électroniques qui y règnent en font un terrain recelant de nombreuses instabilités électroniques, structurelles, supraconductrices, que des paramètres externes comme le champ magnétique ou la pression sont en mesure de révéler. Cette richesse donne également naissance à un nombre impressionnant de phases supraconductrices, dont l'origine et la symétrie restent encore à déterminer. En effet, si sonder l'entièreté du diagramme de phases d'UTe_2 n'est déjà pas une mince affaire, déterminer la nature microscopique précise de ses phases (supraconductrices notamment) est un défi plus complexe encore, mais d'un intérêt d'autant plus grand pour notre compréhension des supraconducteurs non conventionnels.

Summary in English

The physics in UTe_2 is very rich. The strong electronic correlations that take place in it make UTe_2 a treasure trove of phase transitions, at the proximity of many electronic, structural, or superconducting instabilities, that external parameters such as magnetic field or pressure are able to unveil. This richness is also the birthplace of many superconducting phases, whose symmetries and origins are yet to be determined. Indeed, while probing the entirety of the phase diagram of UTe_2 is hard, understanding the microscopic natures of theses phases (especially superconducting) is a real challenge, but of even greater interest to improve our understanding of unconventional superconductivity.

Chapitre 3

Aspects expérimentaux

Ce chapitre présente les différentes techniques utilisées au cours de cette thèse pour mesurer la chaleur spécifique dans UTe_2, mais une attention particulière sera aussi portée sur les différents développements expérimentaux que font intervenir ce projet.

D'un point de vue expérimental, l'objectif de cette thèse était de concrétiser la mise en place d'un dispositif ambitieux, permettant de mesurer la chaleur spécifique d'UTe_2 à la fois sous pression, fort champ magnétique, et selon différentes orientations de champ. Pour cela, nous nous sommes bien sûr appuyés sur un grand nombre de techniques existantes (notamment les techniques de préparation des cellules de pression), mais avons aussi accompli différents développements expérimentaux tels que l'élaboration de chauffages résistifs ou encore l'utilisation d'un nouveau modèle de cellule de pression miniature.

3.1 Mesurer la chaleur spécifique sous pression

La capacité thermique d'un corps caractérise la quantité de chaleur à échanger avec ce corps pour faire varier sa température. Si on lui apporte une énergie infinitésimale δQ par transfert thermique, traduit par une variation δT de température, on écrit :

$$\widetilde{C}_p = \frac{\delta Q}{\delta T}.$$

Plus simplement, plus la capacité thermique d'un système est grande, plus il faudra lui apporter de l'énergie pour l'élever en température. Dans la plupart des mesures en laboratoire, on ne restreint pas le volume de l'échantillon. Ce dernier est donc toujours en mesure de garder sa pression interne constante, et on parle alors de chaleur spécifique isobare (en opposition avec la capacité thermique isochore $\widetilde{C}_V$). Supposons qu'il y a une certaine quantité de matière N de ce corps, alors on définit la capacité thermique molaire ou « chaleur spécifique » par :

$$c_p \equiv \frac{1}{N}\widetilde{C}_p.$$

c_p est une grandeur intensive (indépendante de la quantité de matière), couramment exprimée en $\mathrm{mJ\,K^{-1}\,mol^{-1}}$, mais il est souvent d'usage de l'écrire C, à ne pas confondre avec son équivalent extensif. **Dans le reste du manuscrit, $C \equiv c_p$ désignera ainsi la chaleur spécifique, c'est-à-dire la capacité thermique molaire à pression constante, tandis que $\widetilde{C}$ désignera la capacité thermique absolue.**

D'un point de vue microscopique, C caractérise à quel point l'énergie thermique apportée à un corps peut être accumulée par des modes d'excitation, et est donc directement liée au nombre de ces modes accessibles dans des conditions données. Pour mesurer

la chaleur spécifique en revanche, ces considérations microscopiques sont peu utiles, on préférera se ramener à la définition thermodynamique : de manière générale, l'étude de la chaleur spécifique d'un échantillon, ou calorimétrie, consiste à chauffer l'échantillon d'une part, et à mesurer sa réponse thermique d'autre part. La difficulté étant généralement de se débarrasser des contributions qui vont venir de tout ce qui n'est pas l'échantillon (la cellule, les supports, les thermomètres, etc.).

La partie suivante détaille deux solutions classiques à ce problème : nous pouvons mesurer tout le système avec et sans échantillon pour calculer la différence, ou nous pouvons découpler l'échantillon de son environnement en le chauffant à haute fréquence.

3.1.1 Mesure de chaleur spécifique quasi-adiabatique

Plaçons par exemple un échantillon (ou la cellule de pression contenant l'échantillon) sur un support quasi-isolé de son environnement. Pour cela, on peut imaginer relier ce support à son environnement par un fil conducteur de très faible diamètre (Figure 3.1), de conudctivité κ.

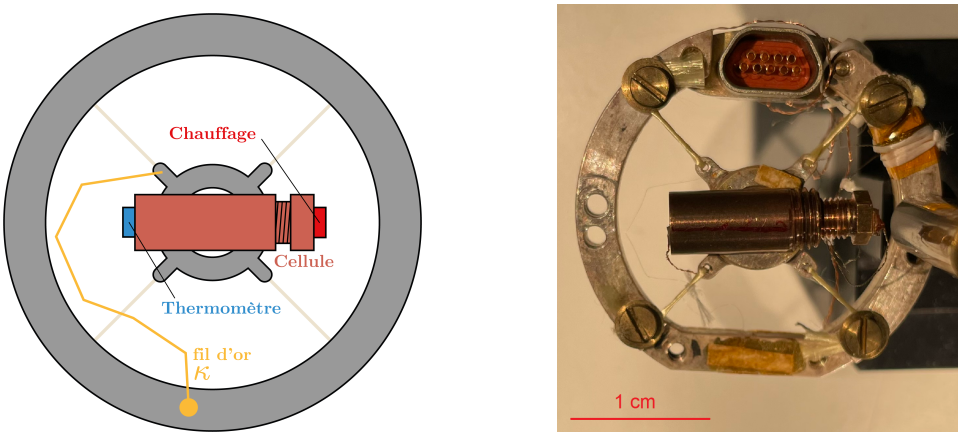


FIGURE 3.1 – Montage de mesure de chaleur spécifique quasi-adiabatique élaboré à Dresde. L'anneau intérieur est tenu en place, attaché à l'anneau extérieur par quatre liens isolants. Seul un fil d'or relie thermiquement les deux parties, en plus du câblage du thermomètre et du chauffage. (Crédit photo : Meike Pfeiffer)

Lorsque l'on applique une puissance de chauffage constante, la température de la cellule finit par se stabiliser. En envoyant ensuite de courtes impulsions thermiques, puis en ajustant précisément la nouvelle puissance constante, la température s'élève brusquement puis reste stable (Figure 3.2). Cela est permis par la forte impédance thermique entre la cellule et le reste du cryostat (fil d'or). Il est possible de déterminer la capacité thermique de la cellule à partir des sauts en températures en calculant :

$$\widetilde{C}(T(t_i)) = \frac{\Delta P_{t_i} \Delta t}{\Delta T_{t_i}}.$$

En toute rigueur, cette formule n'est valable que dans des conditions idéales (notamment si κ est bien négligeable devant la conductivité thermique interne dans la chambre de pression, et si la baisse en température de la cellule au cours du temps est parfaitement compensée par la puissance de chauffage constante). Un modèle plus général est détaillé dans [113].

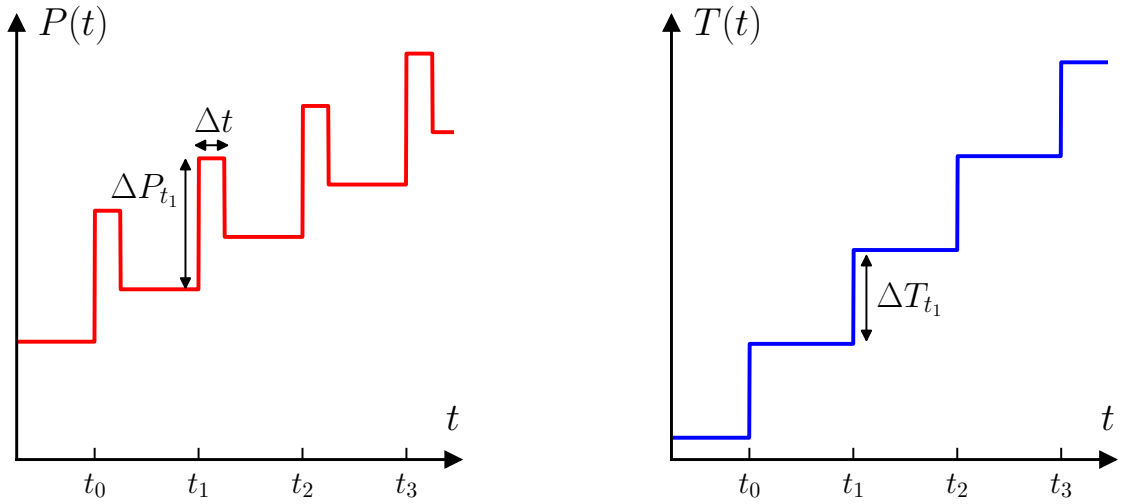


FIGURE 3.2 – Lors des mesures quasi-adiabatiques, nous envoyons des impulsions thermiques à des temps t_i réguliers (à gauche). La chaleur spécifique est ensuite reconstruite à l'aide de la puissance apportée ΔP_{t_i}, et de la réponse thermique ΔT_{t_i} (à droite).

Dans le cadre d'une étude sous pression, pour laquelle l'échantillon est placé dans une cellule, la capacité thermique mesurée sera en réalité celle du système :

$$\Sigma = \{\text{échantillon} ; \text{corps cellule} ; \text{milieu transmetteur} ; \text{capsule de pression} ; ...\}.$$

Il est alors nécessaire pour ce type d'expérience de réaliser une mesure « à vide », c'est à dire sans échantillon, afin d'obtenir la contribution parasite $\widetilde{C}_{\text{add}}$ (appelée « addendum » ou « addenda »). On retrouve évidemment la chaleur spécifique de l'échantillon en calculant $C_{\text{ech}} = (\widetilde{C}_{\Sigma} - \widetilde{C}_{\text{add}})/N_{\text{ech}}$. Si $\widetilde{C}_{\text{ech}} \gtrsim \widetilde{C}_{\text{add}}$, cela pose en pratique peu de problèmes. C'est cependant dans le cas $\widetilde{C}_{\text{ech}} \ll \widetilde{C}_{\text{add}}$ (souvent parce que l'environnement est bien plus massif que l'échantillon) que la précision sur $\widetilde{C}_{\text{ech}}$ est grandement diminuée. Pour ce montage en particulier, c'est uniquement le fait de mesurer UTe_2, un composé à fermions lourds, qui rend la mesure envisageable, le signal produit par 40 mg d'un métal usuel serait en effet bien trop faible pour être correctement détecté.

3.1.2 Calorimétrie AC

Lorsque l'on fait des mesures calorimétriques en cellules de pression, on cherche à mesurer la chaleur spécifique d'un échantillon de petite taille (notamment dans les cellules à enclumes de diamant), souvent fortement couplé au milieu ambiant. Comme expliqué précédemment, une mesure quasi-adiabatique s'avérerait dans ce cas particulièrement infructueuse, puisque le signal s'en retrouverait noyé dans l'addenda de l'environnement extérieur. Pour remédier à ce problème, la calorimétrie alternative (ou AC) est une technique permettant de découpler l'échantillon de son environnement par l'utilisation d'un régime thermique forcé à relativement haute fréquence [114].

Modèle

Modélisons la situation de la manière la plus simple possible. On suppose un échantillon homogène porté à une certaine température T, et possédant une chaleur spécifique

$C(T)$. L'échantillon est relié à son environnement (par ex. : support, chambre de pression, etc.) par une fuite thermique κ_0. Enfin, un chauffage vient apporter à l'échantillon une certaine puissance thermique $P(t)$ variable, tandis qu'un thermomètre mesure sa réponse thermique (Figure 3.3). Prenons les hypothèses simplificatrices suivantes :

1. On supposera le bain thermique de capacité thermique infinie et donc assimilable à un thermostat T_0 ;
2. Le contact thermique entre le chauffage et l'échantillon, et entre ce dernier et le thermomètre, sont idéaux, de sorte que la puissance thermique entre et sorte en totalité de l'échantillon, sans dissipation directe dans l'environnement au niveau des contacts ;
3. Les temps de relaxation du chauffage et du thermomètre sont admis négligeables devant le temps de relaxation de l'échantillon τ_{ech}, de sorte que seule la diffusivité au sein de l'échantillon soit réellement limitante ;
4. On suppose enfin que la chaleur spécifique ne varie pas brusquement en cas de faible écart de température, de sorte à toujours avoir une réponse linéaire de l'échantillon.

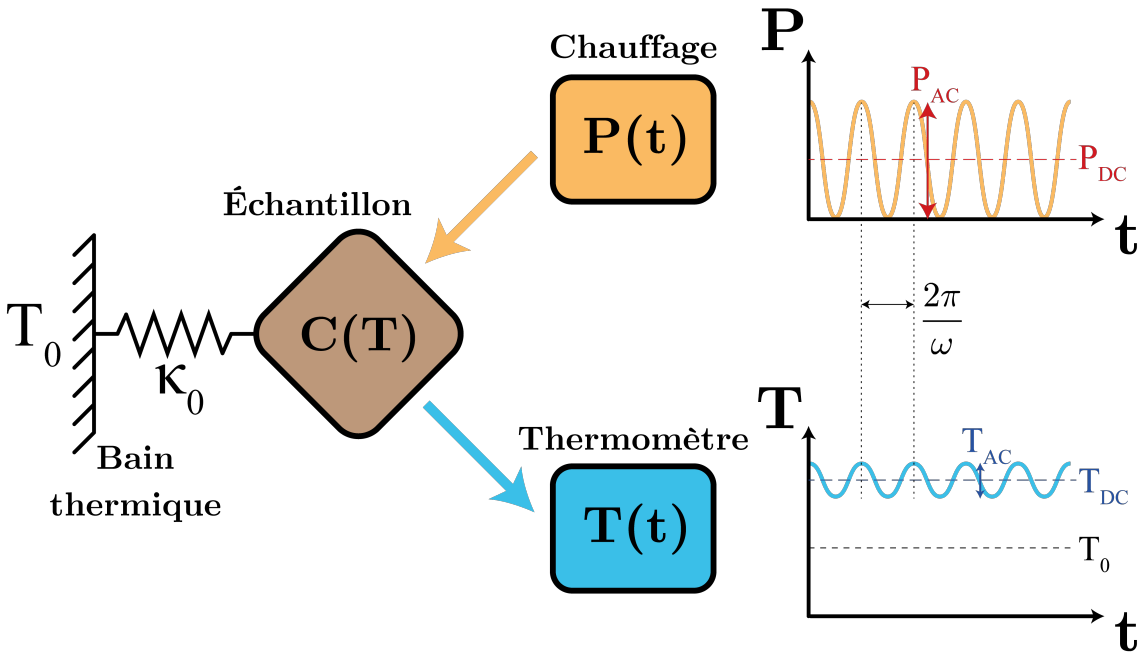


FIGURE 3.3 – Schéma synoptique d'un modèle simplifié de calorimétrie AC.

Résolution

Supposons pour l'instant que l'échantillon possède une conductivité thermique infinie afin de négliger τ_{ech}. Dans ces conditions, la dynamique du système est décrite par :

$$C\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} = P + \kappa_0(T_0 - T).$$

Supposons maintenant que l'on excite notre échantillon avec une puissance thermique sinusoïdale :

$$P(t) = P_{\mathrm{DC}} + P_{\mathrm{AC}} \cos(\omega t).$$

Par symétrie, on cherche une réponse thermique de l'échantillon de la forme :

$$\underline{T} = \underline{T_{\mathrm{DC}}} + |\underline{T_{\mathrm{AC}}}| e^{j\omega t + \theta}.$$

Une résolution de ces équations en régime permanent décrit d'une part l'échauffement moyen de l'échantillon

$$T_{\mathrm{DC}} = \frac{P_{\mathrm{DC}}}{\kappa_0},$$

proportionnel à la puissance moyenne de chauffage, et d'autre part la partie oscillante

$$\underline{T_{\mathrm{AC}}} = \frac{P_{\mathrm{AC}}}{j\omega C + \kappa_0};$$

$$|\underline{T_{\mathrm{AC}}}| = \frac{P_{\mathrm{AC}}}{\omega C}\left(1 + \frac{1}{(\omega\tau_0)^2}\right)^{-1/2} \quad ; \quad \theta = -\operatorname{Arctan}(\omega\tau_0),$$

où $\tau_0 \equiv C/\kappa_0$ est le temps caractéristique de thermalisation avec le thermostat T_0. Enfin, en manipulant légèrement ces expressions, on peut exprimer la chaleur spécifique de l'échantillon

$$C = -\frac{P_{\mathrm{AC}} \sin(\theta)}{\omega |\underline{T_{\mathrm{AC}}}|}$$

en fonction du module et de l'argument de la réponse thermique mesurée $|\underline{T_{\mathrm{AC}}}|$, et de la puissance de chauffage. Comme attendu, la chaleur spécifique est, à P_{AC} identique, inversement proportionnelle aux amplitudes des oscillations de température.

Dépendance en fréquence

Une analyse plus poussée prendrait en compte les limitations imposées par la diffusivité D_{ech} d'un échantillon de taille caractéristique L. Il est possible de montrer que dans ce cas, on écrit [114] :

$$|\underline{T_{\mathrm{AC}}}| = \frac{P_{\mathrm{AC}}}{\omega C}\left(1 + \frac{2\kappa_0}{3\kappa_{\mathrm{ech}}} + (\omega\tau_{\mathrm{ech}})^2 + \frac{1}{(\omega\tau_0)^2}\right)^{-1/2},$$

où κ_{ech} est la conductivité thermique de l'échantillon et $\tau_{\mathrm{ech}} \propto L^2/D_{\mathrm{ech}}$ caractérise le temps qu'il prend pour se thermaliser. Il y a donc deux temps caractéristiques pour le système : le temps de diffusion thermique de l'échantillon vers le bain thermique, et celui au sein de l'échantillon. Plusieurs régimes sont identifiables selon la valeur relative entre ces deux temps, et la durée d'excitation $1/\omega$:

— $\omega \ll 1/\tau_0$: À basse fréquence, l'échantillon a le temps de se thermaliser avec l'environnement. La majeure partie du signal est portée par $|\underline{T_{\mathrm{AC}}}| \approx P_{\mathrm{AC}}/\kappa_0$, ce qui est attendu : plus on baisse la fréquence, plus l'on se rapproche du cas d'une mesure DC qui ne nous donnera aucune information sur la chaleur spécifique de l'échantillon, car dominée par la fuite thermique κ_0.

— $\omega \gg 1/\tau_{\mathrm{ech}}$: À haute fréquence au contraire, aucune contribution parasite du bain thermique n'est à déplorer, mais l'échantillon est incapable de se placer à l'équilibre. Les oscillations en température sont très faibles et la mesure de C devient particulièrement imprécise.

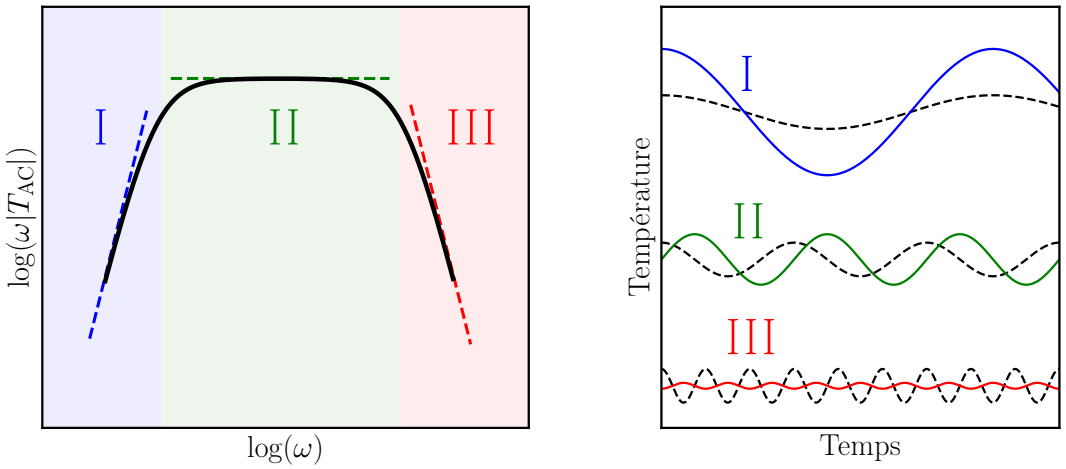


FIGURE 3.4 – À gauche : Schéma montrant la dépendance en fréquence de l'amplitude des oscillations en température, dans le cas d'un modèle idéal de calorimétrie AC prenant en compte la diffusivité finie de l'échantillon. Les trois régimes basse fréquence (I), haute fréquence (III), et fréquence intermédiaire (II) y figurent. À droite : ces trois régimes, et les oscillations temporelles de température associées, y sont comparés. Les traits pointillés noirs représentent la puissance incidente du chauffage. Les courbes ont été décalées verticalement par souci de clarté, mais la valeur moyenne de $T(t)$ est *a priori* indépendante de la fréquence dans notre modèle.

— $1/\tau_{\text{ech}} < \omega < 1/\tau_0$: Sur une plage de fréquence intermédiaire enfin, l'échantillon est presque isolé de son environnement, mais tout de même à l'équilibre thermique. Cette plage de fréquence décrit donc globalement des conditions de travail optimales, que l'on peut facilement identifier à chaque expérience, en cherchant à maximiser la grandeur $\omega|T_{\text{AC}}|$, créant un plateau dans la réponse en fréquence. (Figure 3.4)

De manière générale, il est généralement toujours possible de réduire le fuite thermique (en utilisant des fils suffisamment fins par exemple) pour que ces deux temps caractéristiques soient bien distincts ($\tau_0/\tau_{\text{ech}} \sim 100$ environ) et que la plateau écrit ci-dessus soit clairement défini. Pour des mesures sous pression en revanche, le milieu transmetteur rend la fuite thermique conséquente, et on n'observe que rarement un plateau de réponse en fréquence bien clair, on peut même s'attendre à ce que la diffusion au sein de l'échantillon devienne limitante même avant de complètement découpler l'échantillon de la cellule.

Malgré ces limitations, déterminer la bonne fréquence reste une étape cruciale lors d'une expérience de calorimétrie AC sous pression. Or, la fréquence de travail précise à choisir va dépendre d'une multitude de facteurs (nature du milieu transmetteur, taille de l'échantillon, qualité des soudures, géométrie du montage, etc.), l'analyse en fréquence est donc une étape préliminaire incontournable. Cependant, même si l'analyse de la dépendance en fréquence est à réaliser systématiquement lorsque l'on fait de la calorimétrie AC, l'ordre de grandeur de la fréquence choisie varie relativement peu. Dans notre cas par exemple, pour toutes les cellules réalisées lors de cette thèse, la mesure est quasi-systématiquement réalisée sur une gamme de fréquences comprises entre 100 et 500 Hz.

La Figure 3.5 présente des exemples de courbes de dépendance en fréquence issues de deux mesures sous pression, en CED, sur deux échantillons différents. Même dans le cas d'un échantillon baignant dans le milieu transmetteur d'une cellule de pression, pour

lequel le modèle présenté ci-dessus commence à atteindre ces limites, nous sommes tout de même capables d'observer les différents régimes prédits par les modèles théoriques.

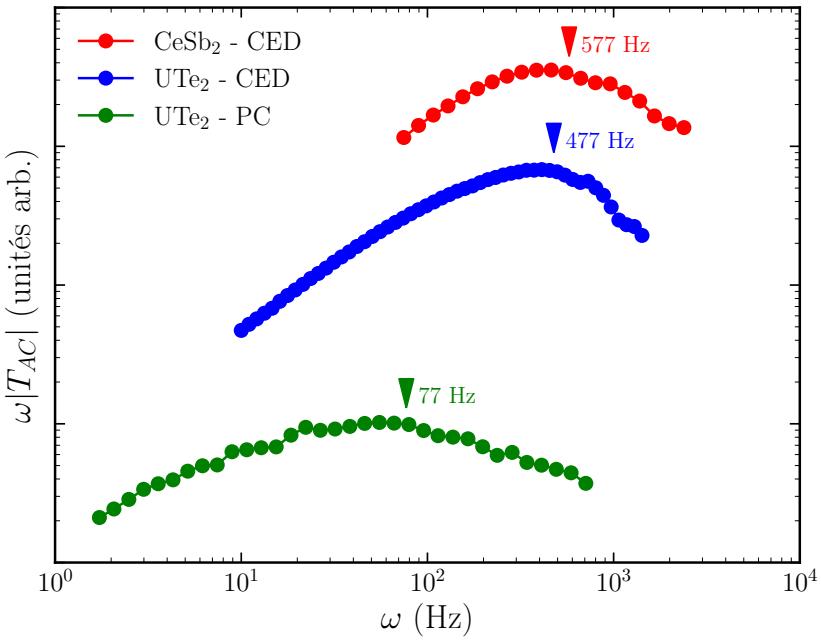


FIGURE 3.5 – Courbes expérimentales de dépendance en fréquence, obtenues sur des échantillons de UTe_2 et $CeSb_2$ dans plusieurs types de cellules de pression.

Limites du modèle

Bien entendu, les hypothèses prises par ce modèle sont parfois grossières. Par exemple, on suppose généralement que la totalité de la chaleur produite par le chauffage est restituée à l'échantillon, et que le thermomètre capte la totalité de la chaleur venant de l'échantillon. En d'autres termes, les contacts thermiques entre l'échantillon et le chauffage ou le thermomètre sont supposés parfaits. Dans des cellules à enclumes de diamants (voir plus loin), par exemple, nous fixons généralement un thermocouple et un chauffage en faisant du soudage par point (*spot welding*), technique qui permet un très bon contact thermique lorsque bien réalisée. Cependant, la qualité des soudures peut parfois être loin d'être idéale, et il n'est pas rare qu'elles se dégradent lors de la mise sous pression d'une cellule, ce qui induit des inhomogénéités de contact impossibles à quantifier.

Les calculs ci-dessus ne sont valides dans une cellule de pression que lorsque l'effet du milieu transmetteur peut être négligé. Si celui-ci possède une forte capacité thermique, ou une forte conductivité thermique, une partie de la chaleur va se diffuser dans l'environnement. Cela va pouvoir se traduire par des oscillations de température T_{AC} amorties, et, si les propriétés du milieu transmetteur dépendent de la température, une éventuelle contribution en arrière-plan dans la courbe finale $C(T)$. Un milieu transmetteur que nous utilisons souvent pour sa forte hydrostaticité est l'argon. Or, sa conductivité thermique est plutôt forte comparée à celle de milieux comme la stéatite [113, 115] : nous nous attendons donc généralement à ne pas pouvoir négliger ces effets de diffusion.

3.2 Mesures sous pression hydrostatique

Quand on parle de mesure physique « sous pression », on cherche généralement à appliquer une force sur un échantillon de la même façon dans toutes les directions. Clairement, simplement appuyer sur l'échantillon à l'aide d'enclumes (comme on pourrait le faire pour mesurer des poudres par exemple) causerait des gradients internes de pression non négligeables. Pour appliquer une contrainte homogène, il est bien plus préférable d'utiliser la pression exercée par un fluide stationnaire, ou pression « hydrostatique ».

Pour cela, on fait baigner l'échantillon dans un milieu transmetteur, au sein d'une chambre composée d'un matériau déformable. En appliquant une force uniaxiale à l'aide d'enclumes ou de pistons sur cette chambre, sa diminution en volume se traduira par une augmentation de la pression à l'intérieur par l'intermédiaire du milieu transmetteur.

La nature de ce milieu transmetteur est importante : il doit toujours permettre une répartition homogène des contraintes dans les conditions de mesure, et donc dans notre cas à basse température ou à des pressions de l'ordre de $2-3$ GPa, c'est-à-dire des conditions dans lesquelles tous les fluides finissent par solidifier. Les meilleurs milieux sont généralement gazeux à température ambiante, mais posent cependant l'inconvénient pratique de devoir les placer dans la chambre de pression, soit à leur température de liquéfaction, soit à haute pression. Les exemples de milieux transmetteurs fluides couramment utilisés sont nombreux, on peut citer l'hélium liquide, l'argon liquide, mais aussi le mélange méthanol-éthanol (4 :1), les perfluroés Fluorinert™ ou encore les lubrifiants siliconés Daphne®.

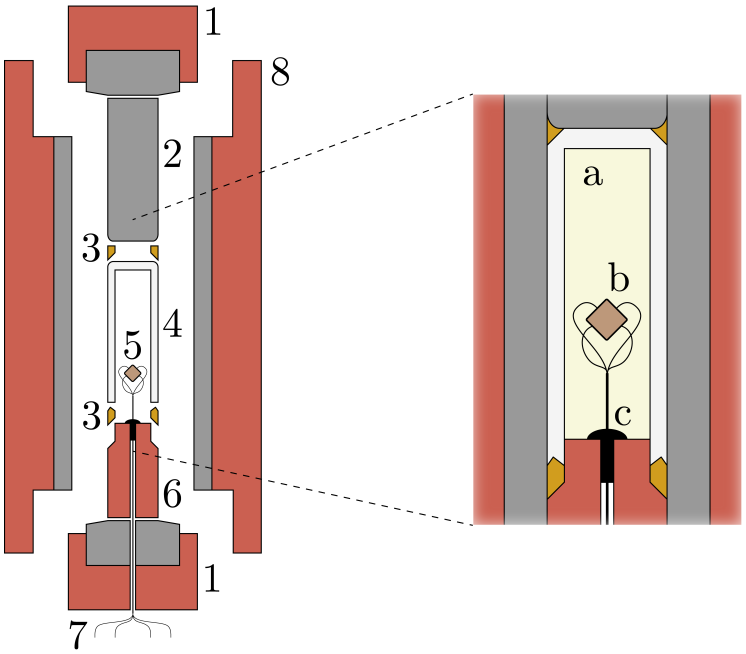
Au cours de cette thèse, différentes méthodes ont été utilisées pour étudier la supraconductivité d'UTe_2 sous pression. Certaines d'entre elles sont un vaste héritage de techniques élaborées au laboratoire durant les dernières décennies. D'autres constituent des développements récents visant à pousser plus loin les capacités de nos mesures, avec en vue l'objectif de pouvoir appliquer une pression, un champ magnétique, et d'autoriser un changement de direction du champ pendant la mesure. Dans les prochaines parties, nous passerons en revue un ensemble de ces techniques et développements expérimentaux.

3.2.1 Cellule piston-cylindre

Fonctionnement

Une cellule piston-cylindre (PC) est sans doute un des procédés les plus évidents à mettre en œuvre pour appliquer une pression hydrostatique sur un échantillon. L'échantillon baigne dans le milieu transmetteur à l'intérieur d'une capsule piégée dans le corps de la cellule. Un piston, poussé à travers un couloir cylindrique (donnant son nom à la cellule) par un système d'enclume vissables, déforme plastiquement la capsule pour permettre l'augmentation de la pression en son sein. L'étanchéité de ladite capsule est garantie par des joints en forme d'anneau de part et d'autre de la chambre de pression, ainsi que par le passage étanche permettant l'arrivée des fils de mesure à travers un obturateur (Figure 3.6). Cette technique permet un montage simple à mettre en œuvre, et autorise la mesure d'échantillons de relativement grande taille. Mais ces atouts s'accompagnent cependant de plusieurs inconvénients :

— Lors du chargement de la cellule, le montage fixé à l'obturateur est généralement plongé dans la capsule remplie au préalable du milieu transmetteur. En pratique, il



1. Enclumes

2. Piston en tungstène

3. Joints déformables

4. Capsule en Téflon

5. Chambre de pression
- **a.** Milieu transmetteur
- **b.** Montage avec échantillon
- **c.** Passage étanche

6. Obturateur

7. Fils de mesure

8. Corps de la cellule

FIGURE 3.6 – Schéma en vue éclatée d'une cellule piston-cylindre, et zoom en vue assemblée sur la chambre de pression.

devient très compliqué d'utiliser un milieu transmetteur gazeux liquéfié en conditions cryogéniques. Avec une cellule PC, nous sommes ainsi restreints à utiliser des milieux transmetteurs fluides à température ambiante, moins performants pour avoir des bonnes conditions hydrostatiques à basse température et sous pression.

— La capsule va grandement se déformer lorsque l'on va venir appliquer une force sur la cellule, notamment lors de la première mise sous pression. En outre, plus la pression est forte, et plus la chambre de pression va se raccourcir. Généralement, il est toujours souhaitable de réaliser le montage le plus court possible afin de ne pas trop être limité en pression.

— Enfin, les cellules PC possèdent une pression maximale intrinsèque. Celle-ci est déterminée par les propriétés mécaniques des parties la composant, puisque le corps de la cellule n'est censé travailler qu'en régime élastique. Dans notre cas, (cellules hybrides cuivre-beryllium / MP35), on n'excède pas 2.5 GPa, au risque de commencer à déformer plastiquement le corps de la cellule, voire de le rompre dans le pire des cas.

Manométrie

Dans une cellule piston-cylindre, nous pouvons évaluer la pression à l'aide de sondes électriques ou magnétiques (l'utilisation de sondes optiques est délicate). Dans le cas précis de cette thèse, deux sondes ont été utilisées : la supraconductivité du plomb et la résistivité du Manganin®.

Pour évaluer les changements de pression à température ambiante, nous avons utilisé un long fil de Manganin® (alliage manganèse-cuivre-nickel) dont nous mesurons la résistance électrique directement à l'intérieur de la cellule (Figure 3.7 à gauche). En effet, à suffisamment basse pression, la variation relative de résistance évolue linéairement en

fonction de la pression appliquée [116]. Si la pression « réelle » (à froid) reste dure à évaluer juste avec une telle mesure, elle constitue tout de même un avantage de taille pour évaluer grossièrement les changements de pression que nous réalisons à température ambiante, notamment pour contrôler l'étanchéité de la cellule lors de la première mise sous pression.

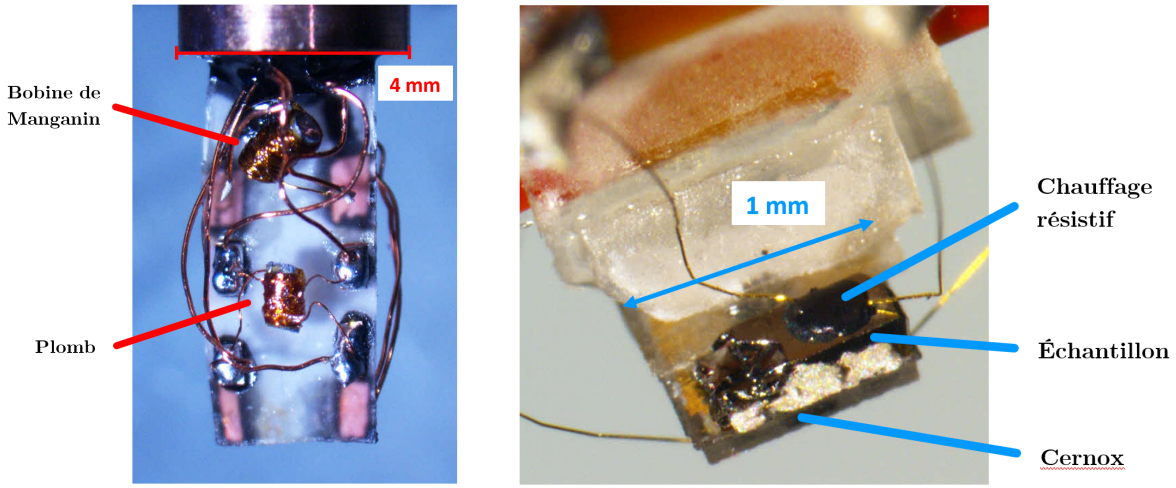


FIGURE 3.7 – Montage de calorimétrie alternative utilisé dans les cellules piston-cylindre. À gauche, on a les deux sondes manométriques : une bobine de Manganin® donnant les variations de pression à température ambiante, et deux bobinages de fils de cuivre entourant un bout de plomb pour la manométrie à froid. À gauche, l'échantillon et son chauffage sont collés sur le thermomètre.

La pression à laquelle les mesures sont faites est cependant celle à basse température. Il faut donc une sonde manométrique fonctionnant en dessous de la barre des $\approx 10\,\mathrm{K}$. Pour cela, on utilise du plomb dont on mesure la température critique supraconductrice. Si la cellule permet le passage étanche de fils électriques, un montage de susceptibilité alternative (Figure 3.7 à gauche) permet de repérer précisément la température T_c en-deçà de laquelle l'écrantage magnétique survient. Dans le cas du plomb, T_c est liée à la pression par la relation suivante [117] :

$$T_c(p) - T_c(0) = -p \times (0.365\,\mathrm{K\,GPa^{-1}}), \quad \text{où } T_c(0) = 7.2\,\mathrm{K}.$$

Dans le cas où aucun fil ne peut être amené au sein de la cellule, une mesure magnétométrique (par exemple en utilisant un MPMS QuantumDesign®) reste possible (à condition de faire attention à ce que le corps de la cellule n'ait aucune contribution magnétique). Quelle que soit la méthode utilisée, mesurer la T_c du plomb donne souvent des résultats quantitatifs précis et à basse température sur la pression dans une cellule, avec un modèle linéaire simple (d'autres sondes existent, l'étain par exemple, mais nécessitent de prendre en compte des termes en p^2). Il existe cependant un inconvénient majeur : la température critique du plomb (supraconducteur de type I) étant très sensible aux champs magnétiques, des champs résiduels dans les bobines sont souvent largement suffisants pour fausser les mesures de pression. Nous avons deux solutions pour y remédier : on peut essayer d'annuler ce champ résiduel en faisant varier le courant passant dans les bobines pour chercher la valeur qui maximise T_c, ou bien utiliser deux sondes manométriques simultanément, une dans la cellule et une à l'extérieur. En effet, dans la mesure où le champ magnétique résiduel est suffisamment proche de zéro, la mesure de

l'écart en température critique entre les deux sondes sera toujours une bonne mesure de $T_c(p) - T_c(0)$.

Thermométrie

Comme nous le verrons plus tard dans le cas des cellules à enclumes de diamant, un dispositif courant pour mesurer des variations de températures dans le volume restreint d'une cellule de pression est un thermocouple.

Il est tout à fait possible de s'en servir dans une cellule piston-cylindre (des mesures de pouvoir thermoélectrique se sont déjà révélées fructueuses [118]). Mais puisque nous avons la possibilité de placer l'échantillon dans un espace relativement grand (4 ou 5 mm de diamètre), il est aussi possible d'utiliser des thermomètres résistifs pour les mesures de chaleur spécifique alternative. L'avantage étant qu'il est possible de choisir des thermomètres dépendant peu du champ magnétique, plus faciles à calibrer, et dont la sensibilité ne chute pas à basse température (comme c'est le cas pour les thermocouples Au/AuFe).

Suivant une idée décrite dans [119], nous avons placé un thermomètre Cernox® à l'intérieur de la cellule, sur lequel l'échantillon est directement collé à l'aide de laque d'argent 4929N DuPont® (photo en Figure 3.7 à droite). Le thermomètre a été calibré une première fois dans un PPMS QuantumDesign®, et a été testé à pression ambiante pour s'assurer de sa compatibilité avec des montages de calorimétrie alternative. Les données présentées en Figure 3.13 en sont un exemple.

Pour mesurer les oscillations en température de l'échantillon avec un tel dispositif, on fait d'abord passer un courant continu I_{DC} à travers le thermomètre. La tension aux bornes V_{DC} permet d'évaluer l'échauffement moyen T_{DC} de l'échantillon. On regarde aussi la partie oscillante V_{AC} à ω pour déduire les oscillations de résistance $R_{AC} = V_{DC}/I_{DC}$. Les variations de température $\underline{T_{AC}}$ sont d'autant plus grandes que la pente de la caractéristique $R(T)$ est marquée. En supposant que cette caractéristique est bien connue, on obtient facilement :

$$|\underline{T_{AC}}| = R_{AC} \left.\frac{\partial T}{\partial R}\right|_{T=T_{DC}}.$$

En pratique, puisque V_{DC} est mesurée en permanence, et lorsque les mesures sont réalisées sur une plutôt grande plage de températures, on peut systématiquement mesurer et réajuster la caractéristique du thermomètre (suivant un modèle polynomial $\log(R) = P(\log(T))$) pour avoir, à tous les champs, une courbe pour l'évolution de la pente $\partial T/\partial R$ en fonction de T.

La résistance de ces thermomètres augmente fortement à basse température, aussi il est important de ne pas faire passer un courant constant lors des mesures, au risque d'avoir soit un courant trop faible à haute température (et donc un signal plus bruité,) soit un échauffement du thermomètre à basse température. Durant nos mesures, nous ajustons donc en permanence la valeur de I_{DC} pour limiter cet inconvénient.

3.2.2 Cellule à enclumes de diamant

Atteindre des pressions plus élevées nécessite un montage différent : quitte à devoir déformer plastiquement le corps de la cellule, autant adopter une méthode destructive mais facilement reproductible. Utilisons par exemple un matériau simple à usiner comme de l'acier inoxydable. En coinçant une fine pièce trouée entre deux enclumes, le trou pourra

servir de chambre de pression tandis que l'inox aura pour rôle d'être irréversiblement déformé pour permettre l'augmentation de pression. Cette nouvelle pièce, que l'on nomme le « joint », garantit l'étanchéité de la chambre en son sein, à condition que cette dernière soit significativement plus petite que les enclumes. En choisissant des enclumes suffisamment résistantes, dans notre cas en diamant, il est dorénavant possible d'atteindre des pressions bien plus élevées, de l'ordre de 20 GPa. La pose d'une enceinte rigide, permettant de guider les enclumes durant les mises sous pression, finalise la construction de cette nouvelle cellule, appelée Cellule à Enclumes de Diamants (CED, ou DAC en anglais), représentée Figure 3.8.

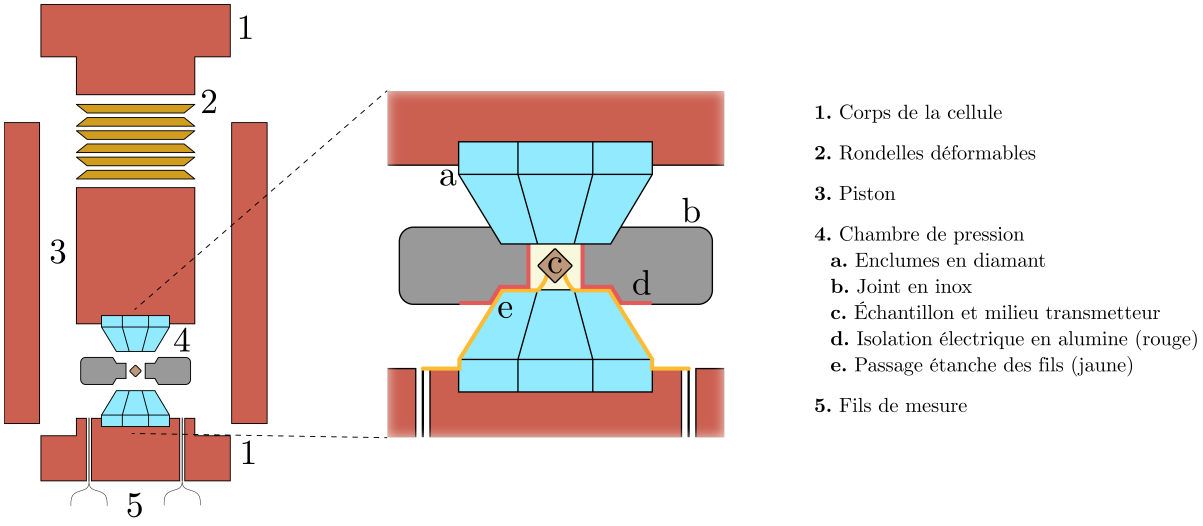


FIGURE 3.8 – Schéma en vue éclatée d'une cellule à enclumes de diamants, et zoom en vue assemblée sur la chambre de pression.

De manière générale, une CED permet d'éliminer les principaux problèmes que l'on pourrait rencontrer avec une cellule piston-cylindre. En effet, en plus de permettre des pressions bien plus élevées, un tel dispositif rend possible le chargement d'un milieu transmetteur en condition cryogénique (et donc l'utilisation de milieux de très bonne qualité comme l'argon ou l'hélium). La transparence des diamants permet aussi des éventuelles mesures optiques à l'aide de fibres optiques amenées à l'intérieur de la cellule. Mais toutes ces améliorations s'accompagnent d'un coût :

— Comme mentionné plus tôt, la chambre de pression est au niveau d'un trou percé au cœur du joint, et ce trou est limité en taille par les enclumes. En pratique, on essaye de ne pas faire un trou ayant un diamètre plus grand que la moitié du diamètre des diamants afin de ne pas mettre en péril l'étanchéité de la chambre. Il en résulte que l'on est fortement limité sur la taille du montage que l'on peut placer dans la cellule. Avec des diamants de 1 mm, il est préférable de ne pas y placer un échantillon de plus de $250 - 300\,\mu m$.

— L'arrivée des fils de mesure jusqu'à l'échantillon est aussi plus complexe : le passage étanche des fils se fait directement entre l'enclume et le joint. Afin d'éviter des court-circuits à travers l'inox, on dépose au préalable une fine couche isolante sur le dessus du joint pour éviter tout contact électrique. Cette étape supplémentaire dans la préparation du joint est cruciale : un défaut dans cette couche peut suffire à rendre le montage inutilisable même si la mise sous pression s'est réalisée sans accroc.

— Chaque joint est déformé de manière irréversible durant le processus de mise sous pression, et est donc à usage unique. Comme ils demandent une préparation minutieuse, les CED demandent en général plus de temps et d'efforts, ainsi que de potentiels essais infructueux. Si l'expérience fait intervenir des montages particulièrement minutieux, ou des échantillons précieux, il est préférable de s'assurer qu'aucune alternative plus simple à la CED ne pourrait convenir.
— Enfin, une CED demeure un dispositif relativement volumineux, surtout comparé à la faible taille de la chambre de pression. Pour réaliser des mesures en champs intenses, dans lesquelles le diamètre utile au cœur de la bobine est limité, cet aspect est à prendre en compte. Pire, il est généralement impossible de placer une CED autrement qu'en position verticale, ce qui limite l'étude sous champ à une seule orientation.

3.2.3 Développement d'une CED miniature

Comme expliqué juste avant, les mesures que nous avons réalisées dans les CED « standard » ne permettent pas de tourner la cellule dans le faible espace octroyé par une bobine. Nous avons donc ici la motivation principale pour le développement de cellules de pression au format miniature, qui pourraient aisément adopter n'importe quelle orientation dans un volume restreint, sans changer drastiquement le fonctionnement de la chambre de pression ou la taille des diamants. Mais comment procéder ?

Plutôt que d'appuyer avec des enclumes montées sur des pistons coulissants bloqués par des vis, une première idée serait de placer les enclumes directement sur des supports vissables, plus compacts. En revanche, il est clairement inenvisageable de faire se rapprocher les enclumes tandis qu'elles tournent l'une par rapport à l'autre et par rapport au joint. Il est en effet important que, du point de vue du joint, les enclumes n'entrent pas en rotation, au risque de détériorer le joint et donc de mettre en péril l'étanchéité de la cellule. Même en imaginant fixer le joint par rapport à une enclume, la deuxième poserait forcément le même problème. Autrement dit, il est absolument nécessaire que les deux diamants restent alignés lors de la manipulation de la cellule, étant uniquement autorisés à se rapprocher ou s'éloigner l'un de l'autre.

Pour cela, toute rotation d'une enclume doit systématiquement être compensée par une rotation similaire de sa jumelle, afin de préserver leur alignement. L'astuce est d'utiliser deux filetages de sens inversés sur chacun des supports d'enclumes, et de transmettre le mouvement par l'intermédiaire du corps externe de la cellule. En bloquant la rotation des deux enclumes (facilement faisable avec l'aide de pièces amovibles) et en tournant le corps de la cellule, les deux enclumes se rapprochent ou s'éloignent par translation, tout comme dans un ridoir. En fixant le joint à l'une des deux enclumes (par exemple en le collant), tout en veillant à ce qu'aucun élément de la cellule ne touche la paroi de la cellule, tout se passe comme si les enclumes étaient translatées l'une vers l'autre (Figure 3.9).

Bien que ce type de cellules en « ridoir » existait déjà pour des mesures d'aimantation [120], celles que nous avons développées au laboratoire sont les premières à permettre le passage de fils de mesure depuis l'échantillon, et donc à être utilisables en calorimétrie. Une étape importante de la thèse a été de s'assurer du bon fonctionnement de cette CED miniature (ou µCED). Dans un premier lieu nous avons mis en place les diamants en s'assurant de leur alignement, préparé les premiers joints puis réalisé des premières mises sous pression sans échantillon. Passés ces caps, nous avons pu finalement procé-

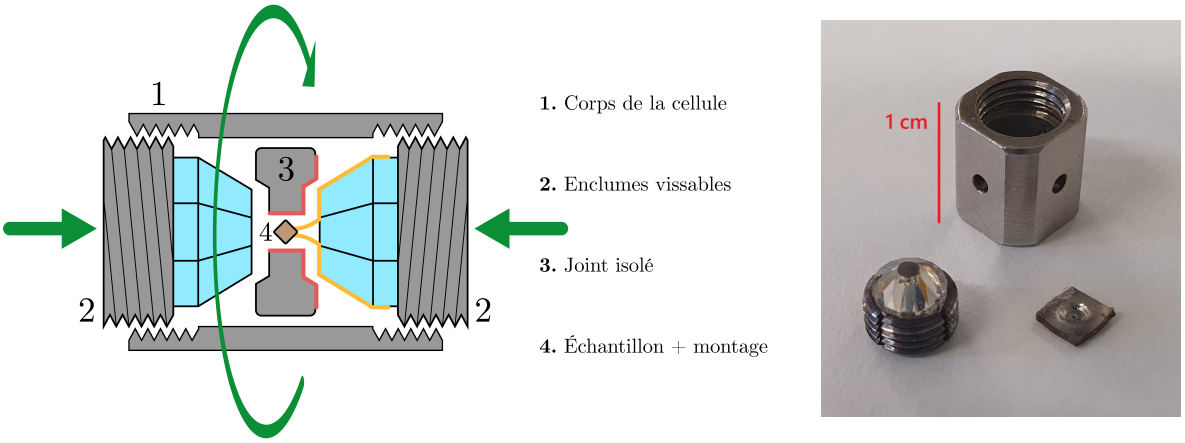


FIGURE 3.9 – (À gauche) Représentation schématique du modèle de CED miniature. Lorsque le corps de la cellule est mis en mouvement afin de rapprocher/éloigner les enclumes, des supports bloquent leur rotation (non représentés ici). (À droite) Photographie de ladite cellule, avec une enclume et un joint.

der aux premières mesures de calorimétrie. Mise à part la manipulation singulière des enclumes, toutes ces étapes sont finalement très similaires à une CED standard. En effet, le dispositif de mise sous pression est quasiment identique, et les diamants sont de la même taille. Ainsi, la préparation des joints nécessite exactement les mêmes étapes, notamment l'application d'une couche d'alumine isolante pour permettre le passage des fils de mesure sans court-circuit. Ces étapes sont représentées en Figure 3.10.

3.2.4 Manométrie et thermométrie sous pression en CED

Manométrie

La principale limitation des CED est le volume de la chambre de pression, qui est lui même limité par la taille des diamants. Il serait inconcevable de placer un manomètre au plomb comme présenté plus haut. Par chance, c'est ici que réside le deuxième avantage des diamants, en plus de leur solidité : leur transparence. Puisqu'il est possible d'amener des fibres optiques très près du montage, nous pouvons nous servir d'une sonde manométrique optique, comme la fluorescence du rubis, en introduisant directement aux côtés de l'échantillon des grains de rubis dans la chambre de pression avant de la refermer. Lorsqu'illuminé par un laser, le rubis cristallin émet sur un ensemble de longueur d'ondes. La raie R1 notamment, est très bien calibrée sous pression par la formule suivante [121] :

$$\Delta p = \left[\left(1 + \frac{\Delta\lambda}{\lambda_0}\right)^{7.665} - 1\right] \times 248.4\,\mathrm{GPa},$$

où $\Delta\lambda/\lambda_0$ est le décalage relatif en longueur d'onde de la raie R1 sous pression (donc $\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}\lambda} \approx 2.75\,\mathrm{GPa\,nm^{-1}}$ à basse pression). C'est une technique standard très utilisée dans les mesures basses températures sous pression, qui permet d'obtenir une valeur plutôt précise et sans utiliser de fils supplémentaires.

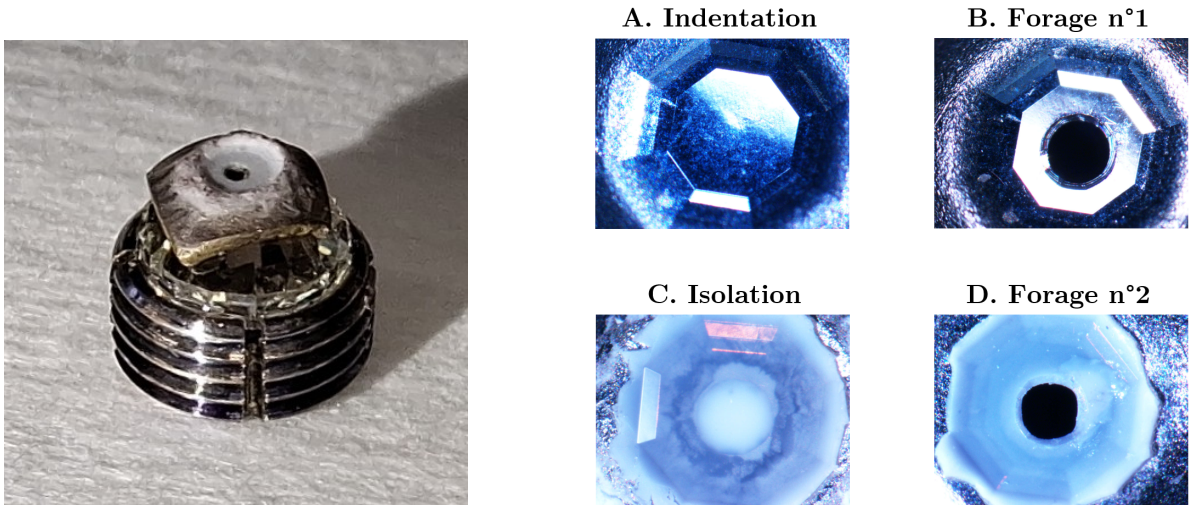


FIGURE 3.10 – Photographie d'un joint préparé et déposé sur une enclume de la cellule miniature. Les quatre photographies à droite détaillent les quatre grandes étapes de la préparation d'un joint pour pouvoir y accueillir l'échantillon et le montage de mesure.

Thermométrie

Pour la calorimétrie AC en revanche, il n'est malheureusement pas possible de s'appuyer sur un thermomètre Cernox® comme pour une cellule piston-cylindre. Nous utilisons un thermocouple constitué d'un fil d'or et d'un fil d'alliage $AuFe_{0.07\,\%}$. En connaissant la calibration en température $S(T)$ du coefficient Seebeck, on a :

$$|\underline{T_{AC}}| = \frac{V_{AC}}{S(T)},$$

avec V_{AC} la tension oscillante à ω aux bornes du thermocouple.

Les thermocouples offrent des réponses simples et compactes, mais non dénuées de contraintes. Tout d'abord, ils nécessitent d'amener des fils de grande taille depuis l'extérieur du joint jusque sur l'échantillon, contribuant à la fuite thermique du système. Ils sont sensibles au champ, donc il est très préférable d'avoir une bonne calibration $S(T, H)$ si les mesures doivent être faites en champs très intenses. En-dessous de $\approx 6\,\mathrm{K}$, la valeur de S chute à basse température, donc leur sensibilité devient de moins en moins bonne en refroidissant. Enfin, le thermocouple est directement relié électriquement au reste du circuit. Dans le cas où l'on se sert d'un chauffage en contact électrique avec le montage, qui est donc relié à la masse de la source interne du lock-in, il faut placer un transformateur entre le thermocouple et la détection synchrone à ω afin d'éviter d'introduire des boucles de masse.

3.3 Élaboration d'un chauffage résistif pour les mesures en CED

Une méthode précédemment développée au laboratoire pour la calorimétrie alternative en CED implique de chauffer l'échantillon à l'aide d'un faisceau laser haché à une certaine fréquence [122]. En plus de permettre un excellent couplage thermique avec l'échantillon, cette méthode limite le nombre de fils placés au sein de la petite chambre

de pression, facilitant ainsi grandement le montage. Cependant, il faut pour cela amener des fibres optiques directement contre la cellule de pression. Rappelons que l'objectif est de pouvoir faire tourner une cellule de pression *in situ*. La présence de fibres optiques est incompatible avec ces exigences, et il faut donc changer de méthode.

L'alternative serait un chauffage résistif. En plus de permettre une rotation de la cellule, nous serions aussi capables de contrôler en temps réel la résistance du chauffage et donc avoir une meilleure idée quantitative de la puissance apportée à l'échantillon durant la mesure. Pour cela, il faut un chauffage de petite taille, mais permettant tout de même un bon couplage thermique et un chauffage relativement homogène sur la surface de l'échantillon.

Le chauffage que nous avons utilisé pour répondre à tous ces critères est une pâte conductrice à base de carbone : la laque Electrodag® PR-401B, de résistance surfacique $\sigma_S = 0.11 - 0.21\,\Omega\,\mu m^{-2}$. Le mode de préparation est le suivant : nous soudons d'abord un premier fil d'or sur l'échantillon afin de garantir un contact thermique de bonne qualité. Ensuite, nous déposons une goutte de laque sur le fil, en veillant à ne pas en mettre trop. Un deuxième fil d'or est déposé dessus, en « sandwich », et l'ensemble est mis à polymériser une heure à 150 °C. Le chauffage obtenu à la fin, généralement de résistance $\approx 10 - 100\,\Omega$, est rigide et possède donc aussi l'avantage de garantir la bonne tenue des fils tout en adhérant très bien à l'échantillon.

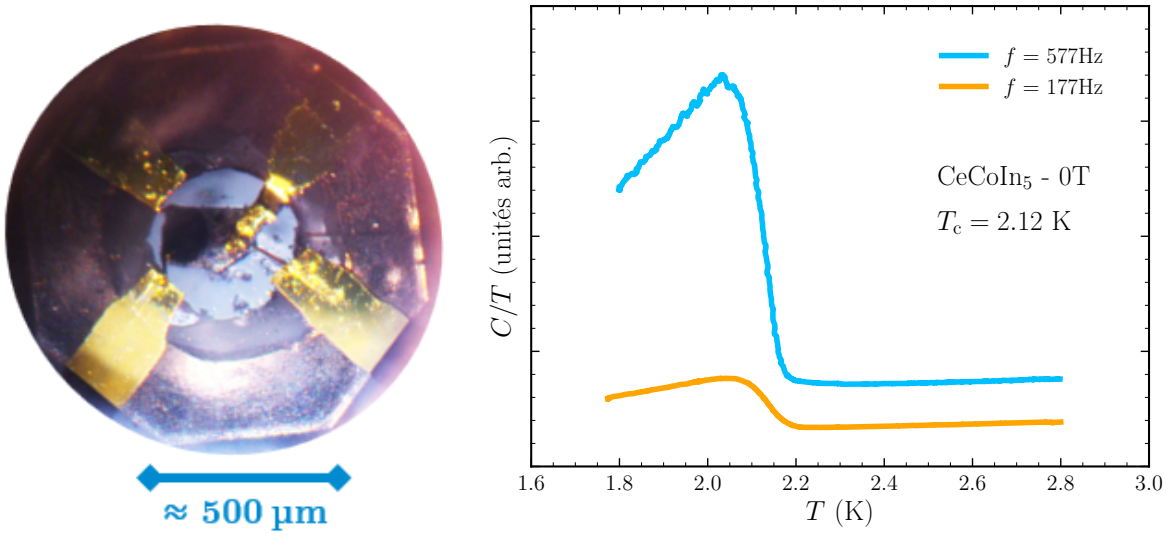


FIGURE 3.11 – (À gauche) Photographie du montage en CED. On distingue à gauche de l'échantillon la goutte de laque noire formant le chauffage résistif, et à droite le thermocouple. (À droite) Courbes de chaleur spécifique en fonction de la température pour deux fréquences de travail différentes.

Des mesures de calorimétrie AC sur des échantillons de $CeCoIn_5$ (supraconducteur à fermions lourds de $T_c = 2.3\,K$ [123]) ont été menés en début de thèse afin de tester cette méthode en conditions réelles. Les résultats, présentés en Figure 3.11, montrent que ce montage est tout à fait capable de mesurer la transition supraconductrice dans $CeCoIn_5$. Bien que la température de transition soit un peu basse (vraisemblablement à cause d'une puissance de chauffage trop élevée lors de la mesure, donnant lieu à un T_{DC} trop grand, ou bien une thermalisation insuffisante), son amplitude reste très marquée, comme attendu pour un composé à fermions lourds. Aucun comportement anormal en température ou en fréquence n'est à noter, il semblerait donc que le chauffage soit utilisable pour des

mesures de calorimétrie à basses températures.

3.4 Étude de l'influence de la forme d'onde

L'exemple précédent supposait le cas simple d'une puissance thermique harmonique sinusoïdale, mais en toute généralité, n'importe quel signal périodique peut être utilisé pour générer la puissance de chauffage. Une technique, présentée dans [124], permet théoriquement d'obtenir un signal P_{AC} plus élevé, pour une puissance moyenne de chauffage identique, en utilisant une certaine forme d'onde pour le chauffage. Nous avons voulu tester cette technique avec nos montages, et étendre ce travail à une étude plus complète. Pour alléger la notation dans la partie suivante, on écrira $R = 1$ et donc $P = I^2$ pour un chauffage résistif.

3.4.1 Retour sur le cas sinusoïdal

Reprenons une dernière fois le cas élémentaire où le courant que l'on fait passer dans le chauffage est de la forme :

$$I(t) = I_0\sqrt{2}\cos(\omega t) = \frac{I_0}{\sqrt{2}}e^{-i\omega t} + \frac{I_0}{\sqrt{2}}e^{i\omega t},$$

où l'on a explicité sa décomposition en coefficients de Fourier complexes. La puissance instantanée émise par le chauffage, quant à elle, sera proportionnelle au carré du courant :

$$P(t) = I_0^2(1+\cos(2\omega t)) = I_0^2 + \frac{I_0^2}{2}e^{-2i\omega t} + \frac{I_0^2}{2}e^{2i\omega t} = P_{\mathrm{DC}} + P_{\mathrm{AC}}\cos(2\omega t).$$

L'échauffement moyen que subit l'échantillon est proportionnel à la valeur moyenne de la puissance $P_{\mathrm{DC}} = I_0^2$, tandis que l'amplitude des oscillations à 2ω est guidée par $P_{\mathrm{AC}} = 2\times(I_0^2/2)$. Les deux contributions sont donc identiques, mais pourrait-on imaginer une certaine forme pour le courant qui donnerait un signal P_{AC} aussi grand, avec un échauffement moyen P_{DC} moindre ?

3.4.2 Signaux en créneaux alternés

Modèle théorique et résolution

Pour cela, utilisons une fonction de courant faisant apparaître plus d'harmoniques. Les formes d'ondes constantes par morceaux étant souvent très simples à étudier analytiquement, prenons une certaine fonction de courant en « créneaux alternés » $f_N(t)$ définie par :

$$f_N(t) = \begin{cases} I_N & \text{pour } t \in \left[\frac{T}{2} - \frac{T}{2N+2}; \frac{T}{2}\right[\\ -I_N & \text{pour } t \in \left[T - \frac{T}{2N+2}; T\right[\\ 0 & \text{sinon} \end{cases}, \text{ avec } I_N = I_0\sqrt{N+1},$$

et où $1/(N+1)$ correspond au rapport cyclique du signal de puissance (la forme utilisée dans [124] correspond au cas $N = 1$), et où le courant de crête I_N est choisi afin que

la valeur moyenne de la puissance soit identique au cas sinusoïdal. On a donc toujours $P_{\mathrm{DC}} = I_0^2$. Déterminons maintenant P_{AC}.

Comme pour toute fonction périodique de période $T = 2\pi/\omega$, on peut facilement obtenir les coefficients de Fourier complexes de $P(t) = f_N^2(t)$ en calculant :

$$c_k[f_N^2] = \begin{cases} I_0^2 & \text{si } k = 0 \\ \dfrac{2I_N^2}{k\pi} \cos\left(\dfrac{k\pi}{2}\right) \sin\left(\dfrac{k\pi}{2N+2}\right) e^{-ik\varphi_N} & \text{sinon} \end{cases} \quad \text{, avec } \varphi_N = \pi\frac{3N+2}{2N+2}.$$

Des exemples de fonctions de courant et de puissance, et leurs représentations de Fourier respectives, sont tracés en Figure 3.12.

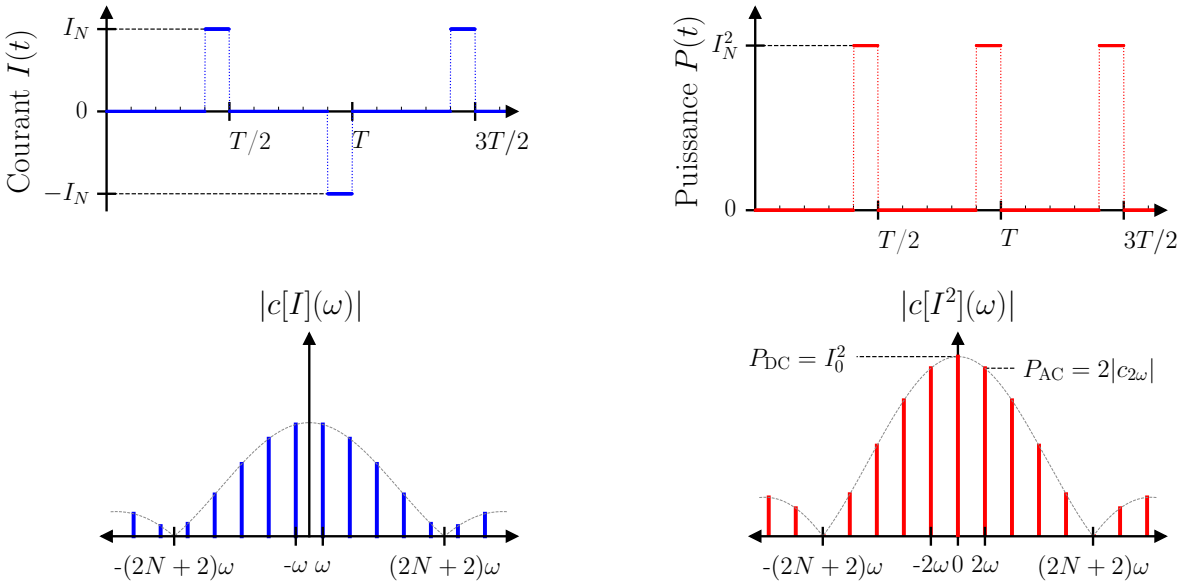


FIGURE 3.12 – En bleu (resp. rouge) : représentation temporelle du signal de courant (resp. puissance) dans le chauffage, et spectre de Fourier associé, dans le cas de signaux en créneaux alternés ($N = 4$).

En particulier, la contribution à 2ω pour le signal est déterminée par

$$P_{\mathrm{AC}} = 2\left|c_2[f_N^2]\right| = \frac{2I_N^2}{\pi} \sin\left(\frac{\pi}{N+1}\right).$$

Dans le cas limite où $N \to +\infty$, où l'on tend vers une suite d'impulsions Dirac, la contribution au signal va tendre vers la valeur idéale

$$P_{\mathrm{AC}} \underset{N\to+\infty}{\longrightarrow} 2I_0^2,$$

soit un signal à 2ω deux fois plus élevé pour un sinus avec la même puissance moyenne.

Tests en montage réel

Afin de tester en conditions réelles, nous avons placé un échantillon d'UTe_2 à 4 K et mesuré l'amplitude des oscillations en température T_{AC} à 2ω pour un courant sinusoïdal, et pour un courant de la forme $f_N(t)$ pour différentes valeurs de N. Le rapport entre T_{AC}^N et le T_{AC} pour un sinus est représenté Figure 3.13. Chacun de ses points correspond à une

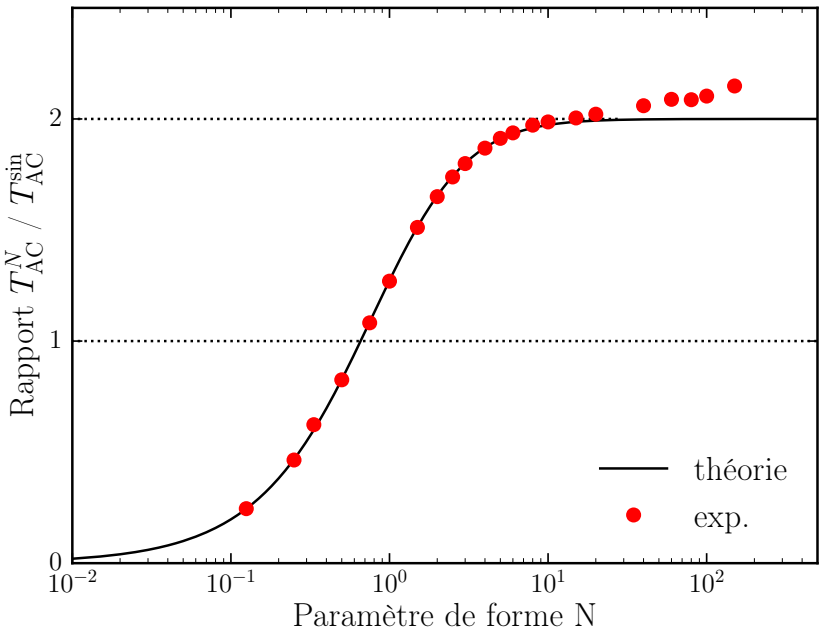


FIGURE 3.13 – Rapport entre les signaux T_{AC} dans les cas sinusoïdaux et en créneaux alternés, à puissance moyenne égale, pour différentes valeurs du paramètre de forme N.

valeur de N différente, mais rappelons que pour chacune des formes d'onde associées, le courant de crête est systématiquement choisi pour donner lieu à la même puissance moyenne P_{DC}. Il est alors clair que pour $N > 0.65$, nous arrivons effectivement à extraire un signal plus grand que lorsque l'on chauffe avec un courant purement sinusoïdal. Lorsque N devient très grand, ce rapport dépasse la limite théorique de 2. L'explication vient vraisemblablement d'un comportement non ohmique du chauffage pour des valeurs de N trop grandes. En effet, pour garder la même puissance moyenne de chauffage, on doit envoyer un courant de crête I_N très fort pendant un temps très court quand N devient grand. Des effets non linéaires peuvent alors apparaître, et $P = RI^2$ n'est plus une expression valable de la puissance de chauffage. En pratique, ce graphe nous enseigne aussi qu'un signal de forme $N = 8$ suffit largement à tirer pleinement avantage de cette technique.

Bilan

Il découle de ce résultat qu'il est possible de réduire l'échauffement moyen de l'échantillon sans nuire à la qualité du signal AC. Dans le cas de mesures réalisées à basse température, proches des limites de la puissance frigorifique, utiliser un courant de la forme décrite ci-dessus permet de mieux refroidir et donc de mesurer sur une gamme de températures un peu plus larges, le tout sans faire de gros compromis sur la qualité du signal. Pour cette thèse, cependant, nous cherchions rarement à mesurer à la température minimale. La méthode sinusoïdale, plus facile à mettre en œuvre, a donc tout de même été retenue dans la majorité des cas.

Résumé en français

Les mesures que nous souhaitions mettre en œuvre pour cette thèse sont loin d'être triviales. Sonder un diagramme de phases supraconductrices nécessite l'utilisation de mesures thermodynamiques telles que la calorimétrie (quantitative ou non), tandis que l'application simultanée de pression et de champ magnétique pose également de fortes contraintes sur la taille maximale du montage. Dans ces conditions, la calorimétrie alternative est généralement un choix naturel pour étudier la chaleur spécifique d'échantillons de petite taille, même si la présence du milieu transmetteur nous empêche d'avoir accès à une valeur absolue pour $C(T)$.

Il reste tout de même possible de réaliser des mesures quantitatives sous pression, à condition de réaliser une mesure approfondie de l'addenda et d'avoir accès à un échantillon suffisamment massif par rapport à la taille de la cellule.

Autoriser la rotation d'une cellule de pression sous champ est un cran de difficulté au-dessus, puisque la géométrie de la cellule elle-même est limitée dorénavant. Pour cela, deux développements expérimentaux majeurs ont été nécessaires : les tests d'un nouveau dispositif de cellule miniature à enclumes vissables en « ridoir », et l'élaboration de chauffages résistifs compatibles avec des rotations *in situ* de la cellule.

Nous présentons également une méthode de mesure de calorimétrie alternative reposant sur l'utilisation de signaux en créneaux alternés (de rapport cyclique ≈ 10 %) permettant un échauffement moyen amoindri de l'échantillon sans nuire à la qualité de la mesure.

Summary in English

The measurements we would like to carry out in this thesis are rather complex. To probe a superconducting phase diagram, one needs to use thermodynamic measurements like calorimetry (quantitative or not), while at the same time being limited in size due to the simultaneous application of external pressure and magnetic field. In these conditions, AC calorimetry is a natural choice, even if the pressure medium prevents us from yielding absolute values for $C(T)$.

Still, it is possible to carry out quantitative calorimetry under pressure, but for that a precise determination of the addenda is needed, as well as using rather massive samples compared to the rest of the system.

Enabling the cell to rotate inside the magnetic field is yet another step in difficulty, as the cell itself is now limited in size. To this end, two experimental developments were made: the testing of a new "turnbuckle" design for a miniature pressure cell, and the implementation of resistive heaters compatible with *in situ* rotations of the cell.

We also report an alternative method AC calorimetry heating using an "alternated square" waveform (with a duty cycle of ≈ 10 %), which allows us to yield the same amount of signal, while reducing the global heating of the sample.

Chapitre 4

Chaleur spécifique sous pression à champ nul

Cette partie s'intéresse au diagramme de phases pression-température d'UTe_2 à zéro champ obtenu par des mesures de calorimétrie. Cela nous permet de confirmer le caractère « bulk » des phases supraconductrices, et de détecter des transitions entre plusieurs phases supraconductrices. Enfin, les mesures présentées dans cette partie nous donnent accès à des informations quantitatives ou semi-quantitatives sur les phases supraconductrices et l'état normal d'UTe_2 sous pression.

Cette partie rassemble les résultats obtenus à partir de différents échantillons et cellules de pressions. Pour simplifier les notations, nous identifions chaque échantillon utilisé. La Table 4.1 rassemble toutes ces informations.

ID	Synthèse	Mesure	Cellule	Milieu de pression	T_c	p_c
A	MSF	AC - CEA	CED	Argon	1.81 K	$\approx$ 1.40 GPa
B	MSF	AC - LNCMI	PC	Daphne® 7373	1.92 K	$\approx$ 1.35 GPa
C	MSF	AC - LNCMI	PC	Daphne® 7373	-	$\approx$ 1.35 GPa
D	MSF	AC - CEA	PC	Daphne® 7373	-	$\approx$ 1.35 GPa
E	MSF	AC - CEA	µCED	Daphne® 7373	-	$\approx$ 1.35 GPa
F	CVT	DC - MPI	PC	Fluorinert™ FC-72	1.75 K	$\approx$ 1.45 GPa

TABLE 4.1 – Informations générales sur les échantillons étudiés dans le cadre de cette thèse. Lorsque l'échantillon n'a pas été étudié à pression ambiante, la valeur pour T_c n'est pas renseignée.

4.1 Calorimétrie AC à zéro champ

4.1.1 Double transition supraconductrice sous pression

Intéressons-nous tout d'abord aux faibles valeurs de pression, afin de mesurer l'apparition de la deuxième phase supraconductrice induite sous pression initialement observée dans [88]. Les deux échantillons que nous avons particulièrement étudiés sur cette gamme de pressions sont les échantillons A et B.

La Figure 4.1 présente les courbes de chaleur spécifique obtenues sur l'échantillon A. À basse pression, une unique transition dans la phase ambiante SC1 est observée, et

une deuxième anomalie se met à pousser lorsque $p > 0.25\,\mathrm{GPa}$. La Figure 4.2 présente des résultats similaires obtenus sur l'échantillon B dans une cellule piston-cylindre. Les températures critiques, représentées par des triangles bleus et orange, ont été obtenues en ajustant les sauts de chaleur spécifique.

En effet, afin de placer correctement les températures critiques de certaines transitions larges, ou encore de suivre l'évolution des caractéristiques des anomalies en chaleur spécifique (hauteur, largeur, etc.), nous utilisons un modèle d'ajustement gaussien présenté en détail dans l'Annexe B.

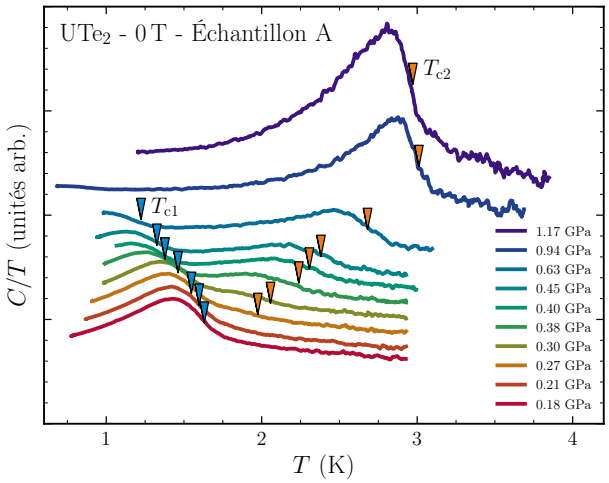


FIGURE 4.1 – Chaleur spécifique à champ nul, pour l'échantillon A. Courbes décalées verticalement pour faciliter la clarté.

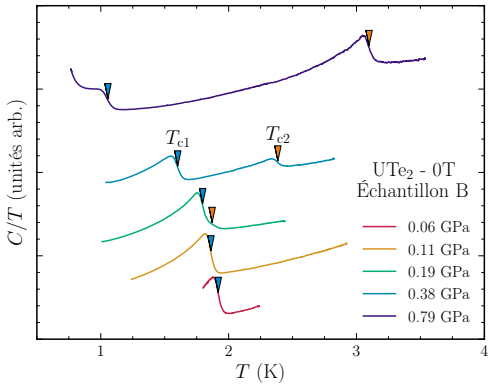


FIGURE 4.2 – Chaleur spécifique à champ nul, pour l'échantillon B. Courbes décalées verticalement pour faciliter la clarté.

Un des aspects les plus frappants de ces mesures est la variation du saut en chaleur spécifique pour la transition SC2. Ce saut, initialement très faible, devient particulièrement important à proximité de la pression critique. Toujours à partir de notre modèle d'ajustement, il est possible de quantifier l'augmentation de ce saut en fonction de la pression. Puisque ces mesures ne sont pas quantitatives, on doit se restreindre à calculer l'augmentation relative à partir d'une certaine pression de référence. La pression de 0.38 GPa a été choisie puisque c'est la plus basse pression commune aux deux mesures à laquelle SC2 est clairement visible. La Figure 4.3 compile les résultats obtenus pour les deux échantillons. La tendance est claire : le saut $\Delta C/T$ associé à la transition dans la phase SC2 est multiplié par plus de 5 fois lorsque la pression augmente.

4.1.2 Transitions magnétiques

À encore plus haute pression, la température critique haute T_{c2} commence à redescendre, puis la supraconductivité disparaît à la pression critique p_c, qui est la zone d'instabilité entre phases supraconductrices et magnétiques. Nous avons pu mesurer le passage entre les deux régimes, en particulier avec les échantillons C et D, dans des cellules piston-cylindre. Les comportements sous pression des deux échantillons étant très proches, les mesures de chaleur spécifique obtenues sont représentées ensemble (Figure 4.4).

Lorsque la supraconductivité est presque supprimée, une large anomalie attribuée à la transition WMO apparaît à haute température (environ 4.5 K). La phase WMO se

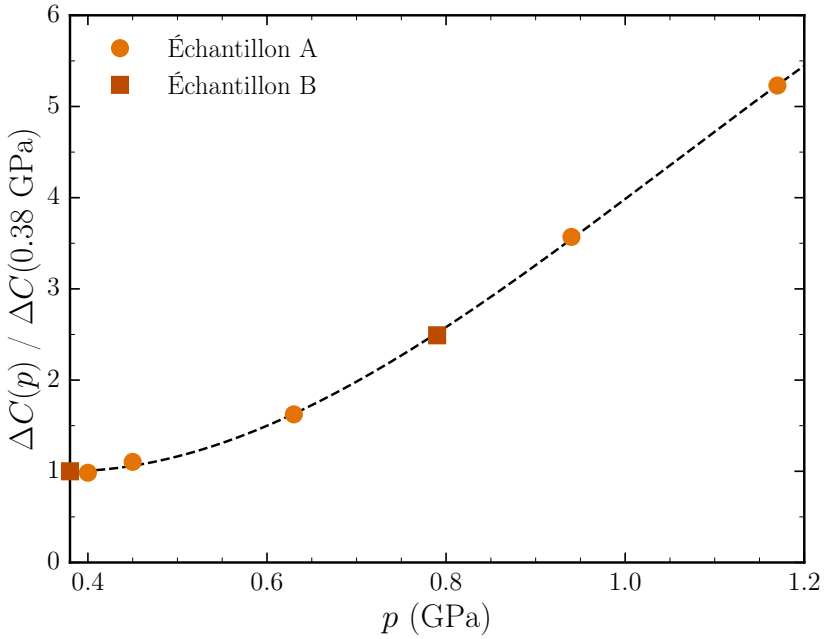


FIGURE 4.3 – Évolution relative du saut en chaleur spécifique de la transition SC2 sous pression, pour les mesures de calorimétrie AC réalisées sur les échantillons A et B.

stabilise à des températures de plus en plus hautes lorsque la pression augmente, en accord avec les résultats déjà présents dans la littérature [90]. L'ordre antiferromagnétique à longue distance est aussi observé dans les deux échantillons, sous la forme d'une anomalie relativement raide en chaleur spécifique. En revanche, contrairement à la phase WMO, l'ordre AFM est peu dépendant de la pression et n'est observé que lorsque la supraconductivité semble entièrement supprimée.

4.2 Calorimétrie quantitative sous pression

Bien que la calorimétrie alternative sous pression ait été capable de fournir de nombreuses informations sur le diagramme de phases d'UTe_2 sous pression, il reste particulièrement ardu d'en tirer des informations quantitatives. Afin d'obtenir la valeur de γ, ou de $S(T)$ sous pression, un dispositif plus précis est nécessaire. En novembre 2024, nous avons lancé une campagne de mesures par calorimétrie quasi-adiabatique, au sein de l'Institut Max Planck (Chimie physique des solides) à Dresde.

Les mesures présentées ci-dessous ont été réalisées conjointement avec les équipes sur place. Nous souhaitons ici mettre en avant la participation de Elena Hassinger, Michael Nicklas, Robert Borth, et particulièrement Meike Pfeiffer, notamment pour leur assistance dans la mise à disposition du dispositif de mesure, de la détermination de l'addenda, et de la prise en charge des mesures à haute pression.

4.2.1 Échantillon d'UTe_2 préparé

Comme expliqué précédemment (Chapitre 3), une détermination précise de la chaleur spécifique quantitative nécessite un signal suffisamment grand par rapport à la contribution de l'environnement, ou « addenda ». Les échantillons de plus grande taille sont

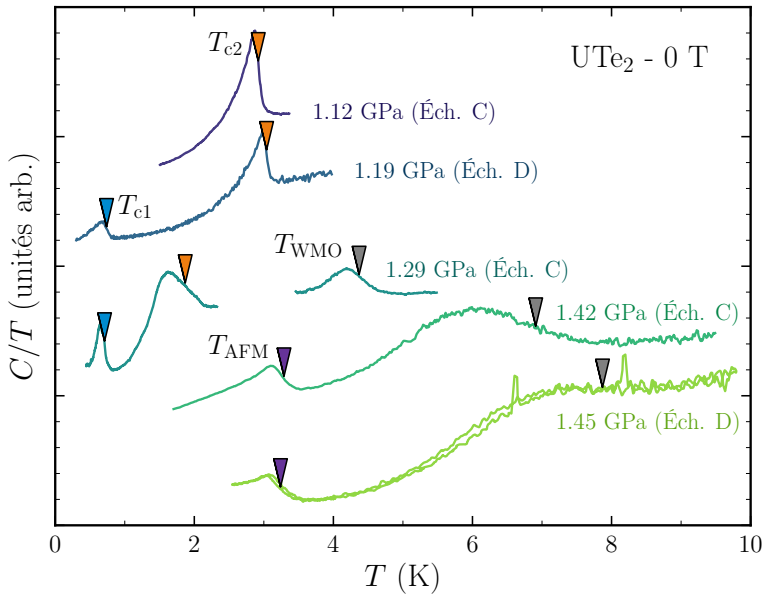


FIGURE 4.4 – Chaleur spécifique en fonction de la température à différentes pressions pour les échantillons C et D. Les triangles bleus et orange représentent les transitions supraconductrices SC1 et SC2. Les triangles violets et gris représentent les transitions magnétiques AFM et WMO. Pour des raisons pratiques, la courbe à $p = 1.29\,\text{GPa}$ a dû être mesurée en deux fois, d'où le trou dans les données. Par souci de lisibilité, les courbes ont été translatées et mises à l'échelle afin de pouvoir être comparées. L'amplitude apparente des transitions n'est donc pas à prendre en compte ici.

donc préférés, et notamment ceux synthétisés par transport de vapeur chimique (CVT). La Figure 4.5 (gauche) présente l'échantillon utilisé pour ces mesures (échantillon F).

D'une masse $m = 23.73\,\text{mg}$, et d'un volume de $V = 2.573\,\text{mm}^3$, l'échantillon occupe 60 % de l'espace total disponible dans la capsule de pression. Une première mesure préliminaire a été réalisée à Grenoble dans un PPMS QuantumDesign® afin de caractériser la transition supraconductrice. Les données de chaleur spécifique obtenues sont montrées en Figure 4.5 à droite. Il possède une température critique plus basse que la plupart des échantillons MSF, ainsi qu'une grande chaleur spécifique résiduelle $\gamma_0/\gamma \approx 40$ %, comme attendu dans les échantillons synthétisés par CVT. Néanmoins, il présente une transition grande et étroite. Nous avions donc bon espoir quant au succès de ces mesures.

4.2.2 Mesure

Un dispositif de calorimétrie quasi-adiabatique détermine la chaleur spécifique de l'échantillon, mais aussi de son environnement (cellule, milieu transmetteur, etc.), suivant une méthode décrite dans le Chapitre 3. L'addenda à soustraire pour ne garder que la contribution de l'échantillon a été obtenue par différentes mesures, suivant une procédure décrite plus en détail dans l'Annexe D.

4.2.3 Évolution de la supraconductivité sous pression

La Figure 4.6 présente les résultats de chaleur spécifique obtenus pour six pressions en-dessous de $p_c = 1.45\,\text{GPa}$, et pour des températures inférieures à 4 K. À pression ambiante, une unique transition (SC1) est observée à $T_c = 1.75\,\text{K}$. À 0.55 GPa, la deuxième

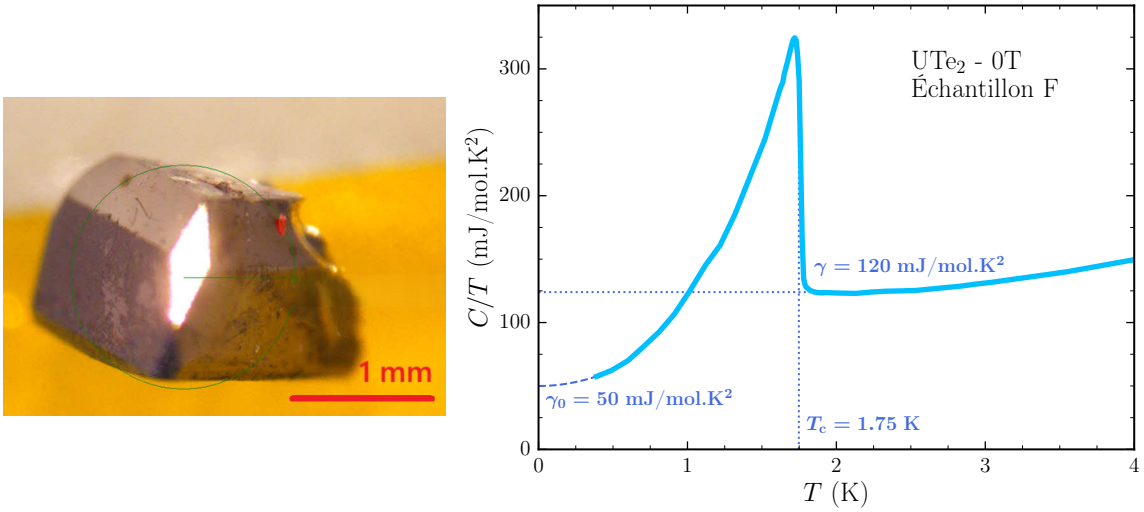


FIGURE 4.5 – Photographie de l'échantillon F à gauche, et sa chaleur spécifique à pression ambiante à droite.

transition (SC2) est visible, bien que très faible en amplitude. À l'instar des résultats obtenus en calorimétrie alternative, T_{c1} décroît sous pression tandis que T_{c2} augmente jusqu'à $p \approx 1\,\mathrm{GPa}$.

La Figure 4.7 permet de visualiser le passage de la pression critique, qui dans cet échantillon vaut environ $p_c = 1.45\,\mathrm{GPa}$. Deux éléments sont particulièrement notables. Tout d'abord, l'ordre magnétique qui se développe à 1.48 GPa ne coexiste jamais avec la supraconductivité. Au contraire, à $p = 1.43\,\mathrm{GPa}$, la phase WMO présente déjà des signes d'apparition en-dessous de p_c, sous la forme d'une anomalie très large à $T \approx 4.2\,\mathrm{K}$. Ces observations sont similaires à ce que nous observions déjà dans les cellules piston-cylindre (échantillons C et D, cf. section précédente).

À 1.43 GPa, juste avant la pression critique, les anomalies supraconductrices se retrouvent drastiquement modifiées. SC1 est caractérisée par un saut particulièrement haut et étroit, tandis que le saut associé au passage dans la phase SC2 est très symétrique, s'éloignant de la forme attendue d'une transition du second ordre dans l'approximation de champ moyen. L'origine de ces transformations est hors de portée du cadre de nos mesures, mais on peut supposer qu'elles sont liées à la forte augmentation des fluctuations lorsque la pression augmente, soit à cause de la proximité avec l'ordre antiferromagnétique à longue distance, soit à cause d'une interaction entre les phases supraconductrices et WMO. Néanmoins, le fait que SC1 et SC2 se retrouvent modifiées de manières si distinctes semble suggérer que les mécanismes sous-jacents de ces deux phases pourraient être différents (cf. Chapitre 5).

4.2.4 Évolution du coefficient γ et bilan entropique

Pour des pressions en-dessous de $\approx 1.3\,\mathrm{GPa}$, l'état normal d'$UTe_2$ est un liquide de Fermi dont le coefficient γ peut-être obtenu en utilisant notre modèle d'ajustement des transitions supraconductrices. Au-delà, le coefficient est obtenu graphiquement au-dessus de la phase WMO.

Parallèlement, l'intégrale d'entropie (de 0 à 6 K), notée $S^{6\mathrm{K}}$, peut être obtenue en intégrant l'aire sous la courbe. Aux basses températures, la chaleur spécifique est extrapolée linéairement à 0 K, à la valeur de chaleur spécifique résiduelle $\gamma_0 = 50\,\mathrm{mJ\,mol^{-1}\,K^{-2}}$,

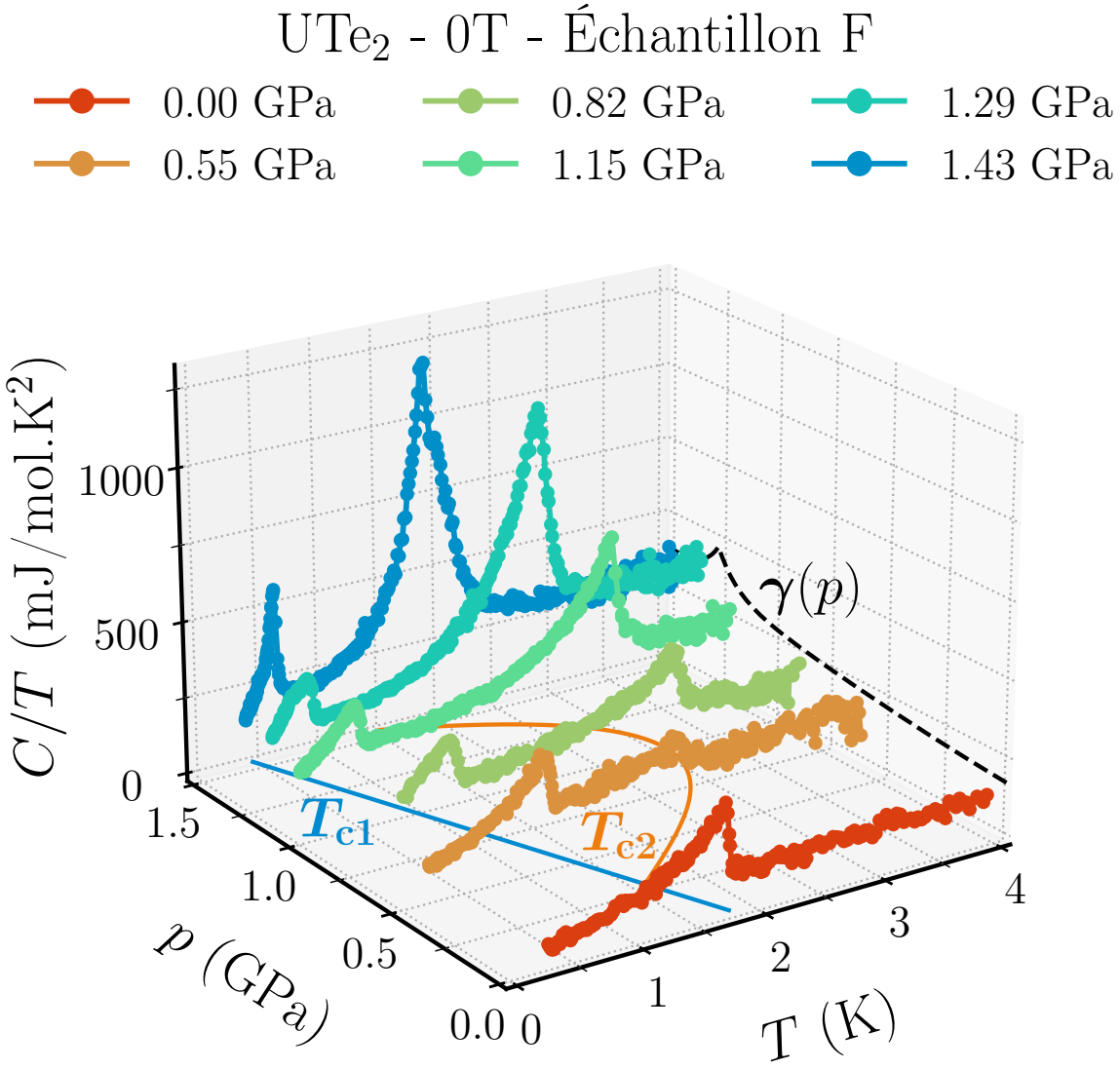


FIGURE 4.6 – Courbes de chaleur spécifique à différentes pressions. Une représentation schématique de l'évolution des deux températures critiques est tracée dans le plan $z = 0$.

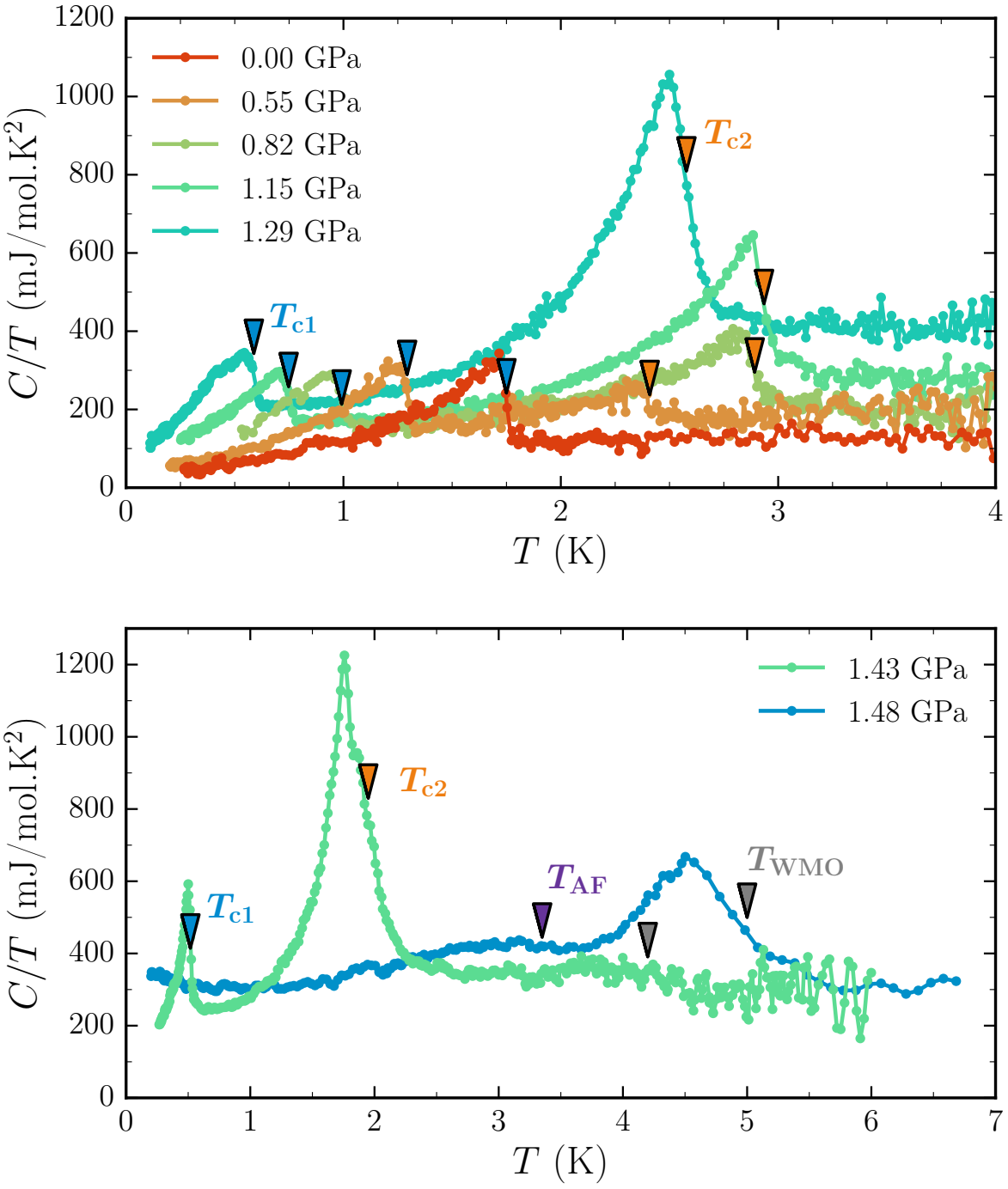


FIGURE 4.7 – Chaleur spécifique sous pression à basse et haute pression de l'échantillon F. Les triangles bleus et orange représentent les transitions supraconductrices dans les phases SC1 et SC2. Les triangles violet et gris représentent les transitions magnétiques AFM et WMO.

que l'on a supposée indépendante de la pression. À haute température pour les quatre premières pressions, l'état normal est extrapolé linéairement en négligeant une éventuelle contribution des phonons.

La Figure 4.8 rassemble l'évolution relative de ces deux grandeurs sous l'effet de la pression. Dans un liquide de Fermi, on s'attend à avoir $\Delta S \propto \gamma$, et cette relation devrait tenir même dans l'état normal au-dessus d'une phase supraconductrice si l'entropie est bien conservée. Non seulement le bilan entropique est bien respecté à pression ambiante, mais on observe également que sous pression, à la fois γ et l'entropie augmentent de manière similaire. Avant p_c, les deux atteignent un maximum vers 1.25 GPa, où ils sont multipliés à plus de trois fois leur valeur à pression ambiante.

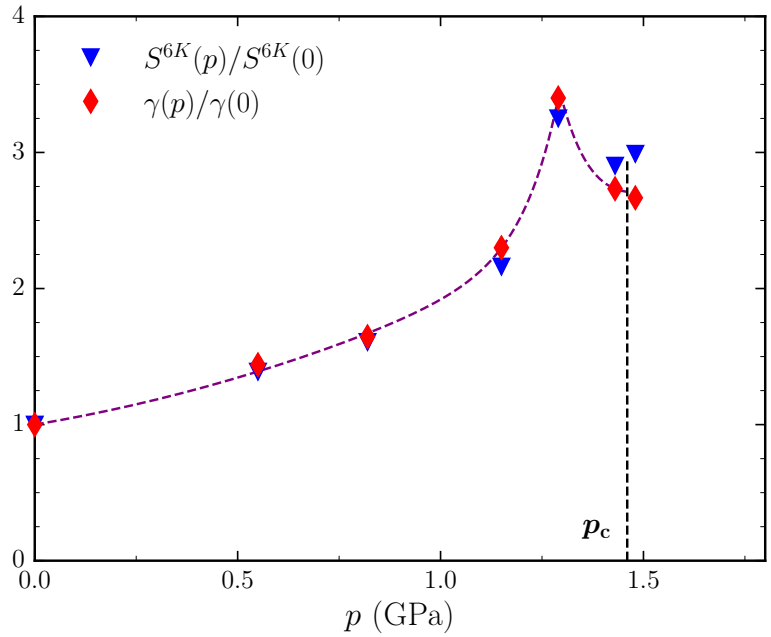


FIGURE 4.8 – Évolution relative de γ et de l'intégrale d'entropie à l'approche de la pression critique.

Il semble donc clair que la pression a une influence forte sur la masse effective électronique $m^* \propto \gamma$ dans UTe_2 (cette augmentation de m^* sera aussi observée sous champ dans les parties suivantes, mais de manière beaucoup plus indirecte). On peut comparer l'augmentation de m^* que nous proposons ici avec les résultats publiés dans la littérature. Dans [96], les auteurs étudient deux échantillons. Les deux échantillons voient leur coefficient A en résistivité fortement amplifié sous pression, atteignant un maximum avant la pression critique (dans le premier échantillon, A est maximal à $p = 1.55$ GPa et vaut ≈ 8 fois sa valeur à pression ambiante ; dans le second échantillon, A culmine à $p = 1.30$ GPa à ≈ 4 fois sa valeur initiale). Dans [88], le coefficient A se voit multiplié par 6 à l'approche de p_c, en décrivant un maximum similaire à 1.3 GPa, légèrement avant la pression critique $p_c = 1.6$ GPa. Le comportement qualitatif de ces deux études semble en accord avec nos résultats. Rappelons que dans un liquide de Fermi, A évolue comme γ^2 et m^{*2} selon le rapport de Kadowaki-Woods des composés à fermions lourds (Chapitre 1).

Néanmoins, obtenir des informations exploitables sur la masse effective à partir du coefficient A demeure très délicat dans ces conditions. Tout d'abord, l'influence des phases magnétiques sous pression rend la détermination de la valeur de A particulièrement incertaine. De plus, la relation de Kadowaki-Woods n'est plus forcément respectée

à proximité d'un point critique quantique, à cause des éventuels comportements non-liquide de Fermi. Au contraire, nos résultats proposent pour la première fois une mesure directe de l'augmentation de $\gamma(p)$, confirmant ce que suggéraient les résultats en résistivité, à savoir une augmentation notable de la masse effective sous pression (environ 3 fois la valeur à pression ambiante).

Notons tout de même que puisqu'un seul échantillon (à RRR faible qui plus est) a été mesuré, le caractère intrinsèque ou extrinsèque de cette valeur pour le facteur de 3 dans l'augmentation de m^* est difficile à évaluer. Une étude plus poussée sous pression sur plusieurs échantillons serait nécessaire pour clarifier la situation.

4.2.5 Saut de chaleur spécifique

Grâce au caractère quantitatif de ces mesures, il est dorénavant possible de discuter de la hauteur absolue des transitions mesurées (sauf pour SC2 à la plus haute pression, n'ayant plus une forme de transition type « champ moyen », où le saut est obtenu graphiquement). La Figure 4.9 présente l'amplitude de l'anomalie en fonction de la pression pour SC1 et SC2. De manière générale, la transition SC1 voit son amplitude de transition légèrement diminuer sous pression, tandis que le saut pour SC2 augmente de manière très intense. Sur toutes les pressions mesurées, ce saut est multiplié par 10 juste avant la pression critique. Le facteur de 5 prédit par nos mesures dans les cellules piston-cylindre (cf. section précédente) sous-estimait donc largement l'augmentation réelle de l'anomalie supraconductrice sous pression, et l'importance d'avoir à notre disposition des mesures quantitatives est ici apparente.

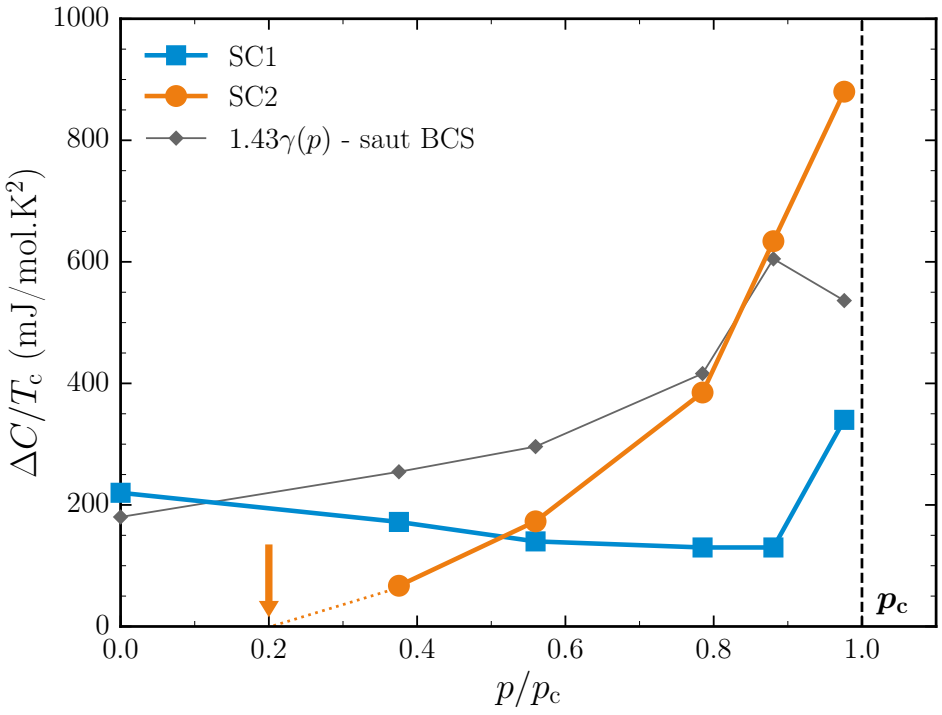


FIGURE 4.9 – Sauts de chaleur spécifique à la transition, pour les phases SC1 et SC2. Les diamants gris représentent un saut prédit par la théorie BCS pour la valeur de γ à chaque pression donnée. La flèche orange correspond à la pression extrapolée à laquelle SC2 apparaît.

Sur la même figure, on fait apparaître le saut attendu d'après la théorie BCS à couplage faible, en prenant en compte l'évolution sous pression du coefficient γ (discutée dans la sous-section suivante). À pression ambiante, il est établi qu'UTe_2 est un supraconducteur à couplage fort [42-44], ce que nous pouvons confirmer avec la valeur ajustée du saut à la transition, supérieur au cas BCS. Sous pression, le saut SC1 diminue puis SC2 est stabilisée, mais le saut associé reste relativement « faible » jusqu'à forte pression. Proche de p_c, $\Delta C/T$ dépasse à nouveau la valeur BCS. Il est difficile de comparer l'amplitude de transition pour SC1 et le cas BCS à haute pression (puisque $T > T_{c1}$ ne correspond pas à l'état normal $C = \gamma(p)T$). Dans ce cas là, on expliquerait plutôt le fait que SC1 soit associé à un saut plus faible que SC2 en prenant en compte deux mécanismes distincts pour les deux phases, de couplages différents, mais aussi faisant intervenir des portions différentes de la surface de Fermi. En revanche, il semble clair que la constante de couplage associée à la phase SC2, et avec la force d'appariement électronique, sont renforcées sous l'effet de la pression. Cette évolution est strictement monotone, et n'est donc pas directement reliée à l'évolution de la température critique T_{c2}, qui présente un maximum. Cela suggère que la diminution de T_{c2} à l'approche de p_c n'est sans doute pas due à une diminution de la valeur de la constante de couplage.

4.2.6 Sur l'existence d'une quatrième ligne de transition

Au vu de nos mesures, T_{c2} apparaît entre 0 et 0.55 GPa sans qu'aucune transition ne soit visible dans SC1. Pour rappel, il est *a priori* impossible d'observer un croisement de trois lignes de transition du second ordre sans qu'une quatrième ligne n'émerge du point d'intersection (Annexe C). Même si une telle quatrième ligne n'a jamais pu être observée expérimentalement, et de manière intrinsèque, sur des échantillons de bonne qualité, peut-être n'est-ce que la conséquence d'incapacités expérimentales, par exemple si cette hypothétique ligne était quasiment verticale dans le diagramme $p-T$, et donc particulièrement délicate à traverser avec des rampes en température. Cependant, même dans ce scénario, on devrait s'attendre à avoir deux phases supraconductrices distinctes à basse température SC1 et SC1'.

Or, remarquons qu'aucun changement particulier n'est observé dans la transition SC1 avant et après l'apparition de SC2, que ce soit dans T_{c1}, la forme de la transition ou la dépendance en température en-dessous de T_{c1} (Figure 4.4 et Figure 4.6). En se basant uniquement sur nos mesures, aucun élément concluant ne nous permet de motiver l'existence d'une quatrième ligne de transition dans le diagramme $p-T$, et nous nommerons systématiquement la phase basse température SC1, à toutes les pressions.

Il est aussi possible d'extrapoler la pression à laquelle SC2 apparait à haute température, à environ $p \approx 0.29\,\text{GPa} = 0.2p_c$. Cette pression, représentée par une flèche orange dans la Figure 4.9, est aussi celle à laquelle le saut de la transition SC2 peut approximativement être extrapolé à 0. Ce résultat fournit une solution au problème posé par le croisement des trois lignes de transition. En effet, un tel diagramme peut être thermodynamiquement permis dans le cas où le saut ΔC sur une des lignes de transition disparaît au point de croisement (Annexe C). Ce scénario pour le diagramme de phases $p-T$ d'UTe_2 est en accord avec nos mesures expérimentales, mais reste pour le moins très étonnant. En effet, comment concilier une transition depuis un état normal dans un état supraconducteur avec une discontinuité de chaleur spécifique tendant vers zéro ? La faible amplitude de ΔC lors de l'apparition de SC2 dans UTe_2 demeure un mystère à élucider.

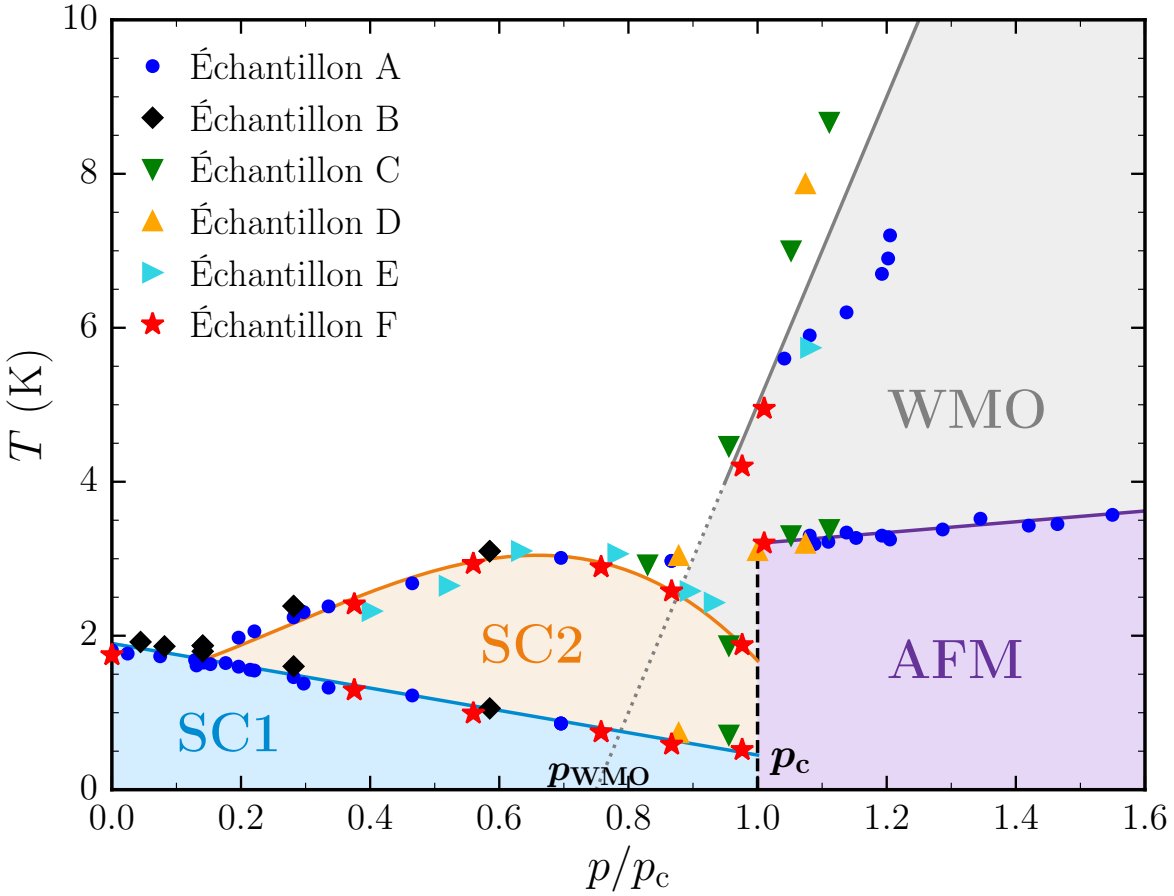


FIGURE 4.10 – Diagramme de phases pression-température à champ nul regroupant tous les échantillons mesurés au cours de cette thèse.

4.3 Diagramme de phases $p - T$ agrégé

L'ensemble des mesures réalisées à champ nul nous permet de construire un diagramme de phases à champ nul compilant tous ces résultats, présenté Figure 4.10. Bien qu'elles concernent des échantillons différents, et des techniques sous pression variées, il reste possible de les comparer en normalisant p par la pression critique. De manière générale, le diagramme de phases que nous obtenons reproduit fidèlement les résultats déjà publiés dans la littérature, avec deux phases supraconductrices, une augmentation de T_c aux pressions intermédiaires, et la présence des phases magnétiques. L'évolution sous pression des deux températures critiques a déjà été discutée précédemment, mais nous pouvons apprécier l'accord général très satisfaisant entre toutes ces mesures. Même remarque pour la transition antiferromagnétique à $T_{AFM} \approx 3\,K$. En revanche, la ligne de transition délimitant la phase WMO dans le diagramme $p - T$ est bien plus disparate, notamment si l'on considère les résultats obtenus sur l'échantillon A. L'origine précise de cet écart est inconnue, mais l'on peut supposer que la phase WMO est plus sensible au désordre dans les échantillons. Puisque l'échantillon A a été mesuré avec une cellule à enclumes de diamant, dans un diamètre réduit taillé dans un joint, on peut aussi supposer que la pression n'était plus complètement hydrostatique, et que WMO possède une dépendance plus grande aux contraintes uniaxiales que la phase antiferromagnétique.

Dans tous les cas, des tendances claires se dessinent : la supraconductivité n'est

rigoureusement jamais observée en même temps que l'ordre magnétique. À haute pression (juste avant la pression critique), à la fois T_{c1} et T_{c2} décroissent avant de disparaître brutalement à $p = p_c$, indiquant le très probable caractère premier ordre de la transition. De plus, la température critique présente systématiquement un maximum avant p_c, au-delà de laquelle T_{c1} et T_{c2} diminuent toutes deux.

La présence de la phase WMO en-dessous de la pression critique a pu être observée dans les échantillons C et F, et SC2 semble clairement émerger depuis la phase WMO. Bien qu'il soit difficile de la détecter à plus basse pression, notamment à cause de la largeur de l'anomalie associée, il semble raisonnable de penser que la ligne de transition se poursuit jusqu'à rencontrer la phase SC2. Lorsqu'une phase supraconductrice émerge à proximité d'une phase magnétique, une coexistence des deux phases est parfois observée, comme dans $CeRhIn_5$ [12]. Ici, aucune coexistence WMO-SC2 n'a cependant pu être mise en évidence dans le diagramme $p - T$ (*idem* sous champ, cf Chapitre 6).

La transition WMO s'extrapole à 0 K à une pression p_{WMO} proche de la pression maximisant la température critique. Or nous avons aussi établi que l'intensité du couplage $\propto \Delta C/\gamma T_c$ augmente sous pression indépendamment de la valeur de T_{c2}. À partir d'un certain point, la pression a donc un effet étonnant : elle intensifie les corrélations électroniques (et, par la même, γ et m^*) au sein d'UTe_2, ainsi que le coefficient de couplage, mais la température critique se met tout de même à diminuer. Une possible explication pourrait venir de l'interaction avec les phases magnétiques, qui font diminuer la densité d'électrons disponibles pour s'apparier (et avec, la température critique), tandis que les corrélations électroniques sont suffisamment intensifiées pour que la valeur du saut ΔC continue d'augmenter. Bien qu'il s'agisse d'une situation demeurant hautement inhabituelle, le diagramme de phases présenté ici semble dans tous les cas illustrer l'importance de l'interaction avec les phases magnétiques dans la stabilisation de la phase SC2 d'UTe_2.

Résumé en français

Nos mesures calorimétriques sur cinq échantillons MSF et un échantillon CVT d'UTe_2 confirment toutes le diagramme de phases $p-T$ présenté dans la littérature. En particulier, nous confirmons l'existence d'une transition du premier ordre dans une phase ordonnée, antagoniste à la supraconductivité, et d'une ligne de transition WMO dont la phase SC2 induite sous pression semble émerger. Bien que le maximum de T_c pour SC2 corresponde à la pression critique extrapolée de la phase WMO, et donc que ces deux phases semblent fortement liées, la question de savoir si une coexistence existe entre WMO et SC2 demeure ouverte à ce jour.

Les mesures de chaleur spécifique quantitatives permettent une détermination absolue du coefficient γ, et apportent une preuve directe que la masse effective électronique m^* est triplée sous l'effet de la pression. L'analyse quantitative des discontinuités de chaleur spécifique nous fournit également un argument thermodynamique afin de justifier l'absence d'une quatrième ligne dans le diagramme de phases.

Summary in English

We carried out calorimetry measurements on five MSF samples and one CVT sample of UTe_2, that all confirm the $p-T$ superconducting phase diagram published in the literature. In particular, the presence of a pressure-induced first-order transition into an ordered phase (competing with superconductivity) is confirmed, as well as a transition line into the WMO state, from which SC2 seems to emerge. Although the maximum T_c for SC2 matches the extrapolated pressure for the WMO phase, hinting to the close link these two phases might share, whether WMO and SC2 can coexist is still an open question.

Our quantitative calorimetry measurements allowed an absolute determination of the γ coefficient, bringing a direct proof that the electronic effective mass m^* triples its value under pressure. Quantitative analysis of the specific heat jump at the SC2 transition also allowed us to thermodynamically justify the absence of a fourth transition line inside the phase diagram.

Chapitre 5

Étude par calorimétrie d'UTe_2 sous pression et champ magnétique $\boldsymbol{H} \parallel \boldsymbol{b}$

UTe_2 est un matériau anisotrope, qui présente des propriétés radicalement différentes pour des champs appliqués suivant les trois différents axes cristallographiques. L'axe $\boldsymbol{b}$ notamment y joue un rôle singulier : il s'agit de la direction dans laquelle la limite de Pauli est la plus fortement dépassée. Une nouvelle phase supraconductrice, distincte de la phase à zéro champ, est favorisée (renforcée, même) sous champ jusqu'à $H_{\mathrm{M}} = 35\,\mathrm{T}$ où une transition métamagnétique s'opère, tuant par la même la supraconductivité dans le matériau.

Si la situation est désormais comprise à pression ambiante, une clarification complète du diagramme de phase température-champ-pression manque encore à l'appel. Les mesures présentées dans cette partie ont toutes le même objectif : établir une relation entre les phases supraconductrices qui apparaissent sous champ ($\boldsymbol{H} \parallel \boldsymbol{b}$) et pression, et tenter d'en tirer une conclusion sur leur nature.

5.1 Similitudes entre les phases induites sous pression et sous champ

De nombreux résultats expérimentaux dans la littérature semblaient déjà aller en faveur d'une connexion entre la phase supraconductrice induite sous champ $\boldsymbol{H} \parallel \boldsymbol{b}$ à pression ambiante (HF) et celle induite sous pression à champ nul (SC2). Des mesures de résistivité sous champ montraient déjà en 2020 que, sous pression, le champ métamagnétique H_{M} décroît continûment, tandis que le renforcement sous champ s'estompe progressivement jusqu'à disparaître quelque part entre 0.57 et 1 GPa [83]. Évidemment, de telles mesures de résistance électrique n'étaient pas en mesure de faire la distinction entre plusieurs phases supraconductrices.

D'autres méthodes ont réussi à mettre en évidence différentes phases sous pression, comme des montages de Tunnel Diode Oscillator (TDO). Il a notamment été montré qu'à 0.4 GPa la phase induite sous pression entoure complètement la phase basse pression dans le diagramme de phase $T - H$ [91]. Puisqu'aucune autre ligne de transition n'a été détectée, ces données constituent un indice sur le lien entre SC2 et HF, même si l'évolution continue de ces phases sous de faibles augmentations de pression reste manquante.

Des mesures récentes de RMN en conditions ambiantes, sous champ et sous pression

ont également permis de montrer que le Knight shift ΔK ne présente aucune décroissance en entrant dans la phase HF ou la phase SC2 [111, 112], soulignant la similitude entre ces deux phases.

Enfin, des mesures récentes de calorimétrie alternative sous champ et à pression ambiante ont permis de calculer la valeur du coefficient de couplage λ en fonction du champ (dans le cas où HF est une phase spin-triplet) [84]. Fait intéressant, les valeurs prises par λ à 30 T, là où le renforcement est maximal, correspondent à des valeurs de T_c d'environ 3 K, soit la valeur de T_c maximale sous pression. Il est ainsi tentant de supposer que le champ selon $\boldsymbol{b}$ et la pression stabilisent la même phase supraconductrice.

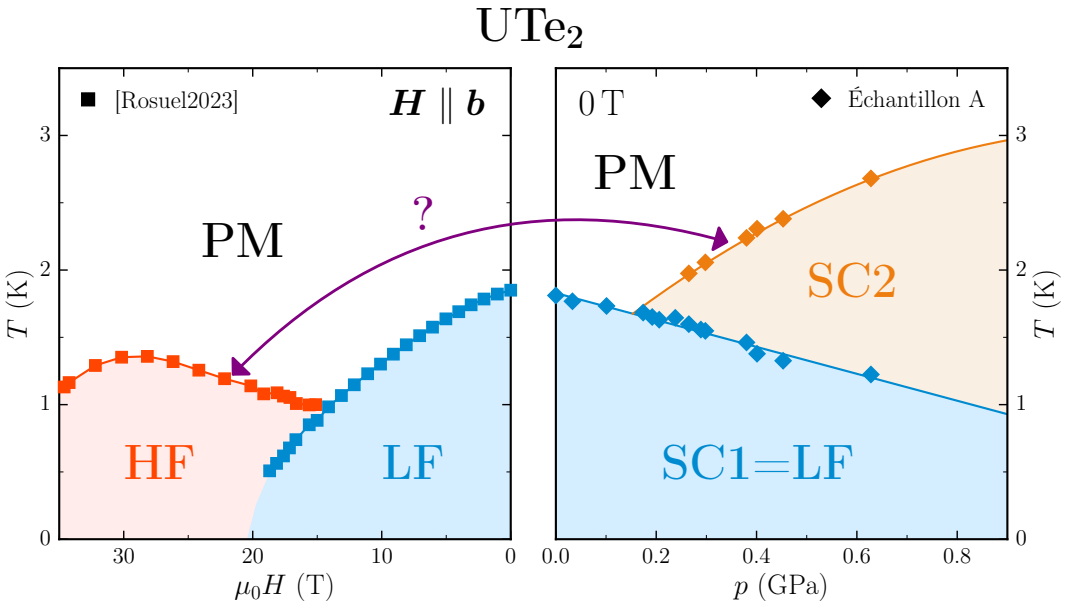


FIGURE 5.1 – Diagrammes de phases déjà établis d'UTe_2, à pression ambiante sous champ $\boldsymbol{H} \parallel \boldsymbol{b}$ (à gauche, données de [84]), et à zéro champ sous pression (à droite, mesures discutées dans le Chapitre 4). Nos mesures tentent d'établir un lien entre les deux phases SC2 et HF sous champ et pression simultanément.

Face à ces résultats, nous avons voulu mesurer la chaleur spécifique d'échantillons de dernière génération (MSF) en cellules de pression, afin d'apporter une réponse définitive à la question du lien entre HF et SC2 (Figure 5.1). La stratégie principale est de suivre l'évolution sous pression des phases induites sous champ, en particulier dans le domaine des faibles pressions ($0 - 0.3$ GPa). Les premières mesures ont été faites en CED dans un cryostat à dilution permettant de changer la pression *in situ* à froid. Le champ maximal que nous pouvions appliquer n'était que de 8 T, et il devenait difficile de distinguer les transitions sous champ à cause d'un affaiblissement du signal au-delà de 6 T. Nos collègues japonais de l'université de Tohoku nous ont partagé des résultats encourageants obtenus à plus haut champ en cellule piston-cylindre. Une deuxième campagne de mesure a donc été organisée, cette fois dans une cellule PC et sous des champs bien plus intenses.

5.2 Mesures au CEA Grenoble en cellules à enclumes de diamant

La première série de mesures que nous avons réalisées afin d'étudier UTe_2 sous pression et sous champ a été réalisée au CEA Grenoble, sur l'échantillon A. Comme évoqué avant, l'avantage principal de notre dispositif réside dans la possibilité de changer la pression à froid, et donc de se placer aux pressions les plus dignes d'intérêt sans trop de difficultés. Dans le cas d'UTe_2, où la phase induite sous pression apparaît entre 0.25 et 0.3 GPa, c'est un avantage crucial pour étudier précisément un intervalle assez réduit de pressions « intéressantes ». L'échantillon a été mesuré dans un cryostat à dilution ^{3}He/^{4}He, pour un champ magnétique maximal de 8 T, et à une fréquence de travail de 127 Hz.

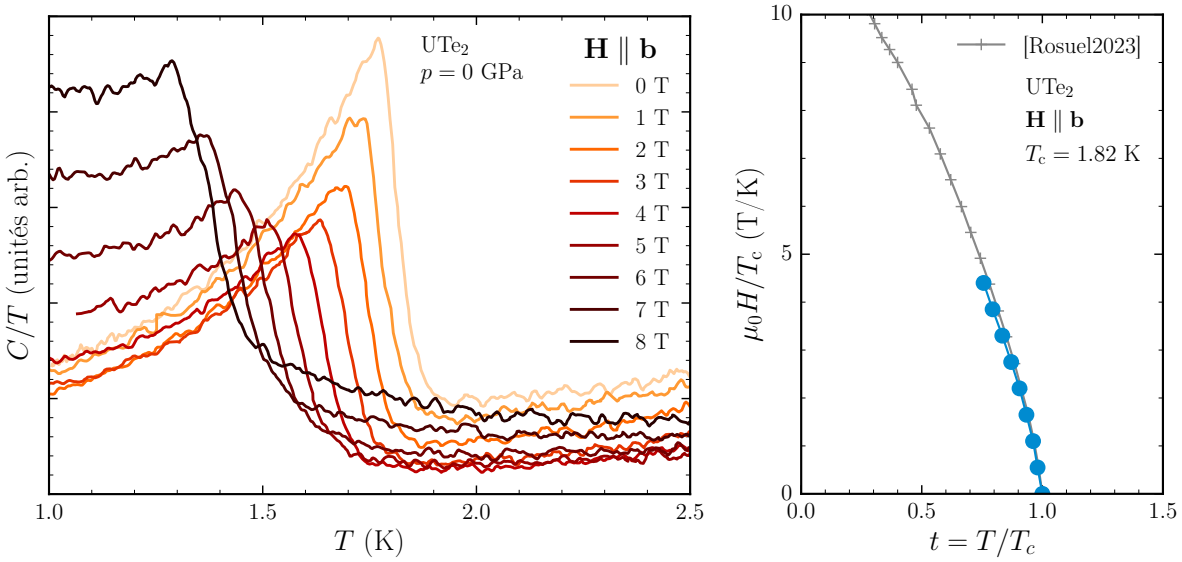


FIGURE 5.2 – (À gauche) Chaleur spécifique C/T à pression ambiante en fonction de la température sous champ de l'échantillon A. Les mesures ont été réalisées à une fréquence d'excitation 127 Hz. (À droite) Diagramme de phase associé, et comparaison avec les données de [84].

La Figure 5.2 présente les résultats obtenus à pression ambiante. À zéro champ, la chaleur spécifique présente un saut relativement raide ($\Delta T = 150$ mK) à la transition pour une température critique de $T_c = 1.82$ K. Sous champ, la température critique diminue, mais s'accompagne également d'une altération dans le signal de chaleur spécifique, dû à la « pousse » sous champ d'une contribution en arrière-plan à partir de $H = 4$ T. Les précédentes mesures en CED réalisées au laboratoire durant les dernières années n'avaient encore jamais présenté telle contribution, la seule différence dans la préparation du montage étant l'utilisation du chauffage résistif à base de laque au carbone. Pour étudier une éventuelle contribution venant du chauffage, la chaleur spécifique de la laque a été mesurée sous champ à basse température, à pression ambiante. En supposant que les propriétés du chauffage ne changent pas drastiquement à basse pression (aucun changement brutal de résistivité n'a par exemple été noté après les pressurisations successives), les résultats, présentés en Figure 5.3, ne permettent malheureusement pas d'expliquer ce qui noie le signal de chaleur spécifique sous champ dans notre cas. Il est

possible que ces dernières aient pour origine des couplages inductifs au sein du montage (entre le chauffage résistif et le thermocouple).

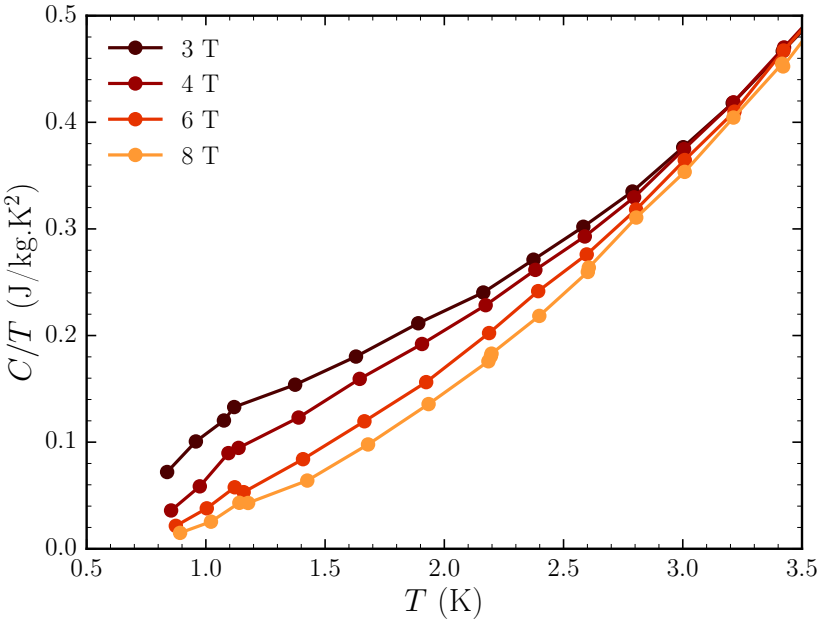


FIGURE 5.3 – Capacité calorifique massique d'une goutte de laque carbone Electrodag® PR-401B (0.68 mg) en fonction de la température et du champ, à pression ambiante. Dans un montage en cellule de pression, la contribution effective exacte du chauffage est difficile à évaluer car nous utilisons une quantité infime de laque. On peut supposer que la laque posée sur les échantillons a une masse *a minima* 100 fois plus faible que pour la mesure présentée ici. À 2 K, cela correspond à une contribution maximale de 1 % au signal de chaleur spécifique venant de l'échantillon (à pression ambiante). L'apport du chauffage à la chaleur spécifique mesurée ici peut visiblement être négligé.

Pour de telles mesures à pression ambiante, il reste encore possible de suivre la transition supraconductrice sous champ sans ambiguïté (nous verrons plus bas que, sous pression, il devient bien plus difficile de discerner les transitions). Sur la partie droite de la Figure 5.2, le diagramme de phase $T-H$ est représenté, ainsi que les données issues de [84] (mesures sur un échantillon bien aligné selon $\boldsymbol{b}$). Si la pente à bas champ est identique, on observe une très légère déviation des deux diagrammes à partir de $H = 5$ T, qui peut s'expliquer par un petit défaut d'alignement de l'échantillon dans la cellule. Pour des mesures limitées à 8 T, cet alignement reste cela dit tout à fait satisfaisant.

À plus haute pression, à $p = 0.38$ GPa, les deux phases supraconductrices SC1 (présente à pression ambiante) et SC2 (induite sous pression) sont très clairement séparées. La Figure 5.4 montre différentes courbes de chaleur spécifique lorsque le champ est appliqué à cette pression. Les deux phases restent distinctes sous champ avec des dépendances différentes : le champ critique de SC2 est visiblement plus raide. L'apparente robustesse sous champ magnétique de SC2 n'est pas sans rappeler celle de la phase HF à pression ambiante. Étudier le diagramme de phase $H-T$ à une pression où SC2 n'est pas encore présente pourrait donc se révéler particulièrement intéressant.

À 0.19 GPa, nos mesures montrent qu'il n'y a *a priori* qu'une seule transition observable à champ nul, mais que deux transitions apparaissent sous champ pour $H \geqslant 6$ T (Figure 5.5). La pente vraisemblablement très raide de cette phase induite sous champ

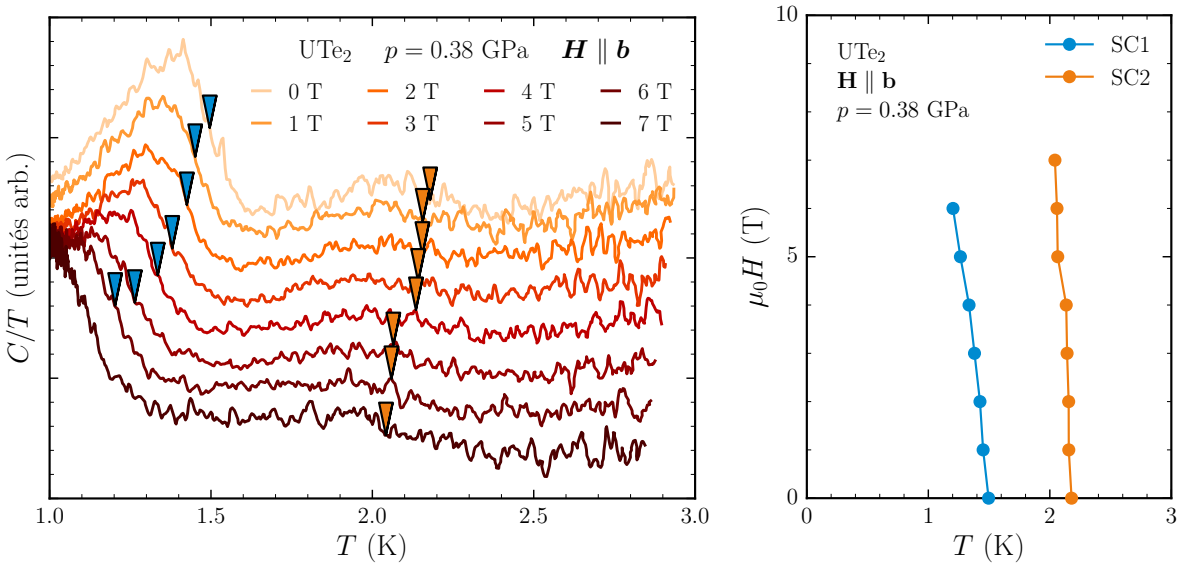


FIGURE 5.4 – (À gauche) Chaleur spécifique C/T sous champ à $p = 0.38\,\text{GPa}$ de l'échantillon A. (À droite) Diagramme de phase associé. Les points bleus (resp. orange) représentent les phases SC1 (resp. SC2).

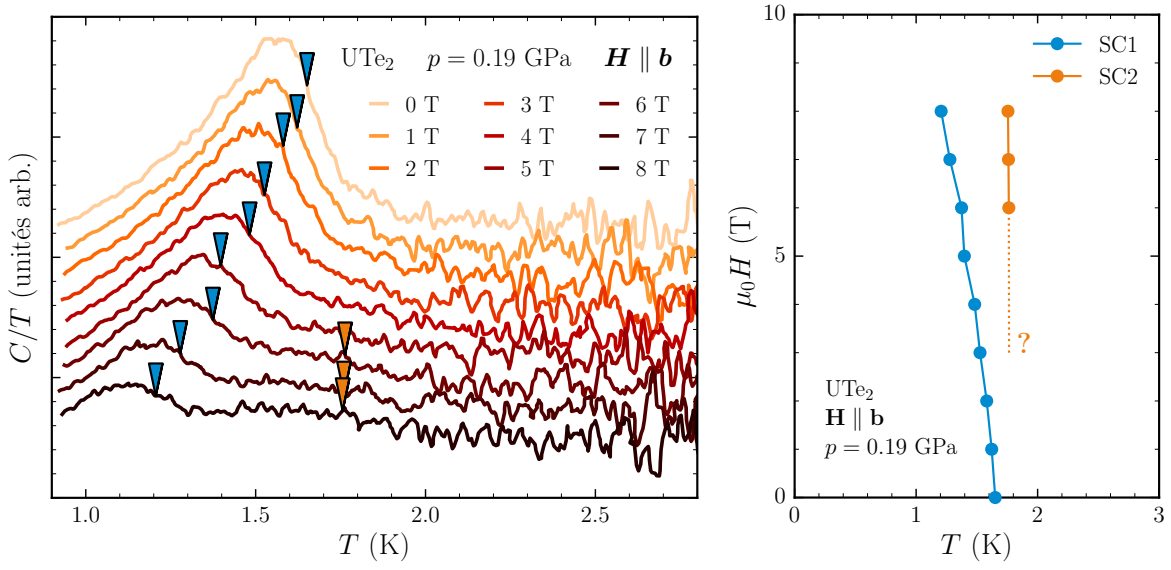


FIGURE 5.5 – Chaleur spécifique C/T sous champ à $p = 0.19\,\text{GPa}$ de l'échantillon A. (À droite) Diagramme de phase associé. Les points bleus (resp. orange) représentent les phases SC1 (resp. SC2).

est encore une fois un indice d'un potentiel lien entre HF et SC2, mais la limite maximale du champ que nous pouvons appliquer est un obstacle majeur. Pire : tout comme à pression ambiante, les transitions sous champ deviennent rapidement difficiles à discerner au-delà de $\approx 6\,\mathrm{T}$. C'est particulièrement le cas pour les transitions vers la phase HF, qui apparaissent extrêmement larges et faibles en amplitudes, et dont on ne peut donc pas placer les température critiques avec certitude. Comme la transition haute température ne peut pas être suivie à bas champ, il est impossible d'affirmer si la double transition est bel et bien absente à champ nul.

Avec ces résultats préliminaires en CED, nous avons déjà une indication que HF et SC2 seraient identiques. Mais une étude plus poussée, à des champs beaucoup plus intenses et avec des courbes plus propres, reste nécessaire pour prouver sans équivoque la connexion entre ces deux phases.

5.3 Mesures sous champs magnétiques intenses en cellule piston-cylindre

L'avantage de la cellule PC par rapport à une CED pour ces mesures réside dans son plus grand volume utilisable. Nous pouvons y placer des échantillons plus gros, et un thermomètre moins sensible aux champs magnétiques. De plus, la pression maximale atteignable en cellule PC est largement suffisante puisque nous nous intéressons principalement aux basses pressions.

Cette nouvelle campagne de mesures a été réalisée au Laboratoire Magnétique des Champ Intenses (LNCMI) de Grenoble, sur la plateforme M10, en collaboration avec Gabriel Seyfarth. Un échantillon d'UTe_2 de haute qualité, synthétisé en flux de sel (MSF), a été placé dans une cellule piston-cylindre. Les détails du montage ont été discutés dans le Chapitre 3. La cellule a été installée sur une canne dans un cryostat ^{3}He, permettant de refroidir en pompant sur de l'hélium 3 liquide ou gazeux. Nous avons pu atteindre des températures entre 800 mK et 3.5 K, et des champs statiques jusqu'à 29.5 T. Ensuite, les mesures ont pu être continuées au CEA Grenoble dans un cryostat à dilution avec des champs atteignant 15 T.

La fréquence de travail était de 223 Hz au LNCMI, pour des oscillations en température T_{AC}/T variant entre 0.2 et 0.3 % suivant la température.

5.3.1 Double transition supraconductrice sous champ

Les résultats obtenus à pression quasi-ambiante ($p = 0.06\,\mathrm{GPa}$) sont représentés en Figure 5.6. À champ nul, une unique transition supraconductrice (phase SC1) est observée à 1.92 K. Pour des champs « faibles » appliqués suivant $\boldsymbol{b}$, la température critique décroît de manière usuelle. Lorsque $H \approx 15\,\mathrm{T}$, en revanche, une deuxième transition supraconductrice, renforcée sous champ, apparaît (phase HF). Évidemment, les mesures calorimétriques présentées ici ne sont pas une preuve de la supraconductivité dans le matériau, mais nous connaissons par ailleurs la dépendance en champ du champ critique dans UTe_2 à pression ambiante, obtenu par résistivité [85]. Lorsque les deux transitions sont très proches, la transition HF est très subtile. Mais, à plus haut champ, elle devient très clairement visible. En traçant le diagramme de phases correspondant, il est possible de comparer par rapport aux données de la littérature [84]. Si la phase à bas champ SC1 évolue de façon quasi-identique entre ces deux mesures, ce n'est pas le cas de la

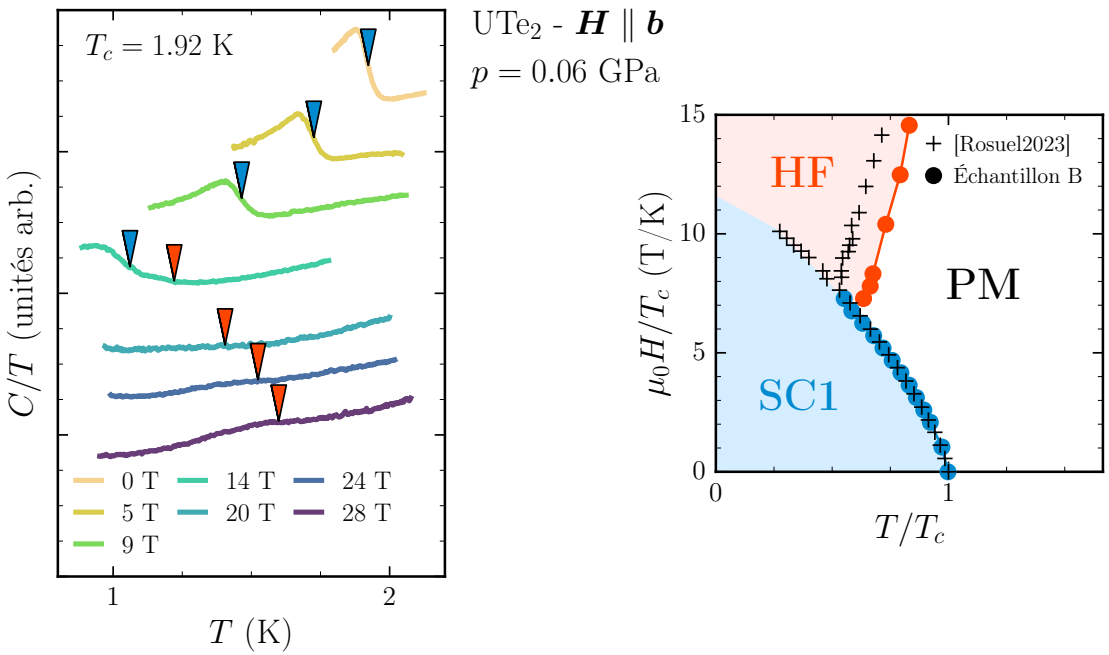


FIGURE 5.6 – (À gauche) Courbes de chaleur spécifique C/T) à pression ambiante pour différents champs sélectionnés de 0 à 28 T. Par souci de clarté, les données ont été translatées verticalement. (À droite) Diagramme de phase $H - T$ associé à ces mesures (ensemble complet des courbes disponible dans le supplément de [125]), et celles issues de [84] (croix noires) pour comparaison. Les triangles et points bleus (resp. rouges) correspondent aux transitions vers la phase bas champ (resp. haut champ).

phase haut champ. En effet, au-dessus de 15 T, nos mesures présentent des températures critiques plus élevées. La faible valeur de pression résiduelle ne permet pas d'expliquer une différence aussi grande. En réalité, cet écart de température critique entre ces deux mesures s'explique surtout par la qualité des échantillons. Nous avons ici utilisé un échantillon MSF de dernière génération, tandis que le diagramme de phase de [84] est issu d'un échantillon CVT de pureté moindre. Ce résultat, déjà signalé dans [72], montre une plus grande dépendance de HF que SC1 face à la qualité des échantillons.

5.3.2 Rampes en températures sous pression et champ

Au cours de cette campagne d'expériences en champs intenses, nous avons été capables d'appliquer cinq pressions différentes dans notre cellule : 0.06 GPa, 0.11 GPa, 0.19 GPa, 0.38 GPa, 0.79 GPa. Puis, deux pressions supplémentaires (1.19 et 1.35 GPa) ont été mesurées au CEA. La pression à laquelle la phase haute pression SC2 apparaît est $\approx$ 0.25 GPa, donc ces valeurs de pressions sont largement suffisantes pour sonder efficacement le diagramme de phases $p - H - T$.

Les courbes de chaleur spécifique sous champ pour chacune de ces pressions sont partiellement représentées en Figure 5.7 (les données complètes sont consultables dans le supplément de [125]). Comme vu précédemment, à 0.06 GPa, soit à pression quasi-ambiante, la phase HF apparaît pour des champs au-dessus de $\approx$ 15 T. Tandis que SC1 semble supprimée aux alentours de 20 T, la supraconductivité dans UTe$_2$ survit jusqu'à 30 T à travers la phase HF. Lorsque le champ augmente, la température critique de cette phase augmente, témoignant d'un très fort renforcement sous champ de la supraconduc-

tivité.

Pour une pression légèrement supérieure, à $p = 0.11\,\mathrm{GPa}$ la situation est similaire, à la différence près que les deux phases se séparent à un champ plus faible (environ 8 T. La température critique et le champ critique à 0 K de SC1 ont tous les deux diminué. On note aussi que la transition de l'état normal vers HF est un peu plus marquée.

À une pression de $p = 0.19\,\mathrm{GPa}$, le champ auquel les deux transitions coexistent a encore diminué. À tel point qu'il est désormais possible d'observer des traces de la deuxième transition jusqu'à un champ nul. Cette dernière présente toujours des caractéristiques similaires comparées aux pressions précédentes, notamment une largeur importante et un renforcement sous champ. Autre observation cruciale : aucune autre transition n'a été détectée mises à part celle-ci et la transition basse température vers SC1.

En appliquant une pression hydrostatique plus grande encore, on sépare encore davantage les deux températures critiques à zéro champ. Cette fois, à $p = 0.38\,\mathrm{GPa}$, il est désormais clair que la température critique haute T_{c2} correspond aussi à une transition vers la phase induite sous pression SC2. Cette transition est d'ailleurs de plus en plus marquée, même à champ nul. De plus, lorsque le champ suivant $\boldsymbol{b}$ atteint $\approx 29\,\mathrm{T}$, aucune transition n'est visible : la supraconductivité est entièrement supprimée. La forme du champ critique, qui était auparavant fortement renforcé sous champ, est maintenant celle d'un « S » inversé, avec une pente initiale quasiment verticale.

À $p = 0.79\,\mathrm{GPa}$, la transition haute est encore plus marquée que la transition basse, même si l'élargissement important sous champ reste une caractéristique robuste de cette transition. La dépendance sous champ a aussi grandement changé : aucun renforcement de la supraconductivité n'est visible maintenant, tandis que le champ pour lequel la supraconductivité est supprimée est encore plus faible, à $H_{\mathrm{M}} = 19\,\mathrm{T}$.

Parmi les pressions présentées ici, $p = 1.19\,\mathrm{GPa}$ est la plus haute où la supraconductivité est encore visible. Il s'agit ici d'un autre échantillon, l'échantillon C qui est mesuré, il est donc peu raisonnable d'essayer de comparer les largeurs et sauts de transition avec les pressions précédentes. En revanche, on peut noter que la transition métamagnétique se produit cette fois vers $H_{\mathrm{M}} = 13\,\mathrm{T}$, c'est à dire à un champ encore plus faible qu'à 0.79 GPa, comme attendu.

La dernière pression enfin, $p = 1.35\,\mathrm{GPa}$ est tout juste au-dessus de la pression critique, et c'est cette fois l'ordre antiferromagnétique qui est stabilisé à $T_{\mathrm{AFM}} \approx 3.1\,\mathrm{K}$. La phase AFM présente initialement une dépendance en champ relativement faible pour $\boldsymbol{H} \parallel \boldsymbol{b}$, mais finit par être supprimée vers 13 T, soit une valeur comparable au dernier champ métamagnétique mesuré. La phase WMO, quant à elle, n'a pas été cherchée à cette pression.

5.3.3 Transition métamagnétique H_{M} sous pression

Notre dispositif expérimental nous permet aussi de mesurer la chaleur spécifique de l'échantillon en faisant varier continûment le champ, à condition que la régulation en température se fasse toujours efficacement. En particulier, nous sommes en mesure de détecter la transition métamagnétique de UTe_2, qui survient à pression ambiante à $H_{\mathrm{M}} \approx 35\,\mathrm{T}$ [62, 64, 65, 84], dont la valeur est censée diminuer sous l'effet de la pression [72, 83, 91].

La Figure 5.8 rassemble des mesures de chaleur spécifique réalisées sous champ à une température de 2 K. Pour les faibles pressions, la transition habituellement détectée à $H_{\mathrm{M}} = 35\,\mathrm{T}$ à pression ambiante n'est pas encore visible en dessous de 30 T. Il faut

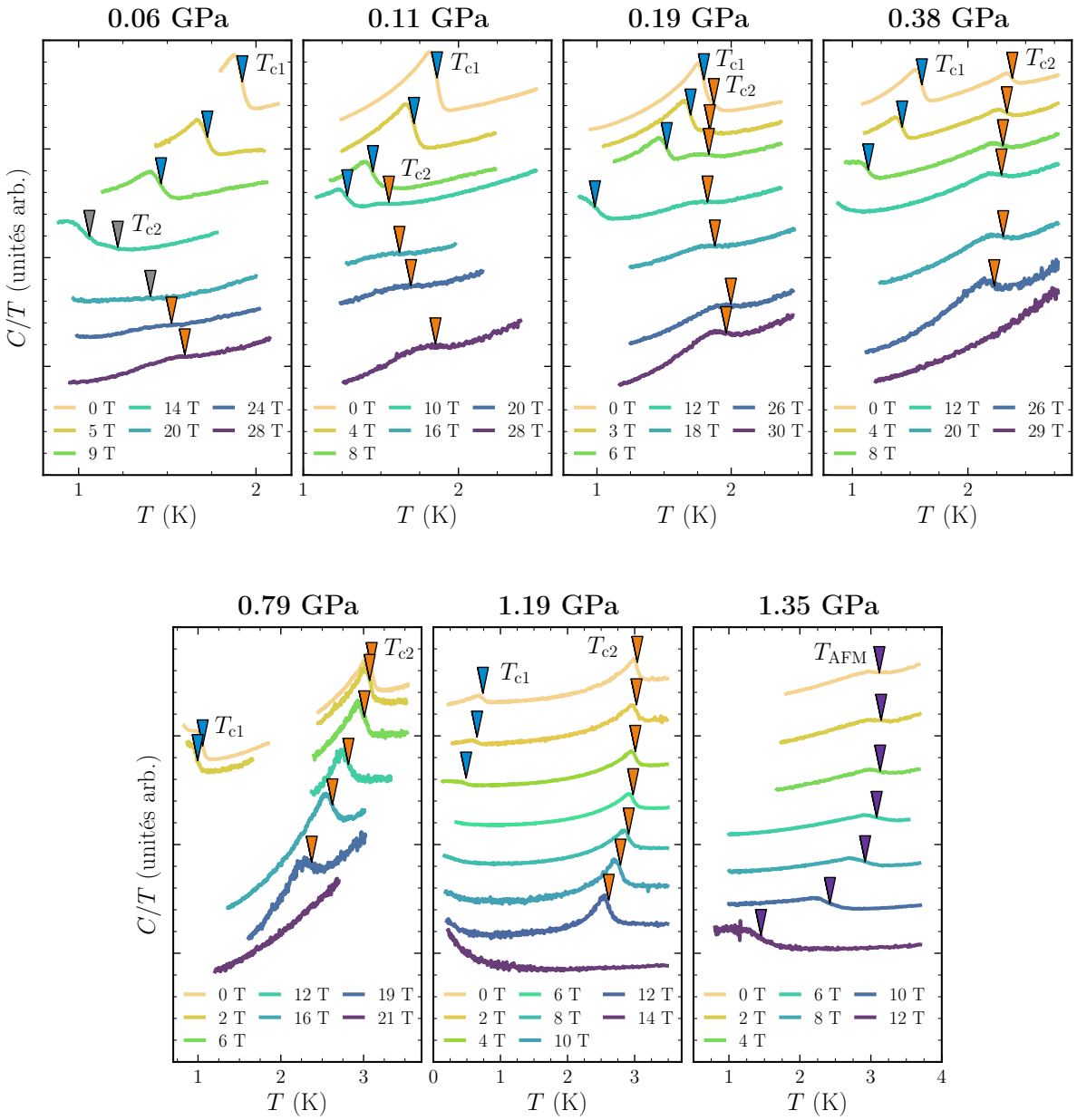


FIGURE 5.7 – Courbes de chaleur spécifique C/T pour des champs allant de 0 à 29 T et des pressions de 0.06 à 1.35 GPa. Les triangles bleus et orange représentent les différentes transitions supraconductrices observées, les triangles violets sont la transition antiferromagnétique. Par souci de clarté, les données ont été translatées verticalement. Les températures critiques ont été obtenues par un modèle d'ajustement, sauf pour les points représentés en gris, pour lesquels les températures ont été placées à l'œil, grâce à des anomalies dans le signal de la phase θ (voir Annexe B). Les cinq premières pressions ont été réalisées au LNCMI Grenoble sur l'échantillon B ; les deux dernières pressions ont été mesurées sur l'échantillon D au CEA Grenoble.

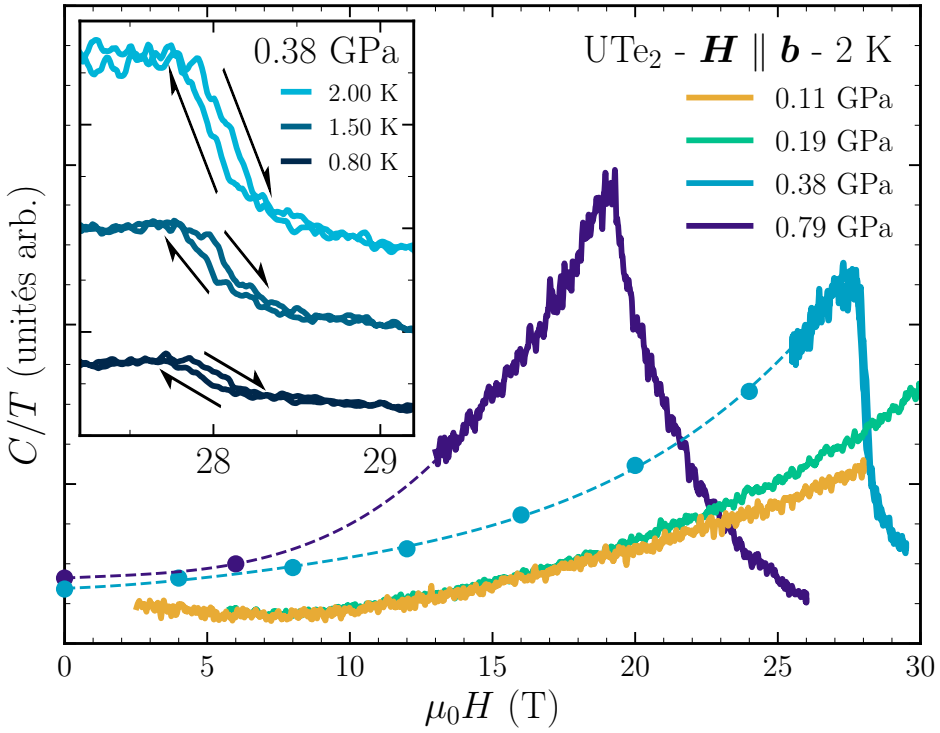


FIGURE 5.8 – Mesures de chaleur spécifique en rampes en champ à 2 K de l'échantillon B. Les points ont été extraits des rampes en température. L'insert à gauche représente la transition métamagnétique à 0.38 GPa pour différentes températures.

attendre 0.38 GPa pour que la transition métamagnétique soit visible, caractérisée par un saut accompagné d'une hystérésis (voir insert). Cette forme de transition est similaire à celle observée à pression ambiante et témoigne du caractère premier ordre de cette transition. À plus haute pression, la supraconductivité est cette fois supprimée à $H_{\mathrm{M}} = 19$ T, et la transition ressemble beaucoup plus à un large pic symétrique, sans observation d'hystérésis.

À toutes les pressions, on observe aussi clairement l'augmentation du signal lorsque le champ se rapproche de H_{M}, indiquant que les fluctuations magnétiques augmentent à proximité du champ métamagnétique. Toutes ces mesures ne sont pas quantitatives, il est ainsi difficile de tirer une information quantitative de la valeur du facteur d'augmentation relative de C/T sous champ. En revanche, il est toujours possible de noter que l'augmentation sous champ de la chaleur spécifique est de plus en plus intense à haute pression. Bien qu'il soit difficile de dire si c'est la conséquence d'une augmentation du signal à champ nul, ou si l'augmentation du champ a bel et bien un effet plus fort sous pression, il reste cependant clair que les fluctuations magnétiques augmentent sous pression et sous champ. Le rapport de Kadowaki-Woods donne $C/T \propto m^* \propto \sqrt{A}$, et des augmentations similaires dans ces grandeurs ont été observées sous champ à pression ambiante [62], et sous pression [72].

5.3.4 Point critique de la transition métamagnétique

La transition métamagnétique à basse température est du premier ordre, les deux phases de part et d'autre sont clairement discernables, et l'on passe de l'une à l'autre à travers un saut abrupt d'aimantation (pour un champ selon $\boldsymbol{b}$). Mais au-delà d'une

certaine température critique ($T_{\mathrm{PC}} \approx 6\,\mathrm{K}$ à pression ambiante), elle devient graduelle (« crossover ») et les deux phases deviennent de plus en plus indiscernables. Ce phénomène rappelle évidemment le point critique liquide-gaz observé dans les corps purs. En se plaçant proche du point critique $(T_{\mathrm{PC}}, H_{\mathrm{PC}})$, il a été montré que les fluctuations deviennent maximales [63], tandis que des écarts au liquide de Fermi sont observés en résistivité [126]. Des mesures d'ultrasons présentent des anomalies très marquées dans les constantes élastiques, témoignant d'un couplage accru entre les phonons et ces fluctuations magnétiques [127].

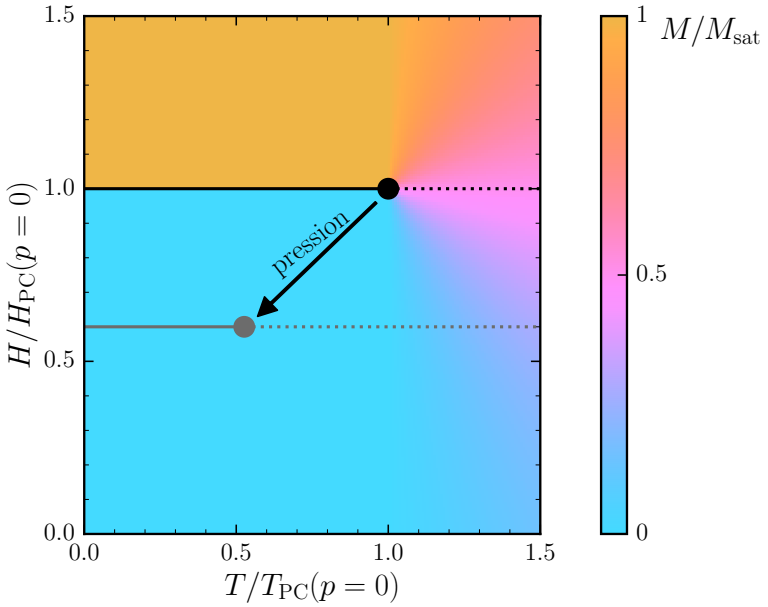


FIGURE 5.9 – Représentation schématique du point critique d'une transition métamagnétique. La couleur représente la valeur de l'aimantation par rapport à sa valeur de saturation sous champ. La ligne noire continue correspond à une transition du premier ordre (saut discontinu d'aimantation), tandis qu'au-delà de T_{PC} un « crossover » est favorisé. Sous pression, le point critique diminue en champ et en température. Pour rappel, à pression ambiante, on a $H_{\mathrm{PC}} = 35\,\mathrm{T}$, $T_{\mathrm{PC}} \approx 6\,\mathrm{K}$ et $\Delta M \approx 0.6\ \mu_{\mathrm{B}}$ [64].

Ce point critique diminue en température et champ lorsque la pression augmente [72], phénomène que nous pouvons aussi constater sur ces données. Il est clair qu'à une température donnée de 2 K, l'augmentation de la pression change fortement la forme de la transition et induit une disparition de l'hystérésis auparavant observée dans la chaleur spécifique. Tenter d'extraire la position exacte du point critique à partir de ces courbes serait vain, en particulier il reste impossible de savoir si T_{PC} est au-dessus ou en-dessous de 2 K à $p = 0.79\,\mathrm{GPa}$ (peut-être une faible hystérésis existe toujours, occultée par le bruit important du signal), mais nous avons tout de même un indice fort que T_{PC} diminue sous pression (Figure 5.9).

Puisque c'est la proximité avec le point critique qui est responsable des fortes fluctuations magnétiques, il est en fait raisonnable de penser que c'est parce que la pression nous rapproche du point critique que l'amplitude et la forme de la transition vont changer. À une même température, l'augmentation de pression fait diminuer T_{PC} et on observe une élévation du signal C/T et donc de la masse effective m^* associée à ces fluctuations.

5.4 Évolution du diagramme de phases sous pression

Toutes les transitions présentées dans la Figure 5.7 et la Figure 5.8 peuvent être renseignées dans un ensemble de diagrammes de phases $T - H$ à différentes pressions, montrés en Figure **??**.

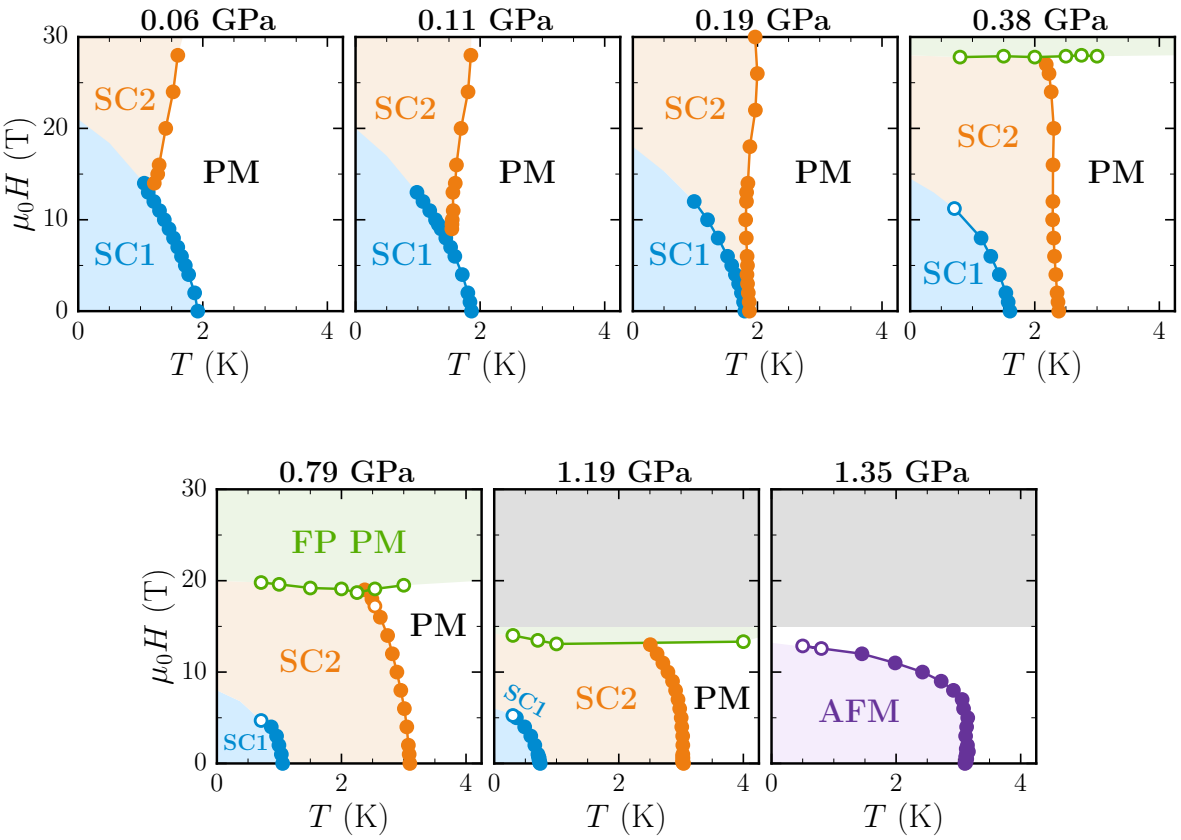


FIGURE 5.10 – Diagrammes de phases supraconductrices température-champ aux différentes pressions mesurées. Les phases bleues et orange sont les transitions supraconductrices. PM correspond à la phase paramagnétique, FP PM (paramagnétique polarisée en champ) correspond à la transition métamagnétique H_{M}, et AFM est l'ordre antiferromagnétique après la pression critique. Les cercles ouverts correspondent à des points obtenus par des rampes en champ. Les cinq premières pressions ont été réalisées au LNCMI Grenoble sur l'échantillon B ; les deux dernières pressions ont été mesurées sur l'échantillon D au CEA Grenoble (champ maximal de 15 T).

L'observation clef est l'évolution continue des phases supraconductrices lorsque la pression augmente. La phase HF induite sous champ, observée à pression ambiante est aussi la même que nous mesurons à $p = 0.06$ GPa. Cependant, c'est aussi cette même phase qui, lorsque la pression augmente, va continûment changer, jusqu'à apparaître à champ nul pour une pression de $p \approx 0.2$ GPa. Mais à cette pression, la transition la plus haute que l'on observe est celle vers la phase SC2 induite sous pression à champ nul. Puisqu'à chacune des pressions observées, aucune transition de phase n'a été détectée entre HF et SC2, que ces deux phases présentaient des transitions aux caractéristiques similaires, et que l'évolution des diagrammes de phases s'observe de manière continue en fonction de la pression, une conclusion s'impose : les phases HF (induite sous champ à pression ambiante) et SC2 (induite sous pression à champ nul) sont en réalité une

seule et unique phase supraconductrice haute pression/haut champ, que l'on dénotera désormais SC2. La Figure 5.11 récapitule ces résultats en une seule figure, un diagramme de phase tridimensionnel illustrant comment la phase SC2 entoure la phase SC1 à la fois sous champ et sous pression.

Ce résultat est très fort : à l'heure actuelle, la nature précise de la supraconductivité dans les différentes phases d'UTe_2 reste, dans le meilleur des cas, sujette à controverse. Et bien que les données présentées ici ne soient absolument pas capable de trancher directement en faveur d'un certain type de supraconductivité (spin-singulet/triplet, supraconductivité nodale, etc.), elles prouvent pourtant que la supraconductivité sous champ et celle sous pression dans UTe_2 sont de la même nature. Ces expériences ont ainsi été les toutes premières à montrer une telle évolution continue des phases supraconductrices d'UTe_2 sous pression et champ $\boldsymbol{H} \parallel \boldsymbol{b}$.

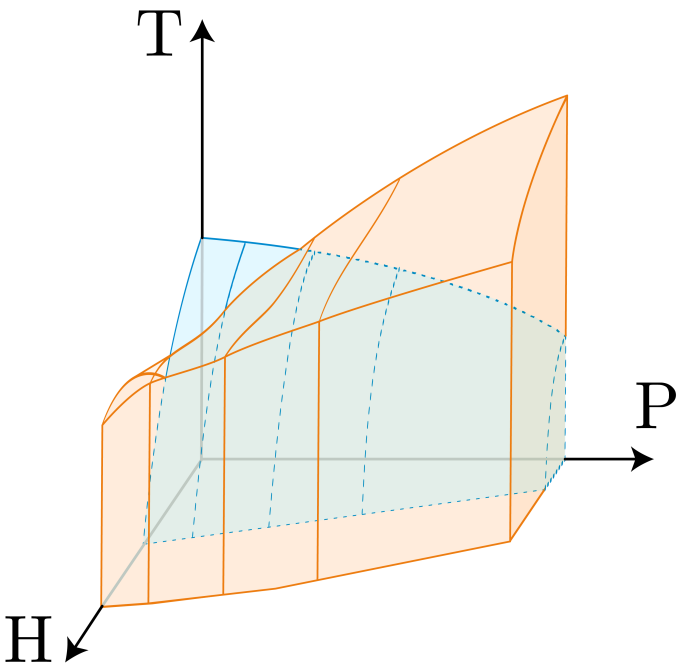


FIGURE 5.11 – Diagramme de phase schématique pression-température-champ d'UTe_2 (pour $\boldsymbol{H} \parallel \boldsymbol{b}$). Bien que les pressions aient été légèrement modifiées par souci de clarté, les tranches verticales (plans $H-T$) correspondent aux données présentées plus tôt. Les phases bleues et orange sont SC1 et SC2. La pression critique et la transition métamagnétique ne sont ici pas représentées.

5.5 Paramètres ajustés de transition

Afin de correctement placer et suivre les différentes températures de transition, un modèle d'ajustement gaussien décrit dans l'Annexe B a été utilisé. En plus de pouvoir placer les points de transition de phases de manière systématique, un autre avantage d'ajuster chaque transition est de pouvoir suivre l'évolution de leurs caractéristiques, notamment leur amplitude et leur largeur.

5.5.1 Amplitude de transition

La partie principale de la Figure 5.12 représente l'évolution sous champ du saut de chaleur spécifique aux deux transitions pour deux pressions. Si l'amplitude de transition SC2 montre une relativement faible dépendance en champ, une tendance claire d'« affaissement » de la transition SC1 sous champ se dégage. Ces résultats sont très similaires à ceux obtenus à pression ambiante dans [84], notamment à basse pression où l'amplitude de SC2 ne faiblit pas à proximité de SC1.

L'effet de la pression se traduit très différemment selon la transition considérée : le saut de chaleur spécifique à la transition SC1 va diminuer en amplitude tandis que SC2 est de plus en plus marquée et favorisée sous pression.

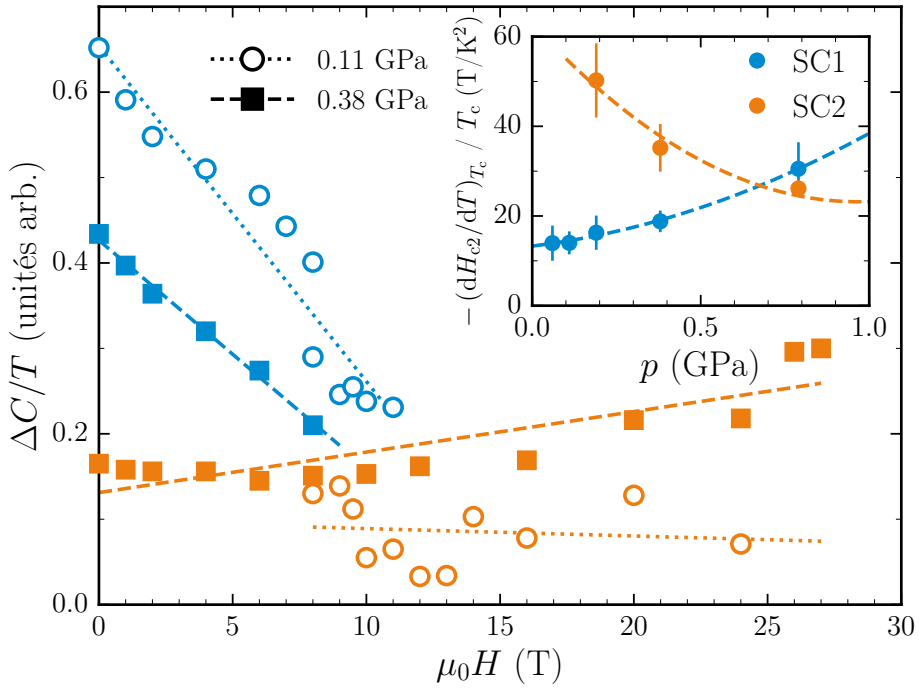


FIGURE 5.12 – Sauts $\Delta C/T$ de chaleur spécifique ajustés sur les différentes transitions en fonction du champ (bleu : SC1 ; orange : SC2). L'insert trace la valeur de la pente initiale du champ critique H_{c2} en fonction de la pression. Les lignes en tirets et pointillés sont un guide pour le lecteur.

5.5.2 Pente du champ critique

L'insert de la Figure 5.12 montre l'évolution en fonction de la pression des pentes initiales du champ critique (normalisée par la T_c) pour chacune des transitions où cette dernière pouvait être calculée. La dépendance est claire : tandis que la pente normalisée de SC1 augmente sous pression, celle de SC2 commence à des valeurs énormes puis diminue fortement. Le cas SC1 est particulier, puisque la transition change de nature lorsque la pression augmente (normal→ SC1 puis SC2→ SC1), mais son évolution reste continue même après l'apparition de SC2. Comme déjà évoqué dans le Chapitre 1, dans un supraconducteur usuel dominé par la limite orbitale on a :

$$-\left.\frac{\mathrm{d}H_{c2}^{\mathrm{orb}}}{\mathrm{d}T}\right|_{T=T_{c2}} = \alpha_0 m_{\perp}^{*2} T_{c2},$$

avec α_0 constant. La pente normalisée par T_c peut alors être une bonne mesure de l'évolution de la masse effective et donc des corrélations électroniques au sein du matériau. Le cas de SC1 semble montrer que m^* augmente avec la pression, ce que nos mesures à champ nul montraient déjà précédemment, et comme observé dans l'évolution des courbes $C/T(H)$. Mais dans ce cas comment expliquer la forte diminution de la pente de SC2 alors même qu'à la fois m^* et T_{c2} augmentent sous pression ?

Nous avons vu plus haut que l'allure du champ critique de SC1 reste usuelle à toute les pressions, tandis que SC2 présente un clair renforcement sous champ de la température critique. Il est donc crucial de prendre en compte l'effet du champ sur le coefficient de couplage λ, qui lui-même va venir impacter T_{c2}. On peut alors écrire [31] :

$$\frac{1}{T_{c2}}\frac{\mathrm{d}H_{c2}}{\mathrm{d}T}\bigg|_{T=T_{c2}} = \left(T_{c2}\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}H_{c2}^{\mathrm{orb}}} + T_{c2}\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}\lambda}\frac{\mathrm{d}\lambda}{\mathrm{d}H}\right)^{-1} = \left(\frac{1}{-\alpha_0 m_\perp^{*2}} + T_{c2}\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}\lambda}\frac{\mathrm{d}\lambda}{\mathrm{d}H}\right)^{-1}.$$

À $p = 0.19\,\mathrm{GPa}$, la variation sous champ du couplage (terme $\mathrm{d}\lambda/\mathrm{d}H$) arrive à compenser presque totalement l'effet orbital $\propto 1/m_\perp^{*2}$, et la pente devient très verticale. En revanche, si le terme $\mathrm{d}\lambda/\mathrm{d}H$ diminue suffisamment lorsque la pression augmente, et ce malgré l'augmentation de T_{c2}, alors il est possible d'expliquer la diminution de la pente sous pression pour SC2. Ce scénario est compatible avec les diagrammes de phases à haute pression, où aucun renforcement de la T_c sous champ n'est observé, et où les transitions à bas champ restent étroites (voir ci-dessous).

5.5.3 Largeurs de transition

À pression ambiante, les précédents résultats de calorimétrie sous champ [84] avaient déjà relevé que la transition supraconductrice SC2 était systématiquement plus large que la transition bas champ SC1. Dans ce papier, cette largeur (d'environ $\Delta T_{c2} = 300\,\mathrm{mK}$) reste globalement constante sous champ, de 15 à 35 T, tandis que la largeur de l'anomalie SC1 augmente légèrement sous champ. Nous avons nous-mêmes pu analyser les largeurs de transitions en suivant un modèle similaire afin de comparer ces deux études.

Les largeurs ajustées des transitions sont disponibles en Figure 5.13. À basse pression, les largeurs étaient trop faibles en amplitude pour que la valeur de la largeur ajustée soit suffisamment fiable, ainsi seules les trois pressions suivantes sont présentées. Pour $p = 0.19\,\mathrm{GPa}$, la transition s'élargit rapidement sous champ jusqu'à 5 T, champ au-delà duquel la transition n'augmente presque plus en largeur. Un comportement similaire est observé à plus haute pression, et semble toujours donner lieu à une largeur comparable (environ 225 mK) aux plus hauts champs. À faible champ, l'effet de la pression est clair : la transition SC2 devient de plus en plus étroite, jusqu'au point de devenir aussi étroite que la transition basse température SC1. Ce phénomène est là encore compatible avec l'évolution de $\mathrm{d}\lambda/\mathrm{d}H$ sous pression : si ce terme diminue, l'effet total sur la distribution de T_c en fonction du champ $\mathrm{d}T_c/\mathrm{d}H$ va diminuer aussi, et on s'attend à une distribution plus concentrée de températures critiques à faibles champs.

L'insert de la Figure 5.13 montre les largeurs des transitions SC1 sous champ. Pour toutes les pressions, SC1 s'élargit aussi, mais jamais au point de devenir plus large que SC2 sous champ. De plus, SC1 s'élargit sous pression pour toutes les valeurs de champ.

Les phases SC1 et SC2 voient leurs largeurs de transition évoluer de manière opposée sous l'effet de la pression. De plus, même à des pressions où elle est aussi abrupte que SC1 à champ nul, la transition SC2 s'élargit systématiquement sous champ, jusqu'à redevenir aussi large qu'à pression ambiante, à des valeurs comparables aux largeurs obtenues dans

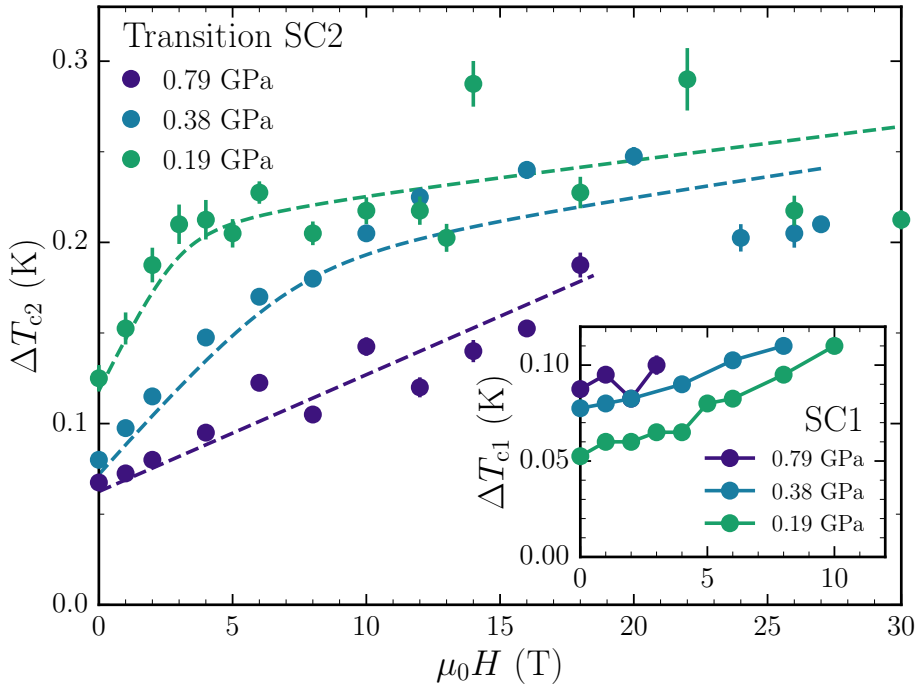


FIGURE 5.13 – Largeurs ΔT_{c2} ajustées sur les transitions SC2 en fonction du champ, pour différentes pressions. Les lignes pointillées sont un guide pour le lecteur. L'insert représente le même travail réalisé pour les transitions SC1. La largeur est calculée à partir du paramètre d'ajustement σ (écart-type de distribution de T_c) par $\Delta T_c = 2.5\sigma$.

[84]. Ces deux éléments montrent que SC2 est sans doute contrôlée par un mécanisme différent de celui de SC1, et que le champ magnétique y joue un rôle crucial.

5.6 Quatrième ligne de transition

Dans le chapitre précédent, nous avons proposé, mesures quantitatives à l'appui, que la discontinuité de chaleur spécifique associée à la transition SC2 est nulle lorsque cette phase apparaît, puis augmente sous pression. Ce scénario permet au diagramme de phases résultant d'obéir aux relations d'Ehrenfest devant être respectées à la jonction de trois lignes de transition du second ordre (Annexe C).

La situation est aussi similaire sous champ, aucune mesure thermodynamique n'a pu mettre en évidence une ligne de transition supraconductrice « bulk » à l'intérieur de SC1 sous champ. Il se pose alors exactement le même problème, à la différence qu'il est bien plus compliqué de répondre à cette question. Dans un premier temps, l'élargissement de l'anomalie sous champ rend l'analyse des transitions très compliquée. Certes, les transitions deviennent plus étroites sous pression, mais c'est uniquement à basse pression et sous champ que les deux phases se croisent. Tout de même, lorsque l'on tente d'étudier l'évolution de l'amplitude du saut de chaleur spécifique, il ne semble pas qu'elle tende vers zéro à l'intersection avec SC1, comme montré Figure 5.12 ou par les auteurs de [84].

Une autre solution envisageable serait que sous champ la ligne de transition SC2 rencontre tangentiellement la ligne SC1, de sorte que toutes les pentes soient égales au point d'intersection. Répondre à cette question est cependant hors de portée au vu de la difficulté de suivre une transition aussi large très proche de sa rencontre avec SC1.

Enfin, peut-être existe-t-il bel et bien une quatrième ligne jusque-là encore non détectée. Même si aucune transition n'a pu être détectée à pression ambiante sous champ, on peut imaginer que rechercher la quatrième ligne sous champ à un pression légèrement supérieure permettrait de rendre les anomalies plus étroites et donc plus détectables. Dans [125], nous présentons les efforts menés par nos collaborateurs de l'université de Tohoku dans le but de chercher une quatrième ligne sous champ à $p = 0.15\,\mathrm{GPa}$. Comme à pression ambiante, aucune transition à l'intérieur de SC1 n'est observée, que ce soit dans les rampes en température ou en champ.

L'intersection entre SC1 et SC2 dans le diagramme de phases reste une des principales questions ouvertes sur UTe_2. Bien que nos mesures semblent proposer une solution thermodynamiquement acceptable à champ nul (scénario qui doit cependant encore être permis par la physique microscopique du système), les mesures sous champ ne sont pas encore en mesure d'apporter une explication à ce qui semble être l'intersection de trois lignes de transition du second ordre.

5.7 Implications sur la nature de SC2

5.7.1 Mécanisme d'appariement

Nos précédents résultats sur SC2 posent une question cruciale : comment expliquer que la même phase soit stabilisée sous pression et sous champ ? En effet, appliquer un champ suffisamment fort selon $\boldsymbol{b}$ stabilise une phase polarisée en champ à travers une transition métamagnétique, tandis que la pression va venir stabiliser un ordre antiferromagnétique $\boldsymbol{q} = (0.07, 0.33, 1)$.

Dans SC1, UTe_2 présente des corrélations antiferromagnétiques incommensurables à $\boldsymbol{q} = (0, 0.57, 0)$ selon $\boldsymbol{b}$ entre les échelles d'uranium, et des corrélations ferromagnétiques intra-échelles selon $\boldsymbol{a}$ [76, 77]. Il a été récemment montré que ces deux mécanismes sont non seulement compatibles, mais pourraient coopérer afin de stabiliser un état supraconducteur spin-triplet p-wave dans UTe_2 [80]. Selon les auteurs, il serait aussi possible de promouvoir une phase spin-singulet en introduisant une composante $\delta\boldsymbol{q} \parallel \boldsymbol{a}$. Puisque l'ordre qui se développe après la pression critique diffère des corrélations antiferromagnétiques à pression ambiante par de faibles composantes selon $\boldsymbol{a}$ et $\boldsymbol{b}$, ce scénario est tentant.

5.7.2 Paramètre d'ordre

Cependant, la controverse sur la nature précise de SC2 demeure. Comme évoqué plus tôt dans la Section 5.1, des mesures récentes de RMN semblent montrer que SC2 serait de nature spin-triplet, sans décroissance du Knight shift à la transition [112]. On peut par exemple imaginer un état B_{2u} (ou un mélange $B_{2u} + i\eta A_u$ en toute généralité) qui serait compatible avec une composante négligeable du vecteur $\boldsymbol{d}$ selon la direction $\boldsymbol{b}$. Au contraire, les auteurs de [84] prétendent de leur côté pouvoir mieux expliquer la largeur de SC2 sous champ avec un modèle spin-singulet. Or nous avons prouvé que cette largeur sous champ est une caractéristique robuste de SC2 qui persiste même sous pression.

Même si nos résultats ne peuvent prétendre répondre à cette question complexe, ils montrent tout de même la richesse du diagramme de phases d'UTe_2. SC2 est manifestement contrôlée par la coaction de plusieurs mécanismes, avec les fluctuations associées

à la proximité de la transition métamagnétique (et de son point critique en particulier) d'un côté, et les fluctuations antiferromagnétiques de l'autre, qui finissent par être stabilisées sous pression. Ces résultats posent des contraintes fortes sur les prochains travaux visant à déterminer la nature de SC2 : tout scénario prétendant expliquer l'origine de la supraconductivité sous pression devra aussi permettre à cette même phase d'être stabilisée sous champ.

Résumé en français

Nous avons utilisé une sonde thermodynamique (calorimétrie alternative) afin d'étudier les différentes phases supraconductrices d'UTe_2 dans un échantillon de haute qualité, sous pression et sous champs intenses suivant l'axe $\boldsymbol{b}$. En plus de reproduire et confirmer les résultats publiés à pression ambiante, ces mesures permettent de visualiser l'effet graduel de la pression sur la phase induite sous champ à pression ambiante. Caractérisée par un fort renforcement de la supraconductivité sous champ, cette phase va, sous l'effet de la pression, se stabiliser progressivement à des champs de plus en plus bas jusqu'à être complètement présente à champ nul, confirmant qu'il s'agit aussi de la phase induite sous pression.

Nos mesures de rampes en champ permettent aussi de suivre l'abaissement du champ métamagnétique H_{M} sous pression, et de son point critique, phénomènes qui sont conjointement responsables de l'intense augmentation des fluctuations magnétiques à l'approche de la transition.

Sous pression, la pente normalisée du champ critique diminue tandis que le renforcement sous champ observé en conditions ambiantes s'estompe peu à peu jusqu'à disparaître, phénomène que nous proposons d'attribuer à une atténuation de l'effet du champ sur le couplage d'appariement.

Le diagramme de phase construit à partir de ces mesures est le premier à donner une vision aussi complète de la supraconductivité d'UTe_2 dans cette région de l'espace $p - T - \boldsymbol{H} \parallel \boldsymbol{b}$. Il témoigne du caractère multifactoriel de l'origine de SC2, et montre qu'un mécanisme permettant d'expliquer la stabilisation de SC2 se doit de prendre en compte les effets conjoints du champ et de la pression.

Summary in English

We used a thermodynamic probe (AC calorimetry) to investigate the superconducting phases of UTe_2 in a high-quality sample, under both pressure and intense magnetic fields applied along the $\boldsymbol{b}$-axis. Not only do our results confirm the $T - H$ phase diagram at ambient pressure, but they allow us to follow the evolution of the field-induced phase when pressure is increased. This initially highly field-reinforced phase will progressively condense at lower fields until it emerges at zero field, thus confirming that it is also equal to the pressure-induced phase.

Our field sweeps measurements are able to follow the decrease of the metamagnetic field H_{M} under pressure, as well as the associated critical point. This phenomenon is likely the reason of the enhancement of the magnetic fluctuations and electronic correlations when increasing either field or pressure.

The initial slope of the critical field decreases with pressure, while the field-reinforcement slowly vanishes, hinting to the fact that the field-dependence of the coupling strength starts strong, but diminishes with pressure.

The phase diagram we built from those measurements is the first to give such a complete picture of superconductivity in UTe_2 in this region of the $p - T - \boldsymbol{H} \parallel \boldsymbol{b}$ space. It also shows that any model attempting to describe the stabilization of SC2 must account for both the effects of field and pressure on the pairing mechanism.

Chapitre 6

Étude calorimétrique sous champ $\boldsymbol{H} \parallel \boldsymbol{c}$ proche de la pression critique

Dans cette partie, nous nous intéressons au comportement sous pression d'UTe_2 pour des champs magnétiques intenses appliqués selon la direction $\boldsymbol{c}$. Ces mesures ont été réalisées dans une cellule piston-cylindre sur l'échantillon C au cours d'une campagne expérimentale au LNCMI Grenoble, à l'aide d'un dispositif similaire aux mesure $\boldsymbol{H} \parallel \boldsymbol{b}$ présentées dans la partie précédente.

Le comportement à basse pression d'UTe_2 à basse pression est désormais plutôt bien connu. Ici, nous chercherons à étudier UTe_2 à plus haute pression et sous champ, en s'intéressant notamment à l'interaction entre les phases supraconductrices et magnétiques proches des instabilités présentes à la pression critique.

6.1 Chaleur spécifique sous pression et champ $\boldsymbol{H} \parallel \boldsymbol{c}$

6.1.1 Champ critique quasi-vertical à haute pression

Pour toutes les mesures présentées ci-dessous, la fréquence de travail était de 77 Hz, avec des oscillations en température T_{AC}/T d'environ 0.05 %. Ici, la valeur du courant de mesure Cernox, ainsi que l'amplitude des oscillations dans le chauffage sont ajustées en continu en fonction de la température pour rendre quasi-constant ce rapport.

La première pression étudiée était $p = 1.12\,\mathrm{GPa}$, proche de la température critique maximale. La Figure 6.1 représente les données de chaleur spécifique sous champ, ainsi que le diagramme de phase associé.

À champ nul, la chaleur spécifique présente une unique anomalie, associée à la transition haute température sous pression, dans la phase SC2. À cette pression, nous ne sommes pas allés à basse température afin de chercher la phase SC1. Sa présence est cependant indiquée schématiquement sur le diagramme de phases, puisque sa dépendance en pression est désormais bien connue, et nous savons qu'une transition est bel est bien présente à $T_{\mathrm{c1}} \approx 0.75\,\mathrm{K}$.

La T_{c} est initialement peu dépendante du champ, mais finit par être supprimée pour $\mu_0 H$ de l'ordre de 30 T. Pour des champs faibles en revanche, on a une pente initiale quasiment verticale. La valeur précise de cette pente peut être comparée à des mesures expérimentales effectuées à plus basses pressions, comme les mesures obtenues en chaleur spécifique dans [88], ou bien notre étude calorimétrique pour $\boldsymbol{H} \parallel \boldsymbol{b}$. Les températures critiques et la valeur de la pression critique sont cependant très différentes entre ces

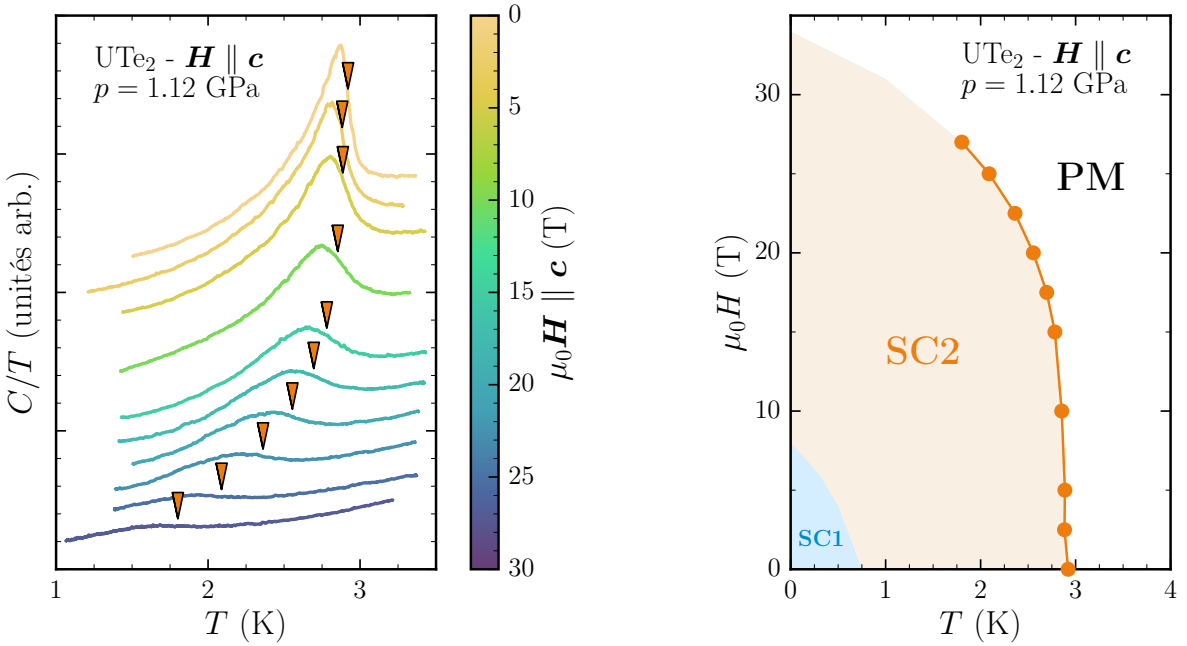


FIGURE 6.1 – Courbes de chaleur spécifique pour UTe_2 (échantillon C) placé à $p = 1.12\,\text{GPa}$ et sous un champ magnétique selon $\boldsymbol{c}$. Les triangles orange correspondent aux transitions SC2. À droite, le diagramme de phases associé.

mesures (ce qui est à la fois dû à la différence de qualité d'échantillon, mais aussi aux conditions radicalement différentes de pressurisation (milieu transmetteur, type de cellule). Remarquablement, si l'on normalise la pente initiale par la T_c, et la valeur de la pression par la valeur de la pression critique ($p_c \approx 1.75\,\text{GPa}$ pour les mesures sur échantillon CVT, $p_c \approx 1.35\,\text{GPa}$ pour les mesures présentées ici), alors les valeurs de pentes deviennent comparables et montrent une claire augmentation à l'approche de p_c (Figure 6.2).

Ces valeurs de pentes compilées montrent tout d'abord que l'augmentation relative de la pente est bien plus marquée pour SC2 que pour SC1. À l'instar du chapitre précédent, une telle différence d'évolution sous pression de la pente s'expliquerait principalement par l'influence du champ sur le terme de couplage, avec un $\mathrm{d}\lambda/\mathrm{d}H$ plus grand pour SC2 que pour SC1. En comparant avec la pente obtenue au chapitre précédent pour $\boldsymbol{H} \parallel \boldsymbol{b}$, on observe une augmentation dans les deux cas, mais une différence notable dans la vitesse à laquelle la pente augmente sous pression. Rappelons cependant qu'il s'agit ici d'une direction différente de champ, et donc il n'est pas clair si cet écart a pour origine des valeurs distinctes de $\mathrm{d}\lambda/\mathrm{d}H$ suivant la direction du champ, ou simplement une différence dans l'évolution sous pression des masses effectives perpendiculaires au champ $m_\perp^{*2}$.

6.1.2 Transition perturbée à proximité de la pression critique

En augmentant légèrement la pression à 1.29 GPa, on note que la température de transition vers SC2 a diminué. De plus, on voit apparaître la transition WMO au-dessus de la supraconductivité, comme dans nos mesures de chaleur spécifique quantitative (Chapitre 4). Autre point commun avec les mesures réalisées à champ nul, la forme de l'anomalie SC2 s'éloigne de l'allure typique d'une transition supraconductrice du second ordre à l'approche de p_c (Figure 6.3).

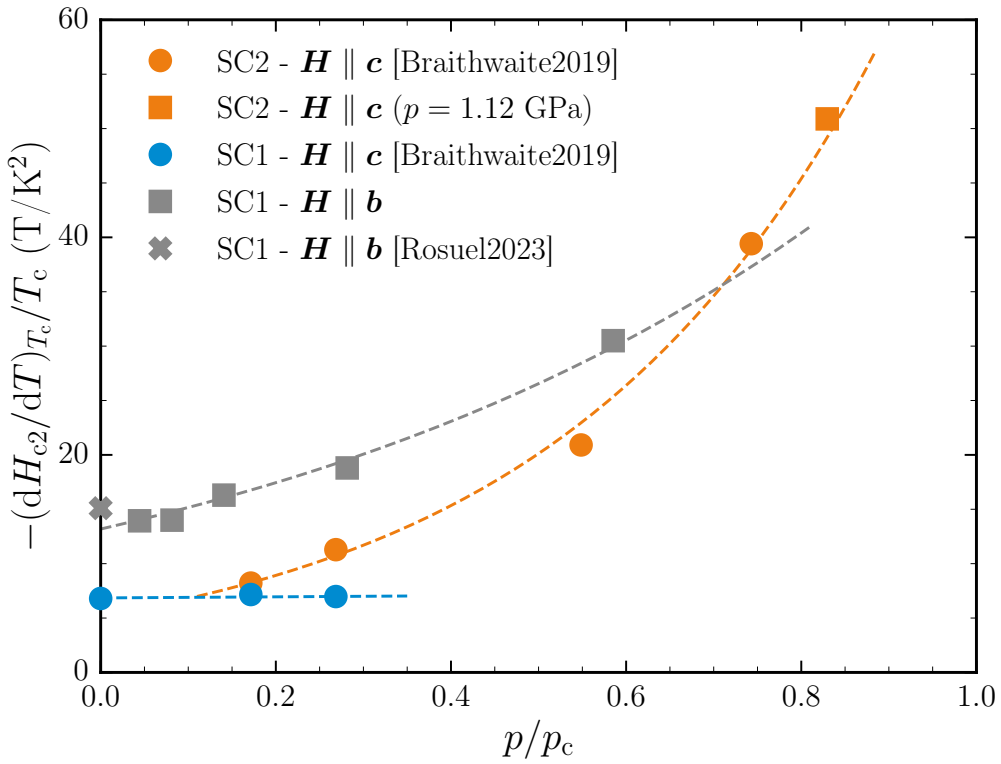


FIGURE 6.2 – Pente normalisée par la température critique à différentes pressions, pour un champ $\boldsymbol{H} \parallel \boldsymbol{c}$. Les lignes pointillées servent de guide au lecteur.

Lorsque le champ magnétique augmente, la phase WMO est rapidement supprimée, et on peut extrapoler une valeur maximale de champ pour cette phase d'environ 15 T. En même temps que WMO disparaît, SC2 est de nouveau favorisée, et sa température critique augmente de ≈ 0.75 K sous champ. Parallèlement, la transition dans SC2 retrouve une forme usuelle lorsque la phase WMO est complètement supprimée. Enfin, aux champs les plus hauts, le champ critique de SC2 retrouve une allure usuelle et T_{c2} diminue à nouveau pour disparaître vers une valeur extrapolée de champ d'environ 36 T.

6.1.3 Supraconductivité réentrante à haute pression

Les deux dernières pressions étudiées sont toutes deux supérieures à la pression critique, c'est-à-dire avec un ordre antiferromagnétique stabilisé à basse température. Bien qu'il n'y ait plus de phase supraconductrice à champ nul, on sait par des mesures de résistivité publiées dans [95] qu'il est possible de ré-induire la supraconductivité en appliquant un champ magnétique à $p \gtrsim p_c$ (Figure 6.4).

La Figure 6.5 présente nos efforts pour tenter de reproduire ces résultats par une approche calorimétrique. À champ nul, on observe uniquement la transition dans la phase antiferromagnétique à $T_{AFM} = 3.3$ K, et la transition WMO à $T_{WMO} = 7$ K, à une température bien supérieure qu'à 1.29 GPa. L'ordre à longue distance est visiblement supprimé pour un champ d'environ 20 T selon l'axe $\boldsymbol{c}$, tandis que la phase WMO survit jusqu'au champ maximal de 30 T. On observe cependant un phénomène remarquable à 18 T : une troisième transition survient juste au-dessus de l'ordre magnétique. Et contrairement à ce dernier, la phase correspondant à cette transition résiste à des champs supérieurs à 20 T. La dépendance en champ de la température de transition est aussi très

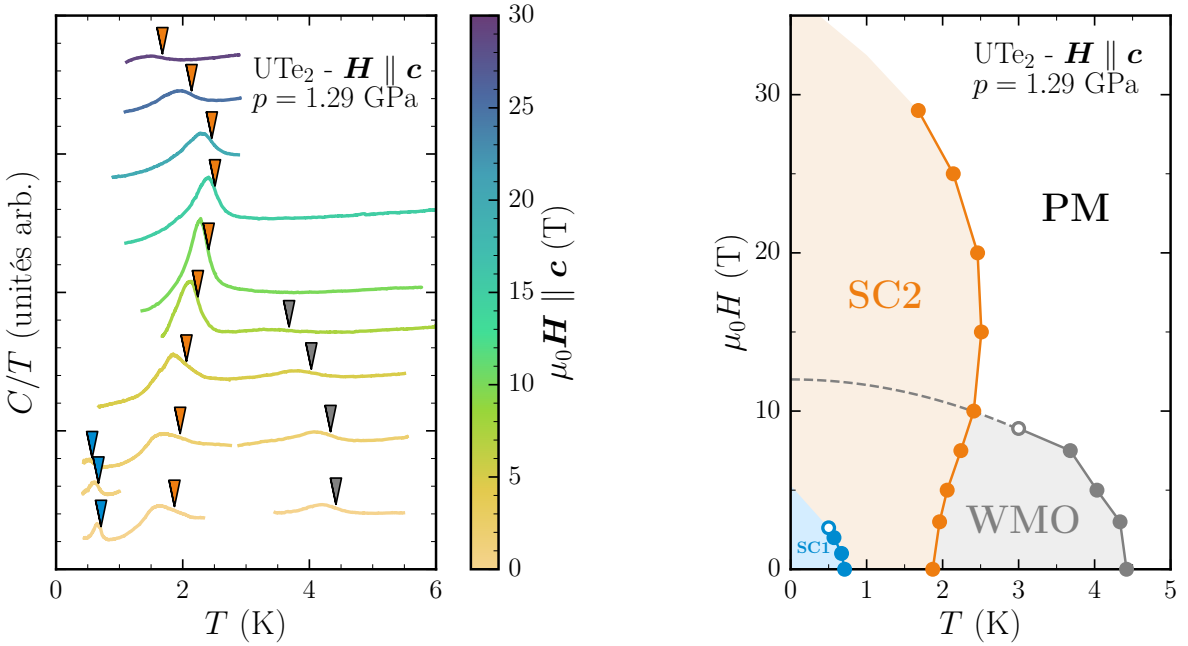


FIGURE 6.3 – Courbes de chaleur spécifique pour UTe_2 (échantillon C) placé à $p = 1.29\,\text{GPa}$ et sous un champ magnétique selon $\boldsymbol{c}$. Les triangles bleus (resp. orange et gris) correspondent aux transitions SC1 (resp. SC2 et WMO). Pour les faibles champs, plusieurs rampes en température étaient nécessaires, d'où le trou dans les données. À droite, le diagramme de phases associé. Les cercles ouverts ont été obtenus par des rampes en champ.

similaire à celle observée pour SC2 à la pression précédente de 1.29 GPa. Ces résultats, combinés à ce que l'on sait déjà sur UTe_2 proche du point critique, sont indice très fort que la phase observée ici est la phase supraconductrice SC2 qui est restabilisée sous champ au-dessus de la pression critique.

Lorsque l'on augmente un peu plus la pression à 1.50 GPa (Figure 6.5 en bas), la transition antiferromagnétique survient à une température quasiment identique, mais la transition WMO augmente encore en température, et on a cette fois $T_{\text{WMO}} \approx 9\,\text{K}$. La situation reste cependant comparable, et on observe une nouvelle fois la réentrance de la supraconductivité sous champ et à basse température. À cette pression en revanche, le saut de chaleur spécifique associé à la transition SC2 est plus faible en amplitude, notamment pour des petites valeurs de champs, lorsque $T_c \approx T_{\text{AFM}}$. La Figure 6.6 présente l'amplitude des transitions supraconductrices SC2 obtenues par notre modèle d'ajustement gaussien (Annexe B). À cause du bruit dans les données, le modèle peut substituer une transition de faible amplitude par une transition de haute amplitude mais très élargie, c'est ce qu'il se passe sur le premier point à $p = 1.42\,\text{GPa}$ (dans la majorité des cas, quand la transition est bien définie, le saut à la transition reste une grandeur pertinente à suivre). Comme observé sur les courbes de chaleur spécifique, la transition est très grande en-dessous de la pression critique à bas champ, mais très faible lorsque qu'elle est tout juste restabilisée sous champ, à $p = 1.42\,\text{GPa}$ et $p = 1.5\,\text{GPa}$. On note cependant qu'à plus haut champ pour $p < p_c$, lorsque la supraconductivité est bien établie, les amplitudes de transition deviennent comparables à celles mesurées au-dessus de p_c. Ainsi, la phase induite sous champ semble posséder des caractéristiques semblables à SC2, et il est raisonnable de penser que les deux phases sont bien les mêmes.

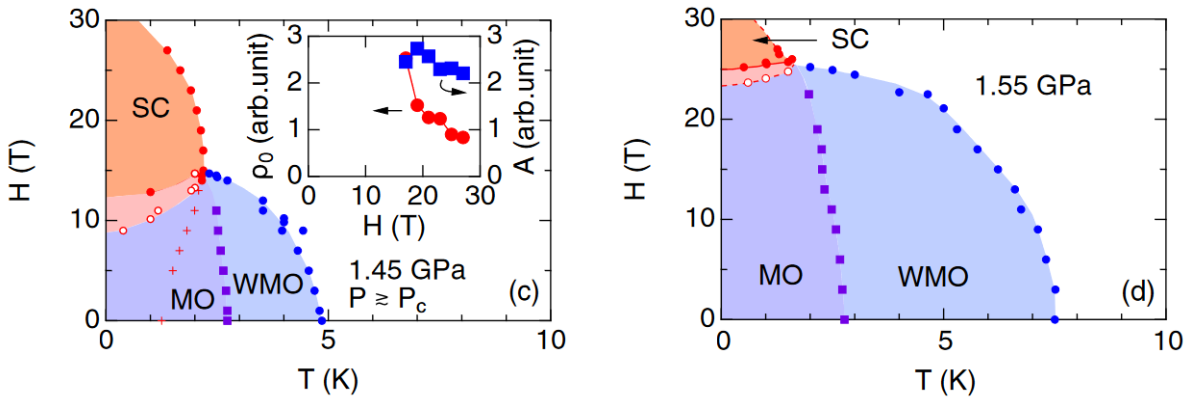


FIGURE 6.4 – Mesures de résistivité sous champ et pression présentant la réentrance de la supraconductivité pour une pression supérieure à p_c. Données tirées de [95]

6.2 Diagramme de phases à proximité de la pression critique

Il est possible, à partir des mesures précédentes, d'extrapoler à 0 K et 2 K les différentes transitions de phases magnétiques et supraconductrices. La Figure 6.7 présente les diagrammes de phases schématiques que l'on peut obtenir à partir de ces informations. Notons que certaines valeurs précises comme la pression à laquelle la réentrance disparaît complètement, ou bien la pression à partir de laquelle SC2 apparaît sous champ à $T = 0\,\mathrm{K}$, sont hors du cadre des mesures présentées ici. On s'attend en revanche à ce que ces diagrammes soient qualitativement corrects, en particulier pour des pressions proches de p_c.

À basse pression, en s'approchant de p_c, la valeur de $H_{c2}(0\,\mathrm{K})$ augmente fortement, tout comme la pente du champ critique. Pour $p \gtrsim p_c$, la réentrance sous champ de la supraconductivité au-dessus du magnétisme est très claire pour toute valeur de température. À très haute pression enfin, la phase WMO prend complètement le dessus sur SC2 et la réentrance n'est plus observée (nos mesures ne permettent en réalité pas de le dire, mais la disparition de la réentrance à forte pression a déjà été démontrée dans [95]).

A des températures proches de 0 K, la phase WMO n'est favorisée qu'à haute pression et haut champ. Il est cependant possible d'extrapoler le champ critique de cette phase pour les valeurs de pressions plus faibles. Ces points s'extrapolent linéairement à un point critique $p_{\mathrm{WMO}} \approx 1.2\,\mathrm{GPa}$ à champ nul. Comme la valeur de p_c peut dépendre de la qualité de l'échantillon et du type de mesure, on peut regarder la valeur relative et noter que $p_{\mathrm{WMO}} \approx 0.9 p_c$, soit une valeur supérieure à la valeur extrapolée dans le diagramme $p-T$ à champ nul (cf Chapitre 4). Cette différence peut s'expliquer par la forte disparité que nous observions dans les températures de transition pour WMO sous pression, due aux différences entre les échantillons, ou les conditions de pression. En revanche, cette valeur relative de p_{WMO} coïncide avec le maximum observé dans γ (et donc la masse effective électronique) lors de nos mesures à champ nul.

6.3 Nature des lignes de transition

Tout comme à champ nul, les diagrammes de phases ci-dessus présentent un certain nombre de croisements de lignes « interdits » (Annexe C). En particulier, la supracon-

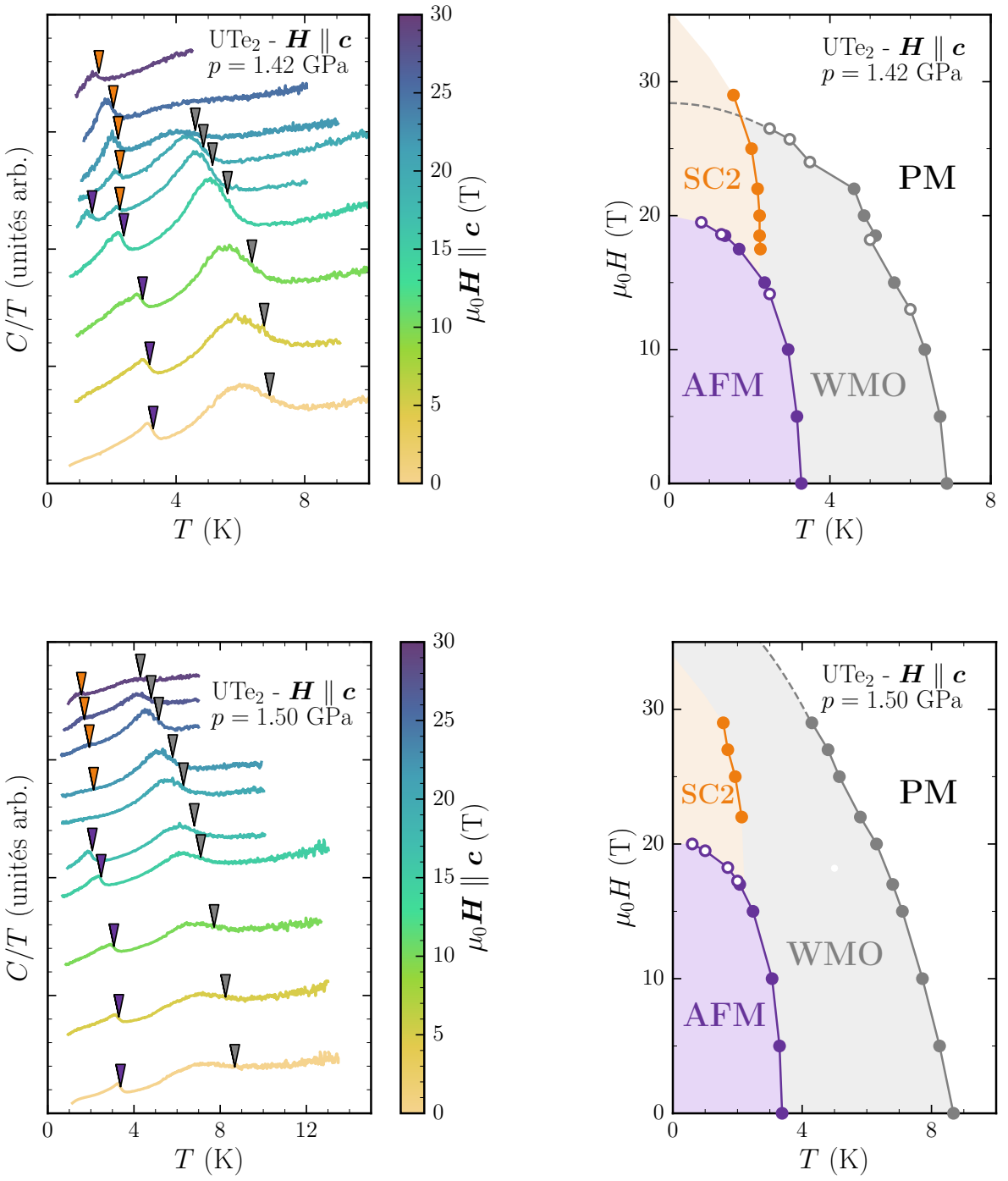


FIGURE 6.5 – Courbes de chaleur spécifique pour UTe_2 (échantillon C) placé à $p = 1.42\,\text{GPa}$ (au-dessus), et $p = 1.50\,\text{GPa}$, sous un champ magnétique selon $\boldsymbol{c}$. Les triangles violets (resp. orange et gris) correspondent aux transitions AFM (resp. SC2 et WMO). À droite, les diagrammes de phases associés. Les cercles ouverts ont été obtenus par des rampes en champ.

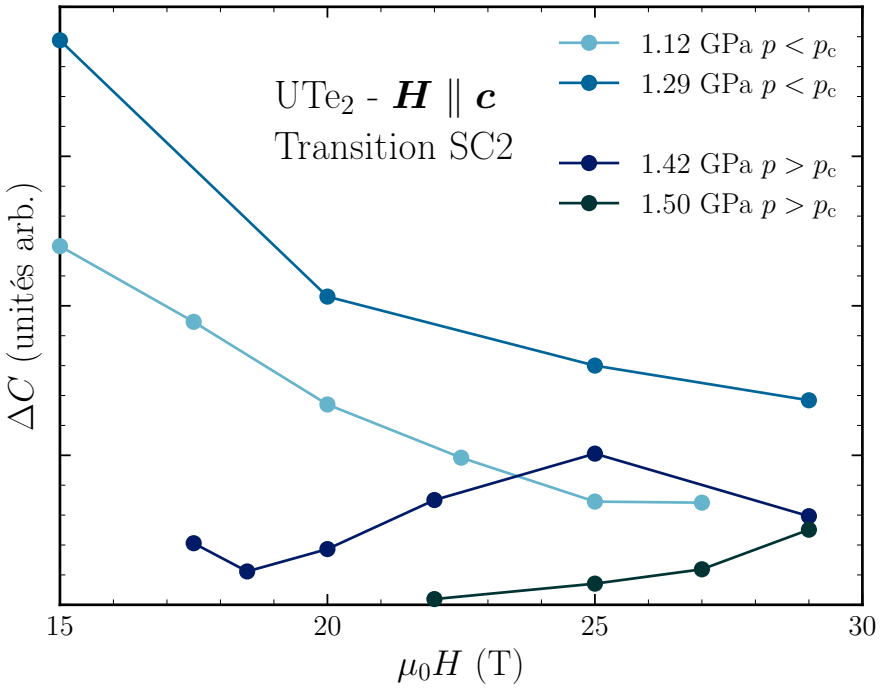


FIGURE 6.6 – Amplitude du saut en chaleur spécifique pour la transition SC2, en fonction du champ et à différentes pressions.

ductivité réentrante vit à proximité de la transition antiferromagnétique AFM, et aucune transition de phase n'est détectée à l'intérieur de AFM. Une solution serait d'avoir une transition magnétique du premier ordre, ou bien comme à champ nul une suppression du saut de chaleur spécifique pour la transition SC2 au point d'intersection des lignes. Cette deuxième solution semble *a priori* compatible avec nos données de chaleur spécifique (Figure 6.5) où le saut associé à la transition supraconductrice chute à proximité du magnétisme.

Un questionnement similaire peut être fait entre SC2 et WMO. La présence de la phase WMO au sein de la phase SC2 réentrante n'a pas pu être observée au cours de ces mesures (à cause des très hautes valeurs de champs magnétiques, et de l'aplatissement de la ligne WMO rendant la transition difficile à distinguer). En revanche, aucune trace de WMO n'a été détectée à $p = 1.29\,\text{GPa}$. Une nouvelle fois, il semblerait que nous soyons face au croisement de trois lignes de transition, en tout cas pour $p < p_c$. Le saut de chaleur spécifique associé à SC2 ne s'annule manifestement pas à proximité de WMO (Figure 6.3), tandis que dans le diagramme $p - T$, le saut associé à WMO n'est pas particulièrement faible à proximité de SC2. Il n'y a alors que deux solutions possibles : soit la ligne de transition WMO est du second ordre, et une coexistence SC2-WMO se produit (que nous aurions échoué à mesurer), soit la phase « faiblement ordonnée » est associée à une transition du premier ordre.

6.4 Lien entre SC2 et WMO

Comme nous l'observions à champ nul, la supraconductivité sous pression est toujours stabilisée à proximité de WMO. Au-dessus de la pression critique, SC2 condense au-dessus de la phase antiferromagnétique lorsque T_{WMO} est proche de 0 K. De même si

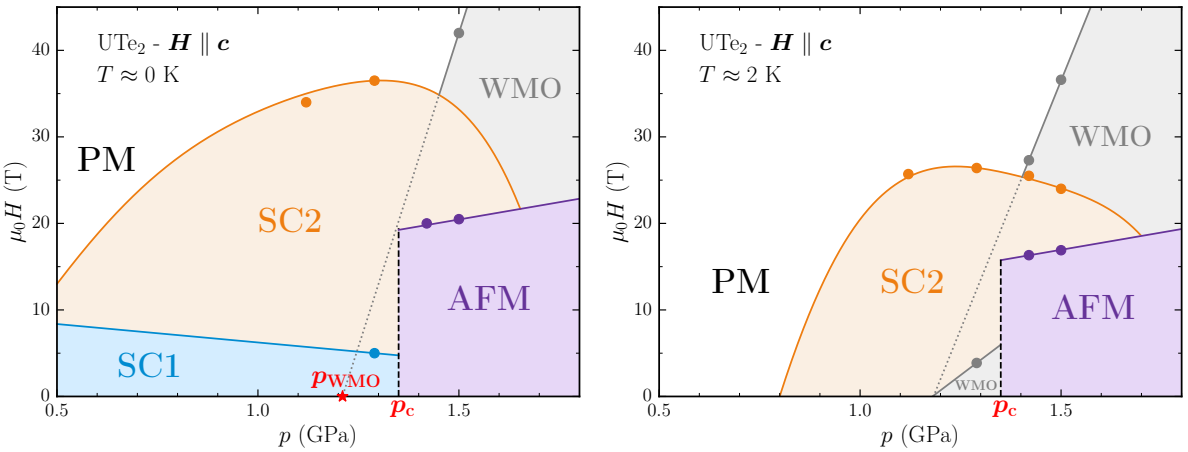


FIGURE 6.7 – Diagramme de phases pression-champ extrapolé à $T = 0\,\mathrm{K}$ (à gauche) et à $T = 2\,\mathrm{K}$ (à droite). Les pointillés gris suivent les extrapolations des transitions WMO au cœur de l'état supraconducteur. La pression critique p_c est d'environ 1.35 GPa.

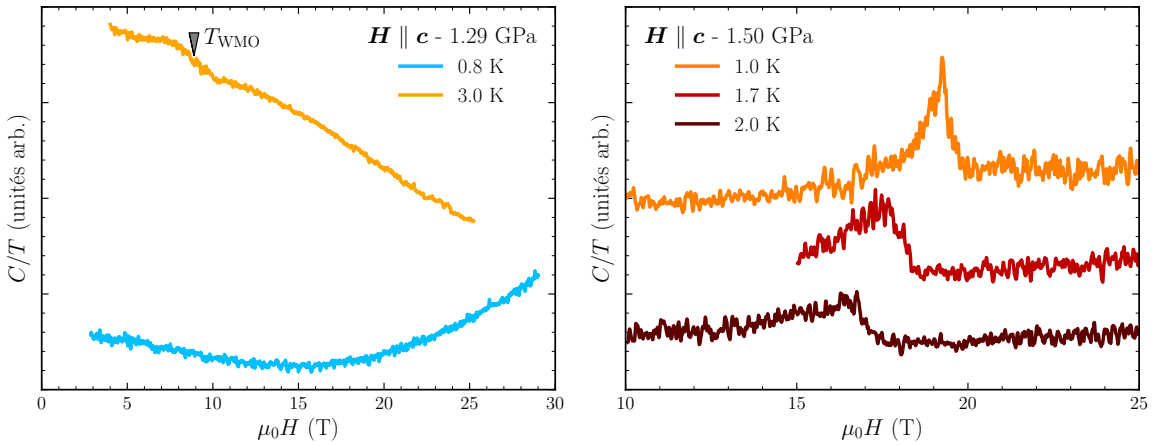


FIGURE 6.8 – (À gauche) Chaleur spécifique en fonction du champ pour $p = 1.29\,\mathrm{GPa}$, à 0.8 et 3 K. (À droite) Chaleur spécifique en fonction du champ pour $p = 1.50\,\mathrm{GPa}$, à 1, 1.7 et 2 K.

l'on s'intéresse aux diagrammes pression-champ, la réentrance de SC2 est la plus forte lorsque $T_{\mathrm{WMO}} \to 0\,\mathrm{K}$, c-à-d proche de la pression p_{WMO}. Autour de cette pression, la supraconductivité admet une forme en « dôme », typique de la supraconductivité induite près des points critiques quantiques. L'exception étant la zone haute pression-bas champ où l'ordre antiferromagnétique à longue distance est la phase la plus stable.

Notons aussi que lorsque le champ est appliqué selon $\boldsymbol{b}$, aucune réentrance n'est observée, tandis que la transition WMO est renforcée sous champ [72]. Ce scénario semble à première vue tout à fait compatible avec notre proposition que SC2 est stabilisée lorsque T_{WMO} tend vers zéro sous champ. Cependant, nous avons aussi établi que H_{M} décroît sous pression, jusqu'à atteindre des valeurs comparables au champ critique de la transition antiferromagnétique pour $\boldsymbol{H} \parallel \boldsymbol{b}$ et $p > p_{\mathrm{c}}$ (Chapitre 5). La supraconductivité aurait donc difficilement pu être stabilisée au-dessus de AFM dans tous les cas.

Les données récoltées ici sous pression et sous champ semblent indiquer qu'il existe un lien étroit entre SC2 et la phase magnétique WMO. En effet, la supraconductivité est renforcée à proximité du point critique quantique extrapolé de WMO. Il est donc possible que le mécanisme permettant de promouvoir SC2 sous pression (ou en tout cas un des mécanismes) soit les fluctuations quantiques associées à la disparition de WMO. Mais dans ce cas, comment interpréter la décroissance de T_{c2} lorsque WMO est de plus en plus stabilisée ? Soit T_{c2} diminue parce que nous nous éloignons du point critique de WMO et des fluctuations associées, soit il existe une réelle relation antagoniste entre SC2 et WMO. Dans le premier cas, et pas dans le second, on s'attendrait à observer une coexistence entre les deux phases.

Une question importante reste donc de savoir si oui ou non ces deux phases peuvent coexister. Nous avons effectué des rampes en champ à $p = 1.19\,\mathrm{GPa}$ dans l'objectif de chercher la continuation de la ligne WMO à l'intérieur de la phase SC2. Les résultats sont montrés en Figure 6.8 à gauche, tandis que la droite montre quelques transitions antiferromagnétiques à $1.50\,\mathrm{GPa}$ balayées en champ (cercles vides sur les diagrammes de phases). Bien qu'une faible anomalie soit observée dans l'état normal, on ne note aucune transition à $0.8\,\mathrm{K}$ dans l'état supraconducteur. Cela ne constitue cependant pas une preuve de la non-coexistence entre SC2 et WMO sous champ En effet peut-être ne l'avons-nous pas détectée à cause de sa forte largeur sous champ. De plus, à cette température la ligne de transition serait presque horizontale, ce qui est souvent associé à une faible discontinuité de chaleur spécifique (cf. relations d'Ehrenfest pour une transition du second ordre). Ainsi, la question de la coexistence WMO-SC2 demeure ouverte à ce jour.

Résumé en français

Nos mesures de calorimétrie alternative sous pression reproduisent de façon très satisfaisante les diagrammes de phases d'UTe_2 déjà établis dans la littérature pour $\boldsymbol{H} \parallel \boldsymbol{c}$ proche de la pression critique. En particulier, nous confirmons la pente très verticale que prend le champ critique à l'approche de p_c, ainsi que la présence d'une phase supraconductrice induite sous champ, vraisemblablement SC2.

En observant l'interaction entre SC2 et WMO, nos mesures vont plus loin en soulignant le lien fort que partagent ces deux phases. Tout comme nous le suspections lors de nos mesures à champ nul, la supraconductivité semble émerger de la phase WMO, et il n'est pas impossible que les fluctuations associées à WMO, ou plus précisément à ses points critiques sous champ et pression, jouent un rôle majeur dans le mécanisme d'appariement promouvant SC2.

Cependant, des zones d'ombre subsistent. En particulier, nous ne sommes toujours pas en mesure d'affirmer si, oui ou non, les phases SC2 et WMO sont en mesure de coexister, et quelle est la nature de la transition WMO.

Summary in English

Our AC calorimetry measurements under pressure were successful in reproducing the already-established phase diagrams of UTe_2 for $\boldsymbol{H} \parallel \boldsymbol{c}$ near the critical pressure. In particular, we confirm the nearly vertical slope of the critical field when approaching p_c, as well as the presence of a field-induced superconducting phase, likely to be SC2.

By studying the interaction between SC2 and WMO, our measurements go further by underlying the strong relationship that these two phases share. Just as hinted in our preliminary zero-field measurements, superconductivity seems to emerge from WMO, and it seems the associated fluctuations, or more accurately the fluctuations associated to its critical points under field or pressure, play a crucial role in the pairing mechanism promoting SC2.

However, some questions are left unanswered. We still cannot tell whether SC2 and WMO can coexist, and the true nature of the WMO transition remains a mystery.

Chapitre 7

Rotation sous champ magnétique dans une cellule de pression miniature

Un objectif clé de cette thèse a été de mettre en application un prototype de cellule de pression miniature permettant la rotation *in situ* du dispositif de mesure. Après avoir positionné les diamants et élaboré une méthode afin de préparer des joints viables, nous avons cherché à préparer des échantillons et les pressuriser sans encombre. Malgré plusieurs essais infructueux, cette partie présente les résultats obtenus sur une cellule réussie.

En plus de s'assurer du bon fonctionnement en utilisation réelle de la cellule, le but principal de cette expérience était d'obtenir des informations sur l'évolution de la pente initiale du champ critique d'UTe_2 suivant toutes les directions, et ce en fonction de la pression.

7.1 Détails expérimentaux

Puisque la cellule n'avait pas encore fait ses preuves, il était plus raisonnable de commencer par mesurer l'échantillon dans un PPMS QuantumDesign®, afin de permettre des cycles thermiques rapides et de simplifier tous les aspects cryogéniques. L'inconvénient est bien sûr que nous sommes limités en champs à la valeur maximale de 9 T, et donc toutes les caractéristiques « haut champ » d'UTe_2 (autres phases supraconductrices, renforcement de la supraconductivité, ...) sont hors du cadre de l'expérience.

Un échantillon MSF d'UTe_2 (Échantillon E) a été placé dans la cellule de pression miniature (cf. Chapitre 3), avec pour milieu transmetteur de pression de l'huile Daphne® 7373. La chaleur spécifique est mesurée grâce à un montage de calorimétrie alternative avec un thermocouple Au/AuFe et un chauffage résistif. Le chauffage résistif est ici d'une importance capitale, et les développements expérimentaux évoqués dans le Chapitre 3 prennent tout leur sens. En effet, utiliser des fibres optiques pour un chauffage par impulsions laser est incompatible avec une rotation *in situ* de l'axe des diamants. Pendant le premier chargement de la cellule, une pression initiale de 0.85 GPa a été appliquée, puis augmentée petit à petit au cours de l'expérience. Enfin, la cellule est placée dans une canne sur un support permettant une rotation suivant un seul axe, permettant de couvrir toutes les directions de champ contenues dans le plan perpendiculaire (Figure 7.1).

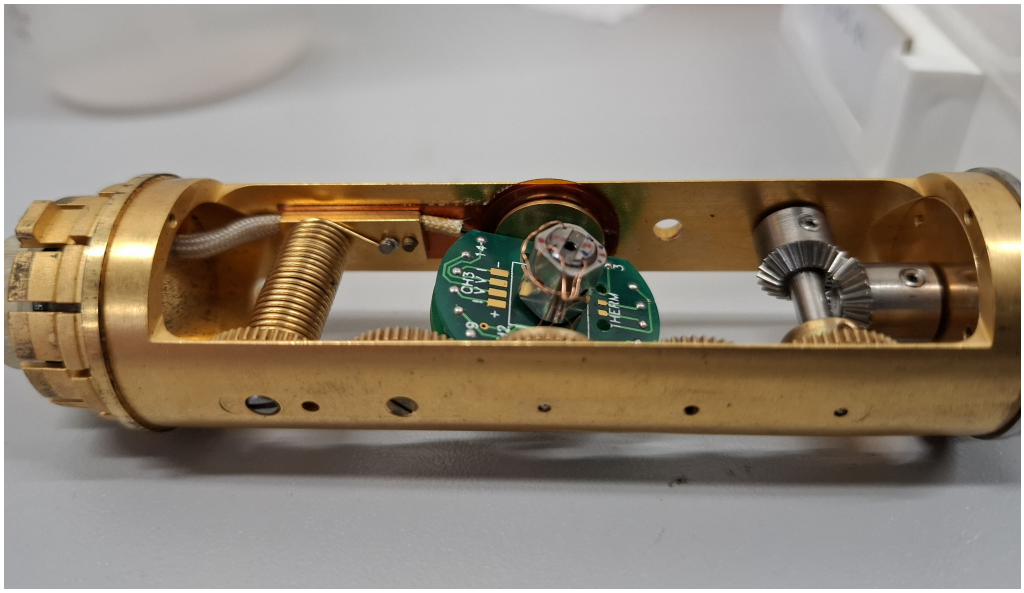


FIGURE 7.1 – Rotateur uniaxe adapté pour des mesures dans un PPMS QuantumDesign®. La cellule miniature y est ici installée pour tourner dans le plan $(\boldsymbol{c}, \boldsymbol{a})$.

La difficulté principale survenue lors des premières mesures fut l'alignement de l'échantillon. Puisque l'échantillon est susceptible de tourner pendant la première mise sous pression, et que nous n'avons accès qu'à un seul axe de rotation, plusieurs mesures ont été nécessaires pour positionner correctement l'échantillon suivant ses trois principales directions cristallographiques.

L'échantillon choisi étant cependant plus long suivant la direction $\boldsymbol{a}$, il a été aisé d'identifier un plan de rotation la contenant, et donc l'angle donnant la température critique minimale sous un certain champ magnétique correspond à la direction $\boldsymbol{a}$ (comme la T_c varie très fortement dans le plan $(\boldsymbol{a}, \boldsymbol{c})$ sous champ, l'axe $\boldsymbol{a}$ a pu être déterminé à 3° près). En se plaçant à la perpendiculaire, un travail similaire à plus haut champ permet d'identifier $\boldsymbol{b}$ et $\boldsymbol{c}$. Dans les résultats présentés ci-après, ces corrections angulaires ont toutes été prises en compte (soit un décalage de 15° de $\boldsymbol{c}$ vers $\boldsymbol{a}$; un décalage de 5° de $\boldsymbol{c}$ vers $\boldsymbol{b}$).

7.2 Étude calorimétrique avec rotation *in situ* du champ magnétique

La Figure 7.2 présente un ensemble de mesures de chaleur spécifique obtenues à la première pression de 0.85 GPa. Tous les angles de champ magnétique entre les directions $\boldsymbol{c}$ et $\boldsymbol{a}$ ont été mesurés, à une amplitude de champ constante de $\mu_0 H = 3\,\mathrm{T}$. Puisque l'échantillon est pressurisé à 0.85 GPa, la température critique est déjà relativement haute, même sous champ. Suivant $\boldsymbol{c}$, la T_c est maximale et diminue progressivement jusqu'à un minimum pour $\boldsymbol{H} \parallel \boldsymbol{a}$. Par ailleurs, le saut de chaleur spécifique suivant $\boldsymbol{a}$ est presque deux fois plus grand que selon $\boldsymbol{c}$.

Des données dans le plan $(\boldsymbol{c}, \boldsymbol{b})$ à $p = 1.05\,\mathrm{GPa}$ sont présentées en Figure 7.3. Cette fois-ci, la différence entre les deux directions est bien moins perceptible. Il est désormais nécessaire d'appliquer un champ magnétique plus grand ($\mu_0 H > 6\,\mathrm{T}$) pour distinguer les deux directions. Ici, l'anomalie à la transition change très peu d'aspect, même si le

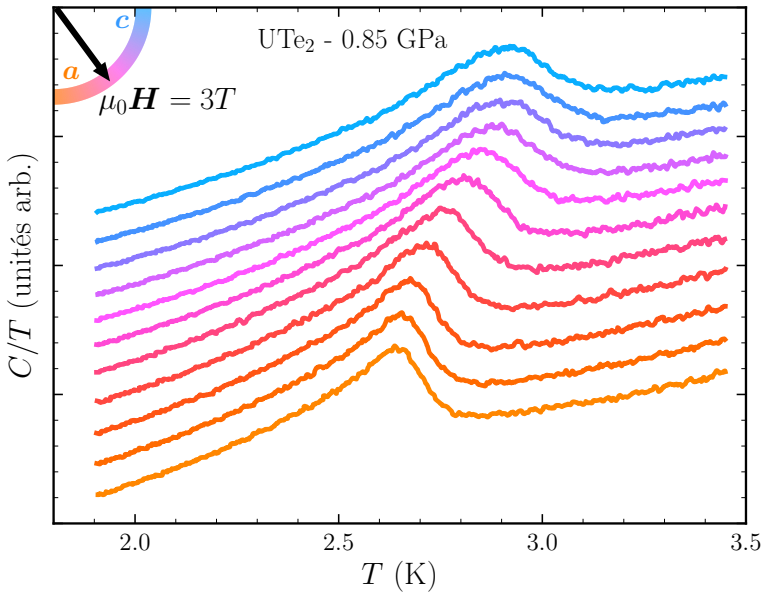


FIGURE 7.2 – Courbes de chaleur spécifique obtenues à $p = 0.85\,\text{GPa}$, pour un champ magnétique de 3 T tournant dans le plan $(\boldsymbol{a}, \boldsymbol{c})$. Les courbes ont été décalées verticalement par souci de clarté.

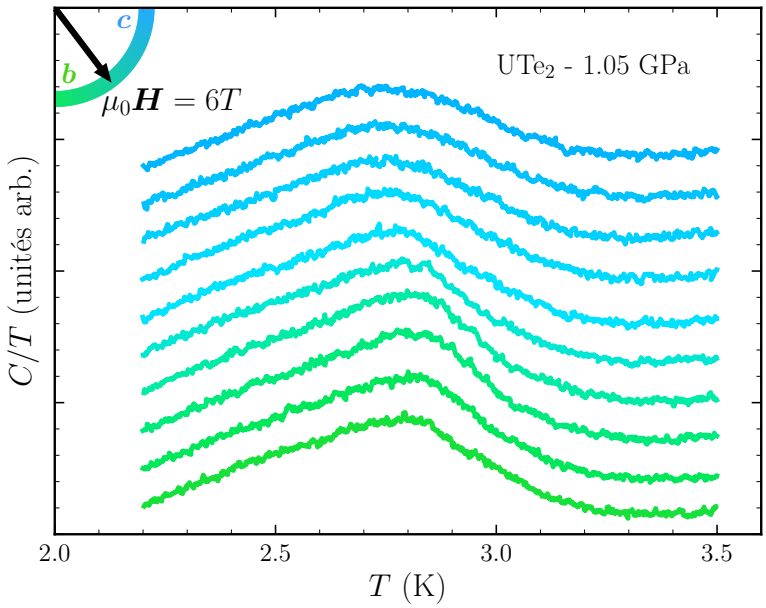


FIGURE 7.3 – Courbes de chaleur spécifique obtenues à $p = 1.05\,\text{GPa}$, pour un champ magnétique de 6 T tournant dans le plan $(\boldsymbol{b}, \boldsymbol{c})$. Les courbes ont été décalées verticalement par souci de clarté.

saut est légèrement plus raide lorsque $\boldsymbol{H} \parallel \boldsymbol{b}$. C'est aussi pour cette direction que la T_c est maximale (3 K suivant $\boldsymbol{b}$ pour 2.95 K suivant $\boldsymbol{c}$). À cette pression, $\boldsymbol{b}$ reste visiblement toujours la direction suivant laquelle la pente du champ critique est la plus forte.

Enfin, la Figure 7.4 permet de comparer des mesures de chaleur spécifique suivant les trois axes cristallographiques. On observe clairement la forte diminution de T_c sous champ suivant $\boldsymbol{a}$ (déjà connue à pression ambiante), et au contraire la faible dépendance en champ pour la direction $\boldsymbol{b}$. La Figure 7.5 illustre la dépendance angulaire précise de la température critique à une valeur fixe du champ magnétique, pour $\mu_0 H = 3$ T. Bien qu'un léger décalage soit observé pour la direction $\boldsymbol{c}$ entre les deux moitiés du graphe (dû à un léger défaut d'alignement durant le repositionnement de la cellule entre deux mesures), la cellule miniature est tout à fait en mesure de révéler l'anisotropie prononcée de la supraconductivité d'UTe_2, même sous pression.

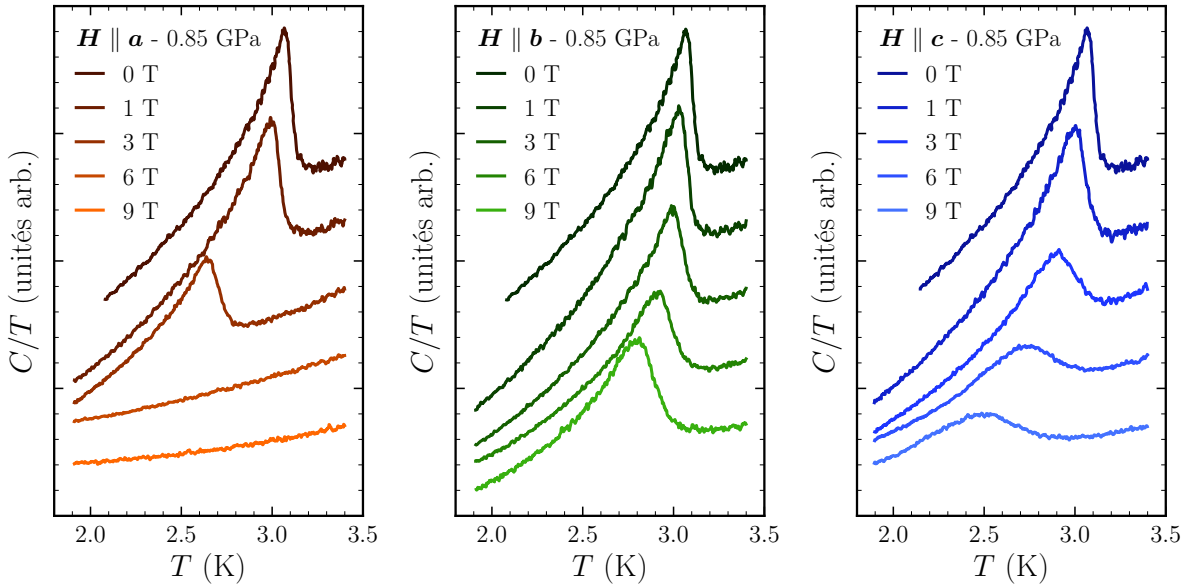


FIGURE 7.4 – Chaleur spécifique de l'échantillon E en fonction de la température à $p = 0.85$ GPa, pour un champ appliqué dans les trois directions cristallographiques. À champ nul, $T_c = 3.1$ K.

Ce travail a été réalisé à différentes pressions, permettant de construire les champs critiques à plusieurs pressions pour $H \leqslant 9$ T.

7.3 Pentes des champs critiques sous pression

La Figure 7.6 représente ce champ critique pour trois pressions considérées : 0.85, 1.05, et 1.2 GPa. À 0.85 GPa, comme vu précédemment, T_c est déjà presque maximale à champ nul. Pour un champ suivant l'axe $\boldsymbol{a}$, la T_c est rapidement supprimée, mais $H_{c2}(T)$ reste très raide suivant les directions $\boldsymbol{b}$ et $\boldsymbol{c}$. Lorsque la pression est augmentée, le champ critique pour $\boldsymbol{H} \parallel \boldsymbol{c}$ devient progressivement plus raide, comme nous l'observions déjà au Chapitre 6, jusqu'à même dépasser le champ critique suivant $\boldsymbol{b}$. Et tout comme nous l'avions vu dans le Chapitre 5, la pente du champ critique (selon $\boldsymbol{b}$) pour SC2 diminue avec la pression, sans doute parce que la dépendance en champ du couplage $\mathrm{d}\lambda/\mathrm{d}H$ est également réduite quand p augmente.

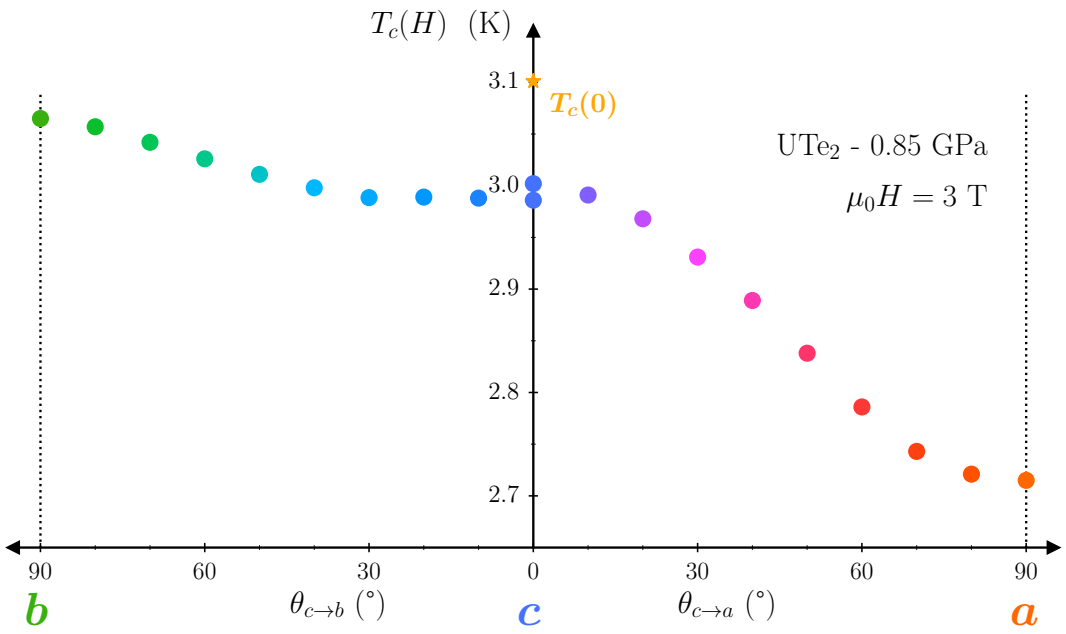


FIGURE 7.5 – Température de transition SC2 à 3 T, en fonction de l'orientation du champ magnétique, à une pression de 0.85 GPa (échantillon E).

Les valeurs de pentes sont compilées dans la Figure 7.7, ainsi que les valeurs de température critique et des valeurs de pente à basse pression pour $\boldsymbol{H} \parallel \boldsymbol{b}$. La pression à laquelle les deux valeurs de pentes s'inversent est ici bien visible. On remarque aussi que cette inversion, causée par la forte augmentation de la pente suivant $\boldsymbol{c}$ sous pression, coïncide aussi avec la décroissance de T_c. Il n'est cependant pas clair qu'un lien de causalité existe entre les deux phénomènes. Au mieux, nos résultats semblent montrer que la présence de WMO au-dessus de la supra pourrait avoir un effet double : celui de faire diminuer T_c soit parce que l'on s'éloigne des fluctuations associées à son point critique, soit parce que les deux phases sont antagonistes (cf. Chapitre 6), et celui d'augmenter la pente initiale, potentiellement par l'intermédiaire de la masse effective qui augmente fortement au point critique de la transition WMO. Ces résultats permettent de rassembler toutes ces observations en une seule mesure sur un unique échantillon, et confirment le caractère intrinsèque de l'évolution des pentes de H_{c2} sous pression suivant $\boldsymbol{b}$ et $\boldsymbol{c}$.

Ces mesures permettent de souligner l'importance de la pression sur la physique d'UTe_2. Ici, l'influence de l'anisotropie du champ critique avec la pression est bien visible. La pression joue aussi un rôle sur la structure électronique d'UTe_2, comme démontré par les changements d'anisotropie magnétique [94], et de valence [90]. Nous avons aussi déjà montré l'influence de la pression sur l'augmentation de la masse effective moyenne des quasi-particules dans le Chapitre 4.

7.4 Bilan et pistes d'amélioration sur le dispositif expérimental

Ces mesures préliminaires se sont révélées plutôt fructueuses. Nous avons en effet été capables de mesurer la transition supraconductrice SC2 sous pression d'UTe_2 selon toutes les directions de champs, comme souhaité. Il a également été possible de changer

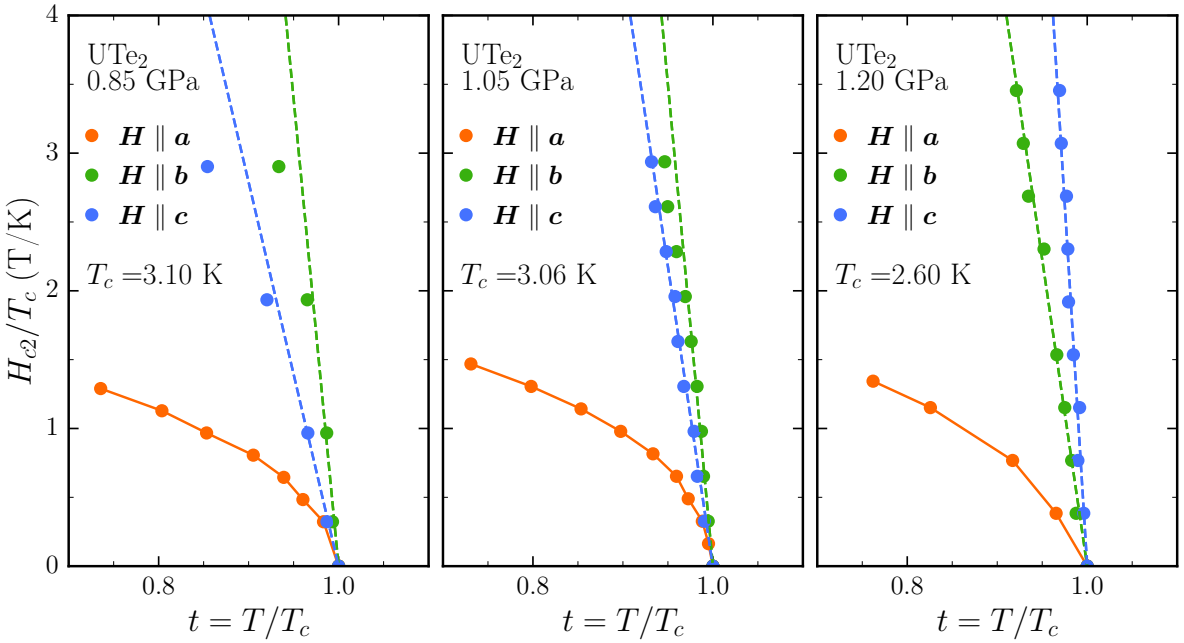


FIGURE 7.6 – Champ critique de la phase supraconductrice SC2 d'UTe_2 sous pression, pour un champ appliqué selon les trois directions cristallographiques (échantillon E). Les lignes pointillées sont une régression linéaire de la pente à faible champ.

la pression à plusieurs reprises sans compromettre gravement le montage.

Un certain nombre de points noirs restent à noter. Tout d'abord, le milieu transmetteur utilisé ici est l'huile Daphne 7373. Un milieu comme l'argon liquide est généralement préféré pour ses meilleures propriétés hydrostatiques, mais aussi pour la baisse de pression interne au refroidissement plus importante, qui permet d'atteindre la pression ambiante dans la cellule au premier refroidissement plus aisément. Bien sûr, la difficulté réside dans la manipulation d'argon en conditions cryogéniques, tout en manipulant la fermeture de la cellule lors de son chargement (pour rappel, la cellule miniature est opérée à la fois en appuyant sur les enclumes et en faisant tourner le corps de la cellule). Jusqu'à présent, seules des cellules sans échantillon ont pu être chargées avec succès. Parvenir à obtenir une cellule fonctionnelle chargée à l'argon reste un des défis principaux concernant l'utilisation de la cellule miniature, en particulier dans le cas où l'on souhaite effectuer des mesures à plus hautes pressions (au-delà de $2-3$ GPa, l'huile n'est vraiment plus un bon choix de milieu transmetteur).

Ensuite, des hétérogénéités de pression ont été observées dans la cellule à partir d'un certain nombre de mesures successives. Ces défauts d'hydrostaticité peuvent être dus à des hétérogénéités dans le milieu transmetteur, ou dans la création de contraintes supplémentaires causées lorsque l'échantillon entre en contact avec le joint (et n'est donc pas entièrement enveloppé par le milieu transmetteur). Quelle qu'en soit l'origine, il est clair que le dispositif expérimental doit être amélioré. Nous avons déjà suggéré l'utilisation d'argon liquide comme milieu de pression, mais on peut aussi imaginer creuser un trou légèrement plus grand dans le joint, et s'assurer d'utiliser un échantillon plus régulier. En effet, dans les mesures présentées ci-dessus, l'échantillon choisi était bien plus long dans la direction $\boldsymbol{a}$, car permettait de facilement orienter la cellule même avec un simple rotateur uniaxe. L'utilisation d'un rotateur deux axes, en plus de forcément simplifier les mesures avec rotation *in situ*, permettrait également un alignement plus efficace d'un

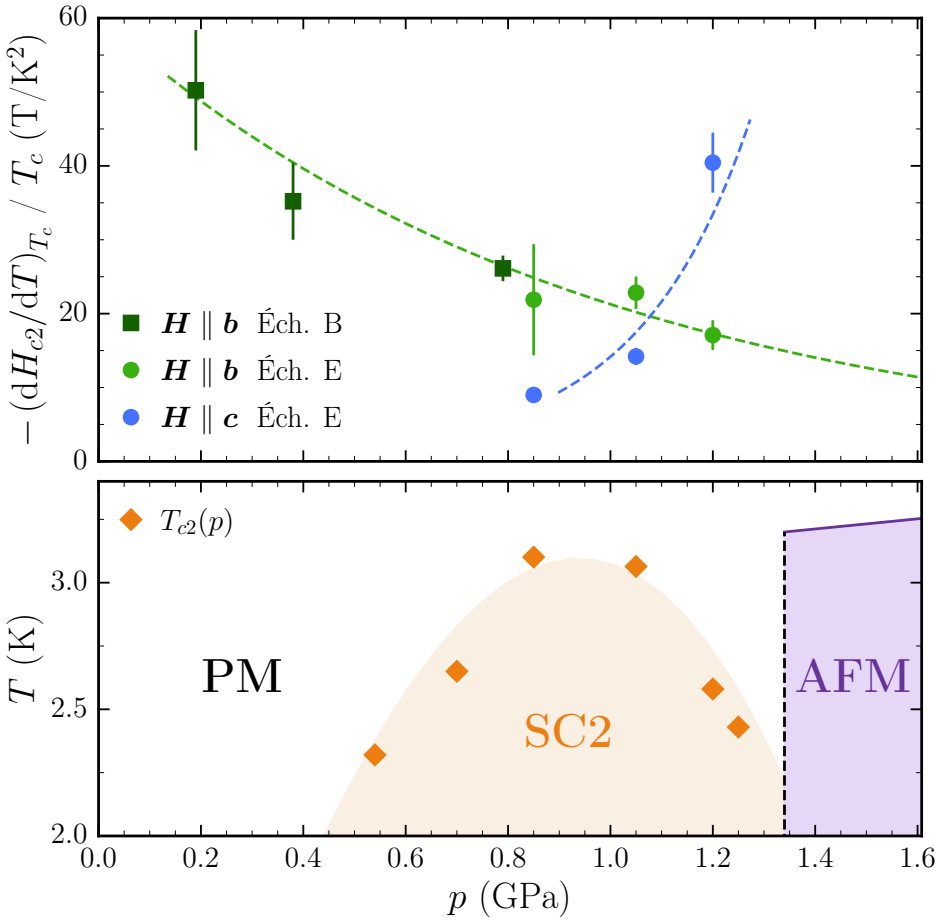


FIGURE 7.7 – (En haut) Pentes ajustées du champ critique suivant $\boldsymbol{b}$ et $\boldsymbol{c}$. Y figurent aussi les données à basse pression du Chapitre 5. Les lignes pointillées sont un guide pour le lecteur. (En bas) Températures critiques en fonction de la pression dans l'échantillon E. Les phases paramagnétiques, SC2 et antiferromagnétique sont représentées schématiquement.

échantillon, à la géométrie certes moins reconnaissable, mais plus à même de rester entièrement confiné dans le milieu de pression. De plus, être restreint à un seul axe de rotation demande un repositionnement imprécis de la cellule afin de changer de plan de rotation (comme vu au niveau de l'axe $\boldsymbol{c}$ dans la Figure 7.5). Là encore, un rotateur deux axes permettrait à la cellule miniature de montrer tout son potentiel.

Lorsque le processus de préparation sera amélioré, une utilisation particulièrement intéressante de la cellule miniature sera d'essayer de mesurer la phase $\mathrm{SC}_{\mathrm{FP\ PM}}$ à des pressions proches de p_c. À pression ambiante, $\mathrm{SC}_{\mathrm{FP\ PM}}$ est stabilisée au-dessus de H_{M} dans la direction $\boldsymbol{b}^* + \boldsymbol{c}^*$, à des champs trop élevés pour que l'on puisse l'aborder dans le cadre de cette thèse. Mais puisque H_{M} diminue sous pression, on peut espérer la mesurer en chaleur spécifique en appliquant des champs très intenses à haute pression. D'autant plus qu'encore beaucoup de questions restent ouvertes au sujet de cette phase : l'angle optimal favorisant le plus cette phase est-il modifié sous pression ? Cette phase vient-elle se connecter avec une autre phase connue sous pression, ou bien au contraire s'estompe-t-elle à proximité de p_c ? Le dispositif de cellule miniature que nous avons présenté ici semble être tout indiqué pour répondre à ces questions.

Résumé en français

Les mesures présentées ici sont parmi les premiers essais fructueux obtenus sur la cellule miniature après une série d'échecs. Ce nouveau dispositif permet de faire tourner un montage de calorimétrie sous pression, même à froid et sous champ, en restant en place dans le cryostat. L'importance d'avoir développé un chauffage résistif est ici manifeste, un chauffage optique ne nous aurait pas permis de tourner la cellule.

Notre première étude confirme simultanément, en mesurant un unique échantillon, la décroissance de la pente suivant $\boldsymbol{b}$, et l'augmentation de la pente suivant $\boldsymbol{c}$, en accord avec nos résultats du Chapitre 5 et du Chapitre 6. Suivant $\boldsymbol{c}$, le champ critique devient particulièrement vertical tandis que la T_c redescend à proximité de la pression critique. Ces résultats confirment le rôle que la pression joue sur UTe_2, comme un paramètre de contrôle capable d'agir sur l'anisotropie de ses propriétés fondamentales.

Ces résultats préliminaires sont prometteurs et confortent l'idée que la cellule de pression miniature sera un jour capable de révéler des informations sur UTe_2 jusqu'alors hors de portée, notamment concernant la phase $SC_{FP\ PM}$ à haut champ. Quelques progrès seront tout de même à réaliser afin d'améliorer les mesures, notamment à travers l'utilisation d'un milieu transmetteur de meilleure qualité comme l'argon.

Summary in English

The measurements reported here are one of the first successfully obtained on the miniature pressure cell, after a string of failures. With this new setup, we are capable of rotating the calorimetry setup while being inside the cryostat and the magnetic field. Clearly, developing a resistive heater was a crucial step, as an optical heating would have prevented us from rotating the cell.

Our first study simultaneously confirmed, on the same sample, the decreasing of the critical field slope along $\boldsymbol{b}$, and its decrease along $\boldsymbol{c}$, agreeing with our previous results from Chapter 5 and Chapter 6. Along $\boldsymbol{c}$, the critical field becomes nearly vertical while T_c decreases when approaching the critical pressure. These results corroborate the role that pressure plays in UTe_2, as a fundamental tuning parameter able to act on the anisotropy of its fundamental properties.

These preliminary results are rather promising, and the miniature cell will sometime in the future probably be able to unveil some heretofore unreachable pieces of information on UTe_2, for instance about the high-field-induced $SC_{FP\ PM}$ phase. Still, some experimental progress will be needed to improve the measurements, including achieving a successful loading using a better pressure medium such as argon.

Conclusion sur UTe_2

Conclusion générale L'objectif principal de cette thèse était de s'intéresser au diagramme de phases d'UTe_2 en conditions extrêmes de pression et éventuellement de champ magnétique. Pour cela, nous avons utilisé des mesures de chaleur spécifique, permettant de détecter des transitions de phases, même entre deux phases supraconductrices.

À champ nul, nous confirmons la pousse sous pression de la deuxième phase supraconductrice SC2 à partir de 0.2 GPa. Parallèlement, à pression ambiante, il est désormais admis qu'une autre phase HF distincte de SC1 est promue et renforcée sous champ $\boldsymbol{H} \parallel \boldsymbol{b}$, avant d'être brutalement supprimée par la transition métamagnétique à $\mu_0 H_{\mathrm{M}} = 35\,\mathrm{T}$.

Malgré de nombreuses tentatives sur de nombreux échantillons, nous ne voyons aucune quatrième ligne de transition au sein de la phase SC1. Nous appuyons le scénario de l'intersection de trois lignes de transition, corroboré par nos analyses quantitatives de saut de chaleur spécifique à champ nul.

À l'aide de mesures combinées sous pression et sous champ $\boldsymbol{H} \parallel \boldsymbol{b}$, nous avons montré que la phase HF vient progressivement se connecter à SC2 lorsque la pression augmente, confirmant qu'il ne s'agit que d'une seule et même phase. Les propriétés radicalement différentes sous pression et sous champ de SC1 et SC2 (largeur, effet du champ sur le couplage) suggèrent fortement que les mécanismes stabilisant ces deux phases sont distincts, un phénomène jusqu'à présent inédit parmi les supraconducteurs à phases multiples.

Sous champ, les corrélations électroniques augmentent à l'approche du point critique de la transition métamagnétique, tandis qu'à zéro champ, la masse effective m^* triple de valeur à l'approche de la pression critique au-dela de laquelle la supraconductivité disparaît et deux phases magnétiques AFM et WMO sont stabilisées. Ces observations soulignent le fait que le mécanisme promouvant SC2 repose probablement sur les fluctuations magnétiques se développant à proximité d'instabilités sous champ et/ou pression.

En particulier, nous mettons en évidence un possible lien entre SC2 et WMO. Avant la pression critique, nous montrons que la phase WMO est déjà présente au-dessus de SC2, qui semble émerger du point critique associé à WMO. Pour un champ $\boldsymbol{H} \parallel \boldsymbol{c}$, nous sommes en mesure de réinduire la phase SC2 même à $p > p_{\mathrm{c}}$, lorsque la phase WMO est suffisamment affaiblie. En revanche, la question importante de la coexistence entre SC2 et WMO reste ouverte.

Enfin, en utilisant une nouvelle cellule à enclumes de diamant miniature, développée dans le cadre de cette thèse, nous avons montré la faisabilité de réaliser des mesures calorimétriques sous pression, tout en jouant sur la direction du champ magnétique. Ces résultats préliminaires prometteurs montrent le potentiel de cette technique.

Pistes d'exploration Identifier le mécanisme stabilisant SC2 est crucial afin de comprendre la supraconductivité dans UTe_2. Des mesures de fluctuations magnétiques existent à pression ambiante, dans la phase SC1. De plus, le vecteur d'onde de la phase antiferromagnétique a récemment été déterminé. Des mesures de diffusion inélastique de neutrons à haute pression seraient un atout non négligeable afin d'identifier d'éventuelles fluctuations magnétiques au sein de la phase SC2. Celles-ci pourraient être comparées à celles se développant dans SC1 et au vecteur d'ordre antiferromagnétique afin de mieux guider les modèles théoriques sur l'origine de SC2.

D'après nos mesures sous pression et champ $\boldsymbol{H} \parallel \boldsymbol{c}$, le lien qu'entretiennent SC2 et WMO semble clair. Mais leur coexistence ou non-coexistence reste à déterminer. Peut-être qu'une autre technique plus sensible, comme la susceptibilité AC ou la TDO, serait en mesure de répondre à cette question. Rappelons également que selon l'axe $\boldsymbol{b}$, la supraconductivité n'est pas réinduite, mais il est difficile de savoir si c'est parce que WMO est renforcée sous champ, ou bien parce que H_{M} est de toute façon trop faible pour autoriser la supraconductivité à exister au-dessus de $\approx 15\,\mathrm{T}$. Pour cette raison, une étude calorimétrique proche de p_{c}, similaire à celle que nous avons menée, mais pour un champ orienté selon plusieurs directions entre $\boldsymbol{b}$ et $\boldsymbol{c}$, permettrait de clarifier la situation en déterminant l'effet du champ sur WMO et si la réentrance de SC2 se produit ou non. Cela illustre également l'intérêt de la cellule miniature que nous avons développée, qui est tout à fait adaptée à ce genre de mesure.

Bien que nos mesures quantitatives à champ nul semblent justifier le diagramme de phases inhabituel concernant le croisement des lignes SC1 et SC2 (d'un point de vue purement thermodynamique du moins), la question est plus compliquée sous champ où la transition SC2 est difficile à résoudre de par la largeur qu'elle acquiert sous champ. Nous savons néanmoins que SC2 devient plus étroite sous pression, même pour des champs intermédiaires. Effectuer des mesures calorimétriques quantitatives sous champ ($\approx 10\,\mathrm{T}$) afin d'étudier l'évolution du saut de chaleur spécifique permettrait de confirmer si notre explication tient toujours même en prenant en compte l'effet du champ magnétique.

Enfin, rappelons les différences observées entre nos échantillons à champ nul, notamment dans les valeurs de pression critique et de la transition WMO. Il est délicat de déterminer à quel point ces disparités sont intrinsèques aux échantillons, ou tiennent leur origine des conditions expérimentales variées que nos mesures ont mises en œuvre. Une étude poussée d'échantillons de différentes qualités, dans des conditions de pression identiques, et sur une grande gamme de pression (afin de faire apparaître la supraconductivité et les phases magnétiques) nous permettrait de répondre à cette question, et également d'approfondir nos connaissances pour l'instant relativement limitées sur la nature de la phase WMO.

Conclusion on UTe_2 (English)

General conclusion The main objective of this thesis was to study the phase diagram of UTe_2 under extreme conditions of pressure and magnetic field. To this end, we used specific heat measurements, which allow the detection of phase transitions, even between two superconducting states.

At zero field, we confirm the pressure-induced stabilization of the second superconducting phase SC2 starting at 0.2 GPa. At ambient pressure, it is now accepted that another HF phase, distinct from SC1, is promoted and reinforced under field $\boldsymbol{H} \parallel \boldsymbol{b}$, before being abruptly suppressed by the metamagnetic transition at $\mu_0 H_{\mathrm{M}} = 35\,\mathrm{T}$.

Despite numerous attempts on many samples, we see no fourth transition line within the SC1 phase. We support the scenario of three second-order transition lines intersecting, corroborated by our quantitative analyses of the specific heat jump at zero field.

Using calorimetry measurements under both pressure and field $\boldsymbol{H} \parallel \boldsymbol{b}$, we have shown that the HF phase gradually connects to SC2 as the pressure increases, confirming that they are one and the same. The drastically different properties of SC1 and SC2 under pressure and under field (width, effect of the field on the coupling constant) strongly suggest that the mechanisms stabilizing these two phases are distinct, a phenomenon hitherto unseen among multi-phase superconductors.

Under magnetic field, electronic correlations increase when approaching the critical point of the metamagnetic transition. At zero field, the effective mass m^* sees its value triple as the critical pressure approaches, beyond which superconductivity disappears and two magnetic phases, AFM and WMO, are stabilized. These observations highlight the fact that the mechanism promoting SC2 is likely based on magnetic fluctuations developing in the vicinity of instabilities under field and/or pressure.

In particular, we report a possible link between SC2 and WMO. Before the critical pressure, we show that the WMO phase is already present above SC2, seemingly emerging from the critical point associated with WMO. For a field $\boldsymbol{H} \parallel \boldsymbol{c}$, we are able to reinduce the SC2 phase even at $p > p_{\mathrm{c}}$, whenever the WMO phase is sufficiently weakened. However, the important question of the coexistence between SC2 and WMO remains open.

Finally, using a new miniature diamond anvil cell developed as part of this thesis, we demonstrated the feasibility of performing calorimetric measurements under pressure while varying the direction of the magnetic field. These promising preliminary results show the potential of this technique.

Areas for improvement Identifying the mechanism stabilizing SC2 is crucial to understand superconductivity in UTe_2. Magnetic fluctuation were measured at ambient pressure in the SC1 phase. In addition, the wavevector of the antiferromagnetic phase has recently been determined. High-pressure inelastic neutron diffraction measurements would be a significant asset in identifying possible magnetic fluctuations within the SC2 phase. These could be compared to those developing in SC1 and to the antiferromagnetic order vector in order to better guide theoretical models on the origin of SC2.

Based on our measurements under pressure and field $\boldsymbol{H} \parallel \boldsymbol{c}$, the link between SC2 and WMO seems clear. However, whether they coexist or not remains to be determined. Perhaps another more sensitive technique, such as AC susceptibility or TDO, would be able to answer this question. It should also be noted that along the $\boldsymbol{b}$-axis, superconductivity is not reinduced, but it is difficult to know whether this is because WMO is enhanced under field, or because H_{M} is too weak to allow superconductivity to exist above $\approx 15\,\mathrm{T}$ anyway. For this reason, a calorimetry study close to p_{c}, similar to the one we conducted, but for a field oriented in several directions between $\boldsymbol{b}$ and $\boldsymbol{c}$, would clarify the situation by determining the effect of the field on WMO and whether or not SC2 is re-induced. This also illustrates the value of the miniature cell we have developed, which is well suited to this type of measurement.

Although our quantitative zero-field measurements seem to justify the unusual phase diagram concerning the intersection of the SC1 and SC2 lines (from a purely thermodynamic point of view at least), the issue is more complicated under field, where the SC2 transition is difficult to resolve due its broadening under field. Nevertheless, we know that SC2 becomes narrower under pressure, even for intermediate fields. Performing quantitative calorimetric measurements under field ($\approx 10\,\mathrm{T}$), to study the evolution of the specific heat jump, would help confirming whether our explanation still holds true even when taking into account the effect of the magnetic field.

Finally, let us recall the discrepancies observed between our zero-field samples, particularly in values for the critical pressure and the WMO transition temperature. It is difficult to determine to what extent these disparities are intrinsic to the samples, or stem from the varied experimental conditions under which the measurements were carried out. An in-depth study of samples of different qualities, under identical pressure conditions and over a wide range of pressures (in order to exhibit both superconductivity and magnetic phases) would enable us to answer this question and also to deepen our knowledge of the nature of the WMO phase, which is currently quite limited.

Annexe A

Théorie des groupes et supraconductivité non conventionnelle

Prenons un groupe de symétrie $\mathcal{G}$ laissant invariant l'hamiltonien de notre système. On a alors pour tout élément de symétrie $\hat{G} \in \mathcal{G} : \hat{H} = \hat{G}\hat{H}\hat{G}^{\dagger}$, donc $\hat{H}$ et $\hat{G}$ commutent et partagent des vecteurs propres communs. Les solutions $|\psi\rangle$ de l'équation de Schrödinger $\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$ pourront être classifiées selon l'action des différentes symétries sur elles (selon leurs valeurs propres associées à $\hat{G}$). Si le groupe est abélien, toutes les opérations de symétrie commutent entre elles, et on peut construire une base de vecteurs propres commune à tous ces opérateurs : en d'autres termes on peut cataloguer chaque solution en listant simplement les manières dont elle se comporte face à toutes les symétries. Si au contraire certaines symétries ne commutent pas, il faudra parfois considérer l'action des éléments de symétrie sur une collection de solutions dégénérées pour correctement les classifier.

A.1 Représentations d'un groupe

A.1.1 Définition formelle

Pour formaliser ce concept, on utilise la théorie des représentations. Limitons-nous au cas où $\mathcal{G}$ est un groupe fini (SO(3), le groupe de symétrie de l'hélium 3 superfluide, n'est pas considéré ici par exemple). Une représentation d'un groupe est une « recette » permettant de transformer chaque élément $\mathcal{G}$ en une matrice, tout en conservant la structure globale du groupe de symétrie. Autrement dit, trouver une représentation de $\mathcal{G}$, c'est donner un espace vectoriel V et une application φ allant de $(\mathcal{G}, \circ)$ dans $(GL(V), \cdot)$ telle que :

$$\forall G_1, G_2 \in \mathcal{G},\ \varphi(G_1 \circ G_2) = \varphi(G_1) \cdot \varphi(G_2).$$

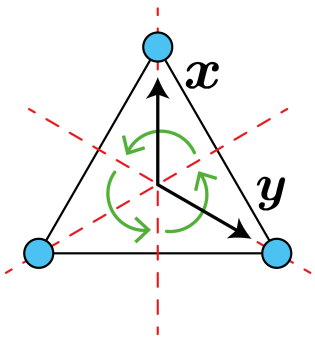
Prenons $\Gamma = (\varphi, V)$ une représentation quelconque. Si l'on peut restreindre l'action de φ à des sous-espaces U_i de V stables sous l'action des G (autrement dit si les $\varphi(G)$ sont diagonalisables par blocs), alors il est possible de réduire cette représentation, et on écrit $\Gamma = \bigoplus_i \Gamma_i$, où chaque Γ_i est une sous-représentation agissant dans $GL(U_i)$. Lorsqu'une représentation ne possède plus de sous-représentation non triviale, on parle de **représentation irréductible (RI)**. Dans ce cas, sa dimension, ou degré, est égal

à la dimension de l'espace vectoriel associé. Cette dimension n'est pas nécessairement égale à 1, sauf quand le groupe est abélien (Lemme de Schur).

Lister les RI d'un groupe, c'est en quelque sorte dresser la liste de toutes les façons « cohérentes » dont il est possible de se comporter face aux symétries de ce groupe. Ainsi, pour reprendre l'exemple vu plus tôt, toute solution $|\psi\rangle$ vecteur propre de l'hamiltonien appartient aussi à une RI du groupe de symétrie (ou alors on a plusieurs solutions appartenant à une RI de dimension $\geqslant 2$).

A.1.2 Exemple concret

Imaginons un motif cristallographique, constitué de trois atomes identiques organisés en triangle équilatéral. Le groupe de symétrie du système est constitué de l'identité $\mathbb{E}$, des rotations d'ordre 3, et de trois miroirs équivalents : $\mathcal{G} = \{\mathbb{E}, m_{\bar{1}\bar{1}}, m_{10}, m_{01}, C_{3+}, C_{3-}\}$. Les trois miroirs sont conjugués entre eux (par exemple, $m_{\bar{1}\bar{1}} = C_{3+}^{-1} \circ m_{01} \circ C_{3+}$), et il en va de même pour les deux rotations. Ces opérations forment trois classes d'équivalence de symétrie :



$\boldsymbol{C}_{3\mathrm{v}}$	$\mathbb{E}$	$3m$	$2C_3$	fonction de base
A_1	1	1	1	$\boldsymbol{x}^2 + \boldsymbol{y}^2$
A_2	1	-1	1	$\boldsymbol{x} \wedge \boldsymbol{y}$
E	2	0	-1	$\{\boldsymbol{x}, \boldsymbol{y}\}$

TABLE A.1 – Modélisation géométrique et table de caractères du groupe ponctuel de symétrie $C_{3\mathrm{v}}$. Les vecteurs $\boldsymbol{x}$ et $\boldsymbol{y}$ permettent de créer des fonctions de base pour chacune des RI du groupe.

On représente ici la table de caractère de ce groupe (Table A.1). Chaque ligne (A_1, A_2, E) est une RI. On préfère généralement introduire V directement par la donnée d'une base $\{\psi_i\}$, et φ associe à G sa forme matricielle dans cette base. La (ou les) fonction(s) de base sont donc une donnée suffisante pour caractériser les transformations de la RI sous l'effet des symétries du groupe. Cela est renseigné dans le spectre des valeurs propres associées à chaque élément de symétrie G, et donc dans les traces des matrices $\varphi(G)$. Les $\chi_{\Gamma,i} = \mathrm{Tr}(\varphi_\Gamma(G_i))$ sont appelés « caractères » de la RI Γ, et sont évidemment importants puisque, contrairement aux $\varphi_\Gamma(G_i)$, ils ne changent pas lors d'un changement de base, ou bien entre plusieurs opérations de symétrie d'une même classe d'équivalence.

Représentation A_1 : Cette RI agit sur l'espace de dimension 1 généré par le scalaire $\boldsymbol{x}^2 + \boldsymbol{y}^2$, et est la représentation complètement symétrique ou « triviale » du groupe. On vérifie aisément que $\varphi_{A_1}(G_i) = [1]$ pour tout G_i.

Représentation A_2 : En prenant pour fonction de base le produit vectoriel $\boldsymbol{x} \wedge \boldsymbol{y}$, représentant les rotations dans le plan, on a clairement $\varphi_{A_2}(\mathbb{E}) = \varphi_{A_2}(C_3) = [1]$, mais $\varphi_{A_2}(m) = [-1]$.

Représentation E : C'est une RI de dimension 2. C'est-à-dire qu'elle nécessite la donnée de deux fonctions de base dégénérées ψ_1 et ψ_2, qui ne se transforment jamais séparément, mais au contraire se mélangent en permanence. En prenant

$\{\psi_i\} = \{\boldsymbol{x}, \boldsymbol{y}\}$, on a :

$$\varphi_E(\mathbb{E}) = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \qquad \varphi_E(m_{\bar{1}\bar{1}}) = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \qquad \varphi_E(C_{3+}) = \begin{bmatrix} -1 & 1 \\ -1 & 0 \end{bmatrix},$$

et on retrouve les trois caractères de E donnés dans la table.

Si on considère un système ayant pour groupe de symétrie $C_{3\mathrm{v}}$, alors les solutions $|\psi\rangle$ vecteurs propres de $\hat{H}$ sont soit des scalaires, soit des fonctions se transformant comme $\boldsymbol{x}\wedge\boldsymbol{y}$, soit des couples de fonctions se transformant comme $\{\boldsymbol{x}, \boldsymbol{y}\}$, soit enfin des combinaisons linéaires de telles solutions.

A.1.3 Brisure de symétrie

Supposons que l'atome du haut se déplace le long de $\boldsymbol{x}$, on va venir briser les rotations et deux miroirs. L'effet est de réduire la symétrie du système vers un de ces sous-groupes, en l'occurrence $C_{3\mathrm{v}} \to C_{\mathrm{s}}$. Le groupe C_{s} ne possède que deux RI : symétrique (A') et antisymétrique (A'') par rapport au miroir. Puisqu'on a réduit le nombre de symétries, on réduit aussi le nombre de RI distinctes. En particulier, les deux fonctions de base dégénérées qui composaient E vont se séparer, en donnant $E \to A' \oplus A''$. On peut le voir ainsi : les représentations $A_1 \oplus A_2$ et E, qui étaient discernables dans $C_{3\mathrm{v}}$, ne le sont plus dans C_{s} après la brisure de symétrie, car deviennent toutes deux $A' \oplus A''$.

Dans notre cas, ce point est important lorsque l'on considère l'application du champ magnétique par exemple, qui va venir briser les plans miroirs parallèles au champ. De manière générale, une telle réduction de symétrie va avoir deux effets. Tout d'abord, les éventuelles RI de degré supérieur à 1 vont potentiellement se séparer à travers un mécanisme de levée de dégénérescence (c'est une idée au cœur du modèle $E_{2\mathrm{u}}$ pour $\mathrm{UPt_3}$ par exemple [26]). Ensuite, comme le nombre d'éléments de symétrie va diminuer (ce qui donne moins de moyens de discriminer différentes RI), des RI qui étaient discernables dans la phase haute symétrie ne le seront plus nécessairement dans la phase basse symétrie.

A.2 Lien avec la supraconductivité non conventionnelle

Supposons que l'état supraconducteur soit décrit par une famille de n nombres complexes $\boldsymbol{\eta} = (\eta_i)$, tous identiquement nuls au-dessus de la transition. Dans ce cas, on peut écrire un développement de type Ginzburg-Landau généralisé (sans champ magnétique) [128] :

$$f(\boldsymbol{\eta}) - f(\mathbf{0}) = \sum_{i,j} \alpha_{ij}\eta_i^*\eta_j + \sum_{i,j,k,l} \beta_{ijkl}\eta_i^*\eta_j^*\eta_k\eta_l + \sum_{i,j,\mu,\nu} \gamma_{\mu\nu ij}\partial_\mu\eta_i^*\partial_\nu\eta_j + \ldots$$

Les η_i doivent refléter les symétries du système, et appartiennent à une représentation Γ du groupe total des symétries. Comme on l'a vu, on peut toujours décomposer cette représentation en une somme de p RI, ce qui revient à trouver une transformation des $\eta_i \to$ telle que la matrice $[\alpha_{ij}]$ est diagonale par p blocs dans cette nouvelle base, de valeurs propres $\tilde{\alpha}_k$. Tout comme dans le cas conventionnel avec un seul paramètre d'ordre η, les $\tilde{\alpha}_k$ sont dépendants de la température, et en particulier possèdent chacun une

température de transition T_c^k. Lorsque l'on passe de l'état normal, seule $\tilde{\alpha}^{max}$ ayant la plus grande T_c^k va devenir positif et caractériser le passage dans l'état supraconducteur, et la « vraie » température critique T_c. On peut alors prendre pour paramètre d'ordre les fonctions de base associées à la RI de valeur propre $\tilde{\alpha}^{max}$.

Pour classifier les paramètres d'ordres des différents états supraconducteurs possibles, il est ainsi suffisant de s'intéresser aux **RI** du groupe de symétrie (et non pas à l'infinité des représentations réductibles). Il est bien sûr théoriquement possible d'avoir une deuxième valeur propre très proche de $\tilde{\alpha}^{max}$, et donc de pouvoir appartenir à une représentation réductible en traversant ce qui ne semblerait être qu'une seule température critique, mais ce cas particulièrement improbable est rarement considéré.

A.3 Paramètre d'ordre

Le paramètre d'ordre supraconducteur est la fonction d'onde totale des paires de Cooper $\Psi_{\sigma_1\sigma_2}(\boldsymbol{k})$ dans l'espace réciproque. En toute généralité, elle dépend des spins σ_i des électrons composant la paire, et de leur vecteur d'onde $\boldsymbol{k} = \boldsymbol{k_1} = -\boldsymbol{k_2}$.

Supposons pour l'instant que le couplage spin-orbite est négligeable. On peut alors séparer la fonction d'onde en une partie de spin et une partie orbitale

$$\Psi_{\sigma_1\sigma_2}(\boldsymbol{k}) = \phi(\boldsymbol{k}) \cdot \chi(\sigma_1, \sigma_2).$$

Une paire de Cooper étant composée de deux électrons de spins 1/2, le terme $\chi(\sigma_1, \sigma_2)$ peut exister dans une RI de spin $S = 0$ (singulet) ou de spin $S = 1$ (triplet) du groupe $SU(2)$. La partie orbitale, quant à elle, se transforme comme une RI du groupe ponctuel de symétrie orbitale du système.

Dans le cas d'un groupe isotrope comme $SO(3)$ (hélium-3 superfluide), les $\phi(\boldsymbol{k})$ possibles sont les harmoniques sphériques $Y_{lm}(\boldsymbol{k})$ classifiées par nombre orbital l, et $2l + 1$-dégénérées. Dans un cristal, $\phi(\boldsymbol{k})$ appartient à une RI du groupe ponctuel cristallin. Puisque ce groupe est moins symétrique que $SO(3)$, certaines RI ne sont plus discernables, et en l'occurrence on ne peut plus assigner un unique nombre l à une RI. Heureusement, la présence d'un centre d'inversion permet toujours de classifier deux types de RI : paire ($l = 0, 2, ...$) et impaire ($l = 1, 3, ...$). Des supraconducteurs non-centrosymétriques existent ($CePt_3Si$), et sont des exemples dans lesquels la distinction entre paires spin-singulet et spin-triplet ne se fait plus. Ce n'est cependant pas le cas d'UTe_2, et nous supposerons désormais toujours présente la symétrie d'inversion.

Puisque la paire de Cooper est un système fermionique, sa fonction d'onde est antisymétrique sous l'échange de particules, et l'on distingue deux cas possibles :

$$\Psi_{\sigma_2\sigma_1}(-\boldsymbol{k}) = \phi(-\boldsymbol{k}) \cdot \chi(\sigma_2, \sigma_1) = -\Psi_{\sigma_1\sigma_2}(\boldsymbol{k}).$$

- Soit $\phi(-\boldsymbol{k}) = \phi(\boldsymbol{k})$ et $\chi(\sigma_2, \sigma_1) = -\chi(\sigma_1, \sigma_2)$: Dans ce cas la partie de spin est antisymétrique sous échange, ce qui correspond au cas $S = 0$, et la partie orbitale est paire. C'est un supraconducteur spin-singulet.
- Soit $\phi(-\boldsymbol{k}) = -\phi(\boldsymbol{k})$ et $\chi(\sigma_2, \sigma_1) = \chi(\sigma_1, \sigma_2)$: Dans ce cas la partie de spin est symétrique sous échange, ce qui correspond au cas $S = 1$, et la partie orbitale est impaire. C'est un supraconducteur spin-triplet.

spin-singulet : Un état singulet $S_0 \equiv |\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle$ est une RI invariante par rotation dans l'espace des spins et ne brise donc pas $SU(2)$. On peut s'en convaincre facilement

en vérifiant l'effet d'une rotation $U \in SU(2)$ sur une paire spin-singulet $S_0 \longrightarrow U|\uparrow\rangle \otimes U|\downarrow\rangle - U|\downarrow\rangle \otimes U|\uparrow\rangle = UU^\dagger S_0 = S_0$. Une paire spin-singulet est donc, de ce point de vue, analogue à un scalaire. Le paramètre d'ordre $\Psi_{\sigma_1\sigma_2}(\boldsymbol{k})$ s'écrit $\eta\phi(\boldsymbol{k}) \cdot S_0$, et la forme de $\phi(\boldsymbol{k})$ en détermine la symétrie dans l'espace. Le cas conventionnel s-wave correspond à un $\phi(\boldsymbol{k}) \propto 1$ isotrope, tandis que $\phi(\boldsymbol{k}) \propto k_x k_y$ donne un paramètre d'ordre d-wave « floral » (exemple des cuprates).

spin-triplet : La partie spin d'un état triplet est une combinaison dégénérée de trois états $T_1 \equiv |\uparrow\uparrow\rangle$, $T_{\text{-}1} \equiv |\downarrow\downarrow\rangle$ et $T_0 \equiv |\uparrow\downarrow\rangle + |\downarrow\uparrow\rangle$, décrivant trois appariements possibles symétriques par échange de particules (l'axe de quantification est suivant $\boldsymbol{z}$). Puisque qu'il appartient à la RI vectorielle $S = 1$ du groupe des rotations, une forme naturelle du paramètre d'ordre est un vecteur $\boldsymbol{d}^0 = (d_x^0, d_y^0, d_z^0)$, exprimée dans la base $\{\hat{\boldsymbol{x}} \equiv T_{\text{-}1} - T_1, \hat{\boldsymbol{y}} \equiv -i(T_{\text{-}1} + T_1), \hat{\boldsymbol{z}} \equiv T_0\}$, qui brise conséquemment la symétrie $SU(2)$. En prenant en compte la dépendance orbitale, on écrit la forme générale $\boldsymbol{d}(\boldsymbol{k}) = \phi(\boldsymbol{k}) \cdot \boldsymbol{d}^0$, qui est toujours une fonction impaire de $\boldsymbol{k}$. Si $\phi(\boldsymbol{k}) \propto k_x$ par exemple, on obtient un paramètre d'ordre p-wave, tandis que $\phi(\boldsymbol{k}) \propto k_x k_y k_z$ correspond à un paramètre d'ordre f-wave. La forme $d(\boldsymbol{k})$ est utile pour facilement visualiser la symétrie du paramètre d'ordre, et l'effet d'un champ magnétique externe. Mais pour avoir une idée plus claire de l'effet de ces composantes sur les types d'appariements, on préfère passer par la forme matricielle symétrique suivante :

$$\Delta(\boldsymbol{k}) = \begin{bmatrix} \Delta^{\uparrow\uparrow}(\boldsymbol{k}) & \Delta^{\uparrow\downarrow}(\boldsymbol{k}) \\ \Delta^{\downarrow\uparrow}(\boldsymbol{k}) & \Delta^{\downarrow\downarrow}(\boldsymbol{k}) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -d_x(\boldsymbol{k}) + id_y(\boldsymbol{k}) & d_z(\boldsymbol{k}) \\ d_z(\boldsymbol{k}) & d_x(\boldsymbol{k}) + id_y(\boldsymbol{k}) \end{bmatrix} = i(\boldsymbol{d}(\boldsymbol{k}) \cdot \boldsymbol{\sigma})\sigma_2,$$

où les $\Delta^{\sigma_1\sigma_2}(\boldsymbol{k})$ correspondent aux amplitudes associées aux trois appariements triplets listés plus tôt. En toute rigueur, c'est même cette forme matricielle qui est utilisée pour parler de paramètre d'ordre en supraconductivité non conventionnelle, puisqu'elle permet de prendre également en compte les appariements spin-singulet en y ajoutant une partie antisymétrique. Évidemment, dans le cadre de cette thèse, la symétrie d'inversion est présente dans le cristal, et nous n'avons pas besoin de mélanger les deux notations. Sous ces hypothèses, le vecteur $\boldsymbol{d}$ est une définition tout aussi valide du paramètre d'ordre dans le cas spin-triplet.

A.4 Importance du couplage spin-orbite (spin-triplet)

Couplage spin-orbite faible Lorsque le CSO est faible, le groupe total de symétrie à la transition est $SU(2) \otimes \mathcal{G} \otimes \mathcal{T} \otimes U(1)_{\text{globale}}$ (en supposant un état normal peu exotique et invariant par renversement du temps, ce qui est le cas d'UTe_2). On peut séparer la fonction d'onde de la paire en parties orbitale et de spin. Le vecteur d'ordre $\boldsymbol{d}$ s'exprime alors :

$$\boldsymbol{d}(\boldsymbol{k}) = \phi(\boldsymbol{k})\boldsymbol{d}^0 = \begin{pmatrix} \phi(\boldsymbol{k})d_x^0 \\ \phi(\boldsymbol{k})d_y^0 \\ \phi(\boldsymbol{k})d_z^0 \end{pmatrix}_{\{\hat{\boldsymbol{x}},\hat{\boldsymbol{y}},\hat{\boldsymbol{z}}\}}$$

Comme les trois états triplets sont dégénérés, on a trois composantes complexes indépendantes pour le vecteur $\boldsymbol{d}$, chacune appartenant à la même RI du groupe cristallin. Ici, le paramètre d'ordre est de dimension 3. Si le paramètre d'ordre vivait dans une RI de degré 2, on aurait 6 composantes complexes indépendantes. Évidemment, il ne s'agit ici que de considérations de symétrie, et la minimisation de l'énergie libre dans le

développement de Ginzburg-Landau ne sélectionnera à la fin que certaines composantes pour le paramètre d'ordre.

Couplage spin-orbite fort Un premier effet d'un CSO fort va être de mélanger les degrés orbitaux et de spin, de telle sorte que le spin n'est plus un bon nombre quantique. Cependant, si la symétrie par renversement du temps est présente, la dégénérescence de Kramers à $\boldsymbol{k}$ donné est conservée, et il est toujours possible d'introduire un pseudo spin $\tilde{S} = 1/2$, et des paires de Cooper $\tilde{S} = 0$ ou $\tilde{S} = 1$, et donc de construire $\boldsymbol{d}$ de la même manière [129, 130].

L'autre effet d'un CSO fort est que le groupe de symétrie à la transition n'est plus le même. Dorénavant, on doit considérer le groupe $\mathcal{G}' \otimes \mathcal{T} \otimes U(1)_{\text{globale}}$, où $\mathcal{G}'$ est le groupe des symétries cristallines appliquées simultanément sur le cristal et sur les spins (on en trouve donc notamment des RI spinorielles non-invariantes par rotation de 2π [128]). Sous l'effet d'une rotation $\mathcal{R}$, le vecteur $\boldsymbol{d}$ devient $\mathcal{R}(\boldsymbol{d})(\mathcal{R}(\boldsymbol{k}))$. Cela va induire un changement de forme du paramètre d'ordre. Sous l'effet du CSO, les composantes unitaires $\hat{\boldsymbol{x}}$, $\hat{\boldsymbol{y}}$, et $\hat{\boldsymbol{z}}$ du vecteur $\boldsymbol{d}^0$, auparavant insensibles à l'effet de $\mathcal{G}$, sont désormais liées aux directions cristallines et se comportent donc différemment sous l'effet des éléments de symétrie. Cette fois, le vecteur d'ordre $\boldsymbol{d}(\boldsymbol{k})$ dans sa globalité doit se transformer comme une RI du groupe, et c'est le degré de cette RI qui détermine le nombre de composantes complexes indépendantes.

Pour résumer, en prenant Γ, une RI de dimension n, on a :

CSO faible : n vecteurs $\boldsymbol{d}_i(\boldsymbol{k}) = \phi_i(\boldsymbol{k})\boldsymbol{d}_i^0$, où la famille $\{\phi_i\}_{1\leqslant i\leqslant n}$ s'exprime comme les n fonctions de base de Γ, et chaque $\boldsymbol{d}_i^0$ possède trois composantes. Le paramètre d'ordre $\boldsymbol{\eta} = (\boldsymbol{d}_i^0)_{1\leqslant i\leqslant n}$ possède donc $3 \times n$ composantes complexes indépendantes.

CSO fort : n vecteurs $\boldsymbol{d}_i(\boldsymbol{k}) = (d_{x,i}(\boldsymbol{k}), d_{y,i}(\boldsymbol{k}), d_{z,i}(\boldsymbol{k})) = \eta_i \sum_\alpha c_{\alpha,i}\phi_{\alpha,i}(\boldsymbol{k})\hat{\boldsymbol{\alpha}}$. Ici, les $\phi_{\alpha,i}(\boldsymbol{k})\hat{\boldsymbol{\alpha}}$ se transforment tous comme les n fonctions de base de Γ, pour $\alpha = x, y, z$. Mais à i donné, les $\phi_{\alpha,i}(\boldsymbol{k})$ ne sont généralement pas identiques, puisque chaque $\hat{\boldsymbol{\alpha}}$ va se comporter différemment face aux symétries cristallines. Tous les $c_{\alpha,i}$ sont des coefficients décrivant les transformations réelles des symétries cristallines, et sont donc réels. Leurs valeurs relatives vont être fixées par des contraintes de symétries (par exemple $c_x = c_y$ dans la RI $A_{1\text{u}}$ du groupe tétragonal $D_{4\text{h}}$) et/ou la forme et la force du couplage spin-orbite. Le paramètre d'ordre $\boldsymbol{\eta} = (\eta_i)_{1\leqslant i\leqslant n}$ ne possède donc plus que n composantes complexes indépendantes.

A.5 Application à UTe_2 : groupe D_{2h}

Le groupe ponctuel de symétrie de UTe_2 est D_{2h}, composé de l'identité, l'inversion, trois miroirs et trois rotations commutant tous et toutes entre eux. Il en existe huit RI de dimension 1, listées dans la table de caractères ci-dessous :

$\boldsymbol{D}_{2h}$	$\mathbb{E}$	C_2^x	C_2^y	C_2^z	I	m_x	m_y	m_z	CSO faible	CSO fort
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
B_{1g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	k_xk_y	k_xk_y
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	k_zk_x	k_zk_x
B_{3g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	k_yk_z	k_yk_z
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	$k_xk_yk_z\boldsymbol{d}^0$	$k_x\hat{\boldsymbol{x}}$, $k_y\hat{\boldsymbol{y}}$, $k_z\hat{\boldsymbol{z}}$
B_{1u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	$k_z\boldsymbol{d}^0$	$k_y\hat{\boldsymbol{x}}$, $k_x\hat{\boldsymbol{y}}$, $k_xk_yk_z\hat{\boldsymbol{z}}$
B_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	$k_y\boldsymbol{d}^0$	$k_z\hat{\boldsymbol{x}}$, $k_xk_yk_z\hat{\boldsymbol{y}}$, $k_x\hat{\boldsymbol{z}}$
B_{3u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	$k_x\boldsymbol{d}^0$	$k_xk_yk_z\hat{\boldsymbol{x}}$, $k_z\hat{\boldsymbol{y}}$, $k_y\hat{\boldsymbol{z}}$

TABLE A.2 – Table de caractères du groupe ponctuel D_{2h}. Des fonctions de base de degré minimal sont données, dans les cas d'un couplage spin-orbite faible et fort.

Le fait que toutes les RI soient de dimension 1 pose une forte contrainte sur le développement de Landau pour un paramètre d'ordre $\boldsymbol{\eta} = (\eta_1, ..., \eta_n)$. Les α_{ij} sont forcément diagonaux, et les termes supérieurs n'autorisent que des couplages pairs de composantes :

$$f(\boldsymbol{\eta}) - f(\boldsymbol{0}) = \sum_i \alpha_i |\eta_i|^2 + \sum_{i,j} \beta_{ij} |\eta_i|^2 |\eta_j|^2 + \sum_{\mu,i} \gamma_{\mu i} |\partial_\mu \eta_i|^2 + ...$$

Dans la Table A.2, on distingue notamment les RI paires et impaires, caractérisant respectivement les cas spin-singulet et spin-triplet, grâce à la symétrie d'inversion I. Les fonctions de base correspondant à la dépendance orbitale du paramètre d'ordre sont directement exprimées en fonction de monômes des composantes k_i dans l'espace réciproque. Le degré polynomial (constant, linéaire, quadratique, etc.) de ces termes influe directement sur la symétrie du paramètre d'ordre, et agit comme un nombre orbital l ($l = 0$ (s-wave), $l = 1$ (p-wave), $l = 2$ (d-wave), $l = 3$ (f-wave), etc.). Chaque RI ne correspond pas à un seul nombre l, on peut en fait toujours trouver des fonctions de base de même parité avec un nombre orbital plus grand (à $l+2$), ce qui est caractéristique d'un groupe centrosymétrique mais non isotrope. Par exemple, des fonctions de base d-wave k_x^2 ou g-wave $k_y^2k_z^2$ sont autant de formes valables pour la RI A_g, mais leur influence physique est souvent considérée négligeable et, en pratique, on ne garde que les composantes de degré minimal.

L'effet du couplage spin-orbite fort sur la forme du paramètre d'ordre est ici très notable sur les états spin-triplet. Dans D_{2h}, les pseudo-vecteurs de base $(\hat{\boldsymbol{x}}, \hat{\boldsymbol{y}}, \hat{\boldsymbol{z}})$ dont $\boldsymbol{d}$ est une combinaison linéaire se transforment face aux symétries du groupe, se comportant respectivement comme $B_{3g} \sim k_yk_z$, $B_{2g} \sim k_zk_x$ et $B_{1g} \sim k_xk_y$. Par exemple, essayons de mieux comprendre la forme que prend une RI B_{3u} dans le cas spin-orbite fort. Le vecteur $\boldsymbol{d}(\boldsymbol{k})$ total doit globalement se transformer comme k_x, $k_xk_z^2$, $k_xk_y^2$, ou encore $k_xk_y^2k_z^2$. Le moyen le plus simple d'obtenir ce résultat selon $\hat{\boldsymbol{y}}$ (resp. $\hat{\boldsymbol{z}}$) est d'y ajouter une composante p-wave k_z (resp. k_y). Selon $\hat{\boldsymbol{x}}$, le terme de degré minimal que nous devons ajouter est une composante f-wave $k_xk_yk_z$, qui est par conséquent souvent négligée en pratique.

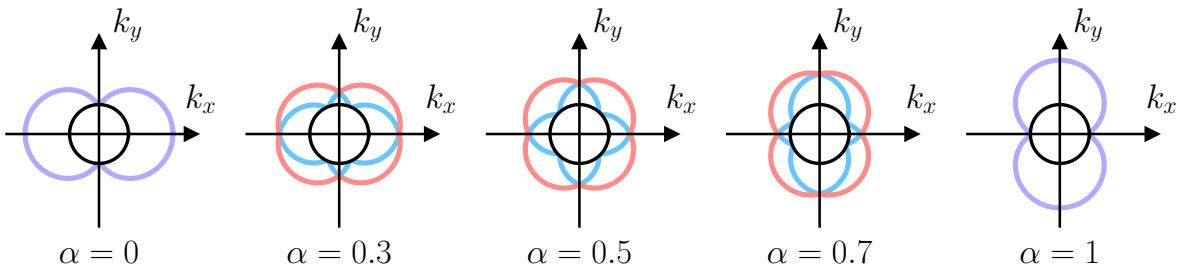


FIGURE A.1 – Gap supraconducteur d'une phase spin-triplet $\boldsymbol{d} = (i\alpha k_y, (1-\alpha)k_x, 0)$. Pour des valeurs intermédiaires de α, le gap devient non-unitaire, et se caractérise par la présence de deux feuillets distincts, et de points d'annulation situés en-dehors des points de symétrie usuels de la surface de Fermi.

Unitarité et non-unitarité

Un paramètre d'ordre est dit unitaire si et seulement si la valeur moyenne de spin $\langle \boldsymbol{S} \rangle$ est nulle, soit lorsque :

$$\langle \boldsymbol{S}(\boldsymbol{k}) \rangle \equiv i\hbar(\boldsymbol{d}^*(\boldsymbol{k}) \wedge \boldsymbol{d}(\boldsymbol{k})) = 0.$$

Un état non-unitaire n'est donc permis que lorsque le paramètre d'ordre est intrinsèquement complexe, c'est-à-dire qu'aucun choix d'axe de quantification ne permet de l'exprimer comme un état dont la projection de spin est nulle. Au contraire, si les composantes d'un vecteur $\boldsymbol{d}$ ont une phase relative non nulle, il est toujours possible de tourner notre système de coordonnée (en changeant l'axe de quantification de spin) pour obtenir $\boldsymbol{d'} = (0, 0, d'_z)$: un état purement $S_z = 0$ qui est évidemment unitaire. En effet, un tel état peut aussi être vu comme une somme compensée d'états $|\uparrow\uparrow\rangle$ et $|\downarrow\downarrow\rangle$, en tournant l'axe de quantification de 90°. Pour des raisons similaires, tout vecteur $\boldsymbol{d}$ ne possédant qu'une seule composante non-nulle est forcément unitaire, car correspond à un état $S_\delta = 0$ pour un certain axe de quantification.

Un paramètre d'ordre supraconducteur spin-triplet non-unitaire a également la particularité de posséder deux gaps, ainsi que des zones d'annulation de celui-ci, et ce même lorsque le module du paramètre d'ordre est constant. Dans le cas général, le gap supraconducteur spin-triplet s'exprime à partir du vecteur $\boldsymbol{d}$ de la façon suivante :

$$\Delta(\boldsymbol{k}) = \sqrt{|\boldsymbol{d}(\boldsymbol{k})|^2 \pm |\boldsymbol{d}(\boldsymbol{k}) \wedge \boldsymbol{d}^*(\boldsymbol{k})|}$$

Clairement, pour un état unitaire, $\Delta = |\boldsymbol{d}|$. Prenons l'exemple d'un paramètre d'ordre $\boldsymbol{d} = (i\alpha k_y, (1-\alpha)k_x, 0)$, généralement non-unitaire sauf si $\alpha = 0$ ou 1, et observons la forme que prend Δ selon la valeur de α (cf. Figure A.1).

Chiralité

Un paramètre d'ordre chiral est quant à lui défini par une valeur moyenne non nulle du moment cinétique $\langle \boldsymbol{L} \rangle$:

$$\langle \boldsymbol{L}(\boldsymbol{k}) \rangle_\beta = \frac{\hbar}{i} \oint \left[\sum_{\alpha=x,y,z} d^*_\alpha(\boldsymbol{k}) \cdot (\boldsymbol{k} \wedge \nabla_{\boldsymbol{k}})_\beta \cdot d_\alpha(\boldsymbol{k}) \right] \frac{\mathrm{d}\Omega}{4\pi}, \text{ où } \boldsymbol{k} \wedge \nabla_{\boldsymbol{k}} = \begin{bmatrix} k_y \dfrac{\partial}{\partial k_z} - k_z \dfrac{\partial}{\partial k_y} \\ k_z \dfrac{\partial}{\partial k_x} - k_x \dfrac{\partial}{\partial k_z} \\ k_x \dfrac{\partial}{\partial k_y} - k_y \dfrac{\partial}{\partial k_x} \end{bmatrix}.$$

Cette formule reste valide pour un paramètre d'ordre spin-singulet, à condition de remplacer les d_α par ψ et d'omettre par la même le symbole sommation. Notons également dans cette expression, on suppose également la condition de normalisation suivante sur le paramètre d'ordre $\oint \frac{\mathrm{d}\Omega}{4\pi}|d|^2 = 1$.

On peut vérifier, à l'aide d'une intégration par parties, que cette intégrale s'annule sur le contour dès lors que $\boldsymbol{d}(\boldsymbol{k})$ et $\boldsymbol{d}^*(\boldsymbol{k})$ sont colinéaires. La chiralité nécessite donc un paramètre d'ordre intrinsèquement complexe, pour lui donner la « torsion » nécessaire.

Dans le groupe D_{2h}

On a donc plusieurs possibilités dans le cas général :

Unitaire + non-chiral : C'est le cas le plus trivial, par exemple un paramètre d'ordre conventionnel, ou un vecteur $\boldsymbol{d} = \boldsymbol{k}$ (phase B de l'hélium 3 superfluide) en sont des exemples.

Non-unitaire + chiral : On peut avoir $\langle \boldsymbol{L} \rangle$ et $\langle \boldsymbol{S} \rangle$ non nuls avec un paramètre d'ordre complexe du type $\boldsymbol{d} = (k_x + ik_y, ik_x - k_y, 0)$, comme dans la phase A1 de l'hélium 3 superfluide.

Unitaire + chiral : Enfin, il est possible d'avoir une phase supraconductrice chirale mais unitaire. C'est notamment le cas si l'on considère une somme compensée d'états $|\uparrow\uparrow\rangle$ et $|\downarrow\downarrow\rangle$, en écrivant $\boldsymbol{d} = (k_y + ik_z, 0, 0)$ (phase A de l'hélium 3 superfluide, paramètre d'ordre « p+ip »). Plus étonnant, on peut aussi obtenir cette situation dans un supraconducteur spin-singulet. Par définition, on a $\langle \boldsymbol{S} \rangle = \boldsymbol{0}$ pour des paramètres d'ordres scalaires, mais si l'on a une phase relative non nulle entre eux, on peut avoir de la chiralité. On peut imaginer par exemple un état $k_x^2 - k_y^2 + 2ik_xk_y$ pour un cuprate d-wave (on parle de paramètre d'ordre « d+id »).

Intéressons-nous au cas particulier d'UTe_2, et donc du groupe D_{2h}. Dans ce groupe, toutes les RI sont de dimension 1. En particulier, l'effet de la symétrie par renversement du temps $\mathcal{T}$ est d'agir linéairement sur n'importe quelle RI. Et puisque $\mathcal{T}$ revient à prendre le conjugué complexe du paramètre d'ordre, toutes les RI de D_{2h} sont colinéaires à leur conjugué, et donc peuvent être considérées comme réelles (à une constante complexe près). Dans UTe_2, il est donc impossible d'entrer dans une phase brisant $\mathcal{T}$, c'est-à-dire non-unitaire et/ou chirale, en une seule transition du second ordre. Pour cela, il faudrait deux transitions successives (ou deux quasi-dégénérées ce qui est un scénario hautement improbable) dans un état du type « $X + iY$ », ou bien une transition du premier ordre.

Dans UTe_2, il n'y a donc que deux possibilités : une phase est forcément invariante par renversement du temps avec une unique RI (ou une combinaison réelle de RI), ou bien c'est une combinaison complexe de RI qui est à la fois non-unitaire et chirale.

Annexe B

Modèle d'ajustement des transitions supraconductrices

Dans certaines parties de ce manuscrit de thèse, les transitions de chaleur spécifique en température ont été ajustées par un modèle gaussien afin de suivre plus quantitativement les températures et largeurs de transition sous champ, notamment lorsque ces dernières deviennent particulièrement larges.

L'idée (présentée dans [84]) est de partir d'un modèle de transition du second ordre idéale, c.-à-d. de largeur nulle (Figure B.1 en haut à gauche). L'équation décrivant une telle transition est la suivante :

$$(C/T)_{\mathrm{id}} = \mathcal{H}(T_{\mathrm{c}} - T) \cdot (\Delta C/T + \alpha(T - T_{\mathrm{c}})) + \gamma + (...),$$

où $\mathcal{H}$ est la fonction échelon de Heaviside, ΔC est le saut de chaleur spécifique à la transition, et γ est la contribution électronique constante juste au-dessus de T_{c}. Dans un voisinage suffisamment proche de T_{c}, on peut supposer une dépendance linéaire de C/T, d'où le coefficient α (cette hypothèse sera clairement presque toujours fausse sur une plus grande gamme de températures). Enfin, les mesures étant réalisées sous pression, des termes parasites éventuels peuvent s'ajouter, résultant notamment de l'évolution en température des couplages et conductivités thermiques au sein de la cellule. Ces derniers sont difficiles à prévoir (car ils peuvent dépendre de la géométrie du montage, de la chambre de pression, de la qualité des soudures) et ne représentent pas forcément des phénomènes physiques facilement identifiables. Dans notre cas, un unique terme additionnel d'arrière-plan de la forme $C_{\mathrm{parasite}}/T = \eta T$ suffisait à permettre la convergence du modèle de manière satisfaisante.

Cette transition n'est définie que pour une seule température critique T_{c}. Imaginons maintenant que le désordre au sein de l'échantillon induise une faible altération de la température critique dans différentes régions de celui-ci. Pour prendre en compte cet effet, on considère cette fois que la température critique dans chaque région de l'échantillon est la réalisation d'une variable aléatoire $\boldsymbol{T}_{\mathrm{c}}$ suivant une distribution gaussienne $\mathcal{N}(T_{\mathrm{c}}^0, \sigma)$ (Figure B.1 en bas à gauche) contrôlée par la densité de probabilité

$$p(T_{\mathrm{c}}) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{T_{\mathrm{c}} - T_{\mathrm{c}}^0}{\sigma}\right)^2\right).$$

La transition globale au sein de l'échantillon sera donc une somme de chaque transition idéale, pondérée par la probabilité que la température critique correspondante soit réalisée dans l'échantillon :

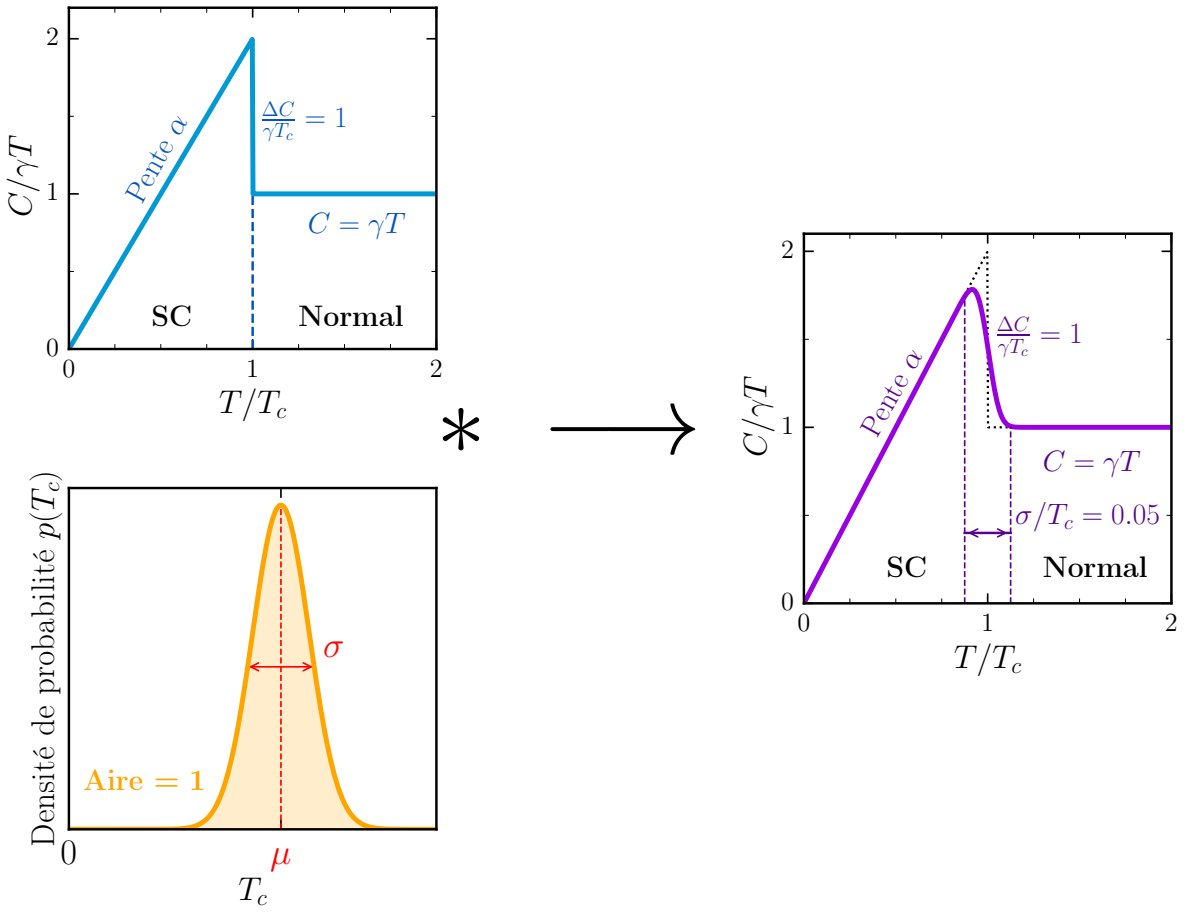


FIGURE B.1 – Modèle d'ajustement gaussien d'une transition supraconductrice. (À gauche) Une transition idéale du second ordre, avec une allure « champ moyen » classique, est convoluée avec une distribution gaussienne de températures critiques. (À droite) La transition élargie résultante, qui est ajustée sur les données.

$$C/T = (C/T)_{\mathrm{id}} * p = \int_{-\infty}^{+\infty} (C/T)_{\mathrm{id}} p(T_{\mathrm{c}}) \mathrm{d}T_{\mathrm{c}}$$
$$= \gamma + \eta T + \frac{1}{2}\left(1 - \mathrm{erf}\left(\frac{T - T_{\mathrm{c}}^0}{\sigma\sqrt{2}}\right)\right)\left(\Delta C/T + \alpha\left((T - T_{\mathrm{c}}^0)\right) - \frac{\alpha\sigma}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{T - T_{\mathrm{c}}^0}{\sigma}\right)^2\right)\right).$$

La courbe de chaleur spécifique pour cette transition « élargie » est représentée en (Figure B.1 à droite). Ce modèle permet ainsi d'obtenir les températures critiques T_{c}^0 et les largeurs σ de transitions supraconductrices, et surtout de pouvoir suivre l'évolution de ces paramètres lorsqu'un champ va être appliqué. Dans le cas de plusieurs transitions, on peut ajuster chaque transition séparément, à condition que leur recouvrement soit suffisamment négligeable.

En revanche, dans le cas où deux transitions sont très proches où se recouvrent fortement à cause de leur largeur, le modèle doit être adapté. Dans ce cas précis, on ajuste les deux transitions simultanément avec un unique modèle. On introduit deux températures critiques $\boldsymbol{T}_{\mathrm{c1}}$ et $\boldsymbol{T}_{\mathrm{c2}}$, telles que $\boldsymbol{T}_{\mathrm{ci}} \sim \mathcal{N}(T_{\mathrm{ci}}^0, \sigma_i)$. En introduisant un paramètre de mélange ξ, on reconstruit la chaleur spécifique totale en tant que combinaison affine de

chaque transition individuelle :

$$C/T = (C/T)_{\mathrm{id}} * (\xi p_1 + (1-\xi)p_2).$$

La Figure B.2 présente le modèle d'ajustement appliqué à tous les différents types de transition : simple, double, et très large. Si l'ajustement est réalisé dans une gamme de températures suffisamment restreinte autour de T_c, ce modèle permet avec succès de reproduire des transitions supraconductrices très variées.

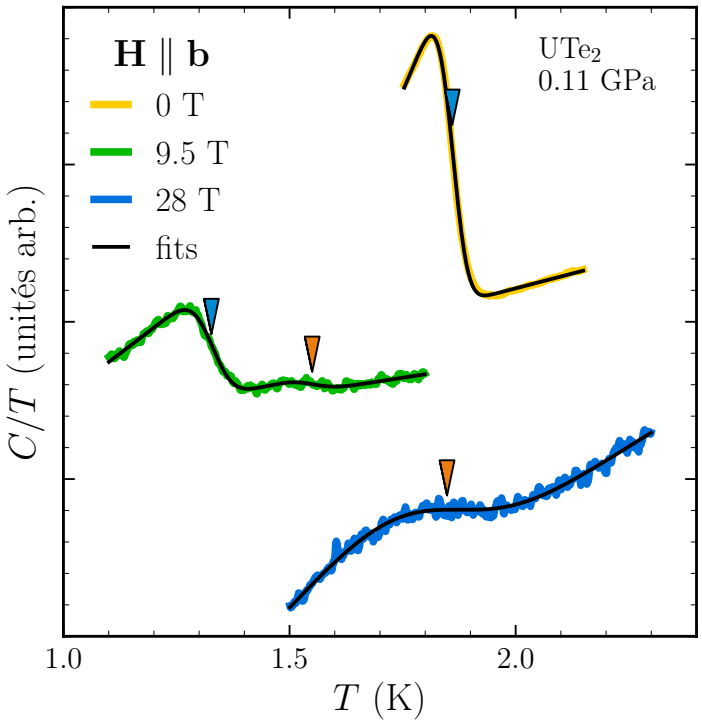


FIGURE B.2 – Courbes de C/T sélectionnées à différents champs magnétiques, pour une pression de 0.11 GPa. Les triangles bleus (resp. orange) représentent une transition supraconductrice dans la phase SC1 (resp. SC2) de UTe_2.

Annexe C

Intersection de lignes de transition du second ordre

C.1 Formules d'Ehrenfest sur une ligne de transition

Plaçons-nous dans le cas où le champ ne varie pas, et où l'on se déplace dans le diagramme $p-T$ d'un matériau isotrope. On introduit l'enthalpie libre $G = H - TS = U + pV - TS$. Tous les résultats trouvés dans cette partie seront aussi applicables dans le cas d'un diagramme de phases température-champ, quitte à remplacer V par M et p par $\mu_0 H$. En toute généralité :

$$G(T+\mathrm{d}T, p+\mathrm{d}p) = G(T,p) + \frac{\partial G}{\partial T}\mathrm{d}T + \frac{\partial G}{\partial p}\mathrm{d}p + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\mathrm{d}^2T + \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p}\mathrm{d}T\mathrm{d}p + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\mathrm{d}^2p + ...$$

Introduisons la chaleur spécifique $C = C_p$ (resp. C_H), la compressibilité isotherme χ (resp. susceptibilité magnétique), et la dilatation thermique α (resp. effet magnéto-calorique), si les variables considérées sont p et T (resp. $\mu_0 H$ et T). On écrit alors au deuxième ordre :

$$G(T+\mathrm{d}T, p+\mathrm{d}p) \approx G(T,p) - S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p - \frac{1}{2}\frac{C}{T}\mathrm{d}^2T + \alpha V \mathrm{d}T\mathrm{d}p - \frac{1}{2}\chi V \mathrm{d}^2p.$$

Considérons une transition du second ordre entre une phase A et une phase B, le long de laquelle on évolue. Par définition, G et toutes ses dérivées premières sont continues, et donc égales dans les deux phases sur la ligne de transition. En développant $\frac{\partial G}{\partial p} = V$ au premier ordre en T :

$$\alpha^{\mathrm{A}} V \mathrm{d}T - \chi^{\mathrm{A}} V \mathrm{d}p = \alpha^{\mathrm{B}} V \mathrm{d}T - \chi^{\mathrm{B}} V \mathrm{d}p,$$

et en développant $-\frac{\partial G}{\partial T} = S$ au premier ordre en p :

$$-\frac{C^{\mathrm{A}}}{T}\mathrm{d}T + \alpha^{\mathrm{A}} V \mathrm{d}p = -\frac{C^{\mathrm{B}}}{T}\mathrm{d}T + \alpha^{\mathrm{B}} V \mathrm{d}p.$$

La pente de la ligne de transition est alors déterminée par les rapports des sauts des grandeurs thermodynamiques, selon les relations d'Ehrenfest :

$$m_{\mathrm{AB}} = m_{\mathrm{BA}} \equiv \left.\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}\right|_{\mathrm{AB}} = \frac{\Delta_{\mathrm{B}}^{\mathrm{A}}\alpha}{\Delta_{\mathrm{B}}^{\mathrm{A}}\chi} = \frac{1}{VT}\frac{\Delta_{\mathrm{B}}^{\mathrm{A}} C}{\Delta_{\mathrm{B}}^{\mathrm{A}}\alpha} = \frac{1}{VTm_{\mathrm{AB}}}\frac{\Delta_{\mathrm{B}}^{\mathrm{A}} C}{\Delta_{\mathrm{B}}^{\mathrm{A}}\chi}, \text{ où } \Delta_{\mathrm{B}}^{\mathrm{A}} X = X^{\mathrm{A}} - X^{\mathrm{B}}.$$

C.2 Croisement de trois lignes de transition du second ordre

Considérons trois lignes de ce type se rencontrant en un unique point (p^*, T^*) (ou $(\mu_0 H^*, T^*)$) du diagramme de phases. Plaçons-nous dans un voisinage proche de ce point, de sorte que les relations d'Ehrenfest soient valides sur toutes les lignes de transition. En suivant la méthode décrite dans [Supplément de 88], on peut prendre le saut de chaleur spécifique entre les phases A et B et exprimer de deux façons différentes la quantité

$$\left(\frac{\Delta_{\mathrm{B}}^{\mathrm{A}} C}{VTm_{\mathrm{AB}}}\right)^2 = (\Delta_{\mathrm{B}}^{\mathrm{A}}\alpha)^2 = \left(\Delta_{\mathrm{C}}^{\mathrm{A}}\alpha - \Delta_{\mathrm{C}}^{\mathrm{B}}\alpha\right)^2 = \left(\frac{\Delta_{\mathrm{C}}^{\mathrm{A}} C}{VTm_{\mathrm{AC}}} - \frac{\Delta_{\mathrm{C}}^{\mathrm{B}} C}{VTm_{\mathrm{BC}}}\right)^2 ;$$

$$\left(\frac{\Delta_{\mathrm{B}}^{\mathrm{A}} C}{VTm_{\mathrm{AB}}}\right)^2 = \frac{\Delta_{\mathrm{B}}^{\mathrm{A}} C}{VT}\Delta_{\mathrm{B}}^{\mathrm{A}}\chi = \frac{\Delta_{\mathrm{B}}^{\mathrm{A}} C}{VT}\left(\Delta_{\mathrm{C}}^{\mathrm{A}}\chi - \Delta_{\mathrm{C}}^{\mathrm{B}}\chi\right) = \left(\frac{\Delta_{\mathrm{C}}^{\mathrm{A}} C}{VT} - \frac{\Delta_{\mathrm{C}}^{\mathrm{B}} C}{VT}\right)\left(\frac{\Delta_{\mathrm{C}}^{\mathrm{A}} C}{VTm_{\mathrm{AC}}^2} - \frac{\Delta_{\mathrm{C}}^{\mathrm{B}} C}{VTm_{\mathrm{BC}}^2}\right).$$

En soustrayant les deux expressions et en simplifiant, on peut exprimer les différentes contraintes sur les pentes et sauts de chaleur spécifique. La ligne de transition A-B prise initialement n'a rien de spécial, et on obtient, en tout généralité, un ensemble d'équations :

$$\forall i, j, k \in \{\mathrm{A}; \mathrm{B}; \mathrm{C}\},\ \Delta_j^i C \cdot \Delta_j^k C \left(\frac{1}{m_{ij}} - \frac{1}{m_{jk}}\right)^2 = 0.$$

La seule manière non triviale de respecter simultanément toutes ces contraintes serait d'avoir un diagramme de phases constitué de trois lignes, avec deux pentes identiques (imaginons $m_{\mathrm{AB}} = m_{\mathrm{AC}}$), et un saut de chaleur spécifique s'annulant le long de la troisième ligne ($\Delta_{\mathrm{C}}^{\mathrm{B}} C = 0$), qui devient donc du troisième ordre proche du point de croisement. Un tel diagramme de phases solution est représenté en Figure C.1. Évidemment, il s'agit d'une situation très inhabituelle et contraignante qui doit avant tout être permise par la physique du système. En toute généralité, la solution la plus « prudente » serait plutôt de supposer qu'un tel croisement de trois lignes est *a priori* improbable et qu'il devrait exister soit une quatrième ligne quelque part émanant du point de croisement, soit qu'au moins une des lignes est en réalité une transition du premier ordre.

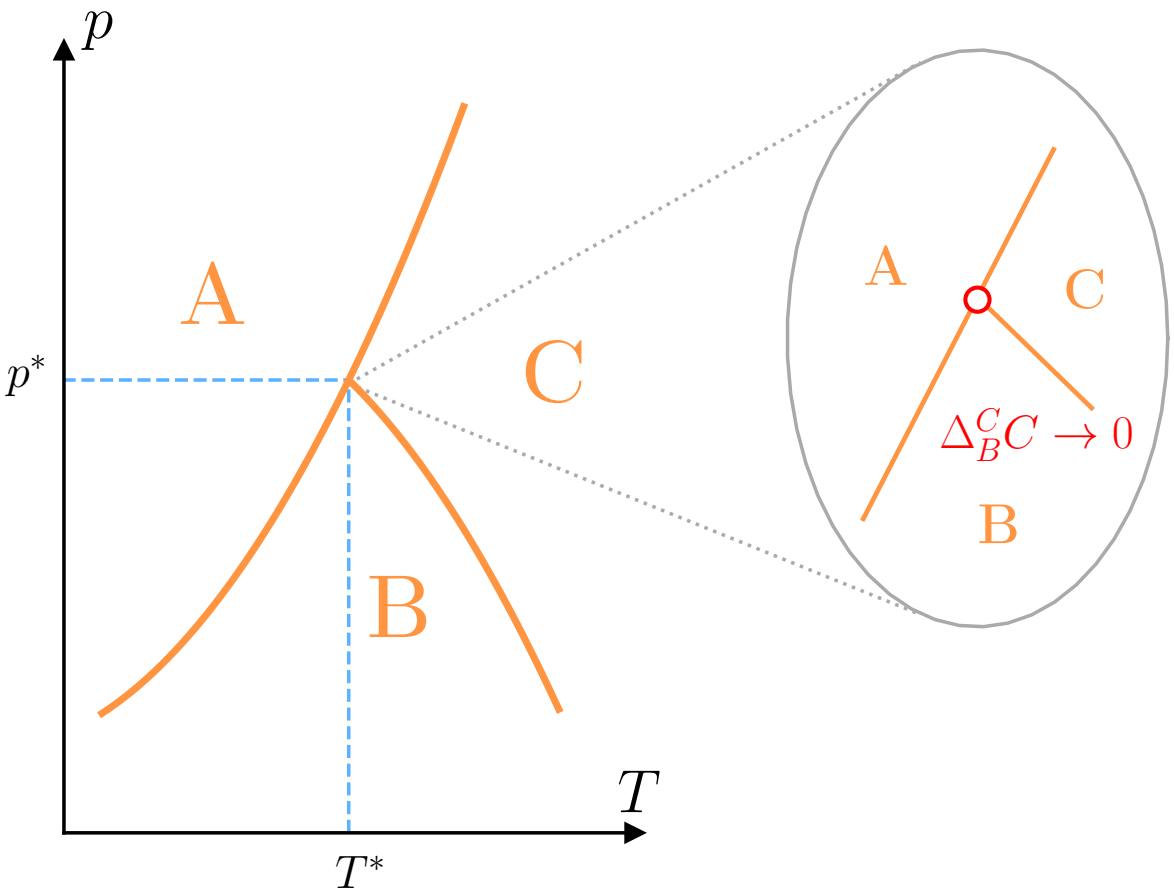


FIGURE C.1 – Diagramme de phases hypothétique permettant le croisement de trois lignes de transition du second ordre. Ici, B-C devient analogue à une ligne de transition du troisième ordre au point de croisement, puisque la discontinuité de chaleur spécifique y disparaît.

Annexe D

Addenda sous pression pour les mesures de calorimétrie quantitative

L'addenda de l'environnement, c'est-à-dire la contribution à la chaleur spécifique totale du corps de la cellule, de la capsule en PTFE, ainsi que du milieu de pression, a été déterminé au MPI Dresde par nos collaborateurs sur place. Un premier addenda indépendant de la pression est obtenu à partir de mesures réalisées à pression ambiante, et comparé aux données brutes obtenues sur place. Cependant, nous faisons face à deux limitations. Tout d'abord, les mesures préliminaires sur PPMS QuantumDesign® sont limitées à $T > 400\,\mathrm{mK}$. Ensuite, la première pression n'a été mesurée que pour $T < 4\,\mathrm{K}$ à l'Institut Max Planck. L'addenda que nous pouvons construire est donc limité aux températures entre 0.4 et 4 K.

Pour y remédier, nous ajoutons d'abord une nouvelle mesure d'addenda réalisée sur place à Dresde, cette fois à basses températures ($T > 40\,\mathrm{mK}$).

Pour obtenir la dépendance en pression de l'addenda, nous incluons la contribution des éléments constituant l'environnement pressurisé, à savoir les 10.9 mg de PTFE formant la chambre de pression, et les 11.8 mg de milieu transmetteur (Fluorinert™ FC-72). La contribution des manomètres en plomb sous pression est cependant considérée négligeable. La dépendance sous pression de la chaleur spécifique du PTFE a été extraite à partir des données de [131]. La chaleur spécifique sous pression a quant à elle mesurée à l'Institut Max Planck (données non publiées).

Finalement, pour étendre l'addenda à des températures supérieures à 4 K, nous utilisons les mesures réalisées à $p = 1.11\,\mathrm{GPa}$. En prenant en compte la dépendance en pression de l'addenda du PTFE et du milieu transmetteur (bien définies au-dessus de 4 K), il est possible de ramener ces mesures à pression ambiante. En corrigeant la courbe obtenue d'un terme constant (représentant $\gamma(1.11\,\mathrm{GPa}) - \gamma(0)$), on obtient une extension de l'addenda à pression ambiante jusqu'à $\approx 7\,\mathrm{K}$.

En combinant ces trois addendas (mesures à pression ambiante MPI Dresde + mesures à pression ambiante PPMS® + reconstruction 1.11 GPa), on obtient un addenda bien défini sur une gamme de températures entre 70 mK et 7 K (Figure D.1). C'est à cet addenda, indépendant de p, qu'on ajoute ensuite la dépendance sous pression, afin de construire les courbes montrées dans les mesures quantitatives du Chapitre 4.

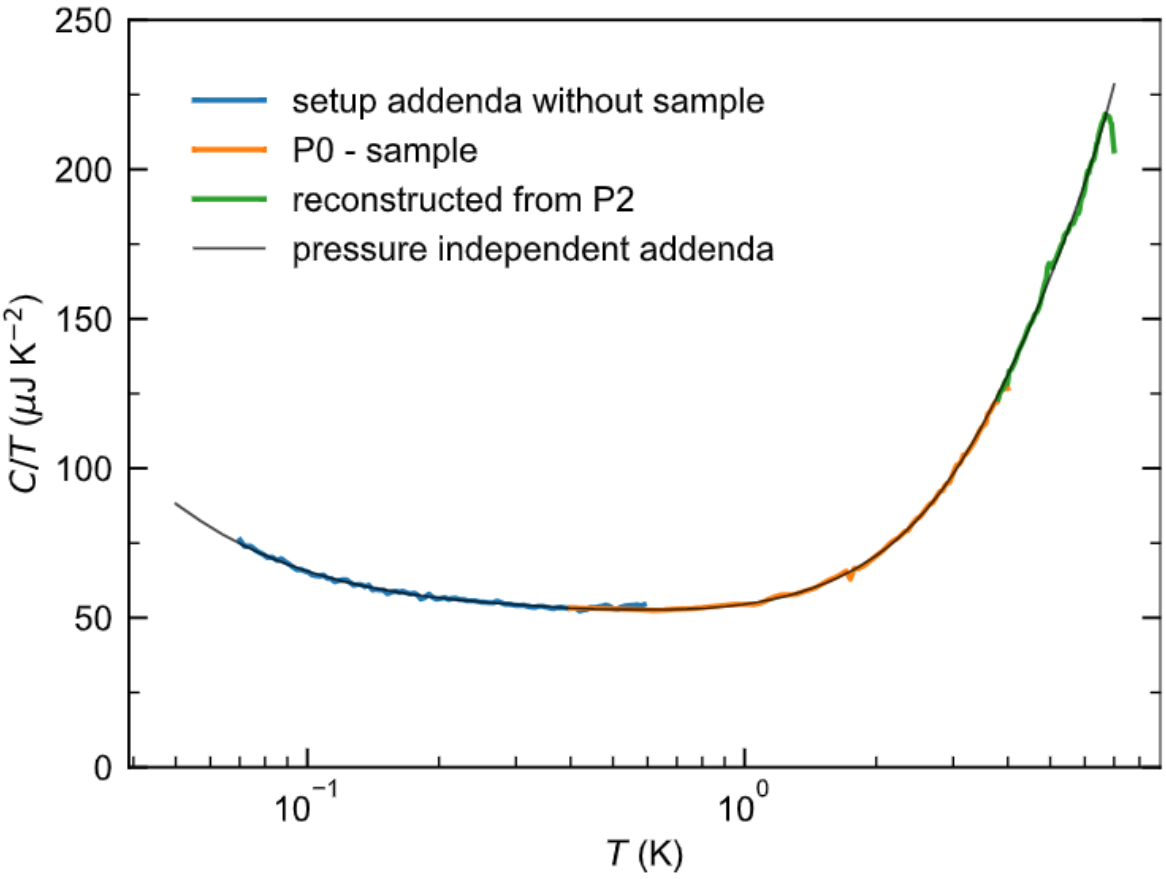


FIGURE D.1 – Dépendance en température de l'addenda total C_{add}/T indépendant sous pression. Il est construit à partir de trois mesures différentes. Crédits figure : Meike Pfeiffer.

Bibliographie

[1] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8e éd. Hoboken, NJ, USA : Wiley, 2005 (citée pages 10, 11).

[2] L. D. Landau, « The theory of a Fermi liquid, » *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, t. 30, p. 1058, 1956 (citée page 10).

[3] M. J. Rice, « Electron-Electron Scattering in Transition Metals, » *Phys. Rev. Lett.*, t. 20, p. 1439-1441, 25 juin 1968. doi : 10.1103/PhysRevLett.20.1439 (citée page 11).

[4] K. Andres, J. E. Graebner et H. R. Ott, « 4f-Virtual-Bound-State Formation in $CeAl_3$ at Low Temperatures, » *Phys. Rev. Lett.*, t. 35, p. 1779-1782, 26 déc. 1975. doi : 10.1103/PhysRevLett.35.1779 (citée page 11).

[5] F. Steglich et al., « Superconductivity in the Presence of Strong Pauli Paramagnetism : $CeCu_2Si_2$, » *Phys. Rev. Lett.*, t. 43, p. 1892-1896, 25 déc. 1979. doi : 10.1103/PhysRevLett.43.1892 (citée page 11).

[6] K. Kadowaki et S. Woods, « Universal relationship of the resistivity and specific heat in Heavy-Fermion compounds, » *Solid State Communications*, t. 58, nº 8, p. 507-509, 1986. doi : https://doi.org/10.1016/0038-1098(86)90785-4 (citée page 11).

[7] H. Ott, O. Marti et F. Hulliger, « Low temperature thermal conductivity of $CeAl_3$, » *Solid State Communications*, t. 49, nº 12, p. 1129-1131, 1984. doi : https://doi.org/10.1016/0038-1098(84)91046-9 (citée page 12).

[8] J. Kondo, « Resistance Minimum in Dilute Magnetic Alloys, » *Progress of Theoretical Physics*, t. 32, nº 1, p. 37-49, juill. 1964. doi : 10.1143/PTP.32.37 eprint : https://academic.oup.com/ptp/article-pdf/32/1/37/5193092/32-1-37.pdf (citée page 11).

[9] K. Yosida, « Magnetic Properties of Cu-Mn Alloys, » *Phys. Rev.*, t. 106, p. 893-898, 5 1957. doi : 10.1103/PhysRev.106.893 (citée page 12).

[10] S. Doniach, « The Kondo lattice and weak antiferromagnetism, » *Physica B+C*, t. 91, p. 231-234, 1977. doi : https://doi.org/10.1016/0378-4363(77)90190-5 (citée page 12).

[11] Y. Sato, « Introduction, » in *Quantum Oscillations and Charge-Neutral Fermions in Topological Kondo Insulator YbB_{12}*. Singapore : Springer, 2021, p. 1-23. doi : 10.1007/978-981-16-5677-4_1 (citée page 13).

[12] G. Knebel, D. Aoki et J. Flouquet, « Antiferromagnetism and superconductivity in cerium-based heavy-fermion compounds, » *Comptes Rendus Physique*, t. 12, nº 5, p. 542-566, 2011. doi : https://doi.org/10.1016/j.crhy.2011.05.002 (citée pages 13, 73).

[13] S. Khim et al., « Field-induced transition within the superconducting state of $CeRh_2As_2$, » *Science*, t. 373, n° 6558, p. 1012-1016, 2021. DOI : 10.1126/science.abe7518 eprint : https://www.science.org/doi/pdf/10.1126/science.abe7518 (citée pages 13, 18, 28).

[14] V. L. Ginzburg, « On the Theory of Superconductivity, » *Il Nuovo Cimento (1955-1965)*, t. 2, n° 6, p. 1234-1250, 1er déc. 1955. DOI : 10.1007/BF02731579 (citée page 14).

[15] L. D. Landau, « On the Theory of Phase Transitions, » *Zhurnal Eksperimentalnoi i Teoreticheskoi Fiziki*, t. 7, p. 19-32, 1937 (citée page 14).

[16] J. Bardeen, L. N. Cooper et J. R. Schrieffer, « Theory of Superconductivity, » *Phys. Rev.*, t. 108, p. 1175-1204, 5 déc. 1957. DOI : 10.1103/PhysRev.108.1175 (citée page 14).

[17] L. N. Cooper, « Bound Electron Pairs in a Degenerate Fermi Gas, » *Physical Review*, t. 104, n° 4, p. 1189-1190, 1956. DOI : 10.1103/PhysRev.104.1189 (citée page 15).

[18] A. M. Clogston, « Upper limit for the critical field in hard superconductors, » *Physical Review Letters*, t. 9, n° 6, p. 266-267, 15 sept. 1962. DOI : 10.1103/PhysRevLett.9.266 (citée page 16).

[19] G. M. Eliashberg, « Interactions between Electrons and Lattice Vibrations in a Superconductor, » *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, t. 11, n° 3, p. 696-702, 1960 (citée page 16).

[20] W. L. McMillan, « Transition Temperature of Strong-Coupled Superconductors, » *Physical Review*, t. 167, n° 2, p. 331-344, 1968. DOI : 10.1103/PhysRev.167.331 (citée page 16).

[21] Y. J. Jo, J. Zhou, Z. H. Sung, P. J. Lee et D. C. Larbalestier, « Specific heat of Nb_3Sn : The case for a single gap, » *APL Materials*, t. 2, n° 10, p. 106 101, 2014. DOI : 10.1063/1.4896935 (citée page 17).

[22] M. Sigrist, « Introduction to unconventional superconductivity, » in *AIP Conference Proceedings*, ISSN : 0094243X, t. 789, Salerno (Italy) : AIP, 2005, p. 165-243. DOI : 10.1063/1.2080350 (citée pages 17, 21).

[23] A. P. Mackenzie, T. Scaffidi, C. W. Hicks et Y. Maeno, « Even odder after twenty-three years : the superconducting order parameter puzzle of Sr_2RuO_4, » *npj Quantum Materials*, t. 2, n° 1, p. 36, 2017. DOI : 10.1038/s41535-017-0045-4 (citée page 19).

[24] S. C. Riggs et al., « Evidence for a nematic component to the hidden-order parameter in URu_2Si_2 from differential elastoresistance measurements, » *Nature Communications*, t. 6, n° 1, p. 6425, 2015. DOI : 10.1038/ncomms7425 (citée page 19).

[25] A. J. Leggett, « A theoretical description of the new phases of liquid ^3He, » *Reviews of Modern Physics*, t. 47, n° 2, p. 331-414, 1er avr. 1975. DOI : 10.1103/RevModPhys.47.331 (citée page 18).

[26] J. A. Sauls, « The Order Parameter for the Superconducting Phases of UPt_3, » *Advances in Physics*, t. 43, n° 1, p. 113-141, 2006. DOI : 0.1080/00018739400101475 (citée pages 18, 20, 118).

[27] J.-P. Brison, L. Glemot, H. Suderow, A. Huxley, S. Kambe et J. Flouquet, « Heavy Fermion Superconductivity, » *Physica B : Condensed Matter*, t. 280, n° 1, p. 165-171, 2000. DOI : https://doi.org/10.1016/S0921-4526(99)01551-3 (citée pages 18, 28).

[28] H. R. Ott, H. Rudigier, Z. Fisk et J. L. Smith, « Phase transition in the superconducting state of $U_{1-x}Th_xBe_{13}$ (x=0–0.06), » *Phys. Rev. B*, t. 31, p. 1651-1653, 3 1985. DOI : 10.1103/PhysRevB.31.1651 (citée page 18).

[29] P. W. Anderson, « Theory of Dirty Superconductors, » *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, t. 11, n° 1-2, p. 26-30, 1959. DOI : 10.1016/0022-3697(59)90036-8 (citée page 20).

[30] V. P. Mineev et K. Samokhin, *Introduction to Unconventional Superconductivity*. CRC Press, 1999 (citée page 20).

[31] B. Wu et al., « Pairing mechanism in the ferromagnetic superconductor UCoGe, » *Nature Communications*, t. 8, n° 1, p. 14 480, 23 fév. 2017. DOI : 10.1038/ncomms14480 (citée pages 20, 89).

[32] T. Yamashita, T. Takenaka, Y. Tokiwa et J. A. Wilcox, « Fully gapped superconductivity with no sign change in the prototypical heavy-fermion $CeCu_2Si_2$, » *Science Advances*, t. 3, n° 6, e1601667, 2017. DOI : 10.1126/sciadv.1601667 (citée page 22).

[33] S. Suetsugu et al., « Fully gapped pairing state in spin-triplet superconductor UTe_2, » *Science Advances*, t. 10, n° 6, eadk3772, 9 fév. 2024. DOI : 10.1126/sciadv.adk3772 (citée pages 22, 40).

[34] H. Suderow, J.-P. Brison, A. Huxley et J. Flouquet, « Very low-temperature thermal conductivity of UPt3, » *Physica B : Condensed Matter*, t. 230-232, p. 342-344, 1997, Proceedings of the International Conference on Strongly Correlated Electron Systems. DOI : https://doi.org/10.1016/S0921-4526(96)00714-4 (citée page 22).

[35] H. Fujibayashi et al., « Superconducting Order Parameter in UTe_2 Determined by Knight Shift Measurement, » *Journal of the Physical Society of Japan*, t. 91, n° 4, p. 043 705, 2022. DOI : 10.7566/JPSJ.91.043705 (citée page 23).

[36] G. M. Luke et al., « Time-Reversal Symmetry-Breaking Superconductivity in Sr_2RuO_4, » *Nature*, t. 394, n° 6693, p. 558-561, 1998. DOI : 10.1038/29038 (citée page 23).

[37] D. Brawner, H. Ott et Z. Fisk, « Further evidence for time reversal symmetry breaking in the heavy electron superconductor UPt_3, » *Physica B : Condensed Matter*, t. 230-232, p. 338-341, 1997, Proceedings of the International Conference on Strongly Correlated Electron Systems. DOI : https://doi.org/10.1016/S0921-4526(96)00713-2 (citée page 23).

[38] Y. Iguchi, H. Man, S. M. Thomas, F. Ronning, P. F. S. Rosa et K. A. Moler, « Microscopic imaging homogeneous and single phase superfluid density in UTe_2, » *Physical Review Letters*, t. 130, n° 19, p. 196 003, 12 mai 2023. DOI : 10.1103/PhysRevLett.130.196003 (citée pages 23, 40).

[39] J. Xia et al., « Polar Kerr-Effect Measurements of the High-Temperature $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ Superconductor : Evidence for Broken Symmetry near the Pseudogap Temperature, » *Phys. Rev. Lett.*, t. 100, p. 127 002, 12 2008. DOI : 10.1103/PhysRevLett.100.127002 (citée page 23).

[40] S. Ran et al., « Nearly ferromagnetic spin-triplet superconductivity, » *Science*, t. 365, nº 6454, p. 684-687, 16 août 2019. DOI : 10.1126/science.aav8645 (citée pages 25, 30, 32-34, 40).

[41] P. Schmidt, M. Binnewies, R. Glaum et M. Schmidt, « Chemical Vapor Transport Reactions-Methods, Materials, Modeling, » in *Advanced Topics on Crystal Growth*, S. O. Ferreira, éd., London : IntechOpen, 2013, chap. 9. DOI : 10.5772/55547 (citée page 26).

[42] P. F. S. Rosa et al., « Single thermodynamic transition at 2 K in superconducting UTe_2 single crystals, » *Communications Materials*, t. 3, nº 1, p. 33, 23 mai 2022. DOI : 10.1038/s43246-022-00254-2 (citée pages 26, 32, 33, 40, 71).

[43] H. Sakai et al., « Single crystal growth of superconducting UTe_2 by molten salt flux method, » *Physical Review Materials*, t. 6, nº 7, p. 073 401, 29 juill. 2022. DOI : 10.1103/PhysRevMaterials.6.073401 (citée pages 26-28, 33, 71).

[44] D. Aoki, « Molten salt flux liquid transport method for ultra clean single crystals UTe_2, » *Journal of the Physical Society of Japan*, t. 93, nº 4, p. 043 703, 15 avr. 2024. DOI : 10.7566/JPSJ.93.043703 (citée pages 26-28, 31, 71).

[45] A. A. Abrikosov et L. P. Gor'kov, « Contribution to the Theory of Superconducting Alloys with Paramagnetic Impurities, » *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, t. Vol : 39, nov. 1960 (citée page 27).

[46] D. Aoki et al., « Unconventional superconductivity in heavy fermion UTe_2, » *Journal of the Physical Society of Japan*, t. 88, nº 4, p. 043 702, 15 avr. 2019. DOI : 10.7566/JPSJ.88.043702 (citée pages 28, 34).

[47] Y. Haga et al., « Effect of uranium deficiency on normal and superconducting properties in unconventional superconductor UTe_2, » *Journal of Physics : Condensed Matter*, t. 34, nº 17, p. 175 601, 27 avr. 2022. DOI : 10.1088/1361-648X/ac5201 (citée page 28).

[48] D. Aoki et al., « Unconventional superconductivity in UTe_2, » *Journal of Physics : Condensed Matter*, t. 34, nº 24, p. 243 002, 15 juin 2022. DOI : 10.1088/1361-648X/ac5863 (citée pages 28, 37).

[49] C. Guéneau, E. Lawrence, T. Klein et F. Gamboa, « Thermodynamic modeling of the uranium–tellurium system : estimation of the uncertainties by a bayesian approach, » *Thermo*, t. 2, nº 1, p. 15-38, 16 fév. 2022. DOI : 10.3390/thermo2010003 (citée page 28).

[50] V. Hutanu, H. Deng, S. Ran, W. T. Fuhrman, H. Thoma et N. P. Butch, « Low-temperature crystal structure of the unconventional spin-triplet superconductor UTe_2 from single-crystal neutron diffraction, » *Acta Crystallographica Section B*, t. 76, nº 1, p. 137-143, fév. 2020. DOI : 10.1107/S2052520619016950 (citée page 28).

[51] J. Ishizuka et Y. Yanase, « Periodic anderson model for magnetism and superconductivity in UTe_2, » *Physical Review B*, t. 103, nº 9, p. 094 504, 5 mars 2021. DOI : 10.1103/PhysRevB.103.094504 (citée pages 28, 33).

[52] T. Hazra et P. Coleman, « Triplet pairing mechanisms from Hund's-Kondo models : applications to UTe_2 and $CeRh_2As_2$, » *Physical Review Letters*, t. 130, n° 13, p. 136 002, 28 mars 2023. DOI : 10.1103/PhysRevLett.130.136002 arXiv : 2205.13529[cond-mat] (citée page 28).

[53] J. Ishizuka, S. Sumita, A. Daido et Y. Yanase, « Insulator-metal transition and topological superconductivity in UTe_2 from a first-principles calculation, » *Physical Review Letters*, t. 123, n° 21, p. 217 001, 19 nov. 2019. DOI : 10.1103/PhysRevLett.123.217001 (citée page 28).

[54] M. Shimizu et Y. Yanase, *Electronic structure of UTe_2 under pressure*, 28 avr. 2025. DOI : 10.48550/arXiv.2408.04292 arXiv : 2408.04292[cond-mat] (citée page 30).

[55] Y. S. Eo et al., « c-axis transport in UTe_2 : evidence of three-dimensional conductivity component, » *Physical Review B*, t. 106, n° 6, p. L060505, 24 août 2022. DOI : 10.1103/PhysRevB.106.L060505 (citée page 30).

[56] L. Miao et al., « Low energy band structure and symmetries of UTe_2 from angle-resolved photoemission spectroscopy, » *Physical Review Letters*, t. 124, n° 7, p. 076 401, 19 fév. 2020. DOI : 10.1103/PhysRevLett.124.076401 (citée page 29).

[57] D. Aoki et al., « First observation of the de Haas–van Alphen effect and Fermi surfaces in the unconventional superconductor UTe_2, » *Journal of the Physical Society of Japan*, t. 91, n° 8, p. 083 704, 15 août 2022. DOI : 10.7566/JPSJ.91.083704 (citée pages 29, 33).

[58] A. G. Eaton et al., « Quasi-2D fermi surface in the anomalous superconductor UTe_2, » *Nature Communications*, t. 15, n° 1, p. 223, 3 jan. 2024. DOI : 10.1038/s41467-023-44110-4 (citée pages 29, 33).

[59] C. Broyles et al., « Revealing a 3D Fermi surface pocket and electron-hole tunneling in UTe_2 with quantum oscillations, » *Physical Review Letters*, t. 131, n° 3, p. 036 501, 17 juill. 2023. DOI : 10.1103/PhysRevLett.131.036501 (citée page 29).

[60] H. C. Choi, S. H. Lee et B.-J. Yang, « Correlated Normal State Fermiology and Topological Superconductivity in UTe_2, » *Communications Physics*, t. 7, n° 1, p. 273, 2024. DOI : 10.1038/s42005-024-01708-4 (citée page 29).

[61] C. Paulsen et al., « Anomalous anisotropy of the lower critical field and Meissner effect in UTe_2, » *Physical Review B*, t. 103, n° 18, p. L180501, 5 mai 2021. DOI : 10.1103/PhysRevB.103.L180501 (citée page 29).

[62] A. Miyake et al., « Enhancement and discontinuity of effective mass through the first-order metamagnetic transition in UTe_2, » *Journal of the Physical Society of Japan*, t. 90, n° 10, p. 103 702, 15 oct. 2021. DOI : 10.7566/JPSJ.90.103702 (citée pages 30, 31, 82, 84).

[63] Y. Tokiwa et al., « Reinforcement of superconductivity by quantum critical fluctuations of metamagnetism in UTe_2, » *Physical Review B*, t. 109, n° 14, p. L140502, 4 avr. 2024. DOI : 10.1103/PhysRevB.109.L140502 (citée pages 31, 85).

[64] A. Miyake et al., « Metamagnetic transition in heavy-fermion superconductor UTe_2, » *Journal of the Physical Society of Japan*, t. 88, n° 6, p. 063 706, 15 juin 2019. DOI : 10.7566/JPSJ.88.063706 (citée pages 30, 31, 82, 85).

[65] W. Knafo et al., « Magnetic-field-induced phenomena in the paramagnetic superconductor UTe_2, » *Journal of the Physical Society of Japan*, t. 88, n° 6, p. 063 705, 15 juin 2019. doi : 10.7566/JPSJ.88.063705 (citée pages 30, 31, 82).

[66] W. Knafo et al., « Comparison of two superconducting phases induced by a magnetic field in UTe_2, » *Communications Physics*, t. 4, n° 1, p. 40, 1er mars 2021. doi : 10.1038/s42005-021-00545-z (citée page 30).

[67] T. Thebault, D. Braithwaite, G. Lapertot, D. Aoki, G. Knebel et W. Knafo, « Possible metamagnetism in the high-pressure tetragonal phase of UTe_2, » *Physical Review B*, t. 109, n° 21, p. 214 420, 13 juin 2024. doi : 10.1103/PhysRevB.109.214420 (citée pages 30, 38).

[68] S. Imajo et al., « Thermodynamic investigation of metamagnetism in pulsed high magnetic fields on heavy fermion superconductor UTe_2, » *Journal of the Physical Society of Japan*, t. 88, n° 8, p. 083 705, 15 août 2019. doi : 10.7566/JPSJ.88.083705 (citée page 30).

[69] Y. Tokunaga et al., « Longitudinal Spin Fluctuations Driving Field-Reinforced Superconductivity in UTe_2, » *Phys. Rev. Lett.*, t. 131, p. 226 503, 22 2023. doi : 10.1103/PhysRevLett.131.226503 (citée page 30).

[70] H. Aoki, N. Kimura et T. Terashima, « Fermi surface properties, metamagnetic transition and quantum phase transition of $CeRu_2Si_2$ and its alloys probed by the dHvA effect, » *Journal of the Physical Society of Japan*, t. 83, n° 7, p. 072 001, 15 juill. 2014. doi : 10.7566/JPSJ.83.072001 (citée page 30).

[71] Y. Hirose et al., « Metamagnetic behavior in heavy fermion compounds UCo_2Zn_{20} and UIr_2Zn_{20}, » *Journal of Physics : Conference Series*, t. 391, p. 012 021, 14 déc. 2012. doi : 10.1088/1742-6596/391/1/012021 (citée page 30).

[72] G. Knebel et al., « c-axis electrical transport at the metamagnetic transition in the heavy-fermion superconductor UTe_2 under pressure, » *Physical Review B*, t. 109, n° 15, p. 155 103, 1er avr. 2024. doi : 10.1103/PhysRevB.109.155103 (citée pages 30, 32, 37, 81, 82, 84, 85, 102).

[73] K. Willa et al., « Thermodynamic signatures of short-range magnetic correlations in UTe_2, » *Physical Review B*, t. 104, n° 20, p. 205 107, 8 nov. 2021. doi : 10.1103/PhysRevB.104.205107 (citée pages 31, 32).

[74] Q. Niu et al., « Fermi-surface instability in the heavy-fermion superconductor UTe_2, » *Physical Review Letters*, t. 124, n° 8, p. 086 601, 26 fév. 2020. doi : 10.1103/PhysRevLett.124.086601 (citée pages 31, 32).

[75] Y. Tokunaga et al., « ^{125}Te-NMR study on a single crystal of heavy-fermion superconductor UTe_2, » *Journal of the Physical Society of Japan*, t. 88, n° 7, p. 073 701, 15 juill. 2019. doi : 10.7566/JPSJ.88.073701 (citée page 31).

[76] C. Duan et al., « Incommensurate spin fluctuations in the spin-triplet superconductor candidate UTe_2, » *Physical Review Letters*, t. 125, n° 23, p. 237 003, 1er déc. 2020. doi : 10.1103/PhysRevLett.125.237003 (citée pages 32, 91).

[77] W. Knafo et al., « Low-dimensional antiferromagnetic fluctuations in the heavy-fermion paramagnetic ladder compound UTe_2, » *Physical Review B*, t. 104, n° 10, p. L100409, 14 sept. 2021. doi : 10.1103/PhysRevB.104.L100409 (citée pages 32, 91).

[78] H. Fujibayashi et al., « Superconducting order parameter in UTe_2 determined by Knight shift measurement, » *Journal of the Physical Society of Japan*, t. 91, n° 4, p. 043 705, 15 avr. 2022. DOI : 10.7566/JPSJ.91.043705 (citée page 32).

[79] Y. Xu, Y. Sheng et Y.-f. Yang, « Quasi-two-dimensional fermi surfaces and unitary spin-triplet pairing in the heavy fermion superconductor UTe_2, » *Physical Review Letters*, t. 123, n° 21, p. 217 002, 19 nov. 2019. DOI : 10.1103/PhysRevLett.123.217002 (citée page 32).

[80] R. Hakuno, K. Nogaki et Y. Yanase, « Magnetism and superconductivity in mixed-dimensional periodic Anderson model for UTe_2, » *Physical Review B*, t. 109, n° 10, 18 mars 2024, Publisher : American Physical Society (APS). DOI : 10.1103/physrevb.109.104509 (citée pages 32, 33, 91).

[81] H. Won, K. Maki, S. Haas, N. Oeschler, F. Weickert et P. Gegenwart, « Upper critical field and Fulde-Ferrell-Larkin-Ovchinnikov state in $CeCoIn_5$, » *Phys. Rev. B*, t. 69, p. 180 504, 18 2004. DOI : 10.1103/PhysRevB.69.180504 (citée page 33).

[82] S. Ran et al., « Extreme magnetic field-boosted superconductivity, » *Nature Physics*, t. 15, n° 12, p. 1250-1254, déc. 2019. DOI : 10.1038/s41567-019-0670-x (citée pages 34, 35).

[83] G. Knebel et al., « Anisotropy of the upper critical field in the heavy-fermion superconductor UTe_2 under pressure, » *Journal of the Physical Society of Japan*, t. 89, n° 5, p. 053 707, 15 mai 2020. DOI : 10.7566/JPSJ.89.053707 (citée pages 34, 37, 75, 82).

[84] A. Rosuel et al., « Field-induced tuning of the pairing state in a superconductor, » *Physical Review X*, t. 13, n° 1, p. 011 022, 22 fév. 2023. DOI : 10.1103/PhysRevX.13.011022 (citée pages 34, 40, 76-78, 80-82, 88-91, 125).

[85] G. Knebel et al., « Field-reentrant superconductivity close to a metamagnetic transition in the heavy-fermion superconductor UTe_2, » *Journal of the Physical Society of Japan*, t. 88, n° 6, p. 063 707, 15 juin 2019. DOI : 10.7566/JPSJ.88.063707 (citée pages 34, 80).

[86] S. Ran, S. R. Saha, I.-L. Liu, D. Graf, J. Paglione et N. P. Butch, « Expansion of the high field-boosted superconductivity in UTe_2 under pressure, » *npj Quantum Materials*, t. 6, n° 1, p. 75, 6 sept. 2021. DOI : 10.1038/s41535-021-00376-9 (citée page 35).

[87] S. K. Lewin et al., *High-Field Superconducting Halo in UTe_2*, 2025. DOI : 10.1126/science.adn7673 eprint : https://www.science.org/doi/pdf/10.1126/science.adn7673 (citée page 35).

[88] D. Braithwaite et al., « Multiple superconducting phases in a nearly ferromagnetic system, » *Communications Physics*, t. 2, n° 1, p. 147, 22 nov. 2019. DOI : 10.1038/s42005-019-0248-z (citée pages 35-37, 62, 69, 94, 129).

[89] D. Aoki et al., « Multiple superconducting phases and unusual enhancement of the upper critical field in UTe_2, » *Journal of the Physical Society of Japan*, t. 89, n° 5, p. 053 705, 15 mai 2020. DOI : 10.7566/JPSJ.89.053705 arXiv : 2003.09782[cond-mat] (citée pages 35-37).

[90] S. M. Thomas et al., « Evidence for a pressure-induced antiferromagnetic quantum critical point in intermediate-valence UTe_2, » *Science Advances*, t. 6, n° 42, eabc8709, 16 oct. 2020. DOI : 10.1126/sciadv.abc8709 (citée pages 36-38, 64, 108).

[91] W.-C. Lin et al., « Tuning magnetic confinement of spin-triplet superconductivity, » *npj Quantum Materials*, t. 5, n° 1, p. 68, 25 sept. 2020. DOI : 10.1038/s41535-020-00270-w (citée pages 36, 75, 82).

[92] Z. Wu et al., *Magnetic signatures of pressure-induced multicomponent superconductivity in UTe_2*, 7 mai 2025. DOI : 10.48550/arXiv.2403.06650 arXiv : 2403.06650[cond-mat] (citée page 36).

[93] W. Knafo et al., « Incommensurate antiferromagnetism in UTe_2 under pressure, » *Physical Review X*, t. 15, n° 2, p. 021 075, 30 mai 2025. DOI : 10.1103/PhysRevX.15.021075 (citée pages 36, 37).

[94] D. Li et al., « Magnetic properties under pressure in novel spin-triplet superconductor UTe_2, » *Journal of the Physical Society of Japan*, t. 90, n° 7, p. 073 703, 15 juill. 2021. DOI : 10.7566/JPSJ.90.073703 (citée pages 36-38, 108).

[95] D. Aoki et al., « Field-induced superconductivity near the superconducting critical pressure in UTe_2, » *Journal of the Physical Society of Japan*, t. 90, n° 7, p. 074 705, 15 juill. 2021. DOI : 10.7566/JPSJ.90.074705 (citée pages 36-38, 96, 98).

[96] M. Vališka, W. Knafo, G. Knebel, G. Lapertot, D. Aoki et D. Braithwaite, « Magnetic reshuffling and feedback on superconductivity in UTe_2 under pressure, » *Physical Review B*, t. 104, n° 21, p. 214 507, 17 déc. 2021. DOI : 10.1103/PhysRevB.104.214507 (citée pages 37, 69).

[97] F. Honda et al., « Pressure-induced structural phase transition and new superconducting phase in UTe_2, » *Journal of the Physical Society of Japan*, t. 92, n° 4, p. 044 702, 15 avr. 2023. DOI : 10.7566/JPSJ.92.044702 (citée page 38).

[98] S. Bae et al., « Anomalous normal fluid response in a chiral superconductor UTe_2, » *Nature Communications*, t. 12, n° 1, p. 2644, 11 mai 2021. DOI : 10.1038/s41467-021-22906-6 (citée page 39).

[99] L. Jiao et al., « Chiral superconductivity in heavy-fermion metal UTe_2, » *Nature*, t. 579, n° 7800, p. 523-527, 26 mars 2020. DOI : 10.1038/s41586-020-2122-2 (citée page 39).

[100] I. M. Hayes et al., « Multicomponent superconducting order parameter in UTe_2, » *Science*, t. 373, n° 6556, p. 797-801, 13 août 2021. DOI : 10.1126/science.abb0272 (citée page 39).

[101] F. Theuss et al., « Single-component superconductivity in UTe_2 at ambient pressure, » *Nature Physics*, 9 mai 2024. DOI : 10.1038/s41567-024-02493-1 (citée page 40).

[102] H. Matsumura et al., « Large reduction in the a-axis Knight shift on UTe_2 with $T_c = 2.1$ K, » *Journal of the Physical Society of Japan*, t. 92, n° 6, p. 063 701, 15 juin 2023. DOI : 10.7566/JPSJ.92.063701 (citée page 40).

[103] H. Matsumura et al., « b-axis and c-axis Knight shift measurements in the superconducting state on ultraclean UTe_2 with $T_c = 2.1$ K, » *Physical Review B*, t. 111, n° 17, p. 174 526, 23 mai 2025. DOI : 10.1103/PhysRevB.111.174526 arXiv : 2505.19615[cond-mat] (citée page 40).

[104] T. Metz et al., « Point node gap structure of spin-triplet superconductor UTe_2, » *Physical Review B*, t. 100, n° 22, p. 220 504, 19 déc. 2019. DOI : 10.1103/PhysRevB.100.220504 arXiv : 1908.01069[cond-mat] (citée page 40).

[105] I. M. Hayes et al., « Robust nodal behavior in the thermal conductivity of superconducting UTe_2, » *Physical Review X*, t. 15, n° 2, p. 021 029, 25 avr. 2025. DOI : 10.1103/PhysRevX.15.021029 (citée page 40).

[106] S. Kittaka et al., « Orientation of point nodes and nonunitary triplet pairing tuned by the easy-axis magnetization in UTe_2, » *Physical Review Research*, t. 2, n° 3, p. 032 014, 13 juill. 2020. DOI : 10.1103/PhysRevResearch.2.032014 (citée page 40).

[107] L. P. Cairns, C. R. Stevens, C. D. O'Neill et A. Huxley, « Composition dependence of the superconducting properties of UTe_2, » *Journal of Physics : Condensed Matter*, t. 32, n° 41, p. 415 602, 30 sept. 2020. DOI : 10.1088/1361-648X/ab9c5d (citée page 40).

[108] K. Ishihara et al., « Chiral superconductivity in UTe_2 probed by anisotropic low-energy excitations, » *Nature Communications*, t. 14, n° 1, p. 2966, 23 mai 2023. DOI : 10.1038/s41467-023-38688-y (citée page 40).

[109] G. Nakamine et al., « Anisotropic response of spin susceptibility in the superconducting state of UTe_2 probed with ^{125}Te-NMR measurement, » *Physical Review B*, t. 103, n° 10, p. L100503, 17 mars 2021. DOI : 10.1103/PhysRevB.103.L100503 (citée page 40).

[110] Q. Gu et al., « Pair wave function symmetry in UTe_2 from zero-energy surface state visualization, » 2025 (citée page 40).

[111] K. Kinjo et al., « Change of superconducting character in UTe_2 induced by magnetic field, » *Physical Review B*, t. 107, n° 6, p. L060502, 10 fév. 2023. DOI : 10.1103/PhysRevB.107.L060502 (citée pages 40, 76).

[112] K. Kinjo et al., « Superconducting spin reorientation in spin-triplet multiple superconducting phases of UTe_2, » *Science Advances*, t. 9, n° 30, eadg2736, 28 juill. 2023. DOI : 10.1126/sciadv.adg2736 (citée pages 40, 76, 91).

[113] H. Wilhelm, T. Lühmann, T. Rus et F. Steglich, « A compensated heat-pulse calorimeter for low temperatures, » *Review of Scientific Instruments*, t. 75, n° 8, p. 2700-2705, 1er août 2004. DOI : 10.1063/1.1771486 (citée pages 43, 48).

[114] P. F. Sullivan et G. Seidel, « Steady-state, ac-temperature calorimetry, » *Physical Review*, t. 173, n° 3, p. 679-685, 15 sept. 1968. DOI : 10.1103/PhysRev.173.679 (citée pages 44, 46).

[115] D. K. Christen et G. L. Pollack, « Thermal conductivity of solid argon, » *Physical Review B*, t. 12, n° 8, p. 3380-3391, 15 oct. 1975. DOI : 10.1103/PhysRevB.12.3380 (citée page 48).

[116] L. Xiang et al., « Characterization of the pressure coefficient of manganin and temperature evolution of pressure in piston-cylinder cells, » *Review of Scientific Instruments*, t. 91, n° 9, p. 095 103, 1er sept. 2020. doi : 10.1063/5.0022650 (citée page 51).

[117] A. Eiling et J. S. Schilling, « Pressure and temperature dependence of electrical resistivity of Pb and Sn from 1-300K and 0-10 GPa, » *Journal of Physics F : Metal Physics*, t. 11, n° 3, p. 623, 1981. doi : 10.1088/0305-4608/11/3/010 (citée page 51).

[118] A. Palacio-Morales, A. Pourret, G. Knebel, D. Aoki, D. Braithwaite et J. Flouquet, « Phase diagram of $CeRh_2Si_2$ under pressure studied by thermopower measurements, » *Journal of Physics : Conference Series*, t. 592, 2015. doi : 10.1088/1742-6596/592/1/012002 (citée page 52).

[119] E. Gati, G. Drachuck, L. Xiang, L.-L. Wang, S. L. Bud'ko et P. C. Canfield, « Use of cernox thermometers in AC specific heat measurements under pressure, » *Review of Scientific Instruments*, t. 90, n° 2, p. 023 911, 1er fév. 2019. doi : 10.1063/1.5084730 (citée page 52).

[120] G. Giriat, W. Wang, J. P. Attfield, A. D. Huxley et K. V. Kamenev, « Turnbuckle diamond anvil cell for high-pressure measurements in a superconducting quantum interference device magnetometer, » *Review of Scientific Instruments*, t. 81, n° 7, p. 073 905, 2010. doi : 10.1063/1.3465311 eprint : https://pubs.aip.org/aip/rsi/article-pdf/doi/10.1063/1.3465311/15691629/073905_1_online.pdf (citée page 54).

[121] H. K. Mao, J. Xu et P. M. Bell, « Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions, » *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, t. 91, n° B5, p. 4673-4676, 1986. doi : https://doi.org/10.1029/JB091iB05p04673 (citée page 55).

[122] A. Demuer et al., « Calorimetric study of $CeRu_2Ge_2$ under continuously swept hydrostatic pressure up to 8 GPa, » (citée page 56).

[123] C. Petrovic et al., « Heavy-fermion superconductivity in $CeCoIn_5$ at 2.3 K, » *Journal of Physics : Condensed Matter*, t. 13, n° 17, p. L337-L342, 30 avr. 2001. doi : 10.1088/0953-8984/13/17/103 (citée page 57).

[124] X. C. Jin, P. H. Hor, M. K. Wu et C. W. Chu, « Modified high-pressure ac calorimetric technique, » *Review of Scientific Instruments*, t. 55, n° 6, p. 993-995, 1er juin 1984. doi : 10.1063/1.1137841 (citée page 58).

[125] T. Vasina et al., « Connecting high-field and high-pressure superconductivity in UTe_2, » *Physical Review Letters*, t. 134, n° 9, p. 096 501, 4 mars 2025. doi : 10.1103/PhysRevLett.134.096501 (citée pages 81, 91).

[126] H. Kim et al., « Tuning a Magnetic Energy Scale with Pressure and Field in UTe_2, » *Communications Materials*, t. 6, n° 1, p. 6, 8 jan. 2025. doi : 10.1038/s43246-024-00713-y (citée page 85).

[127] M. Vališka et al., « Dramatic elastic response at the critical end point in UTe_2, » *Physical Review Materials*, t. 8, n° 9, p. 094 415, 27 sept. 2024. doi : 10.1103/PhysRevMaterials.8.094415 (citée page 85).

[128] J. F. Annett, « Symmetry of the order parameter for high-temperature superconductivity, » *Advances in Physics*, t. 39, n° 2, p. 83-126, avr. 1990. doi : 10.1080/00018739000101481 (citée pages 118, 121).

[129] H. Bulou, L. Joly, J.-M. Mariot et F. Scheurer, éd., *Magnetism and Accelerator-Based Light Sources : Proceedings of the 7th International School "Synchrotron Radiation and Magnetism", Mittelwihr (France), 2018*, t. 262, Springer Proceedings in Physics, Cham : Springer International Publishing, 2021. doi : 10.1007/978-3-030-64623-3 (citée page 121).

[130] M. Houzet, « Applications of symmetries in superconductivity, » *EPJ Web of Conferences*, t. 22, p. 00 014, 2012. doi : 10.1051/epjconf/20122200014 (citée page 121).

[131] J. D. Boyer, J. C. Lasjaunias, R. A. Fisher et N. E. Phillips, « The low-temperature specific heat of PTFE (Teflon) at pressures to 5.2 kbar, » *Journal of Non-Crystalline Solids*, t. 55, n° 3, p. 413-432, 1983. doi : https://doi.org/10.1016/0022-3093(83)90046-7 (citée page 131).