



ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE CIENCIAS

MATERIALES CARBONÁCEOS PARA EL ESTUDIO DEL TRANSPORTE DE CARGA EN HILOS MOLECULARES Y DESARROLLO DE PUNTOS CUÁNTICOS TRANSPORTE DE CARGA EN UNIONES MOLECULARES GRAFENO-MOLÉCULA-ORO.

**TRABAJO DE INTEGRACIÓN CURRICULAR PRESENTADO COMO
REQUISITO PARA LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE FÍSICA**

GABY LIZETH BALCÁZAR PEÑA

gaby.balcazar@epn.edu.ec

DIRECTOR: HENRRY MARCELO OSORIO CALVOPÍÑA

henrry.osorio@epn.edu.ec

DMQ, JULIO 2024

CERTIFICACIONES

Yo, GABY LIZETH BALCÁZAR PEÑA, declaro que el trabajo de integración curricular aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

Gaby Lizeth Balcázar Peña

Certifico que el presente trabajo de integración curricular fue desarrollado por Gaby Lizeth Balcázar Peña, bajo mi supervisión.

Henry Marcelo Osorio Calvopiña
DIRECTOR

DECLARACIÓN DE AUTORÍA

A través de la presente declaración, afirmamos que el trabajo de integración curricular aquí descrito, así como el(los) producto(s) resultante(s) del mismo, es(son) público(s) y estará(n) a disposición de la comunidad a través del repositorio institucional de la Escuela Politécnica Nacional; sin embargo, la titularidad de los derechos patrimoniales nos corresponde a los autores que hemos contribuido en el desarrollo del presente trabajo; observando para el efecto las disposiciones establecidas por el órgano competente en propiedad intelectual, la normativa interna y demás normas.

Gaby Lizeth Balcázar Peña

Henry Marcelo Osorio Calvopiña

DEDICATORIA

A la Gaby de 15 años, que descubrió un mundo nuevo cuando la física llegó a su vida. A ella, que desde ese momento deseó entender el funcionamiento del universo y tomó la firme decisión de convertirse en científica.

Pese a que sus versiones futuras se enfrentaron a situaciones llenas de desesperación, y que por momentos perdieron el rumbo y con ello las ganas de volver realidad ese sueño, también experimentaron momentos llenos de satisfacción.

Gracias a ella, hoy he llegado hasta aquí, esperando que se sienta orgullosa de lo que he conseguido.

AGRADECIMIENTOS

Primero, quiero agradecer al Dr. Henry Osorio por haber aceptado ser mi tutor en este trabajo. La paciencia que me ha tenido durante todo este proceso ha sido infinita. Además de su destacado rol como profesor, siempre estuvo dispuesto a brindarme su ayuda en todo lo que necesité. Sin sus clases de Química General, probablemente habría perdido la oportunidad de conocer a un excelente profesional y a una extraordinaria persona.

Al Dr. Esteban Iribarra, por siempre estar al pendiente, incluso cuando ya no era mi profesor, y por las felicitaciones que me extendió, que siempre reconfortan el espíritu cuando vienen de alguien a quien admiramos y respetamos.

Al Dr. Henry López, por convertirse en un amigo. Su alegría es contagiosa y me recordó al adulto que la Gaby adolescente quería ser pero que poco a poco había olvidado. Por demostrarme su amor por la ciencia, por conocer de todo pero, más importante aún, por emocionarse al descubrir o entender algo nuevo. Gracias también por sus palabras de aliento; no tiene idea de cuánto significaron para mí.

Mis tres “profes” han marcado mi vida académica de una u otra manera y, evidentemente, la huella que dejan nunca se podrá borrar. Los respeto, los admiro y los quiero mucho.

También extiendo mis agradecimientos al Laboratorio de Materia Condensada y al Dr. Christian Santacruz, por facilitarme el acceso a los equipos y a los materiales que fueron necesarios para este trabajo.

Joseph, Kevin, Jhon, Brandon y Mateo, gracias por su amistad. Las personas correctas llegaron a mi vida en el momento correcto; no me es posible concebir cómo hubiese sido posible todo este viaje sin ustedes.

No me alcanzará la vida para agradecer a mis tíos, Mary y Carlos. Siempre han estado a mi lado, pero todo lo que hicieron por mí en estos últimos años es de las mejores formas en las que se puede expresar el cariño y amor que se le tiene a alguien. Sin ustedes todo hubiese sido más difícil.

Gracias, Paola. Pese a las diferencias de hermanas que podamos tener, sentí completamente tu cariño y soporte. Gracias, Polo. Te quiero también; aún recuerdo las mordidas con las que me despedías en las mañanas cuando iba a “prepo”.

Finalmente, gracias, mamá. Las palabras no alcanzarían para plasmar todo lo que quiero expresar.

RESUMEN

La electrónica molecular busca construir dispositivos que posean una mayor capacidad de procesamiento y almacenamiento, a un costo reducido y que ocupen un espacio físico más pequeño, usando moléculas como los bloques de construcción. Las investigaciones de uniones moleculares metal-molécula-metal con oro, plata, platino, aluminio y cobre han brindado mecanismos para comprender el comportamiento de estos componentes a escala molecular. Sin embargo, la atención se ha desplazado hacia el estudio de uniones moleculares basadas en carbono, ya que los electrodos carbonáceos exhiben propiedades eléctricas, mecánicas, térmicas y ópticas notables.

En esta contribución, se estudió el transporte de carga en la unión molecular grafeno-molécula-oro. El grafeno, de origen comercial, se obtuvo utilizando la técnica de deposición química de vapor (CVD) sobre cobre, mientras que, para el electrodo de oro se usó la punta de un microscopio de efecto túnel (STM). Con el método $I(s)$ se registraron cien curvas de corriente (I) versus distancia (s) para voltajes de $\pm 300\text{ mV}$, $\pm 450\text{ mV}$ y $\pm 600\text{ mV}$. Los datos adquiridos se sometieron a un análisis estadístico meticuloso para determinar la corriente media de la unión molecular. Luego, se construyó la curva corriente-voltaje, observando que no existe comportamiento rectificador. Finalmente, se calculó la conductancia en la zona óhmica y se comparó con valores reportados en la literatura.

Palabras clave: Unión molecular, grafeno, oro, 4'4 bifenil ditiol ,STM, efecto túnel, corriente, voltaje, conductancia.

ABSTRACT

Molecular electronics aims to create electronic devices that boost processing and storage capacity at a lower cost and in a smaller physical space, using molecules as the building blocks. Several researches of metal-molecule-metal molecular junctions with gold, silver, platinum, aluminum, and copper have provided mechanisms to understand the behavior of these components at the molecular scale. However, attention has shifted towards studying carbon-based molecular junctions, as carbon electrodes exhibit remarkable electrical, mechanical, thermal, and optical properties.

In this contribution, the charge transport in the graphene-molecule-gold molecular junction was studied. The graphene, commercially sourced, was obtained using chemical vapor deposition (CVD) on copper, while the gold electrode was made using the tip of a scanning tunneling microscope (STM). Using the $I(s)$ method, one hundred current (I) versus distance (s) curves were recorded for voltages of ± 300 mV, ± 450 mV, and ± 600 mV. The acquired data were subjected to meticulous statistical analysis to determine the average current of the molecular junction. Then, the current-voltage curve was constructed, revealing no rectifying behavior. Finally, the conductance in the ohmic region was calculated and compared with values reported in the literature.

Keywords: Molecular junction, graphene, gold, biphenyl-4,4'-dithiol, STM, tunneling effect, current, voltage, conductance.

Índice general

1. Descripción del componente desarrollado	1
1.1. Objetivo general	1
1.2. Objetivos específicos	1
1.3. Alcance	2
1.4. Marco teórico	2
1.4.1. Electrónica molecular	2
1.4.2. Grafeno	4
2. Metodología	7
2.1. Electrodo de grafeno	7
2.2. Autoensamblaje	8
2.3. Microscopio de efecto túnel	10
2.3.1. Topografía	12
2.3.2. Técnica I(s) (Espectroscopia)	13
2.3.3. Preparación de las puntas	15
2.4. Lista de equipos y materiales	15
3. Resultados y discusión	17
3.1. Caracterización del parámetro de red	17
3.2. Transporte de carga	19

4. Conclusiones y recomendaciones	29
4.1. Conclusiones	29
4.2. Recomendaciones	30
Bibliografía	31

Índice de figuras

1.1. Esquema de la unión molecular grafeno-molécula-oro usando un STM.	3
1.2. Estructura cristalina del grafeno	5
1.3. Estructura de bandas del grafeno en la primera zona de Brillouin [19].	6
2.1. Electrodo	8
2.2. Estructura de las SAMs [26].	8
2.3. Estructura química de la molécula 4,4' bifenil-ditiol.	9
2.4. Incubación del sustrato	9
2.5. (a) Microscopio de efecto túnel. (b) Punta de oro y electrodo de grafeno colocados en el STM.	10
2.6. Barrera de potencial.	11
2.7. Diagrama de los niveles de energía de la punta y la muestra separadas por una barrera de potencial de ancho d: a) No hay flujo de electrones. b) Tunelamiento de la punta a la muestra. c) Tunelamiento de la muestra a la punta.	12
2.8. Modos de operación del STM: a) A corriente constante. b) A altura constante.	13

2.9. Representación esquemática de la técnica I(s): (a) La punta de oro se acerca a la superficie del sustrato. (b) La molécula es atrapada formando un puente entre la punta y el grafeno. (c) La unión molecular se rompe.	14
2.10. Curvas de corriente que se obtienen con el método I(S). En amarillo, la curva es netamente por efecto túnel, es decir, la punta no coge la molécula. La curva azul tiene una meseta que corresponde a la formación de la unión.	14
2.11. Corte de la punta de oro.	15
3.1. Morfología del grafeno obtenido por CVD.	18
3.2. Histograma de los valores del parámetro de red con su ajuste gaussiano.	19
3.3. Curvas representativas de corriente.	22
3.4. Representación del caso en que la punta atrapa dos moléculas.	22
3.5. Histogramas de corriente, cada uno con su ajuste gaussiano, además se indican los valores medios de corriente obtenidos del ajuste.	23
3.6. Gráfico de corriente en función del voltaje. los puntos experimentales corresponden a los valores medios obtenidos a partir de los seis histogramas de corriente, Las barras de error corresponden a las desviaciones estándar . Además se incluye el ajuste realizado con la ecuación (3.2).	24
3.7. Estructura inicial con posiciones aproximadas de los átomos. Los carbonos se representan en verde y se ubican en cada esquina de los hexágonos, los átomos de azufre están en color azul, y los hidrógenos en celeste.	26
3.8. (3.7) luego de la optimización.	26
3.9. Nuevas posiciones de los átomos a partir de los datos de (3.8.)	26
3.10. Estructura final de la molécula.	27
3.11. Vista del BPDT sobre YZ	27

Índice de Tablas

2.1. Valores de los voltajes usados.	15
2.2. Equipos y materiales utilizados.	16
3.1. Funciones de trabajo del oro y del grafeno obtenidas con la regresión y reportadas previamente. Además se indican sus respectivos errores relativos.	28
3.2. Valores de conductancia calculados con ± 300 [mV], los re- portados en la literatura y los errores relativos.	28

Capítulo 1

Descripción del componente desarrollado

1.1. Objetivo general

Obtener la conductancia eléctrica en la unión molecular grafeno-4,4' bifenil-ditiol-oro de manera experimental mediante la técnica $I(s)$ usando un microscopio de efecto túnel (STM).

1.2. Objetivos específicos

1. Autoensamblar moléculas orgánicas de 4,4' bifenil-ditiol sobre la superficie de electrodos de grafeno obtenido mediante deposición química en fase de vapor (CVD)
2. Obtener curvas de corriente vs distancia, $I(s)$, de la unión molecular grafeno- 4,4' bifenil-ditiol- punta de oro del STM.
3. Realizar el análisis estadístico de las curvas $I(s)$ para poder determinar el valor medio de la conductancia de la unión molecular.
4. Comparar el resultado con los valores experimentales de conductancia disponibles en la literatura.

1.3. Alcance

Este proyecto busca determinar la conductancia eléctrica en la unión molecular formada por un electrodo de carbono, una molécula y un electrodo metálico, usando un microscopio de efecto túnel (STM). El electrodo carbonáceo corresponde a grafeno comercial, obtenido mediante deposición química en fase de vapor (CVD), con la punta del STM, hecha a partir de un hilo de oro, como el electrodo metálico. La molécula utilizada es el 4,4' bifenil-ditiol. Todos los materiales están disponibles en el Laboratorio de Materia Condensada.

Esta unión molecular ha sido estudiada mediante varias técnicas, incluyendo la técnica $I(s)$, la misma que se utiliza en este trabajo. Por ello, los resultados obtenidos se compararán con los reportados en la literatura. Sin embargo, en estas investigaciones no se ha estudiado el comportamiento de la corriente a distintos voltajes; de tal manera que, este proyecto complementa los estudios que ya han sido realizados, pues fue posible analizar también el comportamiento rectificador construyendo una curva de corriente-voltaje.

La importancia de este trabajo radica en dominar la microscopía de efecto túnel para determinar la conductancia eléctrica en uniones moleculares y en contrastar los valores obtenidos con aquellos reportados previamente por otros autores. Asimismo, analizar el comportamiento de la corriente a distintos valores de voltaje para determinar si existe comportamiento rectificador debido a la asimetría de la unión molecular. Por ello, no se espera contribuir con una publicación científica, sino presentar los resultados en congresos nacionales e internacionales dirigidos a estudiantes de pregrado.

1.4. Marco teórico

1.4.1. Electrónica molecular

La electrónica molecular es un campo interdisciplinario que requiere de las contribuciones de físicos, químicos, biólogos, científicos de mate-

riales y de ingenieros. Está enfocada en la construcción e investigación de circuitos eléctricos usando moléculas o ensamblajes moleculares como "bloques de construcción". Su desarrollo está fuertemente impulsado por el deseo de superar el límite que la tecnología CMOS (*complementary metal-oxide semiconductor*) ha alcanzado en el marco de la ley de Moore. Así, estos dispositivos permitirían una mayor capacidad de procesamiento y almacenamiento, mejorando el rendimiento a un costo reducido y ocupando un espacio físico más pequeño [16, 30].

Desde sus inicios en 1974, cuando Arieh Aviram y Mark Ratner propusieron que una molécula puede actuar como un rectificador [16], la electrónica molecular se ha enfrentado a varios obstáculos. Entre los primeros desafíos que se presentaron estaban: ¿Cómo crear electrodos con *gaps* del tamaño de las moléculas? y ¿cómo inmovilizar una molécula entre un par de electrodos? No fue hasta que Heinrich Rohrer y Gerd Binnig inventaron el microscopio de efecto túnel (STM) en 1982 que se pudo utilizar por primera vez su punta como electrodo superior. Varios años de trabajo dieron como resultado prototipos de dispositivos electrónicos moleculares usando el STM, tales como rectificadores, diodos, fotoswitches, transistores, etc [16, 2].

En la actualidad, las técnicas más usadas para estudiar las propiedades eléctricas de las uniones moleculares con el STM son la de unión por ruptura (*Break-Junction*) y la técnica I(s). La principal diferencia entre ellas es que en la primera, la punta y el sustrato se chocan, mientras que en la segunda, la punta solo se acerca pero no llega a hacer contacto con la muestra [31]. En ambos casos se forma la unión electrodo-molécula-punta del STM para su caracterización eléctrica, figura (1.1).

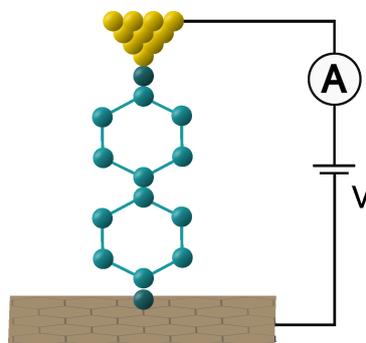


Figura 1.1: Esquema de la unión molecular grafeno-molécula-oro usando un STM.

La amplia variedad de moléculas disponibles ha impulsado el desarrollo de experimentos con diversos enfoques, como la dependencia de la conductancia con los grupos de anclaje, la longitud de la cadena, la interferencia cuántica y la temperatura, que han contribuido a comprender los procesos de transporte de carga que rigen a nivel molecular [16].

Principalmente, se han investigado las propiedades eléctricas de las uniones metal-molécula-metal con oro, plata, platino, cobre y aluminio, debido a la relativa facilidad de su preparación y la variedad de grupos de anclaje que se pueden usar con estos (-SH, -NC, -NH₂ y -COOH). Sin embargo, son inestables a causa de la alta movilidad atómica y todos, excepto el oro, se oxidan fácilmente en condiciones ambientales. Pero, la desventaja de este último es su elevado costo [15, 30, 27].

Por estas razones, ha habido un incremento en el estudio de uniones moleculares usando electrodos carbonáceos en uno o en ambos extremos. Se ha utilizado grafeno, grafito, nanotubos de carbono, etc., puesto que son compatibles con las moléculas orgánicas y estas pueden enlazarse con los materiales a base de carbono covalentemente o mediante interacciones de Van der Waals. [15, 30, 28]. Por otro lado, los materiales a base de carbono están íntimamente asociados con ser amigables con el ambiente, pues no requieren de procesos de extracción destructivos como los metales y pueden ser fácilmente reciclados y reutilizados [8].

Si bien la electrónica molecular se presenta como una candidata a romper los límites actuales de la tecnología CMOS, todavía se deben resolver problemas como la poca reproducibilidad y la baja estabilidad que las uniones moleculares presentan, y que, por ende, no permiten que dispositivos electrónicos moleculares puedan comercializarse [16].

1.4.2. Grafeno

El grafeno es un material bidimensional (2D) cuya estructura cristalina se compone de una red hexagonal y una base formada por dos átomos de carbono como se muestra en la figura (1.2) [9]. Desde 2004, cuando Andre Geim y Konstantin Novoselov lograron obtener por primera vez este material a partir de grafito pirolítico altamente orientado (HOPG) mediante exfoliación mecánica o el método *scotch tape*, el grafeno ha sido objeto

de estudio debido a sus excelentes propiedades ópticas, mecánicas, térmicas y eléctricas [23, 10, 4].

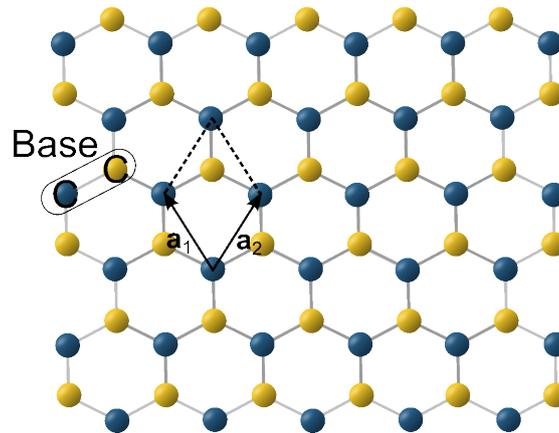


Figura 1.2: Estructura cristalina del grafeno

La estructura hexagonal del grafeno se debe a la hibridación sp^2 . En esta hibridación se forman enlaces σ y π , los primeros son los responsables de sus notables propiedades mecánicas, por ejemplo, un módulo de Young de 1 [TPa]. Mientras que los segundos se forman por los orbitales $2p_z$ que se ubican perpendicularmente al plano sobre el que yace su estructura de panal. Los electrones π son deslocalizados y responsables de las excelentes propiedades de conducción eléctrica [9, 24].

En la aproximación *tight-binding*, las bandas de conducción y de valencia de los electrones π se intersecan en cada vértice del hexágono. Estos puntos de intersección llevan el nombre de puntos de Dirac. Alrededor de ellos, la relación de dispersión se aproxima como: [19]

$$E^{(\pm)} \approx \pm \hbar v_F |\mathbf{k} - \mathbf{k}_0| \quad (1.1)$$

Donde \mathbf{k}_0 es el número de onda en el punto de Fermi, $v_F \approx 0,87 \times 10^6$ [m/s] es la velocidad de Fermi de los electrones π , y los signos (-) y (+) corresponden a las bandas de valencia y conducción, respectivamente. La ecuación (1.1) implica que el grafeno tiene una relación de dispersión lineal cerca de los puntos de Dirac, dispersión que es característica de partículas sin masa, por ejemplo, los fotones [6]. En el estado base, la banda de valencia está completamente llena por los electrones π [19].

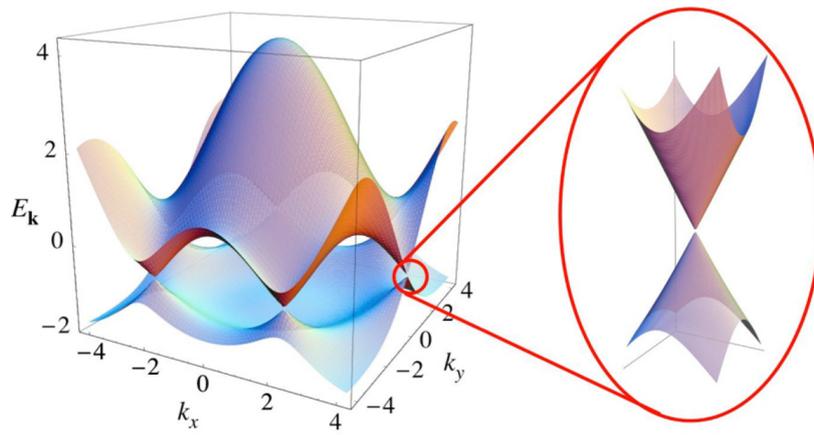


Figura 1.3: Estructura de bandas del grafeno en la primera zona de Brillouin [19].

En este proyecto, se empleó grafeno como electrodo inferior debido a sus destacadas propiedades eléctricas mencionadas anteriormente, con el objetivo de formar una unión grafeno-4,4' bifenil-ditiol oro y estudiar sus propiedades de transporte de carga; entre ellas, la conductancia eléctrica y la posibilidad de un efecto rectificador de corriente debido a la asimetría de la unión molecular.

Capítulo 2

Metodología

Todos los materiales y equipos utilizados en este trabajo se encuentran disponibles en el laboratorio de Materia Condensada de la Escuela Politécnica Nacional.

2.1. Electrodo de grafeno

Como electrodo se utilizó una lámina de grafeno de 5×5 [mm²], figura (2.1). Este grafeno, de origen comercial, fue obtenido mediante deposición química en fase de vapor (CVD) sobre cobre. La técnica de síntesis CVD consiste en depositar el material para que forme una capa delgada sobre un sustrato por medio de reacciones químicas de sustancias en fase gaseosa. Esta es una técnica *bottom-up* ampliamente usada para sintetizar grafeno monocapa [24]. La lámina se pegó al portamuestras, un disco magnético, con pintura de plata. Primero, se realizó una limpieza minuciosa del disco con etanol. Luego, se agitó la pintura de plata en el *vortex* durante diez minutos. Posteriormente, con un pincel fino, se aplicó un punto de pintura en el centro del portamuestras para finalmente colocar el grafeno. También se aplicó una pequeña cantidad de pintura en las esquinas de la lámina para asegurar su fijación. Para el proceso de curado de la pintura, se introdujo el electrodo en la estufa y se mantuvo a una temperatura de 150 [°C] durante cuarenta minutos. Al término, se sacó y se dejó enfriar a temperatura ambiente.



Figura 2.1: Electrodo

2.2. Autoensamblaje

Las monocapas autoensambladas (SAMs, por sus siglas en inglés, Self-Assembled Monolayers) son ensambles de moléculas orgánicas que se depositan sobre metales y óxidos metálicos. La deposición ocurre cuando el sustrato es incubado en una solución de las moléculas. En este proceso, las moléculas se adsorben (química o físicamente) sobre el sustrato, al inicio en distintos puntos del sustrato; y a medida que transcurre el tiempo, mientras más moléculas se depositan, la monocapa se va formando. Para que se genere este proceso, las moléculas que componen las SAMs tienen un grupo funcional o “cabeza” que muestra una alta afinidad con el sustrato [26, 17, 1]. Además del "grupo cabeza", las moléculas están formadas por un esqueleto, responsable del orden molecular, generalmente compuesto por un oligómero aromático o una cadena alifática, y por un grupo terminal funcional, figura (2.2) [26].

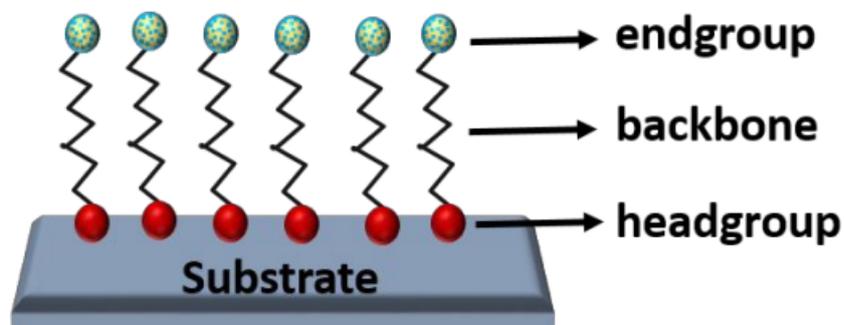


Figura 2.2: Estructura de las SAMs [26].

Los casos más estudiados de SAMs son los de la adsorción de alcanotioles sobre oro, plata, cobre, paladio y platino. La gran afinidad de los tioles con estos metales permite la generación de superficies orgánicas bien definidas con funcionalidades químicas útiles y altamente modificables en la interfaz expuesta [1]. Los materiales carbonáceos no tienen la misma facilidad de unión con los tioles, por lo que para formar monocapas se debe dejar el sustrato en la solución por un tiempo prolongado. [22].

En este trabajo se utilizó como molécula el 4,4'-bifenil-ditiol (BPDT), figura (2.3), cuyo esqueleto está formado por dos bencenoides aromáticos unidos mediante un enlace C-C [13]. Los grupos funcionales en la cabeza y en la terminal son los mismos, un tiol (-SH) en cada lado, lo que la convierte en una molécula simétrica.



Figura 2.3: Estructura química de la molécula 4,4' bifenil-ditiol.

La molécula de BPDT se disolvió en metanol a una concentración de $1,2 \times 10^{-4}$ [M]. Antes de la incubación, el electrodo se limpió con un chorro de metanol y se secó con gas nitrógeno. El electrodo se introdujo en la solución durante diez minutos, figura (2.4). Posteriormente, se sacó y se volvió a utilizar nitrógeno para secarlo. El flujo de gas aplicado fue leve para evitar que la lámina se desprenda del portamuestras.



Figura 2.4: Incubación del sustrato

2.3. Microscopio de efecto túnel

El STM hace uso de un fenómeno cuántico, el efecto túnel, para escanear superficies de materiales conductores con una punta metálica y crear imágenes. La punta se coloca lo suficientemente cerca de la superficie, una separación menor a 1 [nm] , para que las funciones de onda de los átomos de la superficie se solapen con los de la muestra, figura (2.5). Al aplicar un voltaje entre la punta y la muestra, puede existir tunelamiento de electrones entre ambos [2].

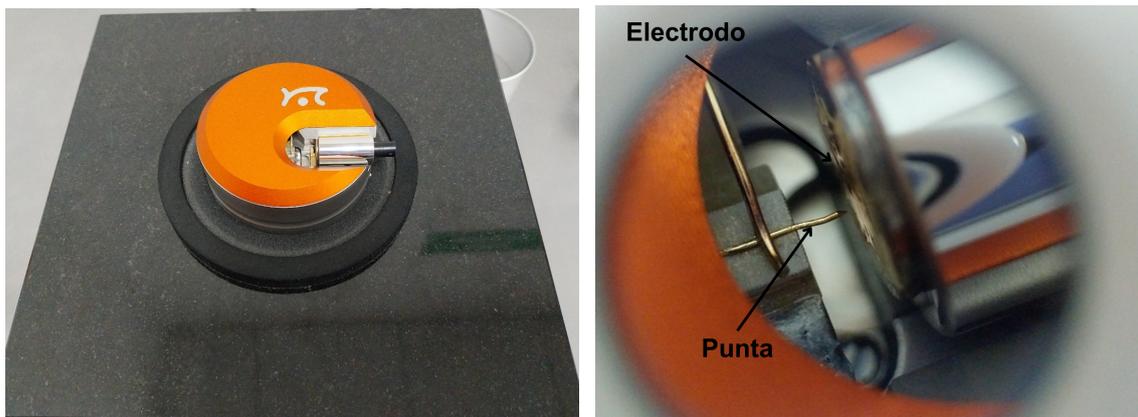


Figura 2.5: (a) Microscopio de efecto túnel. (b) Punta de oro y electrodo de grafeno colocados en el STM.

Efecto túnel

Acorde a la física clásica, si una partícula tiene una energía menor que una barrera de potencial, esta no será capaz de atravesarla, sin embargo, desde la mecánica cuántica existe una probabilidad finita de que la partícula pueda hacerlo [7]. El sistema de un electrón de masa m con energía E , en una dimensión, que incide desde la izquierda a una barrera de potencial de altura V_0 y de ancho d , puede ser separado en tres regiones, como se representa en la figura (2.6).

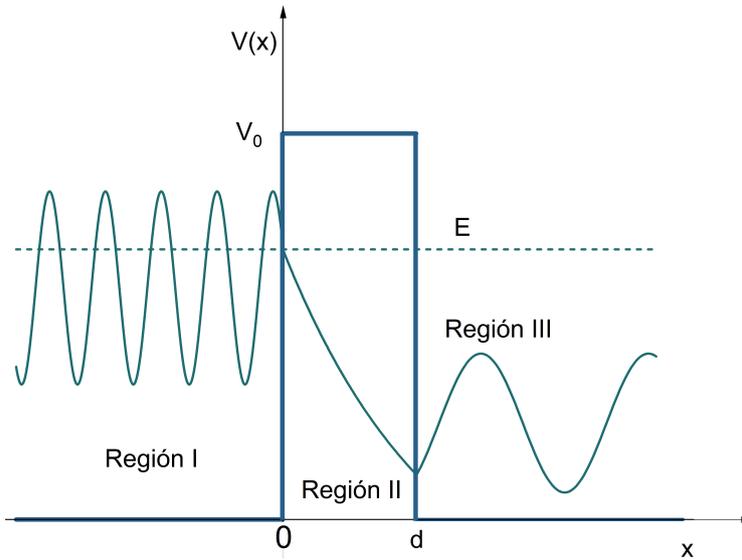


Figura 2.6: Barrera de potencial.

El coeficiente de transmisión:

$$T = \frac{1}{1 + \frac{1}{4} \left(\frac{k_1^2 + k_2^2}{k_1 k_2} \right)^2 \sinh^2(k_2 d)} \quad (2.1)$$

tiene un valor finito; entonces, la probabilidad de encontrar al electrón en $x > d$ es finita. $k_1 = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$ y $k_2 = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}}$ son los números de onda.

Los electrones de valencia de la punta y de la muestra se ubican en niveles discretos de energía. Cada estado puede ser ocupado solo por dos electrones, pues deben obedecer el principio de exclusión de Pauli. En un metal, a temperatura $T = 0$ [K], en el estado base los electrones se ubican desde el nivel mas bajo hasta el nivel de Fermi (con energía E_F). Incluso a temperaturas ambientales, el número de electrones que son excitados a niveles mas altos de energía es despreciable. Para arrancar a los electrones de la superficie se requiere de una energía extra llamada función de trabajo W . [7].

Suponiendo que la función de trabajo de la punta W_T y de la muestra W_S es la misma (2.7), si no se aplica una diferencia de potencial, los estados se hallan completamente llenos en ambos lados de la barrera, por ello los electrones no encontrarán estados accesibles y no existirá flujo de electrones. Al aplicar un potencial externo V_a , la función de trabajo decrece a $W - eV_a$ (e es la carga del electrón), haciendo que el nivel de

Fermi bajo en uno de los lados de la barrera, con lo que existen nuevos estados vacantes, permitiendo así el tunelamiento de los electrones [7].

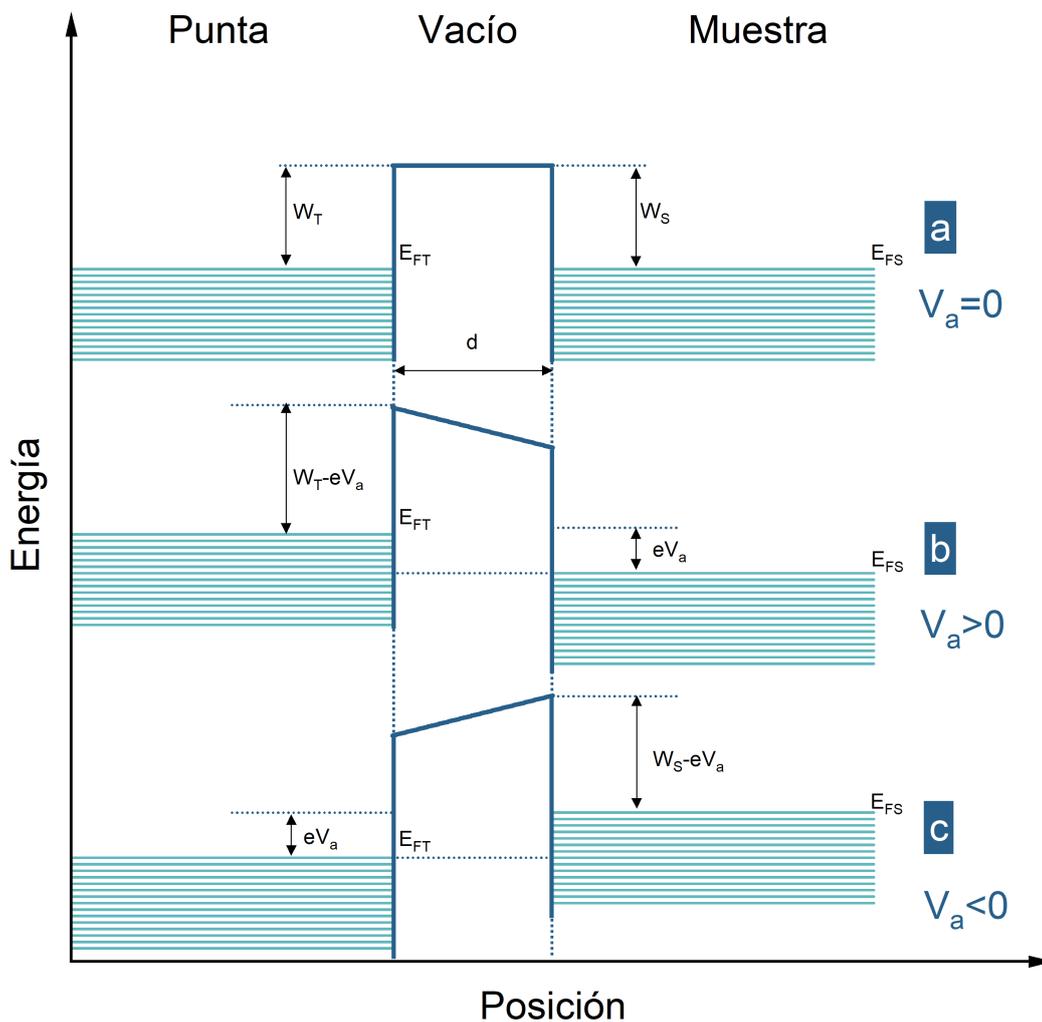


Figura 2.7: Diagrama de los niveles de energía de la punta y la muestra separadas por una barrera de potencial de ancho d : a) No hay flujo de electrones. b) Tunelamiento de la punta a la muestra. c) Tunelamiento de la muestra a la punta.

2.3.1. Topografía

El STM utiliza una punta metálica para escanear la superficie de la muestra “línea por línea” y devuelve una imagen que permite visualizar su estructura. Tiene dos modos de operación: a corriente constante y a altura constante, figura (2.8). En el primer modo, la corriente túnel se mantiene constante aplicando una diferencia de potencial entre la pun-

ta y la muestra, ajustando continuamente la altura de la punta y, por ende, variando la separación entre ellas [7]. En el segundo modo el escaneo es más rápido ya que no es necesario ajustar la altura de la punta continuamente. Se utiliza preferiblemente en superficies planas. En superficies irregulares, existe la posibilidad de que la punta se choque con la muestra [7].

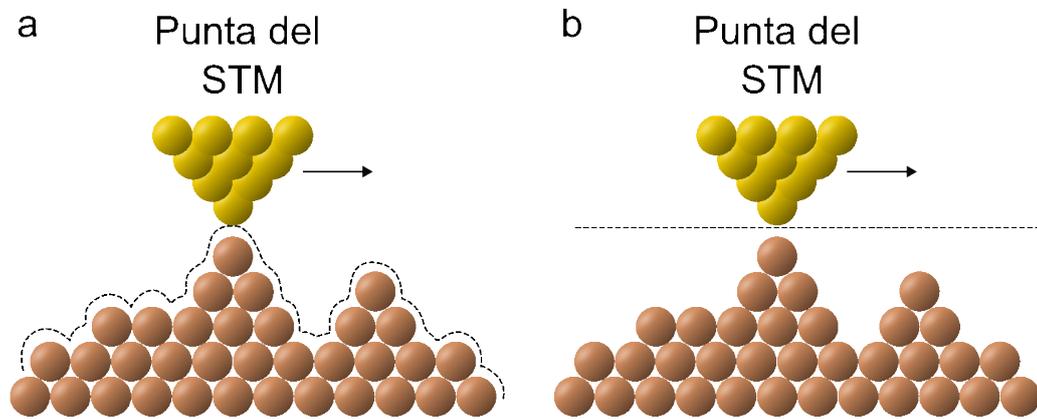


Figura 2.8: Modos de operación del STM: a) A corriente constante. b) A altura constante.

En este trabajo, primero se escaneó la superficie del grafeno en el modo de corriente constante utilizando una punta de platino/iridio para visualizar la estructura cristalina del grafeno. Posteriormente, con las imágenes obtenidas, se determinó el valor del parámetro de red.

2.3.2. Técnica $I(s)$ (Espectroscopia)

La técnica $I(s)$ es un método para medir el transporte de carga en uniones moleculares. Utiliza la punta del STM como una “caña de pescar” que atrapa las moléculas de la superficie del electrodo. Esta consiste en acercar la punta del STM a la superficie del sustrato pero evitando el contacto directo. A continuación, la punta es retraída rápidamente y se registra una curva de corriente (I) en función de la distancia (s), figura (2.9). Este proceso se repite miles de veces, en cada uno de ellos se observan dos tipos de curvas distintivas; la primera es el decaimiento exponencial típico por efecto efecto túnel. Mientras que, la segunda corresponde a un decaimiento exponencial seguido de una meseta a la que le sigue otro otro decaimiento exponencial, figura (2.10). Luego, los datos

obtenidos de las curvas con meseta se someten a un análisis estadístico mediante histogramas. La principal ventaja de esta técnica es que protege la superficie y la punta a la vez [3, 27, 11, 31].

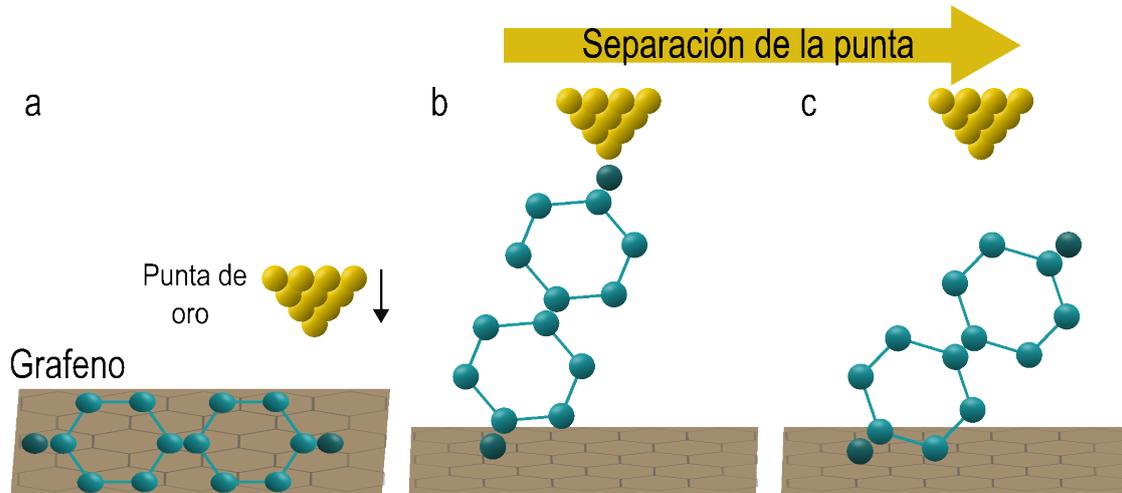


Figura 2.9: Representación esquemática de la técnica I(s): (a) La punta de oro se acerca a la superficie del sustrato. (b) La molécula es atrapada formando un puente entre la punta y el grafeno. (c) La unión molecular se rompe.

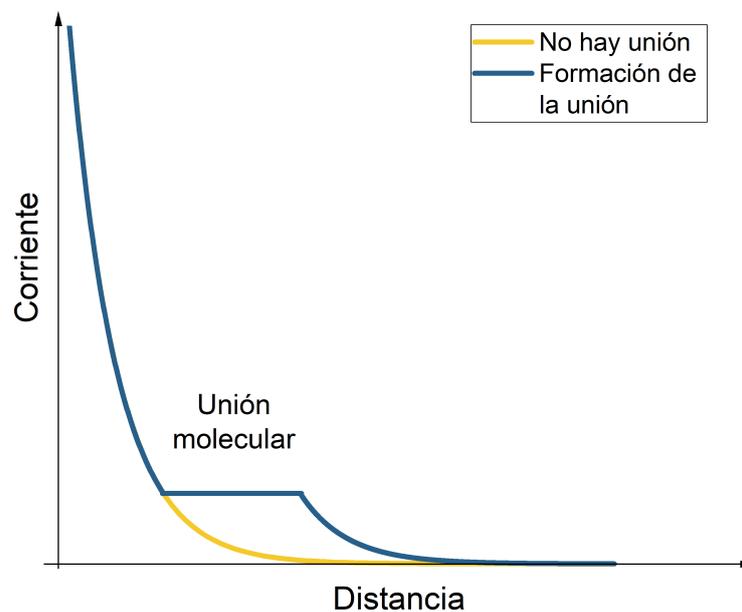


Figura 2.10: Curvas de corriente que se obtienen con el método I(S). En amarillo, la curva es netamente por efecto túnel, es decir, la punta no coge la molécula. La curva azul tiene una meseta que corresponde a la formación de la unión.

Para la unión molecular analizada, se recolectaron 100 curvas I(s) en

las que se formaron las mesetas, para cada voltaje especificado en la tabla (2.1).

Voltaje [mV]	Corriente [nA]
± 300	± 2
± 450	± 3
± 600	± 4

Tabla 2.1: Valores de los voltajes usados.

2.3.3. Preparación de las puntas

Las puntas se obtuvieron a partir de hilos de platino-iridio (90 % - 10 %) y de oro (99,99 %) con un diámetro de 0,25 [mm]. Para manipular el alambre se utilizaron pinzas que fueron previamente desinfectadas con etanol. Se tomó un pedazo de alambre de alrededor de 5 [mm] de largo, y en uno de los extremos se realizó un corte limpio formando un ángulo de 45° entre el hilo y la pinza de corte, como se indica en la figura (2.11). Cortar una buena punta fue fundamental, ya que de esto dependía en gran medida la calidad de las medidas realizadas con el STM. Una vez conseguida una punta afilada, no se debía tocar ese extremo.

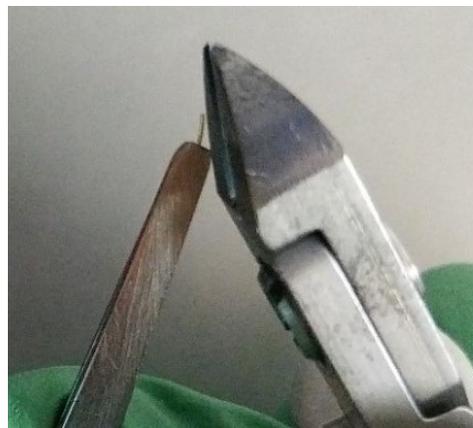


Figura 2.11: Corte de la punta de oro.

2.4. Lista de equipos y materiales

En la tabla (2.2) se presentan los principales equipos y materiales usados en este proyecto.

	Marca	Pureza
NaiοSTM	Nanosurf	-
Grafeno monocapa depositado sobre cobre	Graphene Supermarket	-
Hilo de oro	GoodFellow	99.99%
Hilo de platino-iridio	Nanosurf	90% Pt / 10% Ir
Pasta conductora de plata	Sigma-Aldrich	-

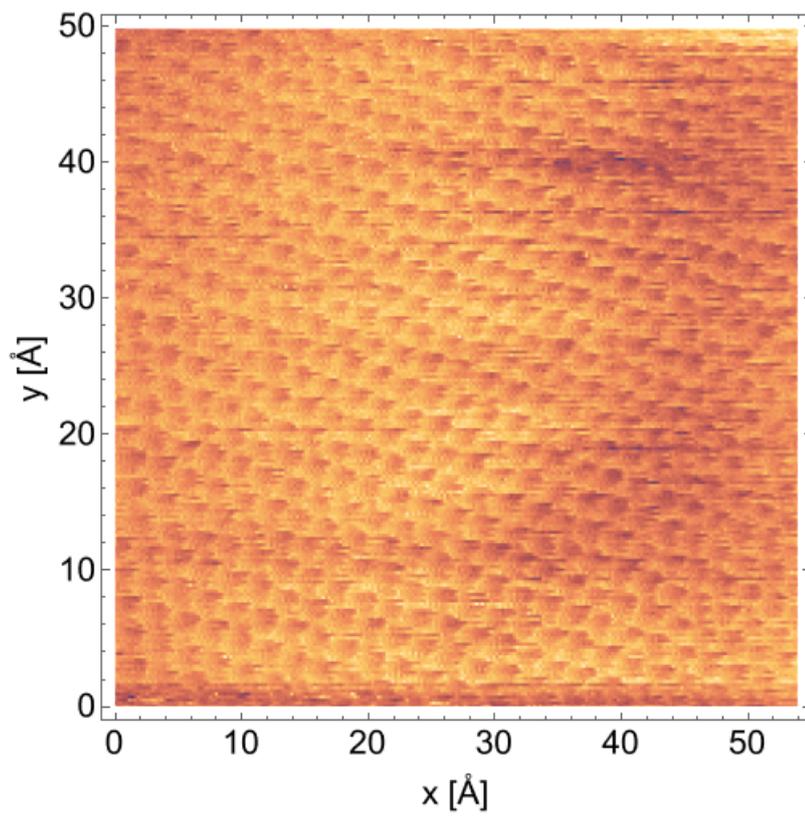
Tabla 2.2: Equipos y materiales utilizados.

Capítulo 3

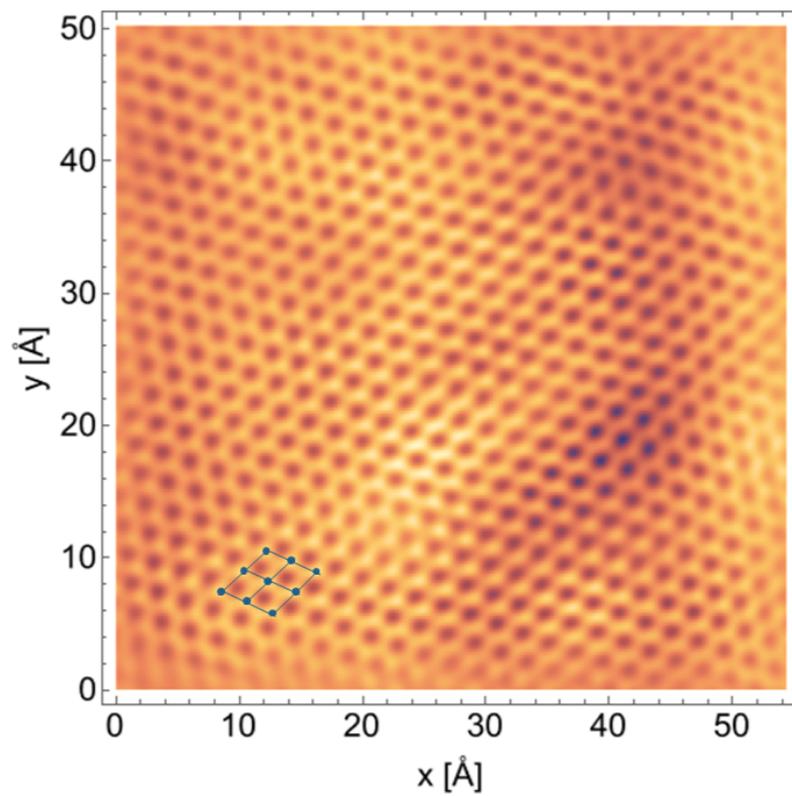
Resultados y discusión

3.1. Caracterización del parámetro de red

Como trabajo previo, se analizó la morfología del grafeno utilizado. Para ello, se escanearon distintas zonas de la superficie con el STM usando el modo corriente constante y se adquirieron varias imágenes. La figura (3.1a) es un ejemplo del tipo de imágenes obtenidas y corresponde a la visualización apenas el STM termina el escaneado. Por otro lado, la figura (3.1b) permite visualizar con claridad el cristal bidimensional, pues es el resultado de aplicar una transformada rápida de Fourier a la primera. A partir de las imágenes tratadas, de alrededor de $50 \text{ [Å]} \times 50 \text{ [Å]}$, se recolectaron los datos para calcular un valor de parámetro de red experimental. La figura (1.2) muestra la estructura hexagonal del grafeno, caracterizada por tener dos vectores primitivos con el mismo módulo. Este recibe el nombre de parámetro de red. Por medio del histograma de la figura (3.2) se pudo hacer un ajuste gaussiano que permitió obtener un parámetro de red del grafeno de $2,26 \pm 0,18 \text{ [Å]}$, mientras que el valor teórico es de $2,46 \text{ [Å]}$.



(a) Imagen obtenida con el STM, sin tratar.



(b) (3.1a) luego de realizar la transformada rápida de Fourier (FFT).

Figura 3.1: Morfología del grafeno obtenido por CVD.

El error relativo porcentual entre el valor experimental y el esperado es del 8%. Como se mencionó previamente, el grafeno usado en este proyecto se encuentra depositado sobre una capa de cobre, lo que causa interacciones entre los átomos de carbono y cobre que no se contemplan en el modelo teórico y que pueden ser uno de los factores que nos arrojan un valor inferior al esperado. Sin embargo, el error es inferior al 10%, lo que se puede considerar como aceptable y la desviación estándar casi cubre el valor ideal.

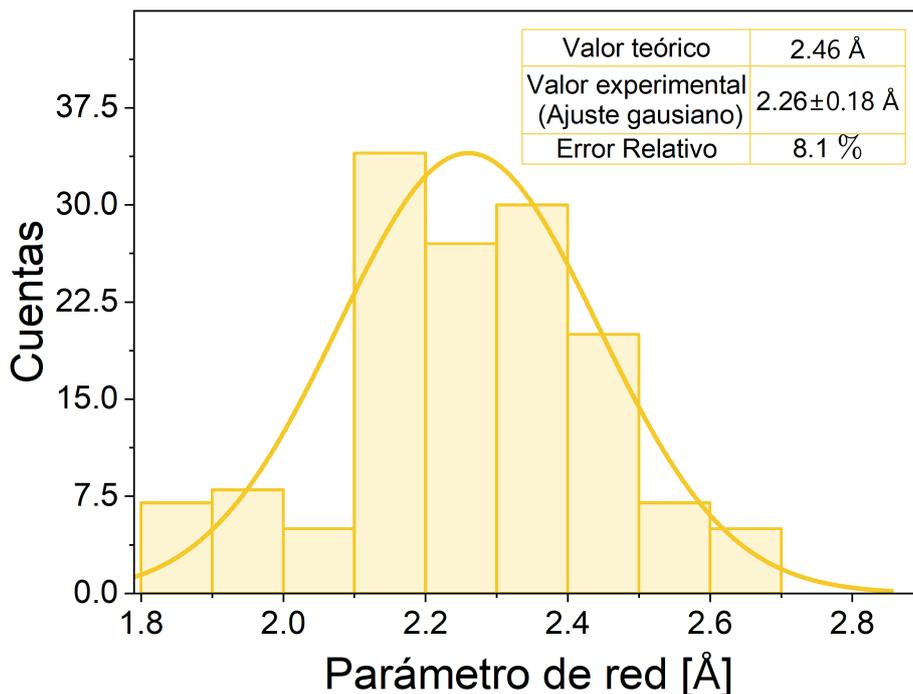


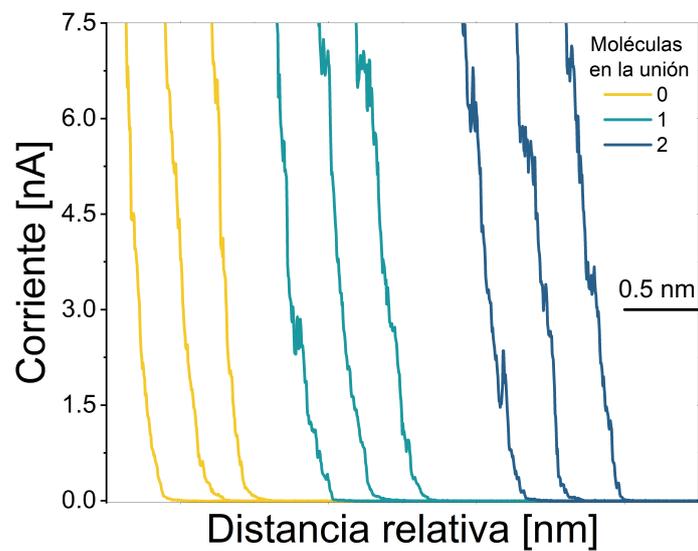
Figura 3.2: Histograma de los valores del parámetro de red con su ajuste gaussiano.

3.2. Transporte de carga

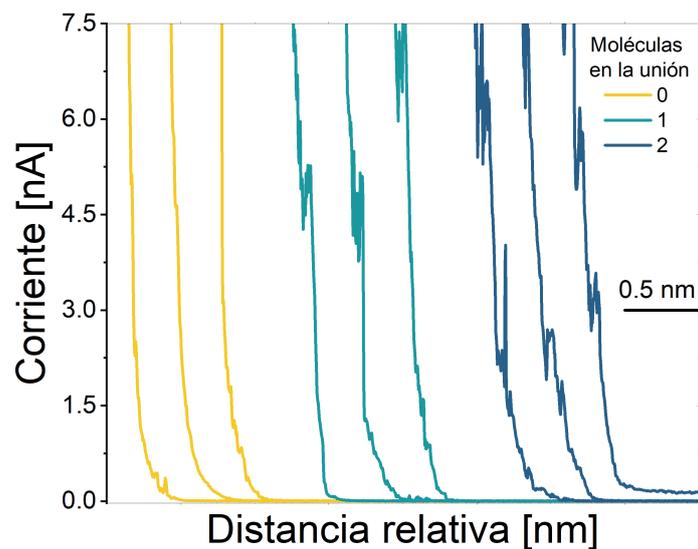
En esta parte del trabajo, se utilizó el STM en modo *Spectroscopy*, como se detalló en la sección (2.3.2). En las figura (3.3) se muestran los tipos de curvas representativas $I(s)$ que se obtuvieron con los seis voltajes configurados (300 [mV], -300 [mV], 450 [mV], -450 [mV], 600 [mV] y -600 [mV]) para la unión grafeno-molécula-oro. En cada gráfico se pueden visualizar tres tipos de curvas. Las primeras, representadas en amarillo, ocurren cuando la punta del STM no logra capturar la molécula o cuando en la zona de medición no se llegaron a depositar dichas moléculas. Así,

lo que se observa es el decaimiento por efecto túnel descrito en la sección (2.3).

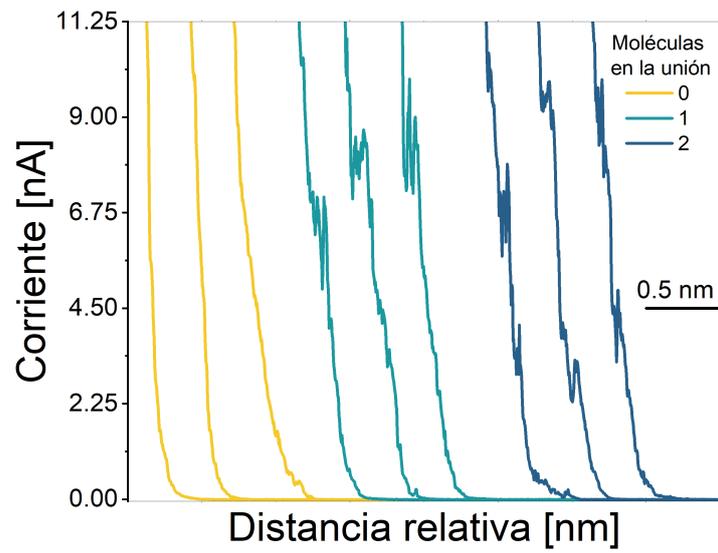
Los otros dos tipos de curvas, en verde y azul, corresponden a los casos en los que sí se forma un puente entre la punta y el sustrato por medio de la molécula, y son las que se recolectan para el posterior análisis de datos. En ambos casos, las curvas registran mesetas. Para las curvas verdes, con una sola meseta, la punta engancho a una sola molécula, como en la representación de la figura (1.1). Mientras tanto, las curvas en azul, con dos mesetas, se observan cuando se adhieren dos moléculas a la punta, como en la figura (3.4) [21].



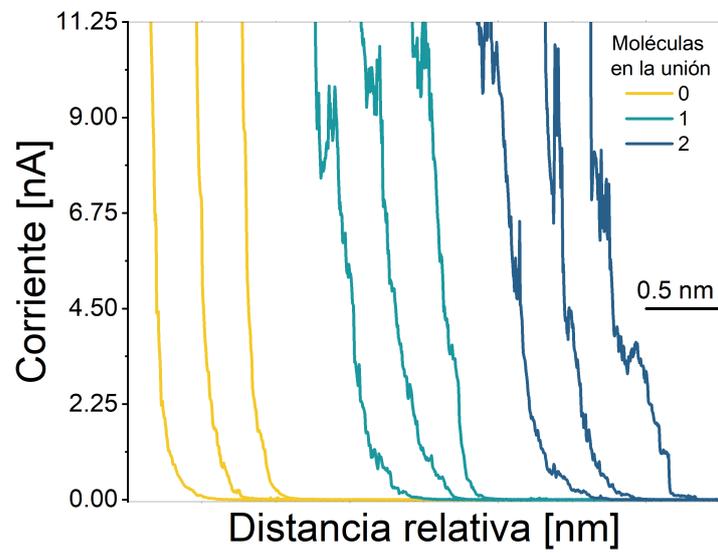
(a) 300 [mV].



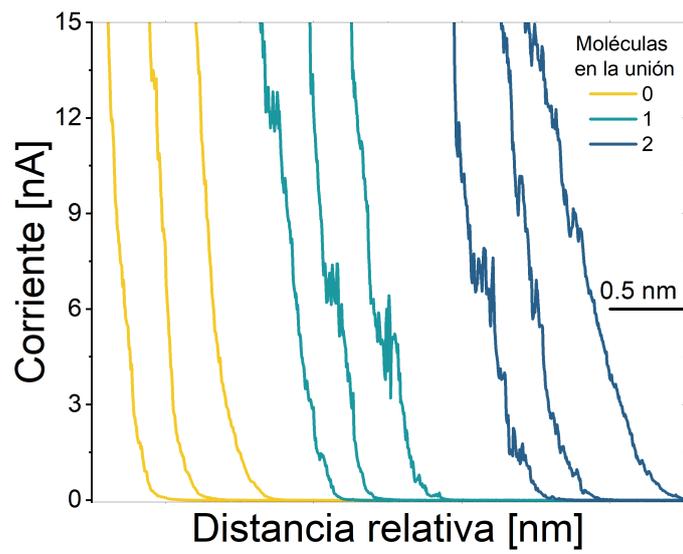
(b) -300 [mV].



(c) 450 [mV].



(d) -450 [mV].



(e) 600 [mV].

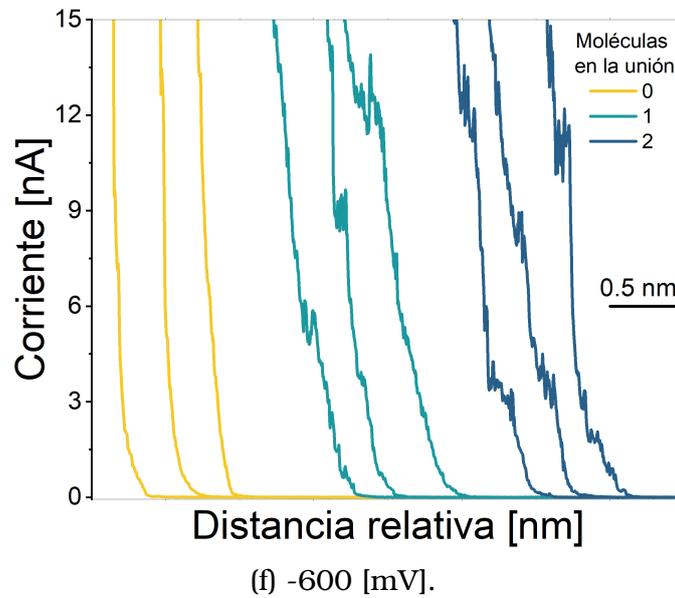


Figura 3.3: Curvas representativas de corriente.

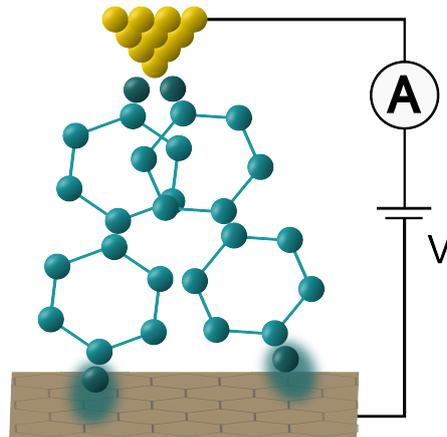
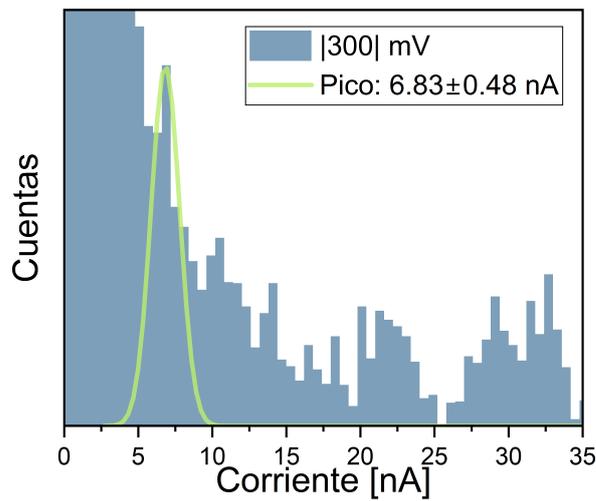
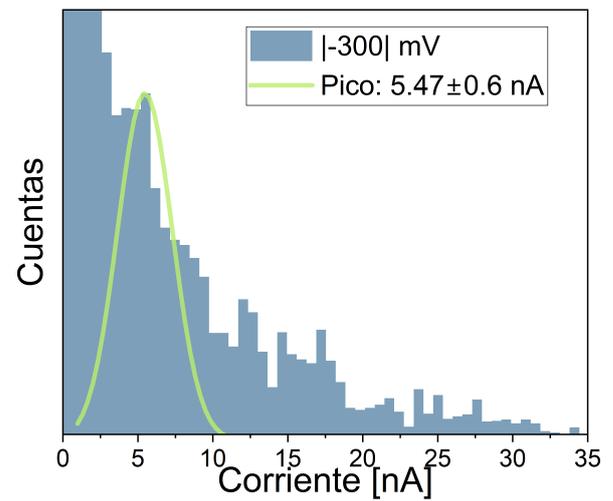


Figura 3.4: Representación del caso en que la punta atrapa dos moléculas.

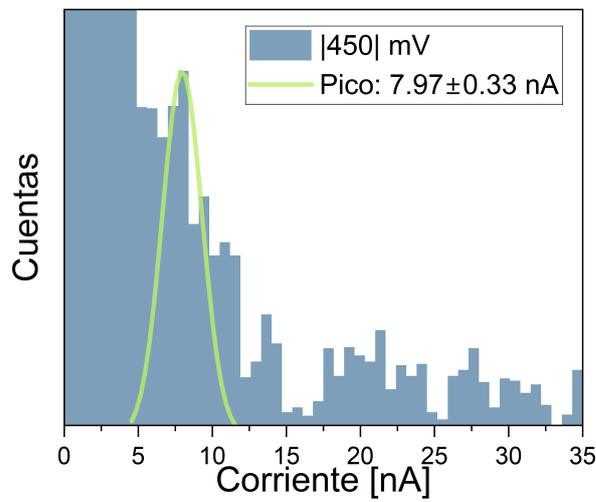
Con las cien curvas $I(s)$ de cada uno de los seis voltajes, se construyeron los histogramas de corriente que se presentan en la figura (3.5). Todos se sometieron a un análisis estadístico, con el cual se obtuvieron los valores medios de corriente mediante un ajuste gaussiano. Como el interés radica en conocer el comportamiento rectificador de esta unión molecular debido a la asimetría introducida por el electrodo de grafeno, se graficó la curva corriente-voltaje $I - V$, que se muestra en la figura (3.6). Por la simetría de los puntos graficados, la unión no presenta rectificación.



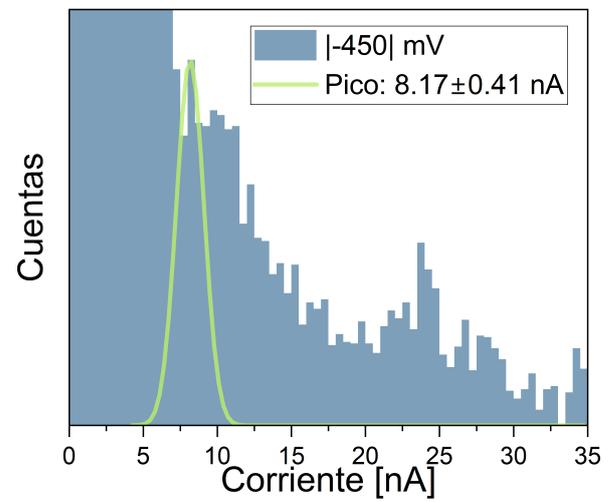
(a) 300 mV.



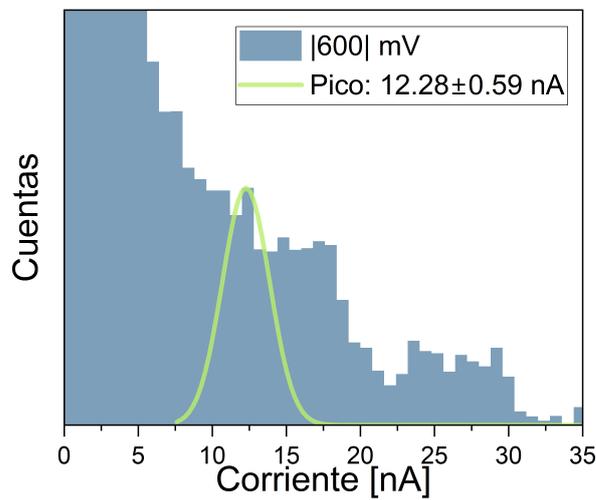
(b) -300 mV.



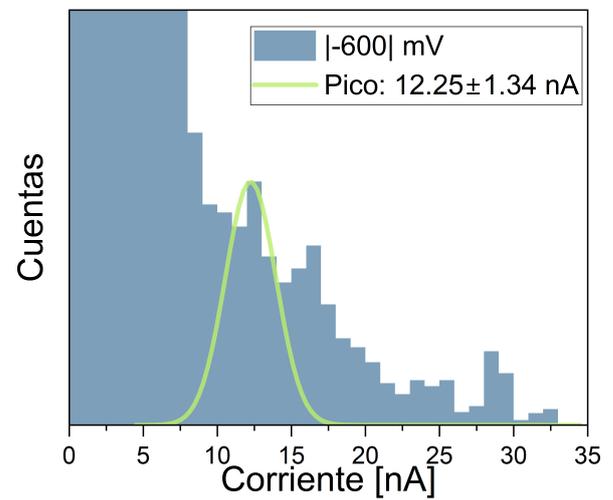
(c) 450 mV.



(d) -450 mV.



(e) 600 mV.



(f) -600 mV.

Figura 3.5: Histogramas de corriente, cada uno con su ajuste gaussiano, además se indican los valores medios de corriente obtenidos del ajuste.

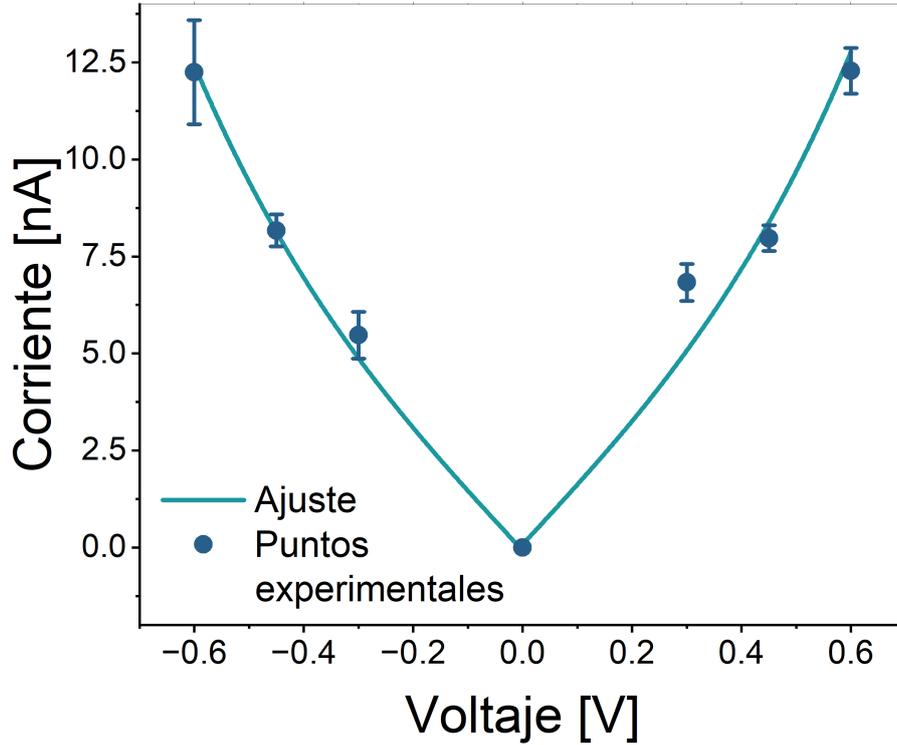


Figura 3.6: Gráfico de corriente en función del voltaje. los puntos experimentales corresponden a los valores medios obtenidos a partir de los seis histogramas de corriente, Las barras de error corresponden a las desviaciones estándar . Además se incluye el ajuste realizado con la ecuación (3.2).

Para poder realizar un ajuste a los datos, fue necesario saber cuál es el modelo teórico que describe el transporte de carga en uniones moleculares. De manera general, la corriente eléctrica a través de una unión molecular (en función del voltaje aplicado), puede ser descrita con la ecuación de Landauer-Büttiker:

$$I(V) = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} dE \tau(E) [f_L(E) - f_R(E)] \quad (3.1)$$

Donde $f_L(E)$, $f_R(E)$, $\tau(E)$, e y h son las funciones de distribución de Fermi de cada uno de los electrodos, la transmisión de la molécula, la carga del electrón y la constante de Planck, respectivamente [14]. Sin embargo, se puede abordar la descripción teórica conociendo que en estas uniones hay dos casos extremos de mecanismos de transporte de carga: estos son el *tunneling* y el *hopping*. El transporte puede ser descrito como la propagación de la función de onda del electrón entre los electrodos,

modulada por una molécula entre ellos. Si la fase y energía del portador de carga se mantienen durante todo el proceso, se considera que el mecanismo es el *tunneling*. Por otro lado, si existe relajación dentro de la unión y se requiere activación térmica, es considerado *hopping*. Generalmente, el *tunneling* gobierna para distancias cortas, no mayores a 5 [nm], y el *hopping* en distancias largas [18, 20].

Puesto que el BPDT es una molécula corta, de longitud $L = 1,34$ [nm], el mecanismo de transporte de carga dominante en la unión grafeno-BPDT-oro es el *tunneling*. El modelo teórico más usado para describir el mecanismo de tunelamiento no resonante fue desarrollado por Simmons: [25]

$$I(V) = A \left(\frac{e}{2\pi\hbar L^2} \right) \left\{ \left(\Phi_{Au} - \frac{eV}{2} \right) \exp \left[-\frac{4\pi L}{\hbar} \sqrt{2m} \left(\Phi_{Au} - \frac{eV}{2} \right)^{1/2} \right] - \left(\Phi_{Grafeno} + \frac{eV}{2} \right) \exp \left[-\frac{4\pi L}{\hbar} \sqrt{2m} \left(\Phi_{Grafeno} + \frac{eV}{2} \right)^{1/2} \right] \right\} \quad (3.2)$$

Donde L la longitud de la molécula, m es la masa del electrón, Φ_{Au} y $\Phi_{Grafeno}$ son las funciones de trabajo del oro y del grafeno respectivamente y A es el área de contacto de la molécula con la superficie del grafeno.

Para determinar la longitud del 4-4' bifenil ditiol se implementó un código en *SIESTA*, que basa sus cálculos en la teoría del funcional de la densidad (DFT), para relajar la geometría de la molécula. Se utilizó la aproximación del gradiente generalizado (GGA) con el potencial de intercambio y correlación desarrollado por Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE).

Primero, se introdujeron las posiciones aproximadas de los átomos, todos sobre el plano XY como se muestra en la figura (3.7), esto arrojó la geometría de la figura (3.8). Este resultado se usó como un nuevo *input*, pero se intercambiaron las posiciones $Y-Z$ de los 4 átomos de carbono y los 4 de hidrógeno del segundo anillo, figura (3.9).

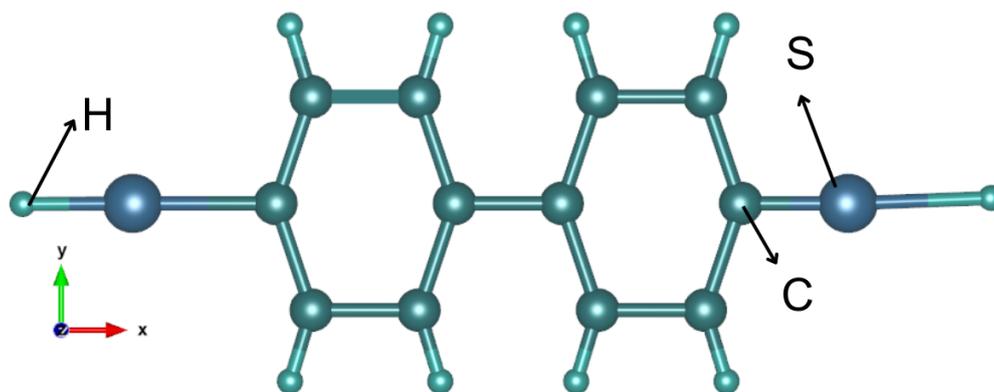


Figura 3.7: Estructura inicial con posiciones aproximadas de los átomos. Los carbonos se representan en verde y se ubican en cada esquina de los hexágonos, los átomos de azufre están en color azul, y los hidrógenos en celeste.

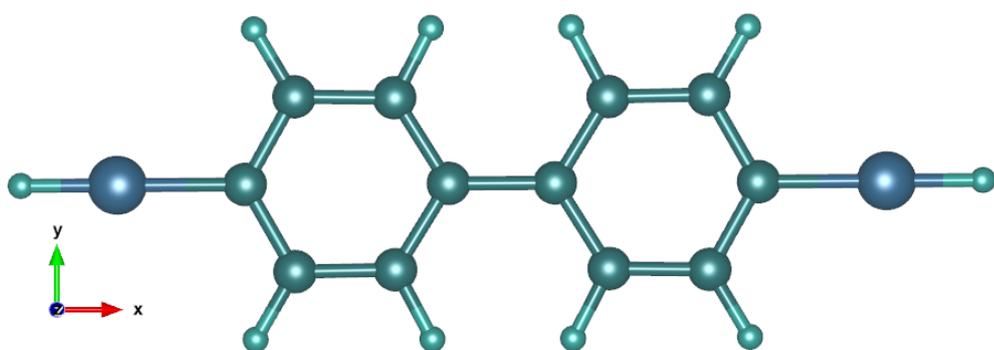


Figura 3.8: (3.7) luego de la optimización.

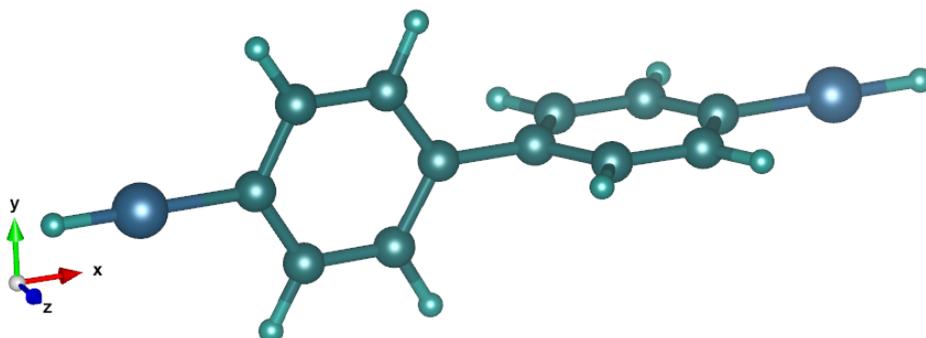


Figura 3.9: Nuevas posiciones de los átomos a partir de los datos de (3.8.)

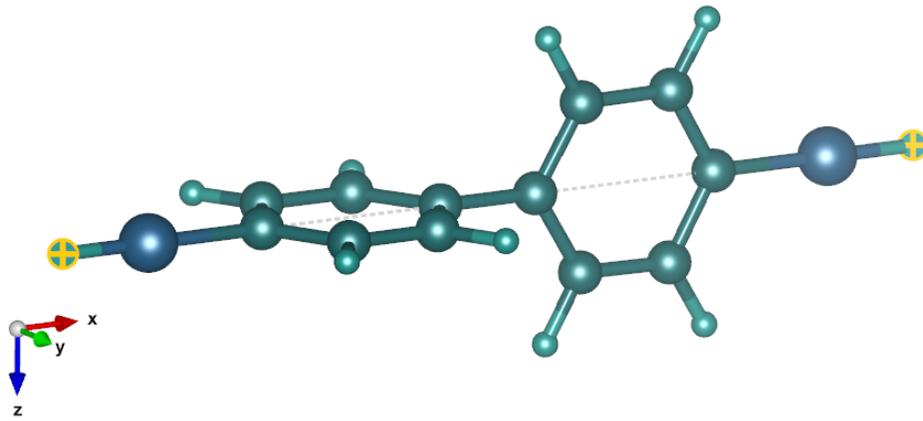


Figura 3.10: Estructura final de la molécula.

Para calcular A se multiplicaron las distancias que se muestran en la figura (3.11), dando un valor de $0,19 \text{ [nm}^2\text{]}$

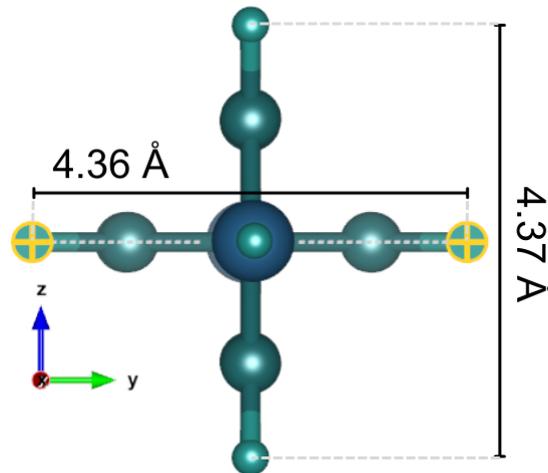


Figura 3.11: Vista del BPDT sobre YZ

Por medio del ajuste realizado a los datos se pudo obtener los valores de las funciones de trabajo del oro y del grafeno, $\Phi_{Au} = 5,239 \pm 0,001 \text{ [eV]}$ y $\Phi_{Grafeo} = 5,244 \pm 0,001 \text{ [eV]}$. Se observa que esos valores son similares, pues al no existir rectificación las barreras de potencial se encuentran a la misma altura.

En la tabla (3.1) se muestra la comparativa entre las funciones de trabajo obtenidas con la regresión y valores reportados en la literatura.

Φ	Regresión	Literatura	Error relativo
Oro	5,239 [eV]	5,1 [eV] [12]	2,73 %
Grafeno	5,244 [eV]	4,61 [eV] [29]	13,75 %

Tabla 3.1: Funciones de trabajo del oro y del grafeno obtenidas con la regresión y reportadas previamente. Además se indican sus respectivos errores relativos.

Finalmente, en la figura (3.6) se puede observar que existe una región lineal y que contiene a los puntos en ± 300 [mV]. En estos puntos se puede calcular la conductancia G mediante la ley de Ohm: [5]

$$V = \frac{I}{G} \quad (3.3)$$

En la tabla (3.2) se muestran los valores de conductancia calculados y los reportados por Tao et al. [27] para la misma unión molecular obtenidos mediante simulaciones DFT y experimentalmente a 300 [mV] con la técnica I(s),

$G_{calculado}$ [nS]	G_{DFT} [nS]	G_{exp} [nS]	Error relativo _{DFT}	Error relativo _{exp}
300 [mV]: 22,77	22,70	18,50	0,3 %	23 %
- 300 [mV]: 18,23			19,69 %	1,46 %

Tabla 3.2: Valores de conductancia calculados con ± 300 [mV], los reportados en la literatura y los errores relativos.

En resumen, este trabajo investigó el transporte de carga de un dispositivo molecular compuesto por electrodos de grafeno y oro, con BPDT como puente, utilizando la técnica I(s) con un STM. Se recopilaron datos aplicando seis voltajes distintos y se construyó un gráfico corriente-voltaje. La simetría de la curva confirmó que el dispositivo no presenta comportamiento rectificador a pesar del uso de electrodos diferentes. Posteriormente, se ajustaron los datos utilizando el modelo de Simmons, lo que permitió obtener las funciones de trabajo del oro y del grafeno. Finalmente, se determinaron los valores de conductancia en la región óhmica de la curva y se compararon con valores reportados en la literatura.

Capítulo 4

Conclusiones y recomendaciones

4.1. Conclusiones

- El análisis morfológico mediante STM del grafeno obtenido por CVD dio el valor de un parámetro de red de 2,26 [Å], menor que el valor teórico, lo que sugiere interacciones significativas entre el sustrato de cobre y el grafeno.
- La unión molecular grafeno-molécula-oro no tiene un comportamiento rectificador pese a la asimetría introducida por el electrodo de grafeno, es decir, la corriente es la misma al pasar de la punta al grafeno o viceversa, al mismo voltaje.
- Debido a que el 4,4'-bifenil ditiol es una molécula corta, el modelo de Simmons sirve para describir el transporte de carga en la unión grafeno-molécula-oro, permitiendo obtener las funciones de trabajo del oro y del grafeno, con valores similares para ambas, 5,239 [eV] y 5,244 [eV], respectivamente. La función de trabajo para el oro reportada en la literatura es de 5,1 [eV], dando un error relativo de 2,73%. Por otro lado, se encontró reportado un valor de 4,61 [eV] para la función de trabajo del grafeno, arrojando un error relativo de 13,75%.
- Se calculó la conductancia en la zona óhmica para los voltajes de 300

[mV] y -300 [mV], obteniendo $22,77$ [nS] y $18,23$ [nS], respectivamente. Estos valores se compararon con los reportados para la misma unión, tanto por medio de simulaciones ($G_{DFT} = 22,70$ [nS]) como experimentalmente ($G_{exp} = 18,50$ [nS]).

4.2. Recomendaciones

- Se recomienda recolectar más datos de curvas $I(s)$ para cada voltaje y así poder mejorar la resolución de los picos en los histogramas de corriente.
- Se sugiere aplicar otros voltajes entre ± 300 [mV] y ± 600 [mV] para mejorar la curva de corriente-voltaje.
- Se recomienda realizar el estudio de transporte de carga para la misma unión molecular con grafeno depositado por CVD con otra técnica como la Break Junction.
- Se recomienda analizar la unión con los electrodos de grafeno y oro, pero usando moléculas más largas, incluso aquellas que, por su longitud, hagan que el mecanismo principal de transporte de carga en la unión sea el *hopping*.

Referencias bibliográficas

- [1] Self-assembled monolayers of thiolates on metals as a form of nanotechnology. *Chemical reviews*, 105(4):1103–1169, April 2005.
- [2] Scanning the past. *Nature Nanotechnology*, 8(8):539–539, Aug 2013.
- [3] Molecular electronics under the microscope. *Nature Chemistry*, 7(3):181–181, Mar 2015.
- [4] Twenty years of 2d materials. *Nature Physics*, 20(1):1–1, Jan 2024.
- [5] Ioan Bâldea, Yuhong Chen, Miao Zhang, Na Xin, Yunxia Feng, Jiajun Feng, Chuancheng Jia, Xuefeng Guo, and Zuoti Xie. Breakdown of ohm’s law in molecular junctions with electrodes of single-layer graphene. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 15(12):3267–3275, 2024. PMID: 38489078.
- [6] Gana Dash, Satya Pattanaik, and Sriyanka Behera. Graphene for electron devices: The panorama of a decade. *Electron Devices Society, IEEE Journal of the*, 2:77–104, 09 2014.
- [7] Suryakanti Debata, Trupti R. Das, Rashmi Madhuri, and Prashant K. Sharma. *Materials Characterization Using Scanning Tunneling Microscopy: From Fundamentals to Advanced Applications*, pages 217–261. Springer International Publishing, Cham, 2018.
- [8] Ar Rafi Ferdous, Syed Shaheen Shah, Syed Niaz Ali Shah, Bashir Ahmed Johan, Md Abdullah Al Bari, and Md. Abdul Aziz. Transforming waste into wealth: Advanced carbon-based electrodes derived from

refinery and coal by-products for next-generation energy storage. *Molecules*, 29(9), 2024.

- [9] Wing Bun Lee Gao Yang, Lihua Li and Man Cheung Ng. Structure of graphene and its disorders: a review. *Science and Technology of Advanced Materials*, 19(1):613–648, 2018. PMID: 30181789.
- [10] Lewis Gomez, Yi Zhang, and Chongwu Zhou. *Large Scale Graphene by Chemical Vapor Deposition: Synthesis, Characterization and Applications*. 09 2011.
- [11] Wolfgang Haiss, Harm van Zalinge, Simon J. Higgins, Donald Bethell, Horst Höbenreich, David J. Schiffrin, and Richard J. Nichols. Redox state dependence of single molecule conductivity. *Journal of the American Chemical Society*, 125(50):15294–15295, Dec 2003.
- [12] Wilford N. Hansen and Kendall B. Johnson. Work function measurements in gas ambient. *Surface Science*, 316(3):373–382, 1994.
- [13] Namsheer K. and Chandra Sekhar Rout. Conducting polymers: a comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications. *RSC Advances*, 11:5659 – 5697, 2021.
- [14] Manabu Kiguchi and Satoshi Kaneko. Single molecule bridging between metal electrodes. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15:2253–2267, 2013.
- [15] Taekyeong Kim, Zhen-Fei Liu, Chulho Lee, Jeffrey Neaton, and Latha Venkataraman. Charge transport and rectification in molecular junctions formed with carbon-based electrodes. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 111, 07 2014.
- [16] Tianming Li, Vineeth Kumar Bandari, and Oliver G. Schmidt. Molecular electronics: Creating and bridging molecular junctions and promoting its commercialization. *Advanced Materials*, 35(22):2209088, 2023.
- [17] J. Liang, L. G. Rosa, and G. Scoles. Nanostructuring, imaging and molecular manipulation of dithiol monolayers on au(111) surfaces

- by atomic force microscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111:17275–17284, 2007.
- [18] Yuru Liu, Xinkai Qiu, Saurabh Soni, and Ryan C. Chiechi. Charge transport through molecular ensembles: Recent progress in molecular electronics. *Chemical Physics Reviews*, 2(2):021303, 06 2021.
- [19] Antonio Maffucci and Giovanni Miano. Electrical properties of graphene for interconnect applications. *Applied Sciences*, 4(2):305–317, 2014.
- [20] Richard L. McCreery, Haijun Yan, and Adam Johan Bergren. A critical perspective on molecular electronic junctions: there is plenty of room in the middle. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15:1065–1081, 2013.
- [21] Gianluca Milano, Masakazu Aono, Luca Boarino, Umberto Celano, Tsuyoshi Hasegawa, Michael Kozicki, Sayani Majumdar, Mariela Menghini, Enrique Miranda, Carlo Ricciardi, Stefan Tappertzhofen, Kazuya Terabe, and Ilia Valov. Quantum conductance in memristive devices: Fundamentals, developments, and applications. *Advanced Materials*, 34(32):2201248, 2022.
- [22] Lauren Newton, Thomas Slater, Nick Clark, and Aravind Vijayaraghavan. Self assembled monolayers (sams) on metallic surfaces (gold and graphene) for electronic applications. *J. Mater. Chem. C*, 1:376–393, 2013.
- [23] Aamir Razaq, Faiza Bibi, Xiaoxiao Zheng, Raffaello Papadakis, Syed Hassan Mujtaba Jafri, and Hu Li. Review on graphene-, graphene oxide-, reduced graphene oxide-based flexible composites: From fabrication to applications. *Materials*, 15(3), 2022.
- [24] Maryam Saeed, Yousef Alshammari, Shereen A. Majeed, and Eissa Al-Nasrallah. Chemical vapour deposition of graphene—synthesis, characterisation, and applications: A review. *Molecules*, 25(17), 2020.
- [25] J. G. Simmons. Generalized formula for the electric tunnel effect between similar electrodes separated by a thin insulating film. *Journal of Applied Physics*, 34:1793–1803, 1963.

- [26] Mandeep Singh, Navpreet Kaur, and Elisabetta Comini. The role of self-assembled monolayers in electronic devices. *J. Mater. Chem. C*, 8:3938–3955, 2020.
- [27] Shuhui Tao, Qian Zhang, Chunhui He, Xiangfei Lin, Ruochen Xie, Cezhou Zhao, Chun Zhao, Alexander Smogunov, Yannick J Dappe, Richard J Nichols, et al. Graphene-contacted single molecular junctions with conjugated molecular wires. *ACS Applied Nano Materials*, 2(1):12–18, 2018.
- [28] Caiyao Yang, Anjun Qin, Ben Zhong Tang, and Xuefeng Guo. Fabrication and functions of graphene–molecule–graphene single-molecule junctions. *The Journal of Chemical Physics*, 152(12):120902, 03 2020.
- [29] Taeyeun Yoon, Qinke Wu, Dong-Jin Yun, Seong Heon Kim, and Young Jae Song. Direct tuning of graphene work function via chemical vapor deposition control. *Scientific Reports*, 10(1):9870, Jun 2020.
- [30] Qian Zhang, Longlong Liu, Shuhui Tao, Congyi Wang, Cezhou Zhao, César González, Yannick J. Dappe, Richard J. Nichols, and Li Yang. Graphene as a promising electrode for low-current attenuation in nonsymmetric molecular junctions. *Nano Letters*, 16(10):6534–6540, 2016. PMID: 27668518.
- [31] Qian Zhang, Shuhui Tao, Yinqi Fan, Cezhou Zhao, Chun Zhao, Weitaο Su, Yannick J Dappe, Richard J Nichols, and Li Yang. Technical effects of molecule–electrode contacts in graphene-based molecular junctions. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(40):23200–23207, 2018.