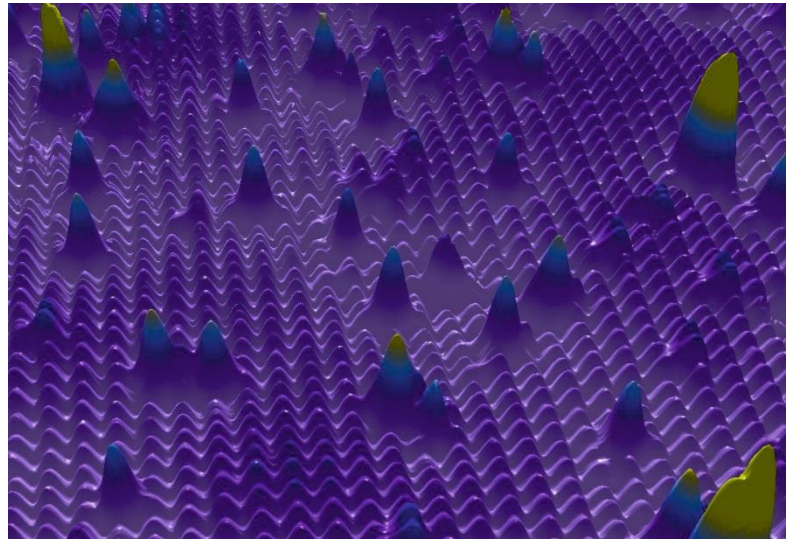


Programme des

Journées du STM

Microscopie et spectroscopie à effet tunnel, champ proche ultra-vide

Centre
DE **N**anosciences
ET DE **N**anotechnologies



Palaiseau
6 et 7 juin 2019

Les *Journées du STM (JSTM)* visent à rassembler lors de rencontres scientifiques, la communauté française de la microscopie et spectroscopie à effet tunnel (STM et STS), et plus généralement des sondes locales sous ultra-vide.

Les premières **JSTM** proposent un lieu et un moment convivial où échanger sur nos récents travaux de recherche liés au STM et techniques associées. Depuis longtemps, de telles rencontres de notre communauté n'ont pas eu lieu, et nous espérons que ces deux jours seront aussi l'occasion d'impulser de futurs événements et de réfléchir aux moyens de nous fédérer.

Nous aurons sur ces deux demi-journées le plaisir d'entendre 23 exposés et d'échanger sur une dizaine de posters. Une vingtaine de laboratoires de toute la France et quelques étrangers seront représentés. Nous aurons aussi une diversité des thématiques abordées, représentatives des recherches actuelles en STM.

Nous vous souhaitons deux journées riches d'échange.

Muriel Sicot et Guillemain Rodary

Les *JSTM*, c'est :

Comité scientifique :

- Laurent LIMOT, IPCMS, Strasbourg
- David MARTROU, CEMES, Toulouse
- Vincent REPAIN, MPQ, Paris
- Guillemain RODARY, C2N, Palaiseau
- Muriel SICOT, IJL, Nancy

Comité d'organisation :

- Hervé AUBIN, C2N, Palaiseau
- Christophe DAVID, C2N, Palaiseau
- Jean-Christophe GIRARD, C2N, Palaiseau
- Guillemain RODARY, C2N, Palaiseau
- Valeria SHEINA, C2N, Palaiseau
- Muriel SICOT, IJL, Nancy

Partenaires financiers :



Université Paris-Saclay, Département PhOM



Labex NanoSaclay



Université Paris-Saclay, Département EOE



REseau Microscopies à SOndes Locales



DIM Science et Ingénierie en Région Ile-de-France pour les Technologies Quantiques

Présentations orales

Energie de condensation de paires de Cooper préformées

T. Dubouchet¹, B. Sacépé², J. Seideman², D. Shahar³, M. Sanquer¹ et C. Chapelier¹

¹Univ. Grenoble Alpes, CEA, INAC, PHELIQS, Grenoble, France

²Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, Institut Néel, Grenoble, France

³Department of Condensed Matter Physics, Weizmann Institute, Rehovot, Israël
e-mail : claudе.chapelier@cea.fr

Dans les supraconducteurs usuels, l'ouverture d'une bande interdite dans la densité d'états électroniques des quasi-particules coïncide avec la transition dans un état supraconducteur et atteste de la présence de paires de Cooper. En revanche, dans les supraconducteurs fortement désordonnés, proches d'une transition quantique vers un état isolant, la situation est différente : la transition supraconductrice est un processus en deux étapes. Les paires de Cooper se forment d'abord à une température supérieure à la température critique T_c , ce qui provoque l'apparition d'une pseudo-bande interdite dans la densité d'états électroniques, puis ces paires de Cooper condensent à T_c . Par des mesures de spectroscopie d'Andreev sur des films minces d'oxyde d'Indium [Fig.1], nous avons mis en évidence l'existence d'une nouvelle énergie associée à la transition supraconductrice et plus petite que la bande interdite de quasi-particules [1]. Cette énergie est reliée à la condensation des paires de Cooper à T_c .

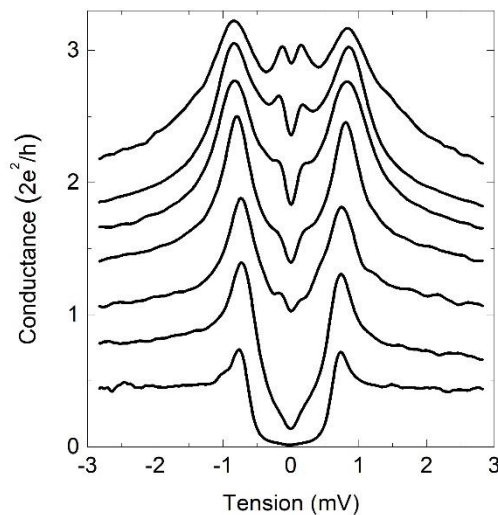


Fig. 1: Evolution de la conductance différentielle locale mesurée à 65 mK entre la pointe d'un microscope à effet tunnel et la surface d'un film d'oxyde d'indium en fonction de la tension de polarisation et pour différentes valeurs de la conductance du point-contact mesurée à -3mV.

Remerciements

Nous sommes reconnaissants à M. Feigel'man, L. Ioffe et Y. Nazarov pour de fructueuses discussions. Ce travail a reçu le soutien de l'Agence National de la Recherche avec les projets ANR-10-BLANC-04030-POSTIT, ANR-16-CE30-0019-ELODIS2 et le soutien de l'Europe avec la bourse H2020 ERC QUEST no. 637815.

Références

[1] T. Dubouchet, B. Sacépé, J. Seidemann, D. Shahar, M. Sanquer, and C. Chapelier *Nature Physics* 1-4 (2018) <https://doi.org/10.1038/s41567-018-0365-8>

Défauts bruyants dans le $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$

M. Aprili¹, Q. Dong, A. Cavanna, Y. Jin, F. Masee

¹Laboratoire de Physique des Solides (CNRS UMR 8502), Bât. 510 - Orsay

e-mail : marco_aprili@u-psud.fr

Nous avons conçu et construit un microscope tunnel à très basse température compatible UHV avec une bande passante de 1MHz pour les mesures de spectroscopie tunnel rapides et les mesures de bruit de grenaille du courant [1]. Nous avons utilisé ce instrument pour étudier le supraconducteur à haute- T_c $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$.

Les spectres tunnel montrent une conductance finie dans la bande d'énergie interdite en accord avec la symétrie « d-wave » du paramètre d'ordre supraconducteur. Pour montrer que cette conductance sous le gap n'a pas comme origine la réflexion d'Andreev (conversion d'un électron en trou avec la création d'une paire de Cooper dans le supraconducteur) mais au contraire la densité d'états finie de quasiparticules, nous avons mesuré le bruit de grenaille du courant tunnel à l'échelle atomique pour des valeurs de la tension de polarisation inférieure à la valeur du gap. Nous avons observé que le bruit est Poissonien et la charge transportée est celle d'un électron et pas d'une paire de Cooper [1].

Nous avons pu montrer également que dans ce composé existent des défauts bruyants [2] que nous avons identifié comme des dopants d'oxygène. La ionisation de ces dopants à cause du fort champ électrique induit par la pointe, modifie le potentiel électrostatique à l'échelle atomique et par conséquent produit des fluctuations temporelles de la densité d'états locale qui se traduit par une forte augmentation du bruit en courant [2].

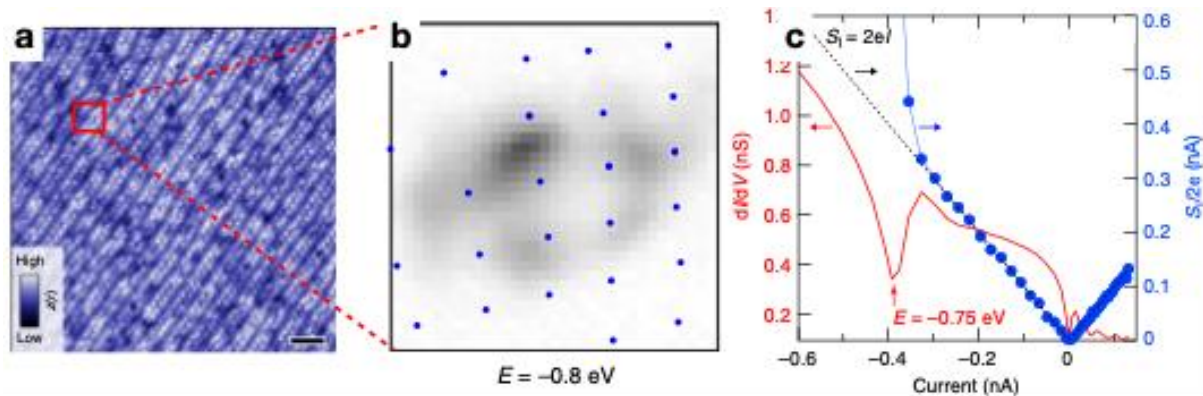


Fig. 1: Défauts bruyants à la surface du composé à haute température critique $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$. a) Image topographique; b) image de bruit en courant acquise sur une partie de a), en bleu le réseau atomique; c) L'augmentation abrupte du bruit (trace bleue) par rapport au bruit Poissonien de référence (courbe noir en pointillé coïncide avec une chute de la conductance différentielle (rouge)).

Acknowledgements

H2020 Marie Skłodowska-Curie Actions and the ANR (No.16-ACHN-0018-01)

References

- [1] F. Masee et al. *Review of Scientific Instruments* **89** (2018) 093708
- [2] F. Masee et al. *Nature Communications* **10** (2019) 544

Engineering topological states in arrays of magnetic molecules in interaction with a 2D superconductor

D. Longo¹, C. Brun¹, A. Palacio-Morales¹, F. Debontridder¹, P. David¹, H. Cruguel¹, S. Royer¹, N. Witkowski¹, T. Cren¹

¹ *Institut des NanoSciences de Paris, Sorbonne Université & CNRS, Paris, France*
e-mail : danilo.longo@insp.upmc.fr

Recent investigation of ultrathin metal films revealed the existence of 2D superconductivity down to a single atomic layer as shown, for instance, in the case of Pb monolayers grown on Si(111) substrates [1]. Adjusting of the growth conditions such as the Pb coverage and the annealing temperature makes it possible to tune the thickness of Pb films with atomic precision. The presence of an enhanced Rashba spin-orbit coupling together with the introduction of local magnetism makes Pb/Si(111) thin films suitable to accommodate topological superconductivity [2]. In our work local magnetism was introduced by means of magnetic phthalocyanines (Pc), metallo-organic molecules that were evaporated in Ultra-High Vacuum (UHV) conditions on top of the Pb/Si(111) surface in order to build two-dimensional magnetic ordered arrays [3].

In the first part of the talk I will present an STM study, carried out at 77 K and 300 mK, revealing how the self-assembly of organic molecules can be modified by varying the dimensionality of the substrate, i.e. passing from a 3D to a 2D substrate. In particular, I will show that the self-assembly of manganese phthalocyanines (MnPcs) on top of very thin layers of Pb/Si(111) is completely different from that on top of a bulk monocrystal of Pb. Furthermore, I will show that the adsorption of a tiny amount of MnPcs on top of the $\sqrt{7}\times\sqrt{3}$ phase of the Pb monolayer induces a dramatic surface restructuring. Finally, I will show that the coexistence of terraces with very different structures make the 3ML Pb films a very interesting platform to investigate the dependence of the molecular self-assembly response on the surface state.

In the second part of the talk, I will present the study of the interaction between superconductivity and molecular magnetism carried out by means of STS measurements (300mK). In particular, I will show that a very small amount of MnPcs deposited on top of the Pb monolayer dramatically weakens the superconducting state, i.e. the appearance of magnetic induced in-gap states reduces the superconducting gap. Furthermore, I will show that, in accordance with what happens for bulk Pb, the magnetic coupling of isolated MnPcs deposited on top of 3ML Pb islands strongly depends on both molecular configuration and adsorption site.

References

- [1] T. Zhang et al., *Nature Physics* **6** (2010) 104-108
- [2] C. Brun et al., *Supercond. Sci. Technol.* **30** (2017) 013003
- [3] Franke et al., *Science* **332**, (2011) 940-944

Doping driven 2x2 charge-density-wave in $(\text{LaSe})_{1.14}(\text{NbSe}_2)_2$

A. Palacio-Morales¹, R. T. Leriche, C. Tresca, M. Campetella, S. Sasaki, F. Debontridder, P. David, I. Arfaoui, C. Brun, L. Cario, M. Calandra and T.Cren

¹*CNRS/Sorbonne Université- Institut des NanoSciences de Paris*
e-mail : palacio@insp.upmc.fr

Transition metal dichalcogenide (TMD) 2H-NbSe₂ presents superconducting and 3x3 charge density wave (CDW) orders [1] which are also observed in monolayer NbSe₂ [2]. However, ML NbSe₂ breaks inversion symmetry which combined with the presence of large spin-orbit interaction give rise to out-of-plane spin-momentum locking and unconventional Ising pairing. This pairing leads to strong magnetic in-plane critical fields, well beyond the paramagnetic limit [3]. In the parent superconducting misfit TMD $(\text{LaSe})_{1.14}(\text{NbSe}_2)_2$, with alternation of bilayers of NbSe₂ and LaSe, similar features are observed [4].

Here, we report UHV-STM/STS and DFT results suggesting that $(\text{LaSe})_{1.14}(\text{NbSe}_2)_2$ behaves like an electron-doped monolayer NbSe₂ exhibiting a transition to a 2x2 CDW order. Moreover, our quasiparticle interferences measurements depict clear signatures of unconventional superconductivity. Our study opens the possibility to use misfit exotic TMD heterostructures to thoroughly tune doping to unprecedented values and thus considerably modify the electronic properties of quasi-2D NbSe₂.

References

- [1]. X. Xiaoxiang et al, Nature Nanotech. **10** (2015) 765-769
- [2] M. M. Ugeda et al, Nature Phys. **12** (2016) 92-97
- [3] X. Xiaoxiang et al, Nature Phys. **12** (2016) 139-143
- [4] P. Monceau et al, Physica B **194-196** (1994) 2361-236

High-resolution Landau level spectroscopy in graphene on hBN devices

Alexis Coissard¹, Louis Veyrat¹, Kenji Watanabe², Takashi Taniguchi², Hervé Courtois¹, Benjamin Sacépé¹

¹Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, Institut Néel, 38000 Grenoble, France

²National Institute for Materials Science, 1-1 Namiki, Tsukuba 306-0044, Japan

e-mail : alexis.coissard@neel.cnrs.fr

Graphene offers an ideal, surface-accessible two-dimensional electron gas for scanning tunnelling spectroscopy. Under intense perpendicular magnetic field, the density of states of graphene splinters into discrete Landau levels that can be directly probed at the local scale with a tunnelling tip. In this talk we present STM spectroscopy performed with a home-made hybrid AFM-STM operating at 4K and 14T on high-mobility graphene devices in the quantum Hall regime. We first describe how we approach the tip on the micron scale-graphene flake by means of AFM navigation, then we demonstrate the high quality of the graphene surface with atomic-resolution STM topography [Fig. 1(a)]. Applying a magnetic field up to 14 T enables us to perform high-resolution Landau level spectroscopy. A systematic study of the Landau level dispersion as a function of magnetic field and gate voltage gives access to the Fermi velocity which exhibits an unusual gate-dependence. Furthermore, tuning the Fermi level with the gate unveils the pinning of Fermi energy in the Landau levels [Fig. 1(b)], a key phenomenon in the quantum Hall physics. Depending of the geometry of the tip apex, a quantum dot can form in the graphene beneath the tip and charging peaks appear in the dI/dV spectra, forming well-defined series of diamond structures in the gate maps typical of Coulomb blockade physics [1]. We will discuss the consequence of this Coulomb blockade on the Landau level spectroscopy.

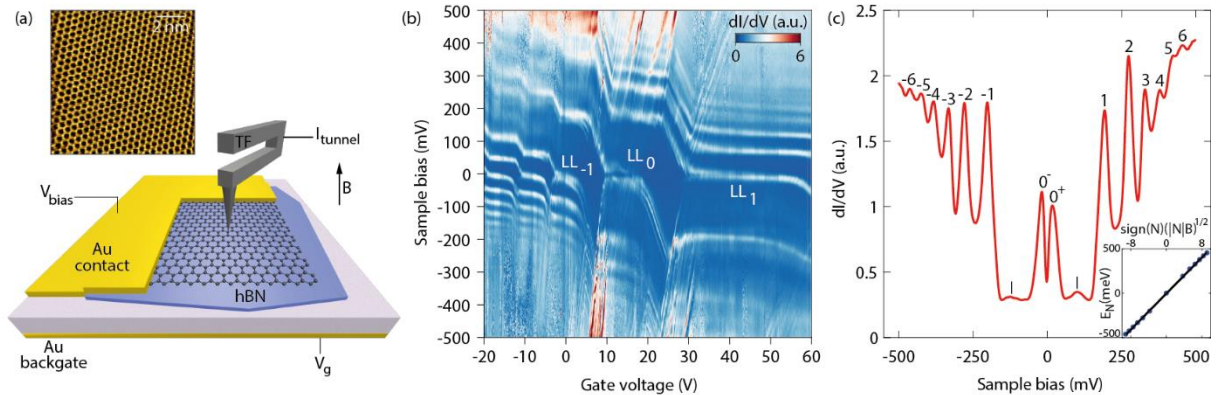


Fig. 1 : (a) Schematics of graphene/hBN device. Inset: STM topography image of graphene. (b) Gate map spectroscopy at 14 T showing the successive pinning of the Landau levels in graphene at the Fermi energy. (c) Landau level spectroscopy of graphene at 14 T. Inset: fit with the theoretical square-root dependence with the Landau index.

Remerciements

Thèse financée par le contrat européen QUEST.

References

[1] Suyong Jung, Gregory M. Rutter, Nikolai N. Klimov, David B. Newell, Irene Calizo, Angela R. Hight-Walker, Nikolai B. Zhitenev and Joseph A. Stroscio, *Nature Physics* **7**, (March 2011).

Luminescence excitonique induite par STM dans un semiconducteur 2D

Delphine POMMIER¹, Rémi Bretel¹, Luis Parra Lopez², Florentin Fabre², Andrew Mayne¹, Elizabeth Boer-Duchemin¹, Gérald Dujardin¹, Guillaume Schull², Stéphane Berciaud², and Eric Le Moal¹

¹ Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay (ISMO), Université Paris Saclay, CNRS, UMR 8214, F – 91405 Orsay, France

² Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS), Université de Strasbourg, CNRS, UMR 7504, F – 67000 Strasbourg, France

Les semiconducteurs 2D et en particulier les monocouches de dichalcogénure de métaux de transition (TMD = transition metal dichalcogenides) suscitent un intérêt croissant depuis quelques années pour la physique très riche de leurs excitons et pour leurs nombreuses applications en optoélectronique. En effet lorsqu'ils sont en monocouche (ML), les TMD deviennent des semiconducteurs à gap direct, ce qui en fait de bon candidats pour des nanosources de lumière ^[1]. De nombreux prototypes de dispositifs à base de TMD ont été proposés ^[2,3].

Mais afin de pouvoir utiliser ces matériaux 2D dans des composants, il est important de connaître leurs propriétés optiques et optoélectroniques de façon *locale* afin de comprendre quels mécanismes entrent en jeu et quelle est l'influence des défauts et des bords dans l'électroluminescence du TMD. Jusqu'ici, il y a eu très peu d'expériences couplant sondes locales et luminescence des TMD : des expériences de photoluminescence exaltée sous pointe ont été effectuées ^[4]. Jusqu'ici, une seule expérience d'émission de lumière sous pointe STM sur une monocouche de TMD a été faite ^[5], mais elle n'a pas permis de mettre en évidence la luminescence excitonique du TMD en raison d'un couplage à un substrat plasmonique.

Nous présentons donc ici la première expérience d'électroluminescence STM excitonique, qui permet de mettre en évidence le mécanisme d'excitation des excitons ^[6] dans le TMD MoSe₂.

Acknowledgements

Projet financé par l'ANR INTELPLAN

Références

- [1] K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, and T. F. Heinz, Phys. Rev. Lett. (2010) 105, 136805
- [2] R. S. Sundaram, M. Engel, A. Lombardo, R. Krupke, A. C. Ferrari, P. Avouris, and M. Steiner, Nano Lett. (2013) 13, 1416
- [3] Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman, and M. S. Strano, Nat. Nanotechnol. (2012) 7, 699
- [4] K.-D. Park, O. Khatib, V. Kravtsov, G. Clark, X. Xu, and M. B. Raschke, Nano Lett. (2016) 16, 2621
- [5] N. Krane, C. Lotze, J. M. Läger, G. Reecht, and K. J. Franke, Nano Lett. (2016) 16, 5163
- [6] D. Pommier, R. Bretel, L. Parra Lopez, F. Fabre, A. Mayne, E. Boer-Duchemin, G. Dujardin, G. Schull, S. Berciaud, and E. Le Moal (2019) - *Soumis*

Transfert de charge molécule-graphène : effet du dopage et d'un champ électrique

V. D. Pham¹, S. Gosh², F. Joucken³, M. Pelaez-Fernandez¹, C. Chacon¹, Y. Girard¹, V. Repain¹, A. Bellec¹, R. Sporcken³, S. Rousset¹, Y. J. Dappe⁴, S. Narasimhan² and **J. Lagoute¹**

¹ Laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques (MPQ), CNRS, Université Paris Diderot, Sorbonne Paris Cité, Paris, France

² Jawaharlal Nehru Centre for Advanced Scientific Research, Jakkur, Bangalore, India

³ Laboratoire Physique de la matière et du rayonnement, Université de Namur, Namur, Belgique

⁴ SPEC, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, CEA Saclay, Gif-sur-Yvette Cedex, France

e-mail : jerome.lagoute@univ-paris-diderot.fr

Le contrôle des propriétés du graphène présente un intérêt fondamental pour obtenir de nouvelles fonctionnalités et ouvrir de nouvelles opportunités pour des applications à base de graphène. Le dopage et la fonctionnalisation moléculaire sont particulièrement étudiés car ils permettent de moduler les propriétés du graphène en conservant macroscopiquement sa structure de bande. Dans ce contexte, les propriétés électroniques locales du graphène dopé et de molécules en interaction avec du graphène doivent être maîtrisées.

La spectroscopie tunnel permet de mesurer les propriétés électroniques de molécules organiques adsorbées sur du graphène pur et sur du graphène dopé par de l'azote en substitution dans le réseau carboné (Figure 1). Sur le graphène pur, la spectroscopie de molécules TCNQ sur du graphène multicouche sur SiC(000-1) a été mesurée pour différentes hauteurs de pointe. Ces mesures mettent en évidence l'effet du champ électrique créé par la pointe STM sur le spectre mesuré. La combinaison des résultats expérimentaux avec des calculs *ab-initio* montre que le transfert de charge molécule-graphène est modulé par le champ électrique. Dans le cas du graphène dopé, les mesures spectroscopiques montrent que le transfert de charge est localement modifié au niveau des sites dopants. Les effets de champ électrique et de dopage peuvent également se combiner, lorsque la tension appliquée est appropriée, il est possible de visualiser une molécule réduite à l'intérieur d'un réseau moléculaire [1]. Ces mesures montrent comment le dopage du graphène et l'application d'un champ extérieur permettent de moduler le transfert de charge molécule-graphène.

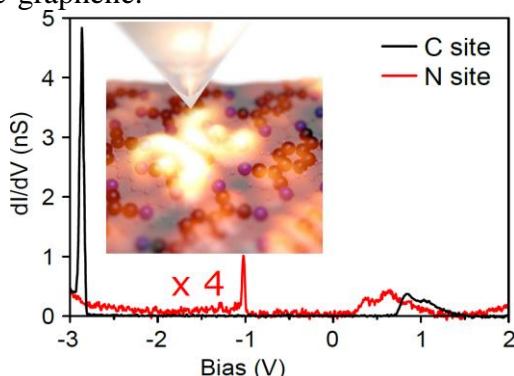


Fig. 1 : Spectroscopie de molécules TCNQ sur graphène dopé

Acknowledgements

Nous remercions le soutien financier du Centre Franco-Indien pour la Promotion de la Recherche Avancée (CEFIPRA) et du labex SEAM.

References

[1] V. D. Pham, S. Ghosh, F. Joucken, M. Pelaez-Fernandez, V. Repain, C. Chacon, A. Bellec, Y. Girard, R. Sporcken, S. Rousset, Y. J. Dappe, S. Narasimhan & J. Lagoute. *npj 2D Materials and Applications* **3**, (2019) 5

Films moléculaires organisés sur des surfaces quasicristallines

N. Kalashnyk¹, É. Gaudry¹, J. Ledieu¹, C. Cui², A.-P. Tsai³,
V. Fournée¹

¹*Institut Jean Lamour, UMR 7198 CNRS – Université de Lorraine, Nancy, France*

²*Department of Physics, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou, Chine*

³*IMRAM, Tohoku University, Sendai, Japon*

e-mail : vincent.fournee@univ-lorraine.fr

Les intermétalliques quasicristallins sont des composés ordonnés à longue distance mais qui ne possèdent pas de symétrie de translation comme les cristaux classiques. Ils présentent des symétries interdites par les règles de la cristallographie classique, comme des symétries d'ordre 5 ou 10. Des structures quasicristallines ont été découvertes dans de nombreux systèmes ternaires et quelques binaires. Dans certains cas, il est possible de faire croître des monocristaux de taille centimétrique. La microscopie à effet tunnel est alors un outil de choix pour analyser ces surfaces complexes, qui sont elles-mêmes quasipériodiques.

Nous avons récemment étudié la formation de films moléculaires sur ces surfaces. Des molécules présentant elles-même une symétrie 5 ont été choisies (C_{60} , $C_{20}H_{10}$). Pour certaines conditions de dépôt, les molécules adsorbées peuvent diffuser à la surface et 'sonder' la surface d'énergie potentielle très complexe de la surface et trouver des sites d'adsorption préférentiels. On observe alors la formation de films moléculaires possédant un ordre quasipériodique à longue distance [Fig. 3]. Les films possèdent une symétrie pentagonale sur les surfaces d'ordre 5 des phases icosaédriques *i*-AlCuFe, *i*-AlPdMn ou *i*-AgInYb et une symétrie d'ordre 10 sur les phases décagonales *d*-AlCuCo et *d*-AlNiCo [1,2]. L'auto-organisation des molécules est induite par leur adsorption préférentielle en des sites spécifiques possédant une symétrie locale pentagonale. Des calculs DFT ont été réalisés en utilisant des surfaces modèles d'approximants permettant de reproduire l'environnement local des sites d'adsorptions. Les configurations les plus favorables énergétiquement correspondent à des molécules présentant une face pentagonale (électro-déficiente) alignée avec le motif pentagonal du site d'adsorption, ce qui permet un transfert de charge efficace du substrat vers la molécule. Cette configuration d'adsorption permet un accord de symétrie entre la molécule et le substrat et c'est cette particularité d'accord de symétrie qui permet d'obtenir des assemblages moléculaires quasipériodiques.

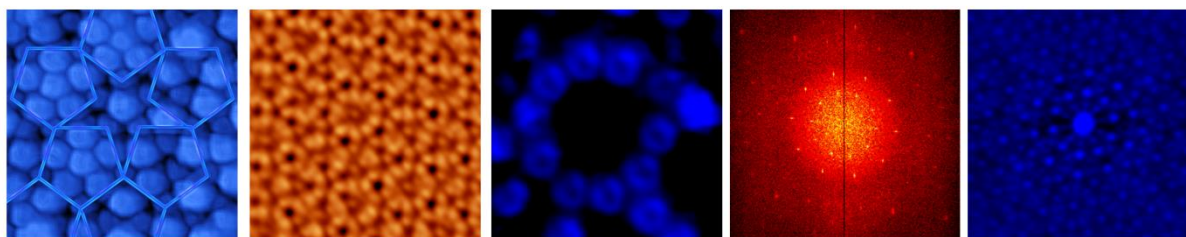


Fig. 1 : De gauche à droite: image STM ($8 \times 8 \text{ nm}^2$) d'un film de C_{60} sur la surface d'ordre 10f-AlCuCo; images STM ($10 \times 10 \text{ nm}^2$) de la surface propre 5f-AgInYb surface ($10 \times 10 \text{ nm}^2$) puis après dosage de $C_{20}H_{10}$ ($8 \times 8 \text{ nm}^2$); la transformée de Fourier et la fonction d'autocorrélation du film complet.

References

- [1] V. Fournée, E. Gaudry, J. Ledieu, M. C. de Weerd, D. Wu, T. A. Lograsso., *ACS Nano*, **8** (2014) 3646.
[2] N. Kalashnyk, J. Ledieu, É. Gaudry, C. Cui, A.P. Tsai and V. Fournée, *Nano Research*, **11** (2018) 2129.

On-Surface Synthesis of 2D Porous Organic Covalent-Nanoarchitectures

Fabien Silly¹, David Peyrot²

¹TITANS, SPEC, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, 91191 Gif sur Yvette, France
e-mail : fabien.silly@cea.fr

Engineering two-dimensional (2D) covalent carbon-based nanoarchitectures has received tremendous attention during the recent years. We investigate on-surface bottom-up synthesis to create patterned graphene nanoarchitectures via Ullmann coupling. Star-shaped 1,3,5-Tris(4-iodophenyl)benzene molecules self-assemble into halogen-bonded structures on graphite [1]. In contrast, our STM measurements reveal that on-surface synthesis of covalent nanoarchitectures is competing with the growth of self-assembled halogen-bonded structures when this molecule is deposited on Au(111) in vacuum [2]. We show that the molecules form covalent polygonal nanoarchitectures at the gold surface step edges and at the elbows of the gold reconstruction at low coverage. With coverage increasing two-dimensional halogen-bonded structures appear and grow on the surface terraces. At high coverage the competitive growth between the covalent and halogen-bonded nanoarchitectures leads to formation of a two-layer film above one monolayer deposition. For this coverage, the covalent nanoarchitectures are propelled on top of the halogen-bonded first layer.

We then investigated the on-surface synthesis of covalent nanoarchitectures of star-shaped 1,3,5-tris(3,5-dibromophenyl)-benzene molecules on Au(111). This molecule has two bromine atoms at the extremity of each arm. At room temperature, the molecules self-assemble into a porous halogen-bonded network [3]. One-covalent-bond dimers appear on the surface after annealing at 145 °C. One-covalent-bond chains are created after annealing at 170 °C. One-covalent-bond hexagons as well as two-covalent-bond dimers are appearing on the surface after annealing at 175 °C. Annealing at 275 °C leads to the formation of a porous 2D hexagonal two-covalent-bond nanoarchitecture. STM images show that the number of intermolecular covalent bonds increases as the temperature rises, Fig.1.



Fig. 1 : Hierarchical formation of porous structure using bromine-compounds on Au(111). [4]

Acknowledgements

Project funding: European Research Council under the European Union's Seventh Framework Programme (FP7/2007–2013)/ERC grant agreement no. 259297.

References

- [1] F. Silly, J. Phys. Chem. C 117, 20244 (2013)
- [2] D. Peyrot, F. Silly, ACS Nano 10, 5490-5498 (2016)
- [3] D. Peyrot, M. G. Silly, F. Silly, Phys. Chem. Chem. Phys. 20, 3918-3924 (2018)
- [4] D. Peyrot, M. G. Silly, F. Silly, J. Phys. Chem. C 121, 26815-26821 (2017)

Comparison of molecular self-assembling of dipolar molecules on Si (111)-B and Au (111) surfaces

Damien Teyssieux, Irma Custovic, Judicaël Jeannouto, Frank Palmino, Frederic Cherioux

*Institut FEMTO-ST, Université de Bourgogne Franche-Comté, CNRS, 15B Avenue des Montboucons, 25030 Besançon Cedex, France
e-mail : damien.teyssieux@femto-st.fr*

The role of the molecular dipoles is frequently studied in the context of self-assembled molecular adsorbates. Various examples suggest that intermolecular dipole-dipole interaction might considerably affects molecular arrangements into on-surface self-assemblies.[1,2] In most of cases, dipole-dipole interaction dominates over molecule-surface interactions on metal surfaces. Herein, we compare the formation of supramolecular self-assembly of a molecule possessing a large permanent dipole on a metal surface (Au(111)) and a semi-conductive surface (Si(111)-B) by using Scanning Tunnelling Microscopy in Ultra-High Vacuum (UHV-STM) [Fig. 3].

We propose adsorption models which elucidate orientation of dipole and whole molecule. Therefore, due to the significant structural difference between observed assemblies on the surface, we conclude that dipole-dipole interaction has a negligible role during self-assembly on Si(111)-B surface while dipole-dipole interaction is the main driving force on Au(111) surface.

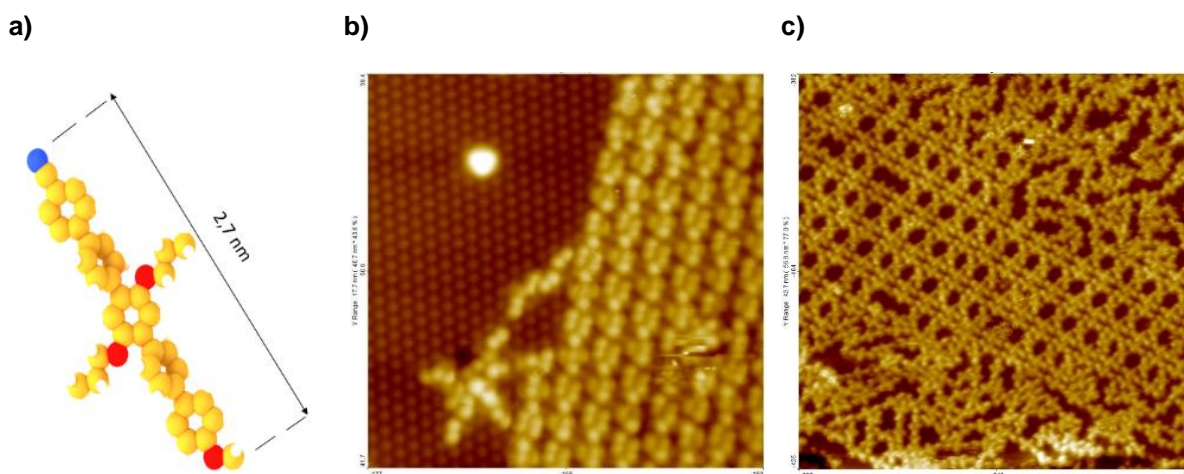


Fig. 1 : a) Model of deposited molecule 1-(4''-cyanobiphenyl)-4-(4''-methoxybiphenyl)-2,5-bis(decyloxy)benzene. b) STM image of dipolar molecules adsorbed on Si (111)-B, $V = 2.6$ V and $I = 10$ pA, scanned at 110 K. c) STM image of deposited molecules on Au(111), $V = -1.8$ V and $I = 10$ pA, scanned at 110 K. The supramolecular organization is strongly different on the two surfaces.

Acknowledgements

This work is supported by the French National Agency through the project ORGANISO (ANR-15-CE09-0017)

References

- [1] Kunkel, D.; Simpson, S.; Nitz J. *Chem. Commun.* **48**, 7143 (2012).
- [2] Vaughan, O.; Alavi, A.; Williams, F. *Angew Chem. int. Ed.* **47**, 2422 (2008)

A theoretical model for Scanning Tunneling Microscopy: applications in 2D materials and molecular electronics

Y.J. Dappe

*Service de Physique de l'Etat Condensé
CNRS-CEA Saclay, Université Paris-Saclay
e-mail : yannick.dappe@cea.fr*

Intensive experimental developments of Scanning Tunneling Microscopy (STM) have pushed the limits of the instrument much beyond the simple imaging of nanostructures. It has become now a necessary tool for the study of electronic structure of atomic and molecular nanostructures. However, the complexity of the systems considered nowadays has converted the understanding of the obtained results in a complicated task. To this end, a theoretical support is more and more needed in order to model and interpret the considered nanostructures and accurately describe their electronic structure.

In this communication, I will present a theoretical model for STM modelling, based on Density Functional Theory (DFT) calculations and a Keldysh-Green formalism for electronic transport calculations. I will illustrate the potential of this model through some examples of applications like imaging and analysis of electronic properties of bidimensional materials (graphene, MoS₂, ...) and contact STM with applications in molecular electronics by the study of molecular wire stretching.

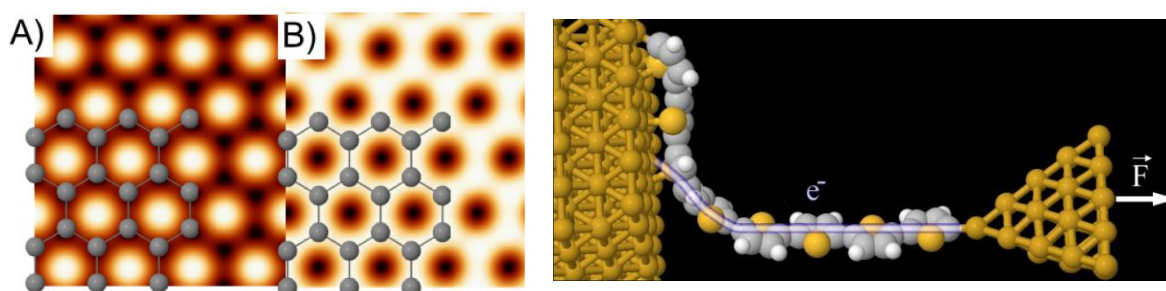


Fig. 1 : Left, calculated STM image of graphene at A) 3 Å and B) 4.5 Å. Right, artistic view of the stretching of a molecular wire using a STM tip.

References

- [1] C. González, B. Biel and Y.J. Dappe, *Nanotechnology* 27, 105702 (2016).
- [2] C. González, E. Abad, Y. J. Dappe and J. C. Cuevas, *Nanotechnology* 27, 105201 (2016).
- [3] G. Reeht, H. Bulou, F. Scheurer, V. Speisser, F. Mathevet, C. González, Y. J. Dappe, and G. Schull, *J. Phys. Chem. Lett.* 6, 2987 (2015).
- [4] Y. J. Dappe, C. González and J. C. Cuevas, *Nanoscale* 6, 6953 (2014).
- [5] G. Schull, Y.J. Dappe, C. González, H. Bulou and R. Berndt, *Nano Letters* 11, 3142 (2011).

Etude STM de molécules uniques sur MoS₂ : stabilisation de radicaux et spectroscopie vibrationnelle haute résolution.

Gaël Reece¹, Nils Krane, Christian Lotze, Katharina J. Franke

¹Freie Universität Berlin, Allemagne

e-mail : greecht@zedat.fu-berlin.de

Adsorbée sur un métal, une molécule interagit souvent fortement avec le substrat provoquant des effets drastiques sur ses propriétés électroniques, optoélectroniques, magnétiques, ... Afin de pouvoir s'affranchir de ces interactions molécule-substrat et ainsi mesurer par STM les propriétés intrinsèques d'une molécule, une solution communément utilisée est d'insérer entre le substrat et la molécule une couche fine inerte tel que des sels ioniques, oxydes, nitrures ou matériaux 2D (graphène, H-BN).

Dans ces travaux, nous proposons d'utiliser une monocouche semiconductrice de disulfure de molybdène (MoS₂) pour jouer ce rôle de couche découplante. A travers l'étude STM/STS de deux systèmes moléculaires (phthalocyanine et dérivé de thiophène) sur du MoS₂/Au(111), je montrerai l'intérêt d'utiliser un tel substrat pour mesurer les propriétés intrinsèques de molécules uniques.

Pour la molécule de H₂Pc, celle-ci peut sous l'influence de la pointe STM être déshydrogénée (voir Fig1.a), provoquant un changement drastique de sa structure électronique. A l'aide de calcul DFT en phase gazeuse, cela est expliqué par le dépeuplement partiel de l'orbital HOMO, qui compense la formation d'une liaison pendante. La délocalisation de l'état HOMO et la nature inerte du MoS₂ permettent ainsi la stabilisation de la phthalocyanine modifiée sous sa forme de radical.

Secondement des mesures spectroscopiques réalisées sur un dérivé de thiophène (BTTT) révèlent des états moléculaires avec une structure riche en résonances vibroniques (voir Fig.1b), rendu possible par le faible couplage électron-phonon entre la molécule et le MoS₂. Cette particularité permet en effet d'obtenir une résolution en énergie des états électroniques et vibrationnels seulement limitée par la température (4 K). A l'aide de simples calculs DFT en phase gazeuse, plus d'une dizaine de modes vibrationnels sont identifiés, permettant même de détecter des variations minimales dans la structure des molécules [1].

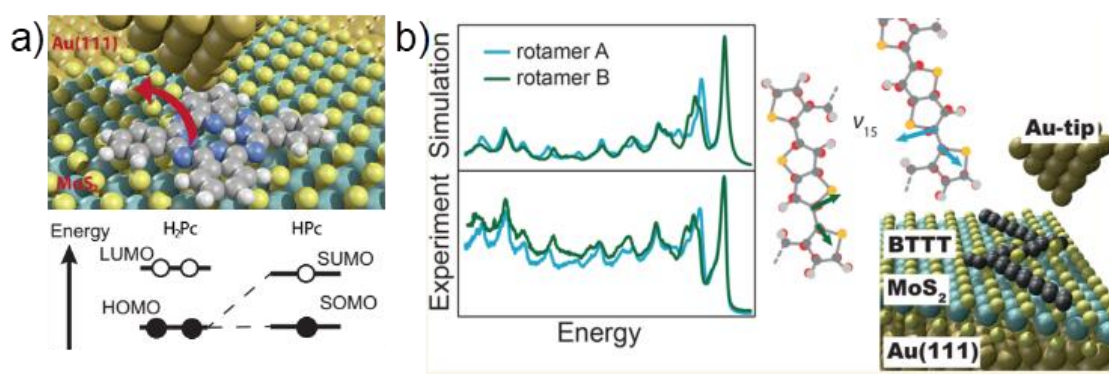


Fig. 1 : a) Représentation artistique de la molécule de phthalocyanine sur MoS₂/Au(111). b) Spectres vibrationnels d'une molécule de BTTT sur MoS₂/Au(111) comme représenté à droite.

References

[1] Krane et al., *ACS Nano* **12** (2018) 11698

STM-induced light emission: from molecular LED to subnanometric optical microscopy.

**Benjamin Doppagne, Michael C. Chong, Hervé Bulou, Alex Boeglin,
Fabrice Scheurer, Guillaume Schull,**

Université de Strasbourg, CNRS, IPCMS, UMR 7504, F-67000

Strasbourg, France

e-mail : schull @email.fr

The electric current traversing the junction of a scanning tunneling microscope (STM) may generate a local emission of light. During the last years, we have used this method to study the intrinsic luminescence properties of individual molecules. This work has progressed in two directions. On one side we have used the ability of the STM to manipulate matter with atomic-scale precision to form single-molecule light emitting devices [1]. Composed by individual molecular wires suspended between the tip and the sample of the STM (see figure), these devices generate an emission of light whose color, intensity and bandwidth can be controlled with high precision [2,3]. On the other side, we used the intrinsic resolution of the STM to performed sub-molecularly resolved vibronic spectroscopy of molecules separated from a metallic surface by a thin insulating layers [4]. Together with other recent reports [5,6], this result constitutes an important step towards photonic measurements with atoms-scale.

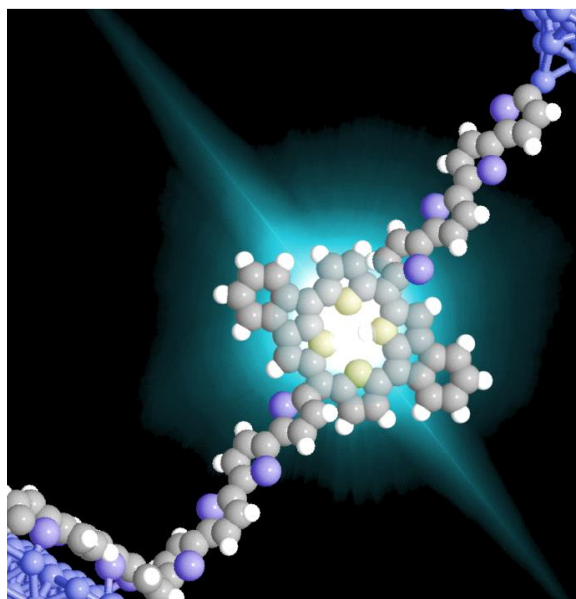


Fig. 1 : *Artistic view of a single-molecule optoelectronic device operated with a STM*

- [1] G. Reecht et al., Phys. Rev. Lett. 112, 047403 (2014)
- [2] M.C. Chong et al., Phys. Rev. Lett. 116, 036802 (2016)
- [3] M.C. Chong et al., Nanoletters 16, 6480 (2016)
- [4] B. Doppagne et al., Phys. Rev. Lett. 118, 127401 (2017)
- [5] Y. Zhang et al. Nature 531, 623 (2016)
- [6] H. Imada et al., Nature 538, 364 (2016)

The new low temperature ultrahigh vacuum 4 scanning tunneling microscopes

C. Joachim and W.H. Soe

*GNS & MANA satellite, CEMES, Université de Toulouse, CNRS,
29 Rue J. Marvig, BP 94347, 31055 Toulouse Cedex, France
e-mail : joachim@cemes.fr*

Les performances de notre LT-UHV 4-STM sont présentées avec une stabilité ΔZ de 2 pm par scanner [1]. Des manipulations atome par atome reproductible sont effectuées en enregistrant les signaux de manipulation en traction, en glissement et en poussée par exemple sur les surfaces Au(111), Cu(111) ou verticalement sur Si(100)H. Chacun des 4 scanners de notre LT-UHV 4-STM présente des performances équivalentes à celles d'un LT-UHV-STM à une pointe, avec la possibilité de manipuler une seule molécule électroniquement [2] et d'enregistrer un spectre STS dI/dV par pointe [3] dans une configuration de pointe à 90° par scanner. Sur la même surface, quatre molécules uniques différentes peuvent être manipulées simultanément et par quatre pilotes indépendants [4]. La conductance de surface à deux pointes a été enregistrée sur Au (111) [1], sur un seul fil atomique pseudo 1D sur Ge(0001) [5] et sur une surface Pb(111) supraconductrice [6] avec l'échantillon à la masse ou flottant en capturant les états de surface avec 2 lock-in, un par pointe [7] pour une distance apex pointe à apex pointe entre quelques mm et un minimum de 30 nm, dans une configuration de pointes STM à 45° tout en utilisant la capacité de navigation haute résolution du UHV-SEM chapeautant les 4 scanners et en superposant les image STM de chaque scanner [1,5,7].

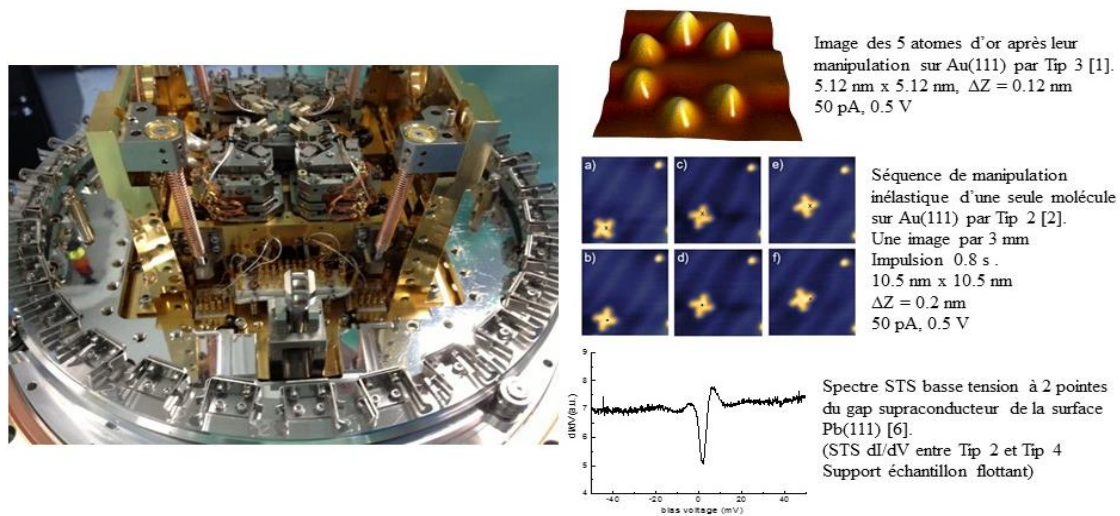


Fig. 1 : *The PicoLab CEMES CNRS LT-UHV 4-STM*

Remerciements

European projects: AtMol, PAMS, MEMO and the Occitanie CPER Nanosciences

References

- [1]: J. Yang, D. Sordes, M. Kolmer, D. Martrou, C. Joachim, Eur. Phys. J. AP, **73**, 10702 (2016).
- [2]: F. Eisenhut et al., Eur. Phys. J. AP, **76**, 10001 (2016).
- [3]: W.Y. Soe et al., Nanotechnology, **7**, 495401 (2018).
- [4]: G. Rapenne, C. Joachim, Nature Review Mater., **2**, 17040 (2017).
- [5]: M. Kolmer et.al, Nature Comm., sous presse (2019).
- [6]: W.Y. Soe, C. Durand, C. Joachim, Appl. Phys. Lett., soumis (2019).
- [7]: M. Kolmer, et al., J. Phys. Cond. Matter, **29**, 444004 (2017).

An experimental UHV AFM/STM device for characterizing surface nanostructures under stress at variable temperatures

C. Coupeau, L. Vernisse, M. Drouet, J. Bonneville

*Institut Pprime UPR 3346 CNRS, Dpt de Physique et Mécanique des Matériaux, Université de Poitiers
e-mail : christophe.coupeau@univ-poitiers.fr*

Un dispositif expérimental original a été développé et mis au point au sein de l'Institut Pprime. Il est constitué de trois chambres interconnectées sous environnement ultravide ($<10^{-10}$ mbar). La première chambre est dédiée à la préparation des surfaces des échantillons ; y sont intégrés les dispositifs classiques tels que un canon à ions pour décapage de surface, un four pour recuit jusqu'à 1500K, un LEED/Auger pour analyse cristallographique et chimique. La deuxième chambre est associée au microscope AFM/STM au sein duquel a été interfacé un dispositif de sollicitations mécaniques des échantillons. Le banc d'essai Nanoplast permet ainsi de suivre *in situ* par UHV AFM/STM l'évolution de surfaces sous déformation (ou contrainte) croissante et sur une gamme de température allant de 90 à 650 K [1]. Enfin, une troisième chambre permet dorénavant de solliciter mécaniquement les échantillons sur une gamme de températures plus élevée (jusqu'à 1500 K environ). Les observations UHV AFM/STM ne peuvent cependant s'effectuer dans ce cas que de manière *post-mortem*, une fois la sollicitation mécanique terminée.

Il apparaît dorénavant possible d'une part de revisiter un certain nombre de problématiques en plasticité des matériaux (on peut citer l'anomalie de contrainte dans les composés intermétalliques Ni_3Al [2], les mécanismes élémentaires de plasticité dans les matériaux bcc type Nb [3]...), mais aussi d'explorer de nouvelles voies de nanostructuration de surfaces par application de contraintes (ou déformations) contrôlées. Nos récentes études entreprises sur monocristaux d'au ont ainsi montré l'influence de contraintes, qu'elles soient macroscopiques ou localisées (autour de traces de glissement par exemple), sur l'organisation de la reconstruction dite en chevron de l'au(111) [4]. Enfin, l'on peut également citer la mise en évidence de mécanismes surfaciques mettant en jeu des phénomènes de diffusion atomique important, tels que la 'disparition' de terrasses atomiques sous l'action du mouvement de dislocations [5] ou la 'déstabilisation' des traces de glissement par interaction avec les marches vicinales [6], posant ainsi la question du caractère pérenne de celles-ci.

References

- [1] C. Coupeau *et al.*, Review of Scientific Instruments **84** (2013) 105117.
- [2] J. Michel *et al.*, Intermetallics **50** (2014) 86.
- [3] B. Douat *et al.*, Scripta Materialia **162** (2019) 292.
- [4] D. Chauraud *et al.*, Phys. Rev. B **96**, (2017) 045410.
- [5] B. Douat *et al.*, Applied Surface Science **466** (2019) 454.
- [6] C. Coupeau *et al.*, Phys. Review B **93**, (2016) 041405.

Subsurface vision with STM

O. Kurnosikov

Eindhoven University of Technology, Netherlands

e-mail : co.kurnosikov@tue.nl

Near-surface Co impurity atoms [1] and deep subsurface clusters of Fe and Co as well as Ar, Ne, He, and H-filled nanocavities [2-4] in copper and tungsten samples were studied with STM. On the one hand, the shallow subsurface clusters can induce a surface deformation of the order of ten picometers that can be sufficient for their detection with the STM technique. On the other hand, the subsurface nanostructures and impurities atoms induce a variation of LDOS at the surface which is to detectable with STS [Fig.1]. The shallow nanoobjects can directly influence the LDOS, while the deep nanoclusters can influence via electronic quantum well (QW) states formed in between the surface and the nanoclusters. Using one of these indications or both of them, STM is able to detect the single impurity atoms on the depth of down to two nanometers. The hidden nanoclusters can be detected even at deeper locations - down to 25 nm. Moreover, if profiting from the intrinsic focusing effect due to a specific band structure of host materials, the STM can detect even deeper nanoclusters - down to 100 nm. Using induced QW states it is possible to characterize the subsurface nanoclusters in terms of size, depth and shape with the accuracy better than 1 nm independently on the depth of their location. The subsurface vision with STM was used for studying the near-surface diffusion, nucleation and growth of subsurface Co nanoclusters as well as formation of subsurface nanobubbles under plasma irradiation that causes the degradations of walls in fusion reactors.

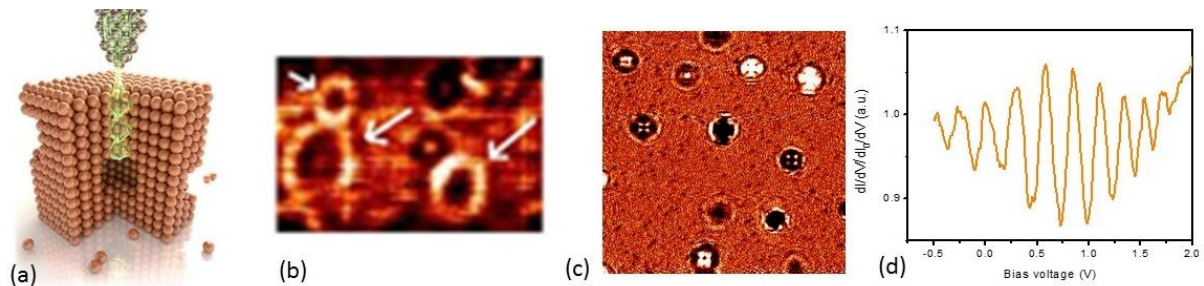


Fig. 1 : *Illustration of the principle of subsurface STM vision by probing the surface LDOS affected by the scattering and QW; (b) – Ring-like ripple structures (indicated by arrows) above single Co impurities buried below Cu(001), $6.25 \times 4.1 \text{ nm}^2$. The diameter of the rings is determined by the depth of each corresponding sub-surface Co atom; (c) – Spatial variation of LDOS on Cu(001) above Ar subsurface clusters, $60 \times 60 \text{ nm}^2$; (d) – Oscillation of LDOS above a Co cluster buried several nanometers below the Cu(001) surface. The period of oscillations is determined by the depth of location of the subsurface cluster.*

References

- [1] T. Siahian *et al.* *PRB* **94**, 195435 (2016).
- [2] O. Kurnosikov *et al.* *PRL* **102**, 066101 (2009).
- [3] O. Kurnosikov *et al.* *PRL* **106**, 196803 (2011)
- [4] O. Kurnosikov *et al.* *PRL B* **84**, 054109 (2011)

Microscopie à émission d'électrons balistiques : le transport d'électrons chauds comme sonde des propriétés électroniques locales aux interfaces

Sophie Guézo, Marie Hervé, Alexandra Junay, Francine Solal, Bruno Lépine, Gabriel Delhaye, Sylvain Tricot, Philippe Schieffer, Pascal Turban

Institut de Physique de Rennes, UMR 6251, CNRS-Université de Rennes I

e-mail : pascal.turban@univ-rennes1.fr

La microscopie à émission d'électrons balistiques (BEEM en anglais) est une technique dérivée du STM permettant de sonder les propriétés électroniques locales aux interfaces d'hétérostructures variées. Dans une expérience BEEM la pointe STM est utilisée comme source ponctuelle d'électrons chauds d'énergie variable. On mesure en face arrière de l'échantillon le courant d'électrons balistiques ayant traversé les différentes couches et interfaces de l'hétérostructure. Dans cette communication, j'illustrerai l'intérêt du BEEM pour sonder les propriétés électroniques aux interfaces à travers quelques exemples d'études d'hétérostructures sur semiconducteurs III-V :

(i) Pour de simples contacts Schottky monocristallins, la continuité structurale de l'échantillon implique la conservation de la composante transverse k_{\parallel} du vecteur d'onde électronique à la traversée de l'interface métal/semiconducteur. Cette sélection en k_{\parallel} confère au BEEM une bonne sensibilité à la structure électronique locale de l'interface métal/semiconducteur [1].

(ii) Pour des tricouches Fe/Au/Fe/GaAs(001), le courant d'électrons balistiques mesuré est fortement modulé par le phénomène de magnétorésistance géante à la traversée de la vanne de spin permettant l'imagerie de domaines magnétiques présents localement dans les électrodes de fer avec un fort contraste et une résolution latérale nanométrique [2,3].

(iii) Pour des hétérostructures hybrides métal/molécules/GaAs(001), le BEEM permet de déterminer les alignements de bandes aux interfaces et d'étudier la formation de pinholes par diffusion du métal à travers le peigne moléculaire [4,5].

References

- [1] S. Guézo, P. Turban, S. Di Matteo, P. Schieffer, S. Le Gall, B. Lépine, C. Lallaizon, G. Jézéquel. *Physical Review B* **81**, 085319 (2010).
- [2] M. Hervé, S. Tricot, Y. Claveau, G. Delhaye, B. Lépine, S. Di Matteo, P. Schieffer, P. Turban, *Applied Physics Letters* **103**, 202408 (2013).
- [3] M. Hervé, S. Tricot, S. Guézo, G. Delhaye, B. Lépine, P. Schieffer, P. Turban, *Journal of Applied Physics* **113**, 233909, (2013).
- [4] A. Junay, S. Guézo, P. Turban, G. Delhaye, B. Lépine, S. Tricot, S. Ababou-Girard, F. Solal, *Journal of Applied Physics* **118**, 085310 (2015).
- [5] A. Junay, S. Guézo, P. Turban, S. Tricot, A. Le Pottier, J. Avila, S. Ababou-Girard, P. Schieffer, F. Solal, *Journal of Physical Chemistry C* **120**, 24056 (2016).

Suivi en temps réel de la croissance sous la pointe d'un STM

R. Bernard, Y. Borensztein, H. Cruguel, A. Wilson, A. Curcella, K. Zhang, G. Prévot,
Institut des NanoSciences de Paris, Sorbonne Université-CNRS, Paris
e-mail : prevot@insp.jussieu.fr

La microscopie tunnel permet de suivre l'évolution temporelle de surfaces à l'échelle nanométrique. En observant la surface pendant le dépôt de matière, on peut ainsi suivre la croissance épitaxiale à des temps caractéristiques de la minute à plusieurs heures. Les principales difficultés liées à cette méthode sont l'ombrage de la surface par la pointe, qui empêche la matière d'arriver sur la zone observée, et la dérive de l'échantillon par rapport à la pointe qui occasionne la déformation des images.

A l'INSP, nous avons développé des méthodes expérimentales et des outils d'analyse permettant le suivi de la croissance par STM sous UHV. A travers différents exemples (croissance de nanoparticules bimétalliques, de "silicène" ou de "germanène") [1-5], je montrerai comment ils permettent de comprendre les mécanismes de croissance à l'échelle atomique (diffusion atomique, nucléation, croissance, formation d'alliage, insertion dans le substrat...)

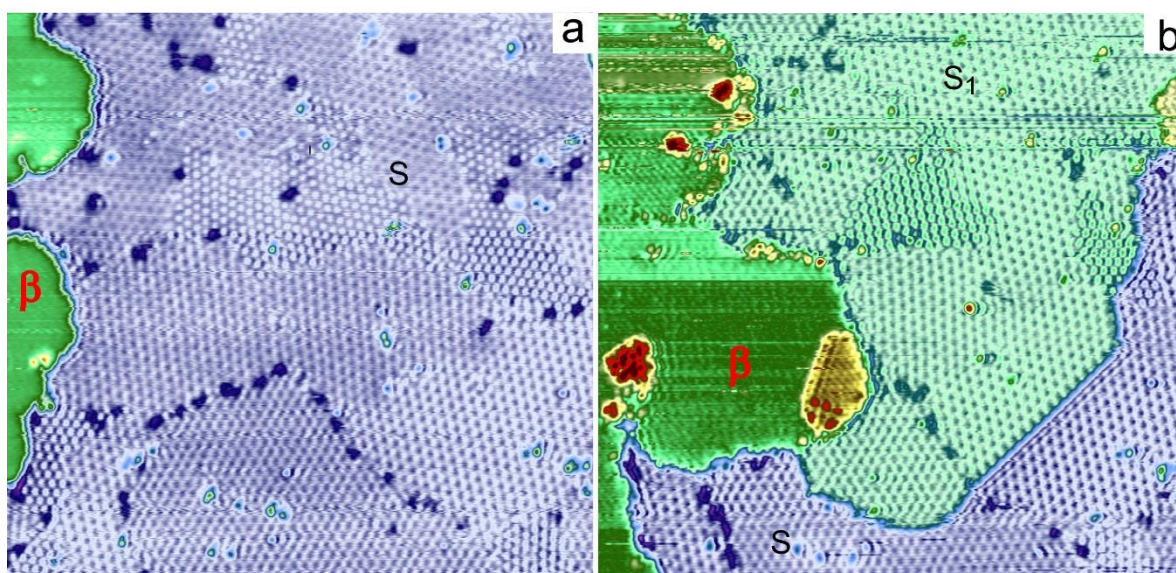


Fig. 1 : Croissance de silicium /Ag(111) à $T=500K$. Les images a) et b) montrent la même zone de l'échantillon pour des quantités de Si évaporées égales à 1.1 MC et 1.4 MC respectivement.

Au delà d'une monocouche de silicène (phase S), le silicium forme des îlots par insertion dans le substrat (phase β). Les atomes d'Ag expulsés se réinsèrent sous la couche de silicène, qui se retrouve de fait à une hauteur plus grande (phase S_1).

Acknowledgements

Labex Matisse, ANR 2017 "Germanene", FLAG-ERA NET JTC 2017 "Lames".

References

- [1] R. Bernard et al., Phys. Rev. B 88 (2013) 121411(R)
- [2] A. Wilson et al., Phys. Rev. B 90 (2014) 075416
- [3] G. Prévot, et al., Appl. Phys. Lett. 105 (2014) 213106
- [4] R. Bernard, et al., Phys. Rev. B 92 (2015) 045415
- [5] M. Iachella, et al., Nanoscale 8 (2016) 16475
- [5] A. Curcella, et al., Nanoscale 10 (2018) 2291

Atomic-scale magnetometry with a mobile molecular quantum sensor

Léo Garnier¹, Benjamin Verlhac¹, Nicolas Bachelier¹, Maider Ormaza¹, Paula Abufager², Nicolás Lorente^{3,4}, Markus Ternes⁵, Marie-Laure Bocquet⁶, et Laurent Limot¹

1. *Université de Strasbourg, CNRS, IPCMS, UMR 7504, F-67000 Strasbourg, France*

2. *Instituto de Física de Rosario-CONICET-Universidad Nacional de Rosario, Rosario, Argentina*

3. *Donostia International Physics Center (DIPC), 20018 Donostia-San Sebastián, Spain*

4. *Centro de Física de Materiales (CFM), 20018 Donostia-San Sebastián, Spain*

5. *Max Planck Institute for Solid State Research, Heisenbergstrasse 1, 70569 Stuttgart, Germany*

6. *PASTEUR, Département de Chimie, ENS, PSL Research University, Sorbonne Universités, UPMC Univ. Paris 06, CNRS, 75005 Paris, France*

e-mail : leo.garnier@ipcms.unistra.fr

Recent advances in scanning probe techniques rely on the chemical passivation of the probe-tip termination with single molecules weakly connected to the metallic apex. Valuable information, otherwise inaccessible with a metallic tip, can then be gathered, notably offering to image the skeletal structure and bonding of single molecules. The undeniable success of this approach opens the tantalizing prospect of introducing spin sensitivity through the probe-tip termination with a magnetic molecule. Here, we use a tip decorated by a single nickelocene molecule [1,2] and exploit it as a spin-sensitive mobile sensor. Nickelocene behaves as a two-level spin system where the uniaxial magnetic anisotropy (noted D) separates the magnetic ground state $|S = 1, M = 0\rangle$ from the excited state $|S = 1; M = \pm 1\rangle$. This nickelocene-terminated tip, or Nc-tip, offers the unique possibility of producing electrically-driven spin excitations on the tip apex. We show that when the Nc-tip is within 150 pm from a magnetic object, its spin excited spectrum is modified by the presence of an exchange interaction. Magnetic information may be probed with lateral and vertical atomic-scale resolution. Virtually all systems may be addressed with this detection scheme, including ferromagnetic surfaces, as we exemplify for a single Fe atom on Cu(100) and for surface atoms within a cobalt island grown on Cu(111).

References

[1] M. Ormaza, P. Abufager, B. Verlhac, N. Bachelier, M. L. Bocquet, N. Lorente, and L. Limot, *Nat. Commun.* **8** (2017).

[2] M. Ormaza, N. Bachelier, M. N. Faraggi, B. Verlhac, P. Abufager, P. Ohresser, L. Joly, M. Romeo, F. Scheurer, M.-L. Bocquet, N. Lorente, and L. Limot, *nano Lett.* **17** (2017).

Quantum criticality in a 2D organometallic Kondo lattice with long-range anti-ferromagnetic order

R. Tuerhong¹, F.O. Ngassam¹, S. Watanabe², J. Onoe², M. Alouani¹, J.P. Bucher¹

¹Université de Strasbourg, IPCMS, UMR 7504, 67034 Strasbourg & Institut Universitaire de France

²Department of Energy Science and Engineering, Nagoya University, Nagoya, Japan

e-mail : rouzhaji@insa-toulouse.fr

Two-dimensional networks of spins are fascinating both for the study of low-dimensional magnetism and for the prospects in molecular quantum devices. In this work, we present a systematic study of a two-dimensional (2D) supramolecular lattice made of manganese phthalocyanine (MnPc) on Ag(111). Low-temperature scanning tunneling microscopy/spectroscopy (STM/STS) and density functional theory (DFT) calculations are applied to study the magnetic state and the electronic structure evolution from the isolated molecule to the fully 2D self-assembled molecular network. Both, STS measurements and *ab initio* electronic structure calculations demonstrated the formation of an underscreened 2D Kondo lattice of MnPc molecules with an antiferromagnetic long-range order on Ag(111) at low temperature [1]. A checkerboard configuration of the molecular spin density is formed above the Ag(111) surface as a result of an indirect exchange coupling between the MnPc's spin moments mediated by the substrate through RKKY-type interaction.

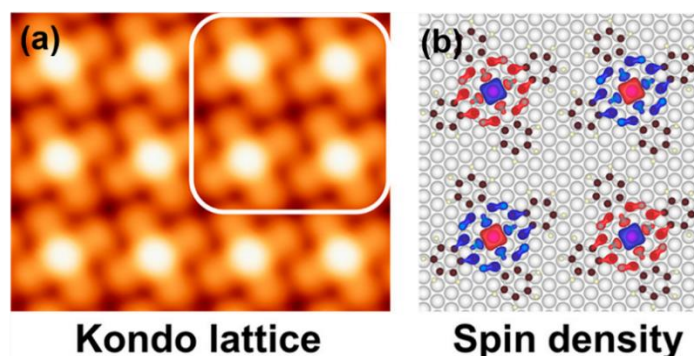


Fig. 1 : (a) STM image of a self-assembled 2D supramolecular lattice of MnPc molecules on Ag(111) surface. (b) The spatial distribution of spin density of a square unit cell of the network where a 2D antiferromagnetic ordering of molecular spin moments is anticipated. The red and blue colors represent the spin-up and spin-down density, respectively.

We presently go on with the study of the above system which shows interesting quantum critical behavior in 2D [2]. Potential applications in quantum materials and spintronics are anticipated. Support from the ANR, project LabEx NIE: ANR-11-LABX-0058_NIE is acknowledged.

References

- [1] Tuerhong, R.; Ngassam, F.; Watanabe, S.; Onoe, J.; Alouani, M.; Bucher, J.P. *J. Phys. Chem. C* **122** (2018) 20046
- [2] Coleman, P.; Schofield, A.J. *Nature* **433** (2005) 226

Ferromagnetic resonance in skyrmionic spin structure using a spin polarized scanning tunneling microscopy

M. Hervé^{1,2}, M. Peter¹, T. Balashov¹, W. Wulfhekel¹

¹Physikalisches Institut, Karlsruhe Institute of Technology (KIT), Karlsruhe, Germany

²Institut des Nanosciences de Paris, CNRS – Sorbonne université, Paris, France

e-mail : marie.herve@insp.upmc.fr

In this communication, we report on the experimental development of a new technique to measure locally ferromagnetic resonance signal with a SP-STM. The concept of this experiment, inspired by the spin torque diode effect [1], is based on the homodyne detection of the resonance signal in the sample. A continuous radio-frequency (rf) voltage (up to 3 GHz) is mixed to the bias voltage of the STM [2]. If there is a magnetization precession under the STM tip, the tunneling conductance will be modulated at the resonance frequency. When the high frequency signal mixed to the tunneling junction reach the resonance frequency of the precession, the tunneling current is rectified. This rectified current, measurable by conventional STM transimpedance amplifier correspond to a ferromagnetic resonance signal in the sample.

Our experiments conducted on the skyrmionic spin structure Fe(1ML)/Ir(111) [3] allowed to reveal a resonance signal at 615 MHz (figure 1.b). The origin of this feature is in agreement a ferromagnetic resonance signal where both the amplitude of the magnetization precession (Figure 1(c)) and the phase difference between the rf excitation and the magnetization precession (figure 1(d)) are directly correlated to the spin structure.

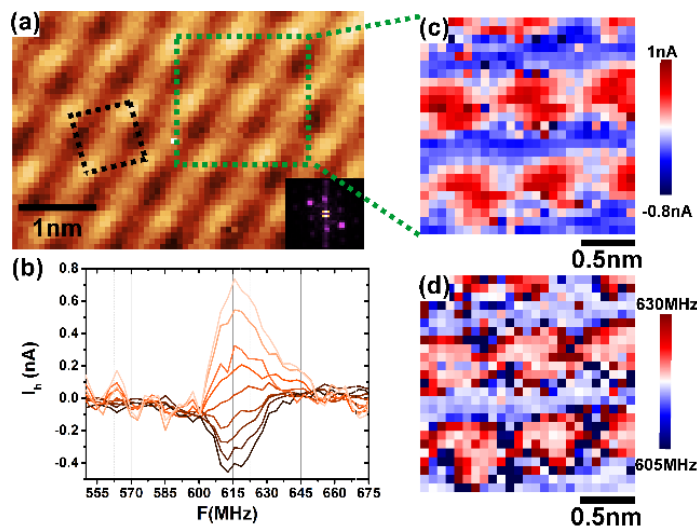


Fig. 1: (a) SP-STM topography revealing the skyrmionic spin structure on Fe(1 ML)/Ir(111) – (b) Additional DC component of the tunneling current versus the rf frequency recorded on several location of the spin structure – Spatial variation of the amplitude (c) and frequency position (d) of the peak within an area of $2 \times 2 \text{ nm}^2$ of the skyrmionic lattice.

References

- [1] A. A. Tulapurkar, Y. Suzuki, *et. al.*, Nature **438**, 339 (2005)
- [2] M. Hervé, M. Peter, and W. Wulfhekel, Appl. Phys. Lett. **107**, 093101 (2015)
- [3] S. Heinze, K. von Bergmann, *et. al.*, Nature Physics **7**, 713 (2011)

Selective spin switch at the molecular scale in a two-dimensional dense array of spin-crossover molecules

**Yongfeng Tong¹, Amandine Bellec¹, Jérôme Lagoute¹, Cyril Chacon¹, Yann Girard¹,
Sylvie Rousset¹, Marie-Laure Boillot², Talal Mallah² & Vincent Repain¹**

¹ *Laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques, Univ Paris Diderot, Sorbonne Paris Cité, CNRS, UMR 7162, 75013 Paris, France.*

² *Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay, Univ Paris Sud, Univ Paris Saclay, CNRS, UMR 8182, 91405 Orsay Cedex, France
e-mail : yongfeng.tong@univ-paris-diderot.fr*

Systems containing the spin crossover (SCO) complexes are attractive because the spin state can be controllably triggered by external stimuli. Herein we report a reversible spin state transition (SST) behaviour on a monolayer of Fe^{II} spin crossover molecules (Fe^{II}((3,5-(CH₃)₂Pz)₃BH)₂, Pz for Pyrazolyl) that is vacuum sublimated onto a Cu(111) surface. Previous studies on arrays of those molecules on Au(111) have shown that it was possible to switch the spin state of a part of the molecules with blue light [1]. It was however not possible to switch molecules locally due to strong intermolecular interactions and the layer did not show any clear bistability (thermal hysteresis) [2]. Here, by using scanning tunnelling microscopy (STM), we show that on the Cu surface, we can switch single molecules one by one and independently in the array, a priori from the low spin to the high spin state by applying a local voltage pulse. [Fig. 1] presents a typical image with the spin state of the molecules in the centre (square areas) selectively switched, giving a strong contrast to its surroundings. Moreover, we show that a visible light is able to erase those local writing. Surprisingly, the erased state is a disordered mixture of low spin and high spin molecules, what we inferred to an internal stress of the molecular layer induced by the substrate. Further studies should clarify the role of the substrate on the bistability of SCO layers and show if complete transitions are possible.

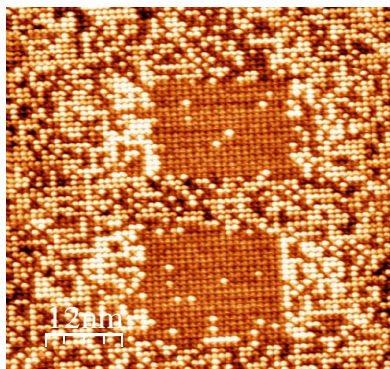


Fig. 1 : 50 nm STM image showing the selective SST by voltage.

References

- [1] K. Bairagi et. al., Nat. Comm. **7** (2016) 12212.
- [2] K. Bairagi et al., J. Phys. Chem. C **122** (2018) 727.

Contrôle du couplage entre une impureté magnétique et un supraconducteur : transition de phase quantique et transport

Laëtitia Farinacci¹, Gelavizh Ahmadi¹, Gaël Reecht¹, Michael Ruby¹, Nils Bogdanoff¹, Olof Peters¹, Benjamin W. Heinrich¹, Felix von Oppen¹, Katharina J. Franke¹

¹Fachbereich Physik, Freie Universität Berlin, Berlin, Germany

e-mail : farinacci@zedat.fu-berlin.de

Les impuretés magnétiques perturbent localement l'ordre supraconducteur via un couplage d'échange entre le spin de l'impureté magnétique et les paires de Cooper du substrat. Cela induit la formation d'un état lié, appelé état de Yu-Shiba-Rusinov (YSR), à proximité de l'impureté dont l'énergie est à l'intérieur du gap supraconducteur et dépend de l'amplitude de ce couplage d'échange. Pour de faibles couplages, cet état lié est inoccupé et le système est dans un état dit de spin libre. Une augmentation de la force de couplage donne lieu à une transition de phase quantique vers un état dit de spin écranté dans lequel l'état YSR est occupé.

Nous investigons de tels états YSR créés par des molécules Fe-porphine sur une surface Pb(111) à l'aide d'un STM basse température. Une approche de la pointe STM vers la molécule donne lieu à une déformation de cette dernière ce qui modifie l'amplitude du couplage magnétique avec le substrat supraconducteur. De cette façon, nous sommes capables de contrôler précisément l'énergie de l'état YSR et de conduire le système à travers la transition de phase quantique. Par ailleurs, cette expérience d'approche permet de sonder différents régimes de transport à travers la jonction moléculaire. En effet, en fonction de la distance pointe-surface, les états YSR peuvent être excités par des quasi-particules uniques ainsi que par des réflexions d'Andreev multiples. [1]

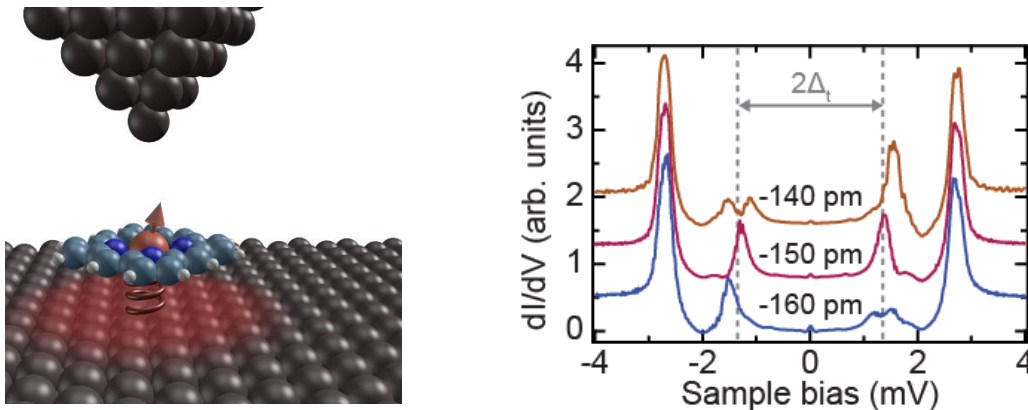


Fig. 1 : Gauche: vue artistique de l'expérience d'approche. Droite : Spectra pris à trois distances différentes montrant la transition de phase quantique.

Références

[1] L. Farinacci, G. Ahmadi, G. Reecht et al, *PRL* **121** (2018) 196803

Présentations par posters

Local Electronic Properties and Frontier Orbital Alignment in C₆₀/MPc Heterostructures

A. Benhnia¹, R. Tuerhong¹, S. Watanabe², J. Onoe², J.P. Bucher¹

¹Université de Strasbourg, IPCMS, UMR 7504, 67034 Strasbourg, France

²Department of Energy Science and Engineering, Nagoya University, Nagoya, Japan
e-mail : amani.benhnia@ipcms.unistra.fr

Metal phthalocyanines (MPc) and fullerenes have been considered as important constituents of the organic photovoltaic cells. A key issue in such devices is the charge transport across the heterojunctions of these organic molecules, which is crucially determined by the alignment of frontier molecular orbitals at MPc/C₆₀ interfaces. In this work, we studied the frontier molecular orbital alignment at organic heterojunction made of ZnPc or MnPc and C₆₀ on Ag(111) by means of scanning tunneling microscopy/spectroscopy (STM/STS) and density functional (DFT) calculation. The local study by STS is focused on C₆₀ islands grown on the top of a full monolayers of MPc on Ag(111).

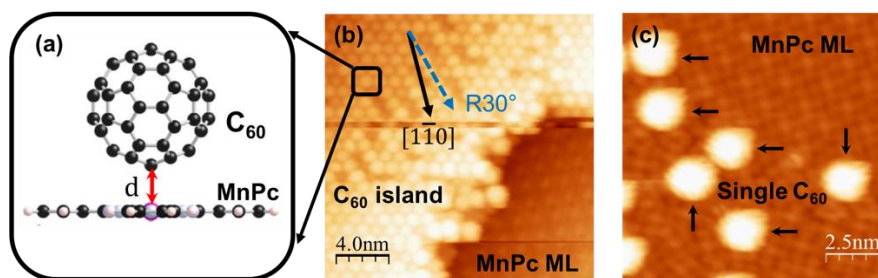


Fig. 1: (a) Adsorption of C₆₀ on MnPc. STM images of (b) C₆₀ island and (c) isolated C₆₀ molecules on MnPc/Ag(111).

As an example, Fig. 1a shows the most favorable geometry of the C₆₀/MnPc heterostructure from the DFT calculation. The Mn atom of MnPc is lying between the 6:6 C=C bond of the C₆₀ molecule at a distance $d = 2.23 \text{ \AA}$. The STS above a C₆₀ islands on MnPc/Ag(111) shows a new state at -0.4 eV which is interpreted as a charge transfer state from the former SOMO of the MnPc monolayer to the LUMO of the C₆₀. In contrast to the C₆₀ island (Fig. 1b), the isolated C₆₀ on MnPc (Fig. 1c) exhibits a relatively large HOMO-LUMO gap of 3-4 eV that only changes slightly with the C₆₀ molecular orientation.

Acknowledgements

Programme de recherche conjoint avec le JSPS PRC N°1731.

References

- [1] J. Onoe, S. Watanabe, S. Kato, M. Nakaya, J.P. Bucher, *J. Chem. Phys.* **2017** 147, 214701.
- [2] R. Tuerhong, F. Ngassam, S. Watanabe, J. Onoe, M. Alouani, J.P. Bucher, *J. Phys. Chem. C* **2018**, 122, 20046.

Electronic coupling between Self-Assembled InAs/GaAs Quantum Dots revealed by Scanning Tunneling Spectroscopy

G. Rodary¹, L. Bernardi², C. David¹, B. Fain³, A. Lemaitre¹ and J.-C. Girard¹

¹Centre de Nanosciences et de Nanotechnologies, CNRS, Univ. Paris-Sud,
Université Paris-Saclay, Marcoussis-France

²present address LLR Ecole Polytechnique, CNRS/IN2P3, 91128Palaiseau, France

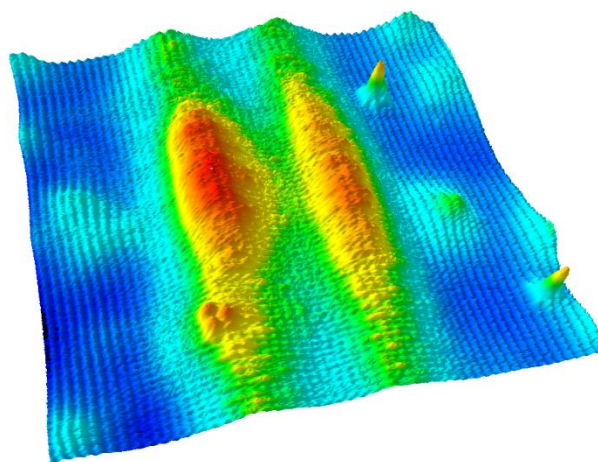
³present address CEA, LETI, Minatec Campus, 38054 Grenoble, France

e-mail : jean-christophe.girard@c2n.upsaclay.fr

Quantum Dot Molecules (QDMs) have been proposed as a building block for quantum states construction in the quantum information field [1]. To achieve this aim, pair of QDs has to be electronically coupled, which require QD proximity and similarity to form boundary-B and anti-boundary-AB molecular sates. Using molecular beam epitaxy (MBE), the distance separation of few nanometers is accurately controlled between self-assembled (SA) vertically stacked InAs/GaAs QD. By adjusting the materials flux during epitaxial growth, stacked QD can present very similar lateral and vertical sizes. Nevertheless, the morphology of two QDs are never exactly identical in a real SA system, in opposite to the seminal results published by Fölsch *et al* [2] where ideal quantum dots molecules were created atom by atom using the Scanning Tunneling Microscope (STM) tip atomic manipulation.

For our SA-QDMs, we study their asymmetric morphology and their electronic coupling probed simultaneously at the atomic scale by cross-sectional STM/STS, imaging by spectroscopic mapping each quantum state and the spatial extension of the electronic wave function [3]. We measure several QD pairs with different interdot distances and respective QDs sizes. In some specific case, the electronic coupling between QD is evidenced as the carrier wavefunction appear spatially delocalized between the dots. We identify the optimal distance and nominal respective geometry of the dots where molecular coupling exists. Numerical simulation and analytic model reproduce the experimental results and allow understanding the important geometric and electronic parameters which will help to control the coupling in a real QD system.

Fig. 2: Perspective view of a pair of InAs/GaAs Quantum Dots (red) measured by cross-sectional STM on the GaAs(110) cleavage plane. Ga atomic rows (blue), triangular subsurface Be dopants and the wetting layer (green) also appear. Size of image is 20 nm x 20 nm, sample voltage is 1.5V; tunneling current is 200pA, T=4K



References

- [1] Bayer et al., *Science* 291, 451 (2001).
- [2] S. Fölsch et al., *Nature Nanotech.* 9, 505–508 (2014)
- [3] G. Rodary, L. Bernardi, C. David, B. Fain, A. Lemaitre and J.C. Girard, *Nano Lett.* (2019), <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b00772>

Imaging and probing local energy band alignments of organic/inorganic interfaces by Ballistic Electron Emission Microscopy (BEEM)

A. Junay¹, S. Guézo, P. Turban, B. Lépine, G. Delhaye, S. Tricot, S. Ababou-Girard and F. Solal

¹ Institut de Physique de Rennes, Département Matériaux-Nanosciences, UMR 6251, Université de Rennes 1, CNRS, 263 avenue du Général Leclerc, 35042 Rennes cedex, France
e-mail : sophie.guezo@univ-rennes1.fr

In molecular electronics, the control of organic/inorganic interfaces is crucial to understand the properties of formed devices. By studying the structure and the transport properties of hybrid organic-inorganic heterostructures, we report on the potentialities of Ballistic Electron Emission Microscopy (BEEM, derived from the Scanning Tunneling Microscopy one) to image the local hot-electron transmission of interfaces (imaging mode) and to quantitatively characterize the local electronic properties of interfaces at the nanometer scale (spectroscopy mode) [1]. In order to minimize the degree of metal penetration through the organic layer and obtain homogeneous heterojunctions, an alternative top-contact deposition method is used, based on Buffer-Layer Assisted Growth (BLAG) [2,3]. The extension of this work to the case of OML/ferromagnets spinterfaces is in progress.

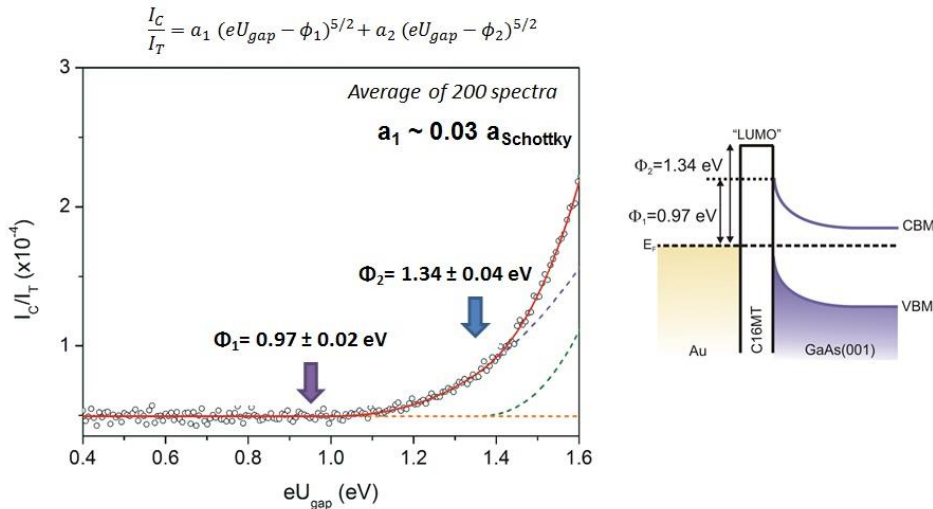


Figure: BEEM spectroscopy on Au(BLAG)/C16MT/GaAs(001) (left) and corresponding local band alignment (right)

References

- [1] A. Junay, S. Guézo, et al., *Journal of Applied Physics*, **118** (2015) 085310
- [2] M. M. Maitani, D. L. Allara, et al., *Applied Physics Letters*, **96** (2010) 173109-3
- [3] A. Junay, S. Guézo, et al., *The Journal of Physical Chemistry C*, **120** (2016) 24056

Structure et croissance de germanène sur Al(111)

^{1,*}**K. Zhang**, ¹**R. Bernard**, ¹**Yves Borensztein**, ¹**G. Prévot**

¹*Institut des NanoSciences de Paris, SU - CNRS, Paris, France*

e-mail : zhang@insp.jussieu.fr

Depuis la découverte du silicène, de nombreuses études ont porté sur les analogues du graphène pour les éléments de la colonne IVA: Si, Ge, Sn. Par rapport au graphène, le germanène possède, du fait d'un plus fort couplage spin-orbite, un gap plus important ce qui le rend intéressant pour des applications électroniques. Par contre, comme il n'existe pas de structure lamellaire volumique pour le germanium, le germanène ne peut être obtenu que par épitaxie. Sa croissance a ainsi été annoncée sur Au(111) [1], Pt(111) [2] ou Al(111) [3].

Nous avons suivi en temps réel la croissance de germanène sur Al(111) par microscopie tunnel (STM), entre 300 et 360K. Dans cette gamme de température, deux différentes reconstructions sont observées : (3×3) et $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})R19.1^\circ$, présente sous forme de petits domaines séparés par des parois. Cette dernière est moins stable car, à 360 K, au cours du dépôt, les domaines de $(\sqrt{7}\times\sqrt{7})$ se transforment en larges régions de structure (3×3) .

Par ailleurs, les atomes d'Al sont très mobiles lors du dépôt. On observe que les bords de marche avancent lors de la croissance (voir Fig. 1). Cela montre que le germanène se forme par insertion dans le plan de surface, à l'instar de ce que nous avons déjà mis en évidence pour le système silicène/Ag(111). [4] Une éventuelle formation d'alliage ne peut pas être exclue.

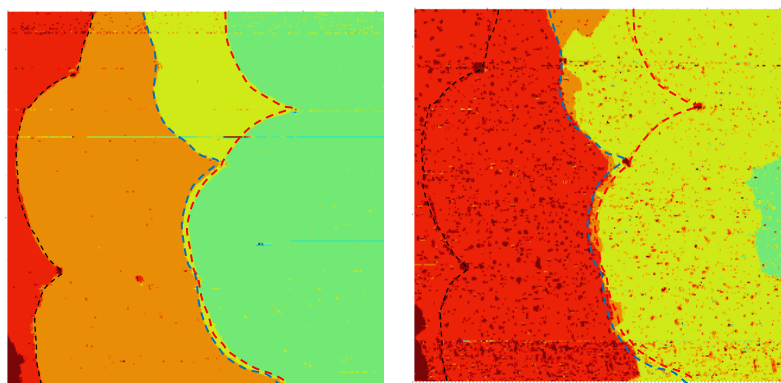


Fig. 1: Observation de la surface d'Al(111) avant et après dépôt de Ge. La position des marches initiales est indiquée en pointillé. L'échelle de hauteur va du vert au rouge. Taille des images : 400×400 nm².

Acknowledgements

ANR Germanene. CSC

References

- [1] M. Davila et al., New J. Phys. 2014, 16, 095002
- [2] L. Li et al., Adv. Mater. 2014, 26, 4820
- [3] M. Derivaz et al., Nano Lett. 2015, 15, 2510
- [4] G. Prévot et al., Appl. Phys. Lett. 2014, 105, 213106

Long-range ordered hybrid network of nanoparticles and molecules: from nanocatalysis to molecular electronics

Natalia Alyabyeva, Aimeric Ouvrard, Bernard Bourguignon

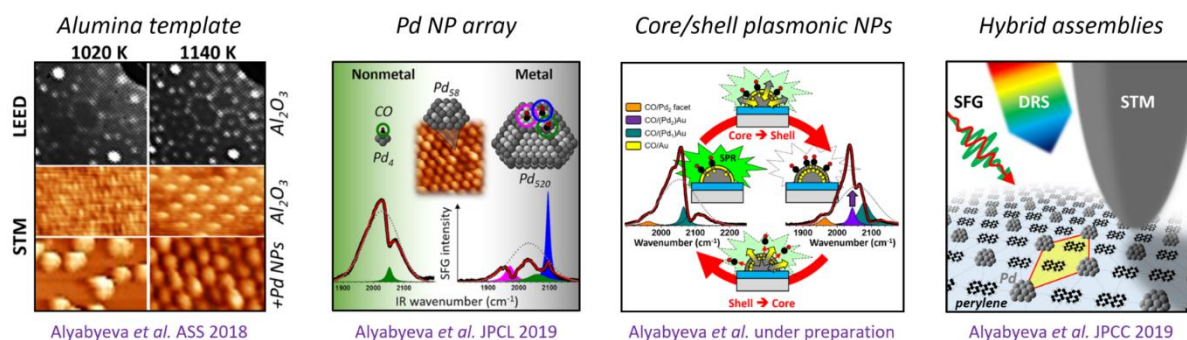
Institut des Sciences Moléculaires d'Orsay, CNRS, Univ. Paris-Saclay, 91405 Orsay, France

e-mail : aimeric.ouvrard@u-psud.fr

Ordering hybrid assemblies of NPs with organic molecules gives the opportunity to explore a new promising approach to control and study fundamental processes involved in NP-molecule coupling, including charge transfer. High quality ultrathin Al_2O_3 layers on $\text{Ni}_3\text{Al}(111)$ allow growing high density narrow size distributed nanoparticles (NPs) [1], particularly well adapted to study small cluster reactivity [2] and molecule-NP interactions to investigate molecular electronics [3]. Core-shell NPs can be grown, allowing to obtain a plasmonic response in the case of Au or Ag shell [4].

Thanks to the narrow size distribution of NPs, we combine multiscale investigation tools: vibrational sum frequency generation and UV/Vis absorption spectroscopies with STM microscopy. This combination has allowed to understand the growth mechanism [1], the geometry of core and core/shell NPs [2,4], the adsorption and growth of molecular layers and their coupling with NPs [2,3] as well as the interdiffusion of Au and Pd atoms at the core/shell interface and its impact on NP plasmonic properties [4]. NP growth can be followed layer-by-layer from a few to several hundred atoms [2]. In the case of Pd/Au core/shell, interdiffusion at the interface strongly reduces the plasmon response and can be triggered by adsorbing CO at the surface [4]. The nanoscale ordering of a hybrid assembly of Pd NPs with perylene molecules. The ordering, driven by the alumina template, has been achieved for ~ 1 nm NPs and flat-lying molecules with a perylene:NP coverage ratio of two.

This opens avenues to build more complex systems where molecules bridge NPs in a long-range ordered hybrid network.



Acknowledgements

We thank the “Agence Nationale pour la Recherche” for funding this work (ANR-15-CE09-0007) and our partners: Aude Bailly (Institut Néel), Rémi Lazzari (INSP) and Fabrice Charra (CEA Saclay).

References

- [1] N. Alyabyeva, A. Ouvrard, A.-M. Zakaria, F. Charra, B. Bourguignon. *Appl. Surf. Sci.*, **444** (2018) 423-429.
- [2] N. Alyabyeva, A. Ouvrard, A.-M. Zakaria, B. Bourguignon. *J. Phys. Chem. Lett.*, **10** (2019) 624-629.
- [3] N. Alyabyeva, A. Ouvrard, R. Lazzari, B. Bourguignon. *Submitted to J. Phys. Chem. C*
- [4] A. Ouvrard, N. Alyabyeva, A.-M. Zakaria, R. Lazzari, B. Bourguignon., *under preparation*

Probing Optical Properties of TMDs at the nanoscale

Luis Enrique Parra Lopez¹, Michael Chong¹, Etienne Lorchat¹, Stéphane Berciaud¹ et Guillaume Schull¹

¹Université de Strasbourg, IPCMS, UMR 7504, F-67000, Strasbourg, France.
e-mail : stephane.berciaud@ipcms.unistra.fr ; guillaume.schull@ipcms.unistra.fr

Semiconductor Transition metal dichalcogenides (TMDs) are a vast family of covalently bound layered compounds (with chemical formula MX_2 , $M = Mo, W$ and $X = S, Se, Te$) held together by van der Waals interactions, that display electronic, vibrational and optical properties that sensitively depend on the number of layers. For example, bulk TMDs have an indirect optical bandgap, and therefore, are bad light emitters, whereas in the monolayer limit, the same TMDs displays a direct optical bandgap, enhancing its light emission yield [1]. Therefore, TMD are perceived as an extremely promising material for two-dimensional optoelectronic applications (see [2] for detailed review). Another remarkable particularity of the TMDs is linked to the presence of embedded defects which act as single-photon emitters/sources (SPE/SPS) as highlighted for WSe₂ monolayers in recent articles published in the May 2015 issue of Nature Nanotechnology [3, 4, 5]. Those sources are essential for the realization of components exploiting the quantum nature of light, especially in the field of quantum cryptography and quantum information processing [6]. Here, micro-photoluminescence spectroscopy and cryogenic STM are used to characterize the electronic and optical properties of TMD samples. The aim of this work is to perform, with atomic-scale resolution, optical and time resolved spectroscopies of luminescent defects in the TMD layer that are expected to behave as single-photon sources.

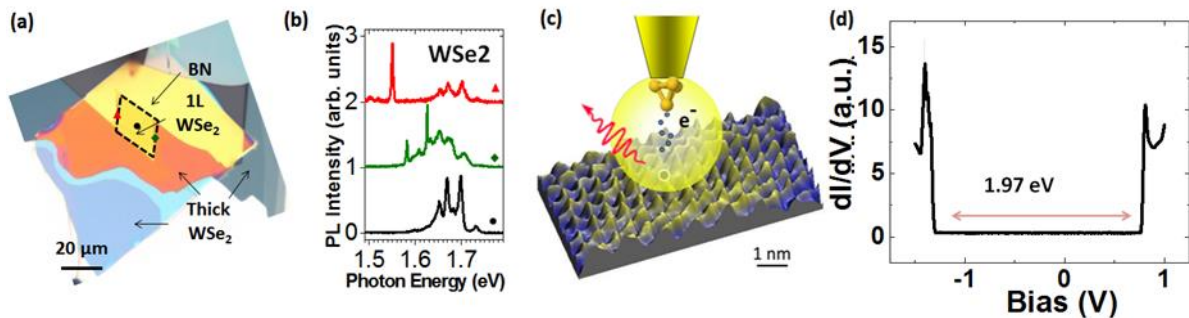


Fig. 3: (a) Example of a van der Waals heterostructure composed of a WSe₂ flake transferred on top of a ~ 100 nm thick BN terrace. A monolayer WSe₂ domain is highlighted with a dashed contour. (b) Spectra taken at different positions on the sample indicated by the colored symbols. (c) Scheme illustrating the principle of STM-induced luminescence. The atomically resolved STM image has been measured at IPCMS on a MoSe₂ monolayer. (d) Measured gap on MoSe₂ monolayer with the STM. The measured gap is larger than the expected bandgap, likely due to the large resistivity of the MoSe₂ channel at low temperature.

References

- [1] K-F.Mak et al., Phys. Rev. Lett. 105, 136805 (2010) .
- [2] K. F. Mak, J. Shan Nature Nanotech. 10, 216 (2016).
- [3] A. Srivastava et al, Nature Nanotechnol. 10, 491 (2015).
- [4] M. Koperskiet al., Nature Nanotechnol. 10, 503 (2015).
- [5] Y-M. He et al., Nature Nanotechnol. 10, 497 (2015).
- [6] B. Lounis et al., Rep. Prog. Phys. 68, 1129 (2005).

Broken symmetry of in-gap quasiparticle excitations in superconducting FeSe(001)

Jonathan Baptista,^{1,2} **Sergio Vlaic**,^{1,2} **P. Toulemonde**,³ **Dimitri Roditchev**,^{1,2,4} and **Stéphane Pons**^{1,2}

¹ *Laboratoire de Physique et d'Études des Matériaux, École de Physique et Chimie Industrielles de la Ville de Paris, ESPCI Paris, PSL Research University, CNRS UMR8213*

² *Sorbonne Université, UPMC University, Paris*

³ *CNRS, Institut NEEL, F-38000 Grenoble, France*

⁴ *Institut des Nanosciences de Paris, CNRS UMR7588, Paris*
e-mail : stephane.pons@espci.fr

We report on the discovery of new scattering channels at large wavenectors for the quasiparticles excitations around the Fermi energy in superconducting FeSe with high defect density [1]. Experimental data were obtained by means of spatially resolved scanning tunneling spectroscopy at low temperature. We show that these scattering channels follow the symmetry of the nematic order and are related to a periodicity which is very close to the antiferromagnetic order.

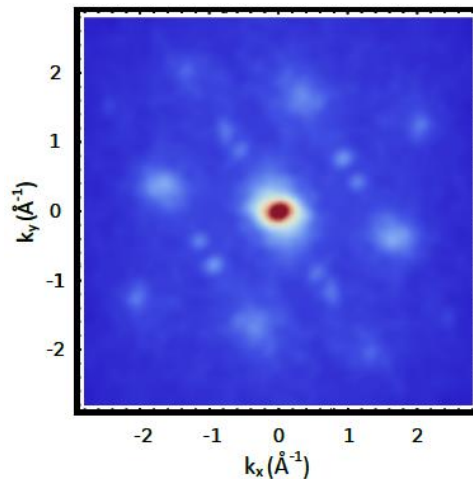


Fig. 4: *Fourier transform of symmetrized conductance images taken at +&-0.6 mV corresponding to energies inside the superconducting gap. The spectral intensity follows a C4 symmetry.*

Acknowledgements

S. P. and D. R. acknowledge C’NANO Ile-de-France, DIM NanoK, for the support of the Nanospecs project. The PhD grant of J. B. is supported by the Labex Matisse and the Nexans Chair through the PhaseOnSi project. We thank the French national research agency for the support of the SUPERSTRIPES project, Re. ANR-15-CE30-0026.

References

[1] J. Baptista, S. Vlaic, P. Toulemonde, S. Karlsson, P. Strobel, D. Roditchev, S. Pons, Phys. Rev. B 98, 220502(R) (2018).

Point-defects and magnetism in 2H-MoTe₂

V. Sheina^{1,2}, V. Stolyarov^{2,3}, G. Lang⁴, Jean-Louis Cantin⁵, and H. Aubin¹

¹C2N, CNRS, University Paris-Sud, University Paris-Saclay, Palaiseau, France

²Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, Russia

³Dukhov Research Institute of Automatics, Sushchevskaya, Moscow, Russia

⁴LPEM, ESPCI Paris, PSL Research Univ., CNRS, Sorbonne Univ., Paris, France

⁵INSP, Sorbonne University, Campus Pierre et Marie Curie, Paris, France

e-mail : herve.aubin@c2n.upsaclay.fr

Transition metals dichalcogenides are attracting an intense interest due to their electronic and optoelectronic properties. In particular, they constitute a promising family of topological materials of interest for spintronic applications and their excitons have remarkable spin resonance characteristics. This context demands for a thorough study of the effects of impurities in these materials. For instance, Uemura's group^[1] have reported that 2H-MoTe₂, a semiconductor with an indirect gap of 0.88 eV, previously thought to be non-magnetic, forms long range antiferromagnetic order below $T_M = 40$ K, possibly as a consequence of tellurium antisite defects.

On this material, we report on a characterization of defects through Electrical Spin Resonance (ESR), Electrically Detected Magnetic Resonance (EDMR) and Scanning Tunneling Microscopy (STM) spectroscopy.

ESR data, red line in Fig. 1a, indicates that some of the defects are paramagnetic, which are also observed in EDMR measurements, green line in Fig. 1a, indicating that these defects are strongly coupled to the conduction electrons through spin-orbit coupling. Finally, these defects have been observed through STM spectroscopy, Fig. 1b. The STM data revealed surprising CDW-like structures at the defects with in-gap states. These CDW-like structures could provide the long-range magnetic interaction responsible for the magnetic order observed in Uemura's group.

Future spin-polarized STM and ESR-STM will enable a characterization of the magnetic nature of the defects at the atomic level.

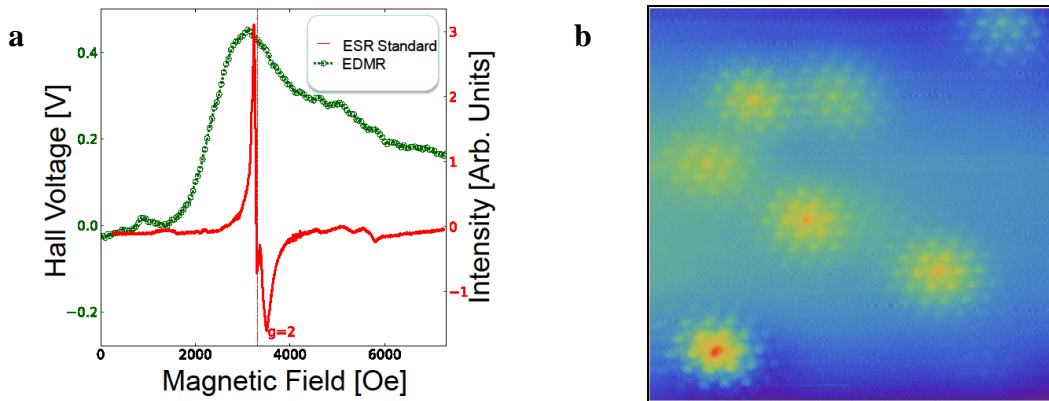


Fig. 5: **a** Magnetic resonance measured with ESR (red line, $T=5$ K), EDMR (green dotted line, $T=100$ K). **b** STM topography of 2H-MoTe₂ cleaved surface ($I_{set}=400$ pA, $V_{set}=-1$ V, 23×23 nm², $T=77$ K).

References

[1] Z. Guguchia et al., *Sci. Adv.* **4**, eaat3672, (2018)

Controlled spin switching in a metallocene molecular junction

Benjamin Verlhac¹, Léo Garnier¹, Maider Ormaza¹, Paula Abufager¹, Nicolas Bachellier¹, Marie-Laure Bocquet¹, Nicolas Lorente¹, Laurent Limot¹

¹Université de Strasbourg, CNRS, IPCMS, UMR 7504, 23 rue du Loess 67034
Strasbourg, France

²Instituto de Física de Rosario, CONICET and Universidad Nacional de Rosario,
Bv.27 de Febrero 210bis (2000) Rosario, Argentina

³PASTEUR, Département de Chimie, Ecole Normale Supérieure, Sorbonne
Universités, UPMC Univ. Paris 06, CNRS 75005 Paris, France

⁴Donostia International Physics Center (DIPC), Paseo Manuel de Lardizabal 4,
20018 Donostia-San Sebastian, Spain
e-mail: benjamin.verlhac@ipcms.unistra.fr

One of the main challenges in molecular spintronics is to achieve an active control of a molecular spin. This has already been achieved through the modification of the molecular structure either by chemical doping or by external stimuli. However, for a molecule in a metal-molecule-metal junction, its spin can also be controlled by changing the coupling between its orbitals and the electronic states of the electrodes. The work that will be presented will show the triggering of the reversible switching of a nickelocene molecule in a tunnel junction from a spin 1 to 1/2 by varying the tip-surface distance from tunnel to contact regime. This switching is experimentally evidenced by inelastic and elastic spin-flip mechanisms observed in reproducible conductance measurements and understood using first principle calculations [Fig. 3]. The work that will be presented is published in [1].

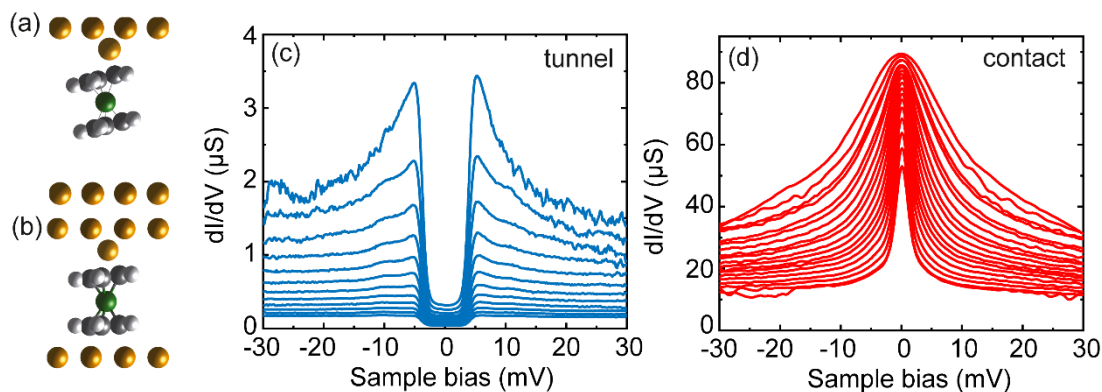


Fig. 6: Relaxed junction obtained using DFT for the tunnel regime (a) and the contact regime (b). dI/dV spectra acquired for the Nc functionalized STM tip: (c) in the tunnel regime and (d) in the contact regime.

References

[1] M. Ormaza, P. Abufager, B. Verlhac, N. Bachellier, M.-L. Bocquet, N. Lorente, L. Limot *Nat. Commun.* **8**, 1974 (2017)

Planning

Jeudi 6 juin 2019	
11:40	Accueil
12:00	Buffet déjeuner
Session 1 : Matériaux 2D et supraconducteurs	
13:00	C. Chapelier Energie de condensation de paires de Cooper préformées
13:20	M. Aprili Défauts bruyants dans le $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$
13:40	D. Longo Engineering topological states in arrays of magnetic molecules in interaction with a 2D superconductor
14:00	A. Palacio-Morales Doping driven 2x2 charge-density-wave in $(\text{LaSe})_{1,14}(\text{NbSe}_2)_2$
14:20	A. Coissard High-resolution Landau level spectroscopy in graphene on hBN devices
14:40	D. Pommier Luminescence excitonique induite par STM dans un semiconducteur 2D
15:00	J. Lagoute Transfert de charge molécule-graphène : effet du dopage et d'un champ électrique
15:20	Café goûter
Session 2 : Molécules	
16:00	V. Fournée Films moléculaires organisés sur des surfaces quasicristallines
16:20	F. Silly On-Surface Synthesis of 2D Porous Organic Covalent- Nanoarchitectures
16:40	D. Teyssieux Comparison of molecular self-assembly of dipolar molecules on Si (111)-B and Au (111) surfaces
17:00	Y. J. Dappe A theoretical model for Scanning Tunneling Microscopy: applications in 2D materials and molecular electronics
17:20	G. Reeht Etude STM de molécules uniques sur MoS_2 : stabilisation de radicaux et spectroscopie vibrationnelle haute résolution
17:40	G. Schull STM-induced light emission: from molecular LED to subnanometric optical microscopy
18:00	Table ronde
18:40	Session posters Apéro
20:00	Dîner

Vendredi 7 juin 2019	
Session 3 : Techniques champ proche	
9:00	C. Joachim The new low temperature ultrahigh vacuum 4 scanning tunneling microscopes
9:20	C. Coupeau An experimental UHV AFM/STM device for characterizing surface nanostructures under stress at variable temperatures
9:40	O. Kurnosikov Subsurface vision with STM
10:00	P. Turban Microscopie à émission d'électrons balistiques : le transport d'électrons chauds comme sonde des propriétés électroniques locales aux interfaces
10:20	G. Prévot Suivi en temps réel de la croissance sous la pointe d'un STM
10:40	Café croissant
Session 4 : Structure de spin	
11:00	L. Garnier Atomic-scale magnetometry with a mobile molecular quantum sensor
11:20	R. Tuerhong Quantum criticality in a 2D organometallic Kondo lattice with long-range anti-ferromagnetic order
11:40	M. Hervé Ferromagnetic resonance in skyrmionic spin structure using a spin polarized scanning tunneling microscopy
12:00	Y. Tong Selective spin switch at the molecular scale in a two-dimensional dense array of spin-crossover molecules
12:20	L. Farinacci Contrôle du couplage entre une impureté magnétique et un supraconducteur : transition de phase quantique et transport
12:40	Buffet déjeuner
14:00	Départ