AVANCES EN LA VISUALIZACIÓN DE GRUPOS FUNCIONALES EN ÓXIDO DE GRAFENO CON RESOLUCIÓN ATÓMICA

M.S.Moreno,* C.B. Boothroyd,§ M. Duchamp,§ A. Kovacs,§ N. Monge,‡ G.M. Morales,‡ C.A. Barbero‡ y R. Dunin-Borkowski§

Centro Atómico Bariloche, 8400 - S.C. de Bariloche, Argentina. smoreno@cab.cnea.gov.ar
§*Ernst Ruska-Centre for Microscopy and Spectroscopy with Electrons and Peter Grünberg Institute-5, Forschungszentrum Jülich, D-52425 Jülich, Germany*
‡*Universidad Nacional de Río Cuarto, X5804BYA Río Cuarto, Argentina*

El óxido de grafeno (GO) es una forma de grafeno modificada por grupos funcionales tales como grupos ácidos carboxílicos, epóxidos, cetonas y alcoholes entre otros. La estructura y distribución de los grupos funcionales depende del método de síntesis empleado y pueden ser utilizados para adecuar sus propiedades químicas, eléctricas y mecánicas. Es de particular interés conocer la composición química y la distribución espacial de esos grupos funcionales. La identificación directa de dichos grupos mediante microscopía de transmisión de alta resolución no es posible hasta el presente, pero pueden visualizarse mediante la interacción de grupos específicos con cationes pesados tales como Ba^{2+} y estudiar la distribución de esos elementos más pesados.

Las imágenes de TEM (con resolución sub-angstrom) de GO dopado con Ba^{2+} adquiridas a 80kV en el microscopio FEI Titan PICO, que tiene las aberraciones esférica y cromática corregidas, muestran la estructura del GO con un daño por irradiación mínimo, pero no son capaces de discriminar la ubicación de los átomos de Ba de otros grupos presentes. El uso de TEM filtrada en energía (EFTEM) para mapear los bordes $M_{4,5}$ del Ba con buena señal demanda tiempos de exposición prolongados y la dosis requerida induce daño por irradiación, impidiendo la localización de los átomos de Ba con una precisión mejor a unos pocos nanómetros. Estudiamos la evolución in situ en función de la temperatura en el TEM hasta 800°C.

El uso de microscopía de transmisión en modo barrido (STEM) a temperatura ambiente se mostró impracticable debido a la contaminación por migración de los grupos funcionales sobre la superficie del grafeno. No obstante hemos superado este problema de contaminación adquiriendo imágenes del GO a temperaturas iguales o superiores a 400°C, hasta 800°C, usando un portamuestra ultra estable (DENSSolutions) que preserva la resolución del microscopio. La adquisición simultánea de imágenes de STEM de contraste por número atómico (HAADF) y campo claro (BF-STEM) muestra puntos brillantes/oscuros aproximadamente en la misma posición (Fig.1). Esos puntos brillantes se identificaron como átomos de de Ba mediante espectroscopía de electrones de pérdida de energía (EELS), como se muestra en la Fig.2. Los mapas elementales extraídos se presentan en la Fig.2. Estos muestran que el Ca y el O se encuentran en la misma región del GO y que el Ba no está asociado a una concentración significativa de Oxígeno.

En consecuencia las posiciones de los átomos de Ba anclados a grupos funcionales sobre el GO podrían ser relevadas (mapeadas) con resolución atómica mediante la combinación de técnicas de TEM y de espectroscopía. El hecho que se haya observado que el Ca está fuertemente correlacionado con el O sugiere que este elemento podría utilizarse como marcador para las posiciones de los grupos que contienen oxígeno.

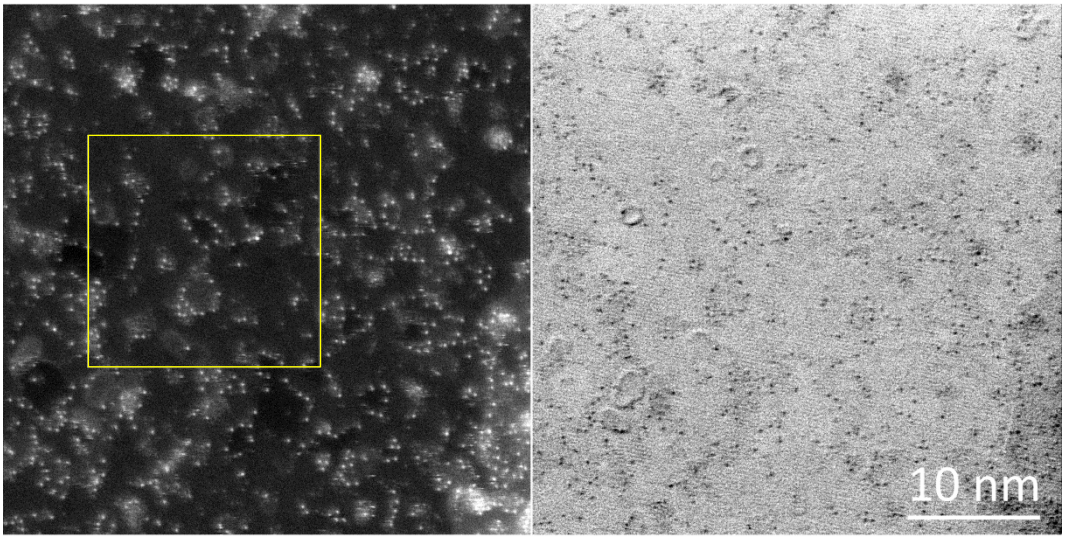

Fig.1. Imágenes de STEM de alto ángulo y de campo claro adquiridas simultáneamente a 800 ºC luego de la adquisición del SI. El recuadro indica en forma aproximada el área estudiada. Nótese que los puntos brillantes en la imagen de HAADF se corresponden con los puntos oscuros en la imagen de BF-STEM.

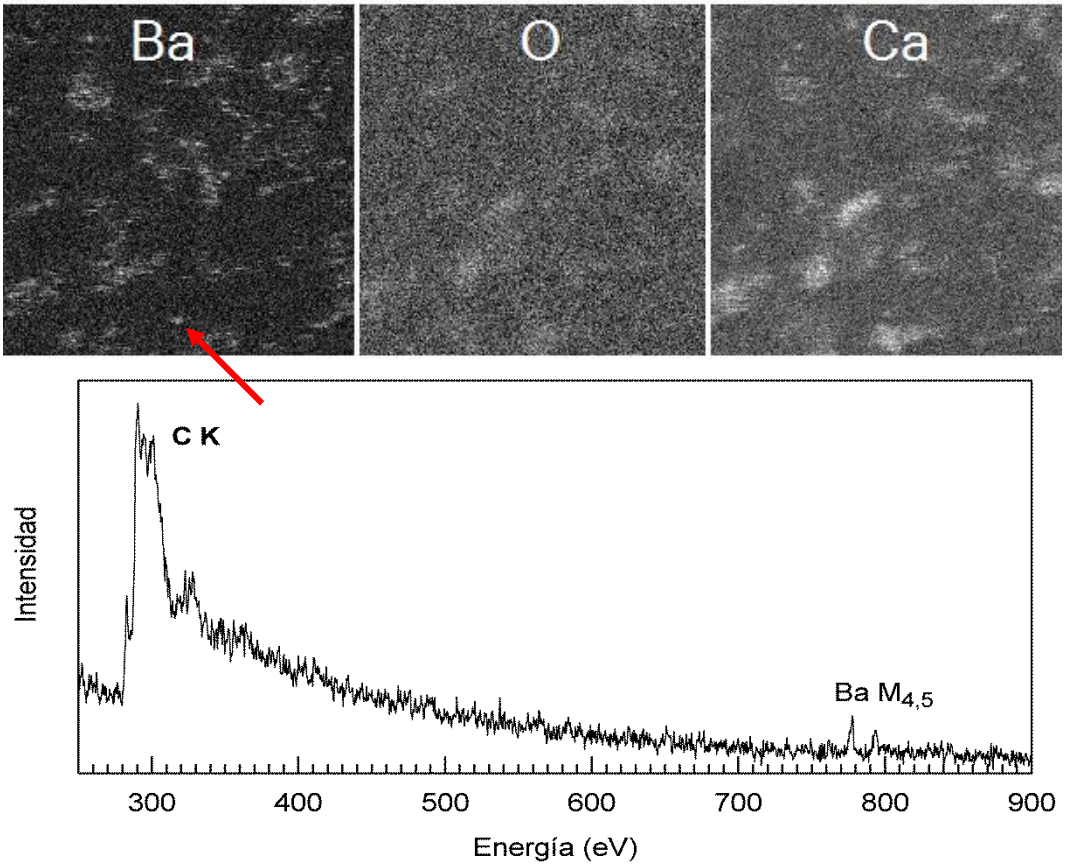

Fig.2. Mapas elementales correspondientes a los bordes Ba $M_{4,5}$, O K and Ca $L_{2,3}$. Inferior: espectro de EELS extraído de un arreglo de 3×3 pixel (0.25 × 0.25 nm) centrado en el átomo individual de Ba marcado por la flecha. El ángulo de colección fue 40 mrad.