

Deposição de Filmes Finos de Líquidos Iónicos em Espaços Confinados

Ricardo Martins Campos

Dissertação de Mestrado em Química

Departamento de Química e Bioquímica

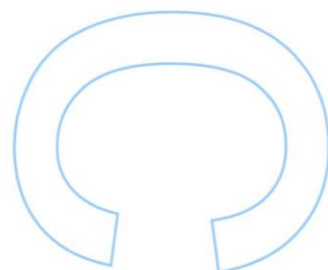
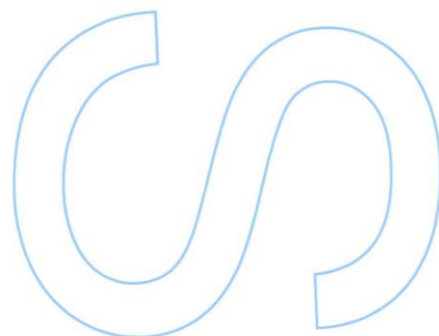
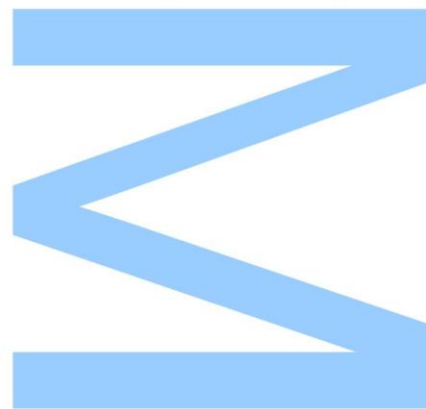
2019-2020

Orientador

Luís Manuel das Neves Belchior Faia dos Santos, Professor Associado,
Departamento de Química e Bioquímica, FCUP, UP

Coorientador

José Carlos da Silva Costa, Investigador Pós-Doutoramento,
Departamento de Química e Bioquímica, FCUP, UP

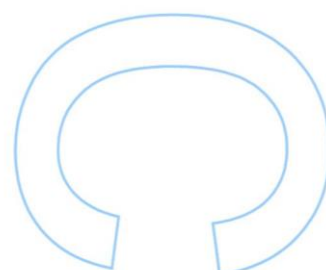
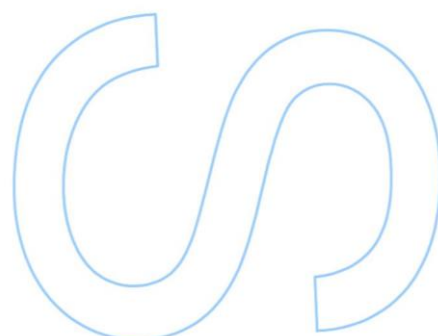
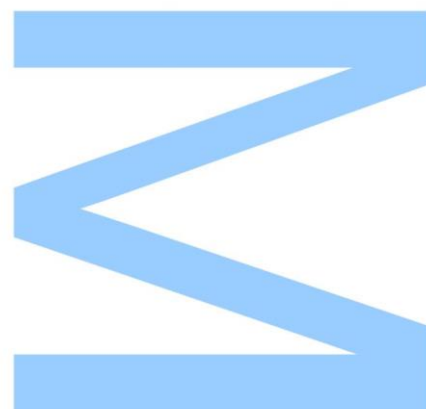




Todas as correções determinadas
pelo júri, e só essas, foram efetuadas.

O Presidente do Júri,

Porto, ____/____/____



Agradecimentos

Para a realização deste trabalho de investigação contei, inevitavelmente, com o apoio de muitas pessoas. Neste sentido, sem querer ser exaustivo, gostaria de expressar o meu sincero agradecimento a todos que, direta ou indiretamente, tornaram possível a sua realização:

Ao Prof. Doutor Luís Manuel das Neves Belchior Faia dos Santos, pela orientação atenta, cuidada, atenciosa e pelos ensinamentos através das suas críticas, discussões e sugestões.

Ao Doutor José Carlos da Silva Costa, pelos seus ensinamentos do sistema de deposição, pelos conselhos, críticas, discussões dos resultados experimentais fornecendo sugestões para matrizes de espaços confinados. O meu muito obrigado pela leitura crítica da dissertação e pela paciência e confiança que depositou em mim ao longo do projeto de dissertação.

Aos meus colegas e amigos do curso de Mestrado em Química 2019/2020 e do grupo de investigação RG3 pela forma atenciosa com que me acolheram.

Como esta vida académica não é um *sprint*, mas uma maratona quero agradecer às pessoas mais importantes da minha vida:

À minha família, pelo seu incentivo, compreensão, e que estiveram sempre presentes ao longo do meu percurso académico.

À Mariana Silva, pela paciência, pelas críticas e compreensão em momentos mais difíceis do meu percurso académico.

O meu agradecimento a todos vós!

Resumo

O processo de nucleação e crescimento de micro- e nanogotículas e filmes finos de dois líquidos iônicos (LIs), $[C_2C_{1im}][NTf_2]$ e $[C_2C_{1im}][OTF]$, foi explorado por deposição física a vapor (PVD) em substratos contendo espaços confinados de forma a perceber o efeito do confinamento espacial na estrutura, morfologia e dinâmica superficial de LIs constituídos por diferentes aniões. Os substratos utilizados foram superfícies de óxido de índio dopado com estanho (ITO), ITO revestido com ouro/paládio (AuPd), ITO revestido com hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs) (pentaceno, tetraceno, perileno, benzo[ghi]perileno e coroneno), e cristais de quartzo revestidas com ouro (Au), prata (Ag) e alumínio (Al). Observou-se uma excelente molhabilidade de ambos os LIs no substrato de AuPd. A formação de nanocompósitos de LIs e pentaceno foi explorada por deposições simultâneas de ambos os materiais. Os nanocompósitos produzidos consistiam em micro- e nanogotículas de LI revestidas com camadas de pentaceno. Verificou-se que o pentaceno reveste completamente as gotículas de $[C_2C_{1im}][OTF]$, enquanto que se observa um revestimento parcial para o caso das gotículas de $[C_2C_{1im}][NTf_2]$. O tratamento de superfície por plasma/bombardeamento de *clusters* de AuPd foi usado para induzir a coalescência de gotículas e confirmar o confinamento de LIs em camadas de pentaceno. A incorporação de LIs em pentaceno não comprometeu as propriedades optoelectrónicas do semiconductor orgânico, visto que não se verificaram mudanças no hiato de energia do filme de pentaceno (1,77 eV) em nanocompósitos de pentaceno e LI. Foi observado que os dois LIs estudados tiveram o mesmo efeito nas propriedades mecânicas dos ressonadores induzidos pelo fenómeno físico de oscilação de gotículas nos espaços confinados, ocorrendo a perda de sensibilidade e repetibilidade do circuito ressonante quando o cristal de quartzo de 6 MHz está sujeito a uma carga de aproximadamente 6 kHz no caso dos cristais revestidos a Au e Al e de 6,5 kHz no caso do cristal revestido a Ag. É apresentado um modelo de oscilação de gotícula de líquido iónico, bem como uma correção do modelo de Kanazawa. A dinâmica dos LIs para os espaços confinados foi explorada em PAHs, onde a afinidade e a área mínima livre para a nucleação (AMLN) foram considerados parâmetros dominantes. Gotículas de $[C_2C_{1im}][NTf_2]$ movem-se para os espaços confinados. O movimento das gotículas de $[C_2C_{1im}][OTF]$ nos espaços confinados depende da AMLN.

Palavras-Chave

Líquidos iónicos; hidrocarbonetos aromáticos policíclicos; cristal de quartzo; espaços confinados; nanocompósitos.

Abstract

The process of nucleation and growth of micro- and nanodroplets and thin films of two ionic liquids (ILs), $[C_2C_1im][NTf_2]$ and $[C_2C_1im][OTF]$, was explored by physical vapor deposition (PVD) onto surfaces with confined spaces to understand the effect of the spatial confinement in the structure, morphology and surface dynamics of ILs composed by different anions. The surfaces utilized were indium tin oxide (ITO), ITO covered with gold/palladium (AuPd), ITO covered with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) (pentacene, tetracene, perylene, benzo[ghi]perylene and coronene), and quartz crystal crystals covered with gold (Au), silver (Ag) and aluminum (Al). A greater wettability of both ILs was observed in surfaces with AuPd. The formation of nanocomposites of ILs and pentacene was explored by simultaneous depositions of both materials. The nanocomposites produced consisted of IL micro- and nanodroplets covered by layers of pentacene. It was found that pentacene covered totally $[C_2C_1im][OTF]$ droplets, while it was observed a partial covering for $[C_2C_1im][NTf_2]$ droplets. The surface treatment by plasma/bombardment AuPd clusters was used to induce the coalescence process of the droplets and to confirm the confinement of ILs in layers of pentacene. The incorporation of ILs in pentacene did not compromise the optoelectronic properties of the organic semiconductor, since changes in the *band-gap* of the pentacene film (1.77 eV) in nanocomposites of pentacene and ILs were not verified. It was observed that the two ILs studied had the same effect in the mechanical properties of the resonators induced by the physical phenomenon of droplet oscillation in the confined spaces, occurring the loss of sensitivity and repeatability of the resonant circuit when the quartz crystal of 6 MHz is loaded with 6 kHz in the case of crystals covered with of Au and Al and 6.5 kHz in the case of the crystal covered with Ag. A model of droplet oscillation, as well as correction of the Kanazawa model, are presented. The dynamics of the ILs to the confined spaces was explored onto PAHs, where the affinity and the minimum free area to nucleation (MFAN) were considered dominant parameters. Droplets of $[C_2C_1im][NTf_2]$ move to the confined spaces. The movement of the droplets of $[C_2C_1im][OTF]$ to the confined spaces depend of MFAN.

Keywords

Ionic liquids; polycyclic aromatic hydrocarbons; quartz crystal; confined spaces; nanocomposites.

Índice

Agradecimentos	III
Resumo	IV
Abstract	V
Lista de Figuras	VIII
Lista de Tabelas	XII
Lista de Abreviaturas	XIV
1. Motivação e Objetivos.....	1
2. Contextualização Teórica	2
2.1 Líquidos Iónicos.....	3
2.2 Filmes Finos de Líquidos Iónicos.....	7
2.2.1 Técnicas de deposição	7
2.2.2 Mecanismos de nucleação e crescimento	16
2.2.3 Tensão superficial e interfacial.	25
2.2.4 Molhabilidade e Nanoconfinamento.....	31
2.2.5 Tratamentos de superfície	40
3. Estratégias e Metodologias Experimentais	43
3.1 Líquidos Iónicos.....	43
3.2 Substratos	44
3.2.1 Óxido de índio dopado com estanho - ITO	45
3.2.2 Deposição de Ouro/Paládio (AuPd)	46
3.3 Superfícies com espaços confinados.....	47
3.3.1 Microbalanças de cristais de quartzo revestidas com metais.....	47
3.3.2 Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs).....	52
3.4 Produção de filmes finos por deposição física a vapor	56
3.4.1 Evaporação térmica sob pressão reduzida por efusão de Knudsen.....	57
3.4.2 Pulverização catódica (<i>Sputtering</i>)	70
3.5 Espectroscopia UV-Vis.....	74
3.6 Microscopia eletrónica de varrimento (SEM).....	75
4. Resultados e Discussão	77
4.1 Nucleação e crescimento de LIs em ITO e AuPd.....	77
4.2 Nucleação e crescimento de LIs em pentaceno (deposição sequencial)	92
4.3 Nanocompósitos de LIs e pentaceno (deposição simultânea)	97

4.4	Nanoconfinamento de LIs em cristais de quartzo	101
4.4.1.	Modelo de oscilação de uma gotícula de líquido iónico	106
4.4.2.	Correção ao modelo de Kanazawa.....	112
4.5	Nanoconfinamento de LIs em PAHs	117
5.	Conclusão.....	122
6.	Perspetivas Futuras.....	126
	Referências	127
A.	Anexos	153
A.1	Publicações Científicas e Apresentações Orais	153
A.2	Frequência de Oscilação de Gotícula de Líquido Iónico.....	153

Lista de Figuras

Figura 2.1 - Exemplos de alguns catiões e aniões frequentemente usados em líquidos iónicos (LIs).	4
Figura 2.2 - Representação esquemática dos diferentes tipos de interação presentes nos líquidos iónicos à base do catião imidazólio.	5
Figura 2.3 - Representação dos <i>snapshots</i> de caixas de simulação de 700 iões, representando a heterogeneidade com a presença de domínios polares (vermelhos) e não-polares (verdes).	6
Figura 2.4 - Representação esquemática das técnicas de deposição química frequentemente usadas em líquidos iónicos.	8
Figura 2.5 - Representação esquemática das técnicas de deposição física sob pressão reduzida.	13
Figura 2.6 - Representação esquemática dos mecanismos de nucleação e crescimento de um filme.	17
Figura 2.7 - Representação esquemática do mecanismo de nucleação e crescimento de gotículas de líquidos iónicos.	24
Figura 2.8 - Representação esquemática de uma gotícula com as respetivas tensões interfaciais e o ângulo de contacto.	26
Figura 2.9 - Representação esquemática das técnicas mais utilizadas na medição das tensões superficiais dos LIs.	27
Figura 2.10 - Universo de aplicação dos líquidos iónicos em espaços confinados.	31
Figura 2.11 - Representação esquemática da mudança de temperatura de fusão (T_m) de um líquido iónico (LI) em sílica nanoporosa sob os efeitos de alto vácuo e pressão atmosférica.	36
Figura 3.1 - Representação dos líquidos iónicos usados na dissertação: $[C_2C_1im][NTf_2]$ e $[C_2C_1im][OTF]$	43
Figura 3.2 - Imagem do substrato de óxido de índio dopado com estanho (ITO) e imagem do respetivo substrato.	45
Figura 3.3 - Imagens do cristal de quartzo com elétrodos de prata, Ag, ouro, Au e liga de Alumínio, Al.	47
Figura 3.4 - Representação esquemática do princípio da microbalança de cristal de quartzo, QCM.	50
Figura 3.5 - Imagens de microscopia eletrónica de varrimento (SEM) dos cristais de quartzo revestidos a ouro, prata e alumínio.	51

Figura 3.6 - Representação dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos(PAHs): pentaceno, tetraceno, perileno, benzo[ghi]perileno e coroneno.	52
Figura 3.7 - Imagens de microscopia eletrónica de varrimento (SEM) dos PAHs depositados em ITO e observação das respetivas cavidades naturais.	56
Figura 3.8 - Imagem do sistema ThinfilmVD e imagem dos quatro fornos contendo as células de Knudsen.	60
Figura 3.9 - Representação esquemática do sistema de produção de filmes finos pelo método da evaporação térmica.	60
Figura 3.10 - Representação esquemática dos quatro fornos independentes e imagem de um forno individual.	61
Figura 3.11 - Representação esquemática das células de Knudsen.	62
Figura 3.12 - Representação esquemática da máscara de deposição em formato V..	63
Figura 3.13 - Representação esquemática do modelo da estimativa do ângulo máximo	64
Figura 3.14 - Representação esquemática do fluxo efundido pelo orifício.	66
Figura 3.15 - Ilustração do gradiente de temperatura radial do orifício da célula de efusão.	67
Figura 3.16 - Ilustração do magnetrão planar e do disco de alvo (ouro), do equipamento de sputtering utilizado na dissertação, Cressington (modelo 108 auto).	72
Figura 3.17 - Imagem do equipamento de pulverização catódica (sputtering), Cressington (modelo 108 auto).	73
Figura 3.18 - Representação esquemática da luz a atravessar o filme e o vidro por espectroscopia (de absorção) UV-Vis.	74
Figura 3.19 - Representação esquemática da microscopia eletrónica de varrimento (SEM).	76
Figura 4.1 - Imagens topográficas de líquidos iónicos (LIs) depositados em ITO: morfologia do filme fino de $[C_2C_1im][NTf_2]$ para 35 ML e 560 ML; morfologia do filme fino de $[C_2C_1im][OTF]$ para 35 ML e 560 ML.	77
Figura 4.2 - Distribuição dos tamanhos das gotículas (histogramas) para 35 ML e 560 ML de $[C_2C_1im][NTf_2]$ e $[C_2C_1im][OTF]$	79
Figura 4.3 - Imagens topográficas de líquidos iónicos (LIs) depositados em ITO: morfologia do filme fino de $[C_2C_1im][NTf_2]$ para 35 ML e respetiva morfologia após tratamento de superfície por sputtering/deposição de Au/Pd; morfologia dos filmes finos de $[C_2C_1im][OTF]$ para 35 ML e respetiva morfologia após tratamento de superfície por sputtering/deposição de Au/Pd.	83
Figura 4.4 - Imagens topográficas líquidos iónicos (LIs) depositados em ITO; morfologia do filme fino de $[C_2C_1im][NTf_2]$ para 560 ML e respetiva morfologia após tratamento de	

superfície por sputtering/deposição de Au/Pd; morfologia do filme fino de $[C_2C_1im][OTF]$ para 560 ML e respetiva morfologia após tratamento de superfície por sputtering/deposição de Au/Pd. 85

Figura 4.5 - Imagens topográficas de líquidos iónicos (LIs), $[C_2C_1im][NTf_2]$ e $[C_2C_1im][OTF]$, depositados em superfícies de AuPd. 86

Figura 4.6 - Imagens topográficas de líquidos iónicos (LIs) depositados em superfícies de AuPd: morfologia dos filmes finos para 560 ML de $[C_2C_1im][NTf_2]$ e 560 ML de $[C_2C_1im][OTF]$; morfologia dos filmes finos após tratamento de superfície por plasma em $[C_2C_1im][NTf_2]$ e $[C_2C_1im][OTF]$ 88

Figura 4.7 - Imagens topográficas de líquidos iónicos (LIs) depositados em superfícies de AuPd mostrando o detalhe do efeito do plasma: morfologia do filme fino após tratamento de superfície por plasma para 560 ML de $[C_2C_1im][NTf_2]$ e 560 ML de $[C_2C_1im][OTF]$ 89

Figura 4.8 - Imagens topográficas de filmes de líquidos iónicos (LIs) após tratamento de superfície por plasma e AuPd: morfologia dos filmes para 35 ML de $[C_2C_1im][NTf_2]$, 35 ML de $[C_2C_1im][OTF]$, 560 ML de $[C_2C_1im][NTf_2]$ e 560 ML de $[C_2C_1im][OTF]$ 91

Figura 4.9 - Imagens topográficas de pentaceno (300 ML) depositado por PVD em superfícies de $[C_2C_1im][NTf_2]$ (35 ML) e $[C_2C_1im][OTF]$ (35 ML). 93

Figura 4.10 - Representação esquemática da morfologia da superfície de deposição do filme fino de pentaceno ($[C_2C_1im][NTf_2]$ (35 ML) e $[C_2C_1im][OTF]$ (35 ML) assim como a evolução dos processos de nucleação e crescimento (N&C) por ilhas (3D) e camada-por camada (2D). 94

Figura 4.11 - Imagens topográficas de líquidos iónicos (LIs) depositados em filmes finos de pentaceno (250 nm): morfologia dos filmes finos de LIs para 190 ML de $[C_2C_1im][NTf_2]$ e para 190 ML de $[C_2C_1im][OTF]$ 94

Figura 4.12 - Imagens topográficas de líquidos iónicos (190 ML) depositados em pentaceno (250 nm) resultantes do bombardeamento de partículas de AuPd/plasma sobre $[C_2C_1im][NTf_2]$ e $[C_2C_1im][OTF]$ 96

Figura 4.13 - Imagens topográficas, em pormenor, de líquidos iónicos (LIs) depositados em filmes finos de pentaceno (250 nm): morfologia do filme fino para 190 ML de $[C_2C_1im][NTf_2]$ e 190 ML de $[C_2C_1im][OTF]$ 97

Figura 4.14 - Imagens topográficas de nanocompósitos de LIs e pentaceno preparados pela deposição simultânea: topografia de nanocompósitos de $[C_2C_1im][NTf_2]$ e pentaceno; topografia de nanocompósitos de $[C_2C_1im][OTF]$ e pentaceno. 98

Figura 4.15 - Imagens topográficas de nanocompósitos de pentaceno com $[C_2C_1im][NTf_2]$ e $[C_2C_1im][OTF]$ após tratamento de superfície com plasma/bombardeamento de partículas de AuPd. 99

Figura 4.16 - Representação esquemática do colapso das nanoestruturas de pentaceno (PENT) e líquido iónico (LI) após tratamento de plasma + bombardeamento de clusters AuPd.	99
Figura 4.17 - Representação gráfica do espectro de UV-Vis, a $T = 298$ K, para os nanocompósitos de pentaceno e líquido iónico (LI), $[C_2C_{1im}][NTf_2]$ (gotículas ou filme).	101
Figura 4.18 - Imagens topográficas de líquidos iónicos depositados nas superfícies dos cristais de quartzo, aquando da saturação dos cristais: morfologia das gotículas e ocupação dos espaços confinados de $[C_2C_{1im}][NTf_2]$ em Au, Ag e Al; morfologia das gotículas e ocupação dos espaços confinados de $[C_2C_{1im}][OTF]$ em Au, Ag e Al. ...	103
Figura 4.19 - Representação esquemática da deformação de uma gotícula pela aplicação de uma força externa.	107
Figura 4.20 - Representação gráfica da evolução temporal do raio de gotícula determinado pelo modelo corrigido de Kanazawa no substrato da microbalança de cristal de quartzo revestido com Au.	116
Figura 4.21 - Representação gráfica da evolução temporal do raio de gotícula determinado pelo modelo corrigido de Kanazawa no substrato da microbalança de cristal de quartzo revestido com Ag.	116
Figura 4.22 - Representação gráfica da evolução temporal do raio de gotícula determinado pelo modelo corrigido de Kanazawa no substrato da microbalança de cristal de quartzo revestido com Al.	117
Figura 4.23 - Imagens topográficas de líquidos iónicos (LIs) depositados em superfícies de pentaceno e tetraceno; morfologia de micro- e nanogotículas de LIs e ocupação dos espaços confinados em pentaceno para 20 ML de $[C_2C_{1im}][NTf_2]$ e 20 ML de $[C_2C_{1im}][OTF]$; morfologia de micro- e nanogotículas de LIs em tetraceno para 20 ML de $[C_2C_{1im}][NTf_2]$ e 20 ML de $[C_2C_{1im}][OTF]$	118
Figura 4.24 - Imagens topográficas de líquidos iónicos (LIs) depositados em superfícies de perileno, benzo[ghi]perileno e coroneno: morfologia de micro- e nanogotículas de LIs e ocupação dos espaços confinados para 20 ML de $[C_2C_{1im}][NTf_2]$; morfologia de micro- e nanogotículas de LIs e ocupação dos espaços confinados para 20 ML de $[C_2C_{1im}][OTF]$	120
Figura A.2.1 - Representação da frequência de gotícula de líquido iónico em função do ângulo de contacto para o cristal de Au $[C_2C_{1im}][NTf_2]$ e $[C_2C_{1im}][OTF]$	153
Figura A.2.2 - Representação da frequência de gotícula de líquido iónico em função do ângulo de contacto para o cristal de Ag $[C_2C_{1im}][NTf_2]$ e $[C_2C_{1im}][OTF]$	154
Figura A.2.3 - Representação da frequência de gotícula de líquido iónico em função do ângulo de contacto para o cristal de Al $[C_2C_{1im}][NTf_2]$ e $[C_2C_{1im}][OTF]$	155

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 - Resumo das técnicas de deposição química com a informação de produção de filmes finos de líquidos iónicos (LIs).	10
Tabela 2.2 - Resumo das técnicas de deposição física com a informação de produção de filmes finos de líquidos iónicos (LIs).	16
Tabela 2.3 - Valores de temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de fusão (T_m) de alguns líquidos iónicos; Relação de $\frac{T_g}{T_m}$	18
Tabela 2.4 - Valores de tensão superficial dos líquidos iónicos (LIs) usadas neste projeto.	29
Tabela 2.5 - CMC e tensão superficial na CMC (σ_{CMC}) em solução aquosa a 298 K de líquidos iónicos.	29
Tabela 2.6 - Tabela-resumo de mudanças estruturais e físico-químicas de alguns líquidos iónicos comuns em sistemas de confinamento.	38
Tabela 2.7 - Resumo de tratamentos de superfície usando líquidos iónicos.	42
Tabela 3.1 - Estimativas de ângulos máximos de efusão para os reagentes utilizados e respetivos valores de temperatura de evaporação/sublimação média utilizadas nas deposições.	65
Tabela 3.2 - Tabela-resumo das condições experimentais das deposições do $[C_2C_{1im}][NTf_2]$	68
Tabela 3.3 - Tabela-resumo das condições experimentais das deposições do $[C_2C_{1im}][OTF]$	68
Tabela 3.4 - Tabela-resumo das condições experimentais das deposições do pentaceno	69
Tabela 3.5 - Tabela-resumo das condições experimentais das deposições PAHs.	69
Tabela 3.6 - Parâmetros físicos e geométricos mais importantes do equipamento Cressington (modelo 108 auto).	74
Tabela 3.7 - Parâmetros experimentais utilizados pela técnica de sputtering.	74
Tabela 4.1 - Valores da área média de cobertura, área média de gotícula, grupo modal, área média de cobertura circular, área média de gotícula circular e grupo modal de gotículas circulares para os dois líquidos iónicos, $[C_2C_{1im}][NTf_2]$ e $[C_2C_{1im}][OTF]$, referentes às deposições de 35 ML e 560 ML em substratos de ITO.	79
Tabela 4.2 - Indicação dos parâmetros físicos dos cristais relativos aos seus espaços confinados.	101

Tabela 4.3 - Valores do raio médio de gotícula (m) para os dois líquidos iônicos nas três superfícies metálicas de revestimento dos cristais de quartzo.	104
Tabela 4.4 - Resultados das massas depositadas aquando atingida a saturação, m_d^{fs} , dos cristais de quartzo revestidos com Au, Ag e liga de alumínio, Al, dos líquidos iônicos estudados, $[C_2C_1im][NTf_2]$ e $[C_2C_1im][OTF]$	105
Tabela 4.5 - Resultados das massas depositadas por cavidade ($\frac{ng}{cavidade}$) dos LIs estudados nas três cristais de quartzo.	105
Tabela 4.6 - Resultado do volume por cavidade ($\frac{\mu m^3}{cavidade}$) dos espaços confinados presentes nas três superfícies metálicas dos cristais de quartzo.	106
Tabela 4.7 - Valores de β de cada líquido iónico para cada metal que reveste o cristal de quartzo.....	108
Tabela 4.8 - Valores da constante C para cada líquido iónico em cada cristal de quartzo.	109
Tabela 4.9 - Indicação dos valores dos ângulos de contacto determinados pela equação 4.5 para os dois LIs nos três cristais de quartzo estudados.	110
Tabela 4.10 - Indicação dos valores do fator de qualidade, $Q (m^{-\frac{1}{2}})$, para os dois LIs nos três cristais de quartzo revestidos com Au, Ag ou Al.	112
Tabela 4.11 - Valores de n e m encontrados para os dois LIs e para os três cristais de quartzo.....	114

Lista de Abreviaturas

LIs	Líquidos iónicos
LI	Líquido iónico
ILs	Ionic liquids
IL	Ionic liquid
AMLN	Área mínima livre para nucleação
ITO	<i>Indium tin oxide</i> (óxido de índio dopado com estanho)
AuPd	Ouro/Paládio
PAHs	<i>Polycyclic aromatic hydrocarbons</i> (Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos)
T_m	Temperatura de fusão
K	Kelvin
LITA	Líquidos iónicos à temperatura ambiente
WAXS	<i>Wide angle X-ray scattering</i> (espalhamento de raio-X a alto ângulo)
$\Delta_1^g H_m^o$	Entalpia de vaporização molar padrão
CAS	<i>Critical alkyl size</i> (tamanho alquílico crítico)
$[C_nC_1im][NTf_2]$	1-alkil-3 metilimidiazólio bistrifluorometanosulfonilimida
$[C_3C_1im][NTf_2]$	1-propil-3 metilimidiazólio bistrifluorometanosulfonilimida
$[C_6C_1im][NTf_2]$	1-hexil-3 metilimidiazólio bistrifluorometanosulfonilimida
$[C_{12}C_1im][NTf_2]$	1-dodecil-3 metilimidiazólio bistrifluorometanosulfonilimida
$[NTf_2]$	Anião bistrifluorometanosulfonilimida
$[BF_4]$	Anião tetrafluoroborato
V	Diferença de potencial aplicada (em Volts, V)
CVD	<i>Chemical vapor deposition</i> (deposição química a vapor)
MBE	<i>Molecular beam epitaxy</i> (Epitaxia de feixe molecular)

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	Sulfeto de cobre, zinco e estanho
$\text{C}_5\text{H}_{14}\text{ON}^+$	2-hidroxietil-(trimetil)amónio (colina)
eV	Eletrões-Volt
<i>spin-coating</i>	Técnica de deposição química por centrifugação
$\pi - A$	Isotérmicas pressão superficial/área
$[\text{P}_{66614}]$	Catião trihexiltetradecilfosfónio
t_{gel}	Tempo que a solução sol-gel pára de fluir sob ação da gravidade
SILP	<i>Supported ionic liquid (IL) phase</i> (catalisador homogéneo suportado por líquido iónico)
SCILL	<i>Solid catalyst with an IL layer</i> (Catalisador heterogéneo suportado por uma camada de líquido iónico) <i>Supported catalytically active IL phase</i> (Catalisador homogéneo suportado por atividade catalítica do líquido iónico)
SCAILP	homogéneo suportado por atividade catalítica do líquido iónico)
CuSbS_2	Sulfeto de cobre e antimónio
$[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{Cl}]$	Cloreto de 1 etil-3 metilimidazólio
$[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{NTf}_2]$	1 etil-3 metilimidazólio bistrifluorometanosulfonilimida
AlInSb	Antimoneto de índio e alumínio
CuS	Sulfeto de cobre (II)
$[\text{C}_4\text{C}_{1\text{im}}][\text{NTf}_2]$	1-butil-3 metilimidazólio bistrifluorometanosulfonilimida
$[\text{C}_3\text{C}_{1\text{im}}][\text{NTf}_2]$	1-propil-3-metilimidazólio bistrifluorometanosulfonilimida
Ta	Tântalo
$[\text{P}_{66614}][\text{NTf}_2]$	Tetrahexil(tetradecil)fosfónio bistrifluorometanosulfonilimida
$[\text{P}_{66614}][\text{N}(\text{CN})_2]$	Tetrahexil(tetradecil)fosfónio dicianamida
$[\text{N}_{1888}][\text{DCA}]$	N-metil-N, N, N-trioctiloctan-1-amónio dicianamida
$[\text{C}_{18}\text{C}_{1\text{im}}][\text{NTf}_2]$	1-octadecil-3-metilimidazólio bistrifluorometanosulfonilimida

$\text{AlCl}_3\text{-EMIC}$	1-etil-3 metilimidiazólio cloreto-cloreto de alumínio
ZnCl_2	Cloreto de zinco
Zn-Ni	Zinco-níquel
$\text{ZnCl}_2\text{-EMIC}$	1-etil-3 metilimidiazólio cloreto-cloreto de zinco
$[\text{C}_n\text{C}_1\text{im}][\text{Cl}]$	1-alkil-3 metilimidiazólio cloreto
HCl	Ácido clorídrico
$[\text{C}_{16}\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$	1-hexadecil-3 metilimidiazólio tetrafluoroborato
$[\text{C}_3\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$	1-propil-3-metilimidazólio triflato
$[\text{C}_6\text{C}_3\text{im}][\text{Cl}]$	1-hexa-3-propilimidazólio cloreto
$[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{Cl}]$	1-butil-3 metilimidiazólio cloreto
MAPbI_3	Perovskita de iodeto de chumbo e metilamónio
$[\text{C}_1\text{im}][\text{PF}_6]$	Metilimidiazólio tetrafluorofosfato
iCVD	<i>Initialized chemical vapor deposition</i> (deposição química a vapor por inicialização)
PVD	<i>Physical vapor deposition</i> (deposição física a vapor)
sputtering	Técnica de deposição física por pulverização catódica
electrospray	Técnica de deposição física utilizando campos elétricos elevados
$\dot{m}$	Fluxo de massa, em Kg. s^{-1}
Kg	Quilograma
s	Segundo
$[\text{H}][\text{NTf}_2]$	Ácido bistrifluorometanosulfonilimida
$[\text{C}_8\text{C}_1\text{im}][\text{Cl}]$	Cloreto de 1 octil-3-metilimidazólio
$[\text{C}_8\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$	1 octil-3-metilimidazólio bistrifluorometanosulfonilimida
$[\text{C}_6\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$	1-hexa-3-metilimidazólio bistrifluorometanosulfonilimida
μm	micrómetro
Au	Ouro

Ag	Prata
Al (99 %)	Liga de alumínio
CW-IR	<i>Continuous-wave infrared laser deposition</i> (deposição a laser por ondas infravermelho contínuas a alto vácuo)
PLD	<i>Pulsed laser deposition</i> (deposição a laser pulsada)
Hz	Hertz
ms	milisegundos
W	Watt
cm	centímetros
[C ₂ C ₁ im][BF ₄]	1 etil-3 metilimidazólio tetrafluoroborato
[C ₄ C ₁ im][BF ₄]	1-butil-3-metilimidazólio tetrafluoroborato
[C _n C ₁ Pyrr][NTf ₂]	N-alkuil-N-metilpirrolidínio bistrifluorometanosulfonilimida
[C _n C ₁ im][BF ₄]	1-alkuil-3-metilimidazólio tetrafluoroborato
[C ₄ C ₁ im][PF ₆]	1-butil-3-metilimidazólio tetrafluorofosfato
[C ₄ C ₁ im][BF ₄]	1-butil-3-metilimidazólio tetrafluoroborato
[C ₇ C ₁ im][OTf]	1-heptil-3-metilimidazólio triflato
nm	nanómetro
3-D	3 dimensões
2-D	2 dimensões
T _g	Temperatura de transição vítrea
[OTf]	Anião triflato
[C ₂ C ₁ im][OTf]	1 etil-3-metilimidazólio triflato
[C ₂ Pyrr][NTf ₂]	1-etil-metilpirrolidínio bistrifluorometanosulfonilimida
BET	Modelo de adsorção desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller
Pd	Paládio
D _t	Difusão superficial

$r(t)$	Posição da partícula no instante t
t	Tempo
D_c	Difusão superficial coletiva
q	Comprimento de onda
a	Parâmetro de rede
PFG NMR	<i>Pulsed-field gradient nuclear magnetic resonance</i> (Gradiente de campo pulsado por ressonância magnética nuclear)
$[C_2C_1im]$	Catão 1-etil-3-metilimidazólio
r_H	Tamanho do sítio de adsorção
ΔG	Energia de Gibbs
$a_1 r^2$	Área da superfície curva, posicionada na região do ângulo de contacto
$a_2 r^2$	Área circular projetada na superfície
$a_3 r^3$	Volume do aglomerado esférico
γ_{l-v}	Tensão superficial líquido-vapor
γ_{s-l}	Tensão superficial sólido-líquido
γ_{s-v}	Tensão superficial sólido-vapor
ΔG_V	Energia de Gibbs volúmica associada à condensação de vapor no substrato
r_{cr}	Raio crítico de gotícula
ΔG_{cr}	Energia de Gibbs correspondente a um raio crítico
ΔG_{sup}	Energia de Gibbs associada à superfície
ΔG_{total}	Somatório das energias de Gibbs volúmica e superficial
E_{ela}	Energia elástica de deformação
ε	Fator de incompatibilidade do parâmetro de rede do filme e do substrato
a_{filme}	Parâmetro de rede do filme

a_{sub}	Parâmetro de rede do substrato
h_{filme}	Espessura do filme
O.C.	Ordens de coalescência
EAN	Nitrato de etilamónio
XPS	Espetroscopia de foto-eletrões excitados por raio-X
ML	<i>Monolayer</i> (Monocamada)
h	Espessura de 1 ML
M	Massa molar
V_M	Volume molecular (<i>bulk</i>)
ρ	Massa volúmica do líquido ($\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$)
N_A	Contante de Avogadro
$[\text{C}_n\text{C}_{1\text{im}}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$	1-alkuil-3-metilimidazólio perfluorobutanossulfonato
θ	Ângulo de contacto
DLS	<i>Dynamic light scattering</i> (espalhamento dinâmico de Luz)
CMC	Concentração micelar crítica
σ_{CMC}	Tensão superficial na CMC
mmol	milimol
mN	mili-newton
NaBr	<i>Brometo de sódio</i>
NaCl	<i>Cloreto de sódio</i>
NaI	<i>Iodeto de sódio</i>
$[\text{N}_{16\ 1\ 1\ 1}]\text{Br}$	Brometo de hexadeciltrimetilamónio
P	Parachor
γ_{l-l}	Tensão interfacial líquido-líquido
<i>F.O.</i>	Função objetivo
a, b, A, B, C, n, m	Constantes
$S_{1/2}$	Frações de solubilidade de saturação do líquido 1 no líquido 2

Oh	Ohnesorge
η	Viscosidade
L	Diâmetro da gotícula
Si-OH	Grupo silanol
$[C_2SO_4]$	Anião sulfato de etil
$[PF_6]$	Anião tetrafluorofosfato
MOFs	<i>Metal organic frameworks</i> (redes organometálicas)
ZIF-8	Redes de imidazolato zeolítico
CO_2	Dióxido de carbono
IRMOF-1	MOF contendo $Zn_4O(BDC)_3$ onde BDC^{2-} representa 1,4-benzodicarboxilato
$[C_3C_1im][PF_6]$	1-propil-3-metilimidazólio tetrafluorofosfato
$[C_4C_1im]$	Catião 1-butil-3-metilimidazólio
Pt	Platina
$[C_4C_1im][NO_3]$	1-butil-3-metilimidazólio nitrato
$AgNO_3$	Nitrato de prata
$\pi - \pi$	Empacotamento $\pi - \pi$
$[C_{16}C_1im][PF_6]$	1-hexadecil-3-metilimidazólio tetrafluorofosfato
T_{mB}	Temperatura de fusão no estado <i>bulk</i>
d	Diâmetro do poro
ΔH_f	Entalpia de fusão na fase <i>bulk</i>
ρ_s	Massa volúmica do substrato poroso
SiO_2	Silica
$[P_{4.4.4.16}][Br]$	Hexadeciltri-n-butilfosfónio brometo
MCM-41	Material mesoporoso com estrutura da família dos silicatos e aluminossilicatos
T_c	Temperatura de cristalização

$T_{g \text{ bulk}}$	Temperatura de transição vítrea no <i>bulk</i>
$T_{g \text{ confinado}}$	Temperatura de transição vítrea confinado
KIT-6	Sílica mesoporosa
X	Fração molar
Cu	Cobre
AZ31	Liga de magnésio com alumínio
Si ₃ N ₄	Nitreto de silício
d _{Au}	Diâmetro das nanopartículas de ouro
d _{Ag}	Diâmetro das nanopartículas de prata
d _{Au-Ag}	Diâmetro das nanopartículas de ouro e prata
[Py ₁₄][NTf ₂]	N-butil-N-metilpirrolidínio bistrifluorometanosulfonilimida
d _{Cu}	Diâmetro das nanopartículas de cobre
SEM	<i>Scanning electron microscopy</i> (microscopia eletrónica de varrimento)
ES	Elétrões secundários
ER	Elétrões retrodifundidos
UV-Vis	Espetroscopia (de absorção) ultravioleta-visível
CF ₃	Grupo trifluorometil
SO ₂	Dióxido de enxofre
SO ₃	Óxido sulfúrico
C-H	Ligação sp ³ carbono-hidrogénio do anel imidazólio
CCC	Estrutura cúbica de corpo centrado
Sn ²⁺	Catião divalente de estanho
Sn ⁴⁺	Catião tetravalente de estanho
O _i	Oxigénios intersticiais
Δ	Hiato de energia
Ω	Ohm

square	Quadrado
QCM	<i>Quartz crystal microbalance</i> (microbalanças de cristal de quartzo)
AT	Corte do cristal com compensação de temperatura
<i>ThinFilmVD</i>	<i>Thin film vapor deposition</i> (filmes finos depositados a vapor)
λ_q	Comprimento de onda de onda acústica no cristal
h_q	Espessura da lâmina do cristal
v_q	Velocidade de propagação da onda acústica
f_q	Frequência de ressonância
dh_q	Variação infinitesimal da espessura da lâmina
df_q	Variação infinitesimal da frequência de ressonância
dm_q	Variação infinitesimal da massa de cristal de quartzo
Dm	Adição de massa de composto na superfície do cristal
f_c	Frequência de ressonância do cristal com massa de composto depositado
m_c	Massa de composto depositado no cristal
ρ_q	Massa volúmica do cristal de quartzo
C_f	Constante de Sauerbrey
Q	Fator de qualidade
$\Delta\omega$	Largura a meia altura da frequência de oscilação
w	Frequência de oscilação/frequência de oscilação de gotícula
μ_q	Módulo de cisalhamento do cristal
ρ_q	Massa volúmica do cristal
f_o	Frequência de ressonância inicial do cristal da microbalança de quartzo
Ps	Picosegundos

Si	Silício
Al ₂ O ₃	Óxidos de alumínio
tipo-n	Semicondutores com fontes de portadores de carga
Ge	Germânio
ER	Energias de ressonância
$T_{\text{sublimação/vaporização}}$	Temperatura de sublimação ou temperatura de vaporização
T	Temperatura
K_n	Número de Knudsen
λ	Livre percurso médio
L_o	Diâmetro do orifício
p	Pressão de vapor
m	Massa de vapor que efunde
A_o	Área de orifício de efusão
ω_o	Fator de Clausing
R	Constante de gases ideais
l	Espessura do orifício
r	Raio do orifício
mbar	Milibar
Pa	Pascal
Pt100	Termoresistência de platina
θ_{max}	Ângulo de afastamento máximo
δ	Ângulo azimutal
φ_{coletor}	Fluxo de massa efundido obtido pelo coletor
φ_{cel}	Fluxo de massa efundido na célula
dA	Área infinitesimal
g	Fator geométrico
STM-2	Monitor de leitura da espessura e do fluxo do filme fino

ng	nanogramas
Ppm	Partes por milhão
Y	Resposta do <i>sputtering</i>
E	Energia incidente
U_s	Energia de ligação da superfície
M_I	Massa da partícula incidente
M_R	Massa da partícula “arrancada” do alvo
α	Parâmetro adimensional que depende da razão das massas e da energia dos iões
P_{recuo}	Probabilidade dos átomos de recuo
P_{alvo}	Probabilidade dos átomos de recuo que estão em direção ao alvo
E_{media}	Energia média de recuos
DC	Corrente contínua
AC	Corrente alternada
RF	Radiofrequência
d	Diâmetro
MTM-10	Monitor de leitura da espessura e do fluxo do filme fino
Δt	Intervalo de tempo
Z	Número atómico
KeV	Quilo eletrões-volt
AMC	Área média de cobertura
AMG	Área média de gotícula
GM	Grupo modal
AMCC	Área média de cobertura circular
AMGC	Área média de gotícula circular
GMC	Grupo modal de gotículas circulares

r_{cr}	Raio crítico
Pd_n	<i>Clusters</i> de paládio compostas por n átomos.
C	Carbono
N	Azoto
<i>wrinkles structures</i>	Padrões rugosos
<i>Softs</i>	Moles
N&C	Processos de nucleação e crescimento
$In(OH)_3$	Hidróxido de índio (III)
$InOOH$	Óxido hidrolizado de índio
PENT	Pentaceno
w_s	Frequência de saturação do cristal
Δf	Variação de frequência de ressonância do cristal com massa depositada
m_d^f	Massas depositadas aquando atingida a saturação
dx	Deslocamento do centro de massa da gotícula
$\Delta\theta$	Variação do ângulo de contacto
$h(\theta)$	Função que depende da geometria da gotícula, das limitações nas rotações livres de gotícula pelos ângulos de contacto e que é independente do tipo de material
r_g	Raio de gotícula
θ_{ef}	Ângulo efetivo
δ	Comprimento de Stokes
β	Grau de enchimento correspondendo à razão entre o número de gotículas na superfície e o número dos espaços confinados.
Al-O	Interação alumínio-oxigénio
catião-Al-O	Interação catião-alumínio-oxigénio

$[C_1C_{1im}][NTf_2]$	1-metil-3-metiimidazólio bistrifluorometansulfonilimida
C_f	Sensibilidade da deposição da massa
v_s	Velocidade superficial
v_c	Velocidade no centro do eletrodo
r_e	Raio do eletrodo
ωt	Fase da oscilação
PID	Proporcional, integral e diferencial
r_{o-dA}	Distância do orifício da célula de efusão à área infinitesimal, dA

1. Motivação e Objetivos

A dinâmica superficial dos líquidos iônicos tem sido bastante estudada relativamente aos seus comportamentos de superfície e em espaços confinados. Neste seguimento, a ideia principal da dissertação foi o estudo da dinâmica dos líquidos iônicos, nomeadamente o efeito do anião, em diferentes superfícies e avaliação da mobilidade preferencial dos líquidos iônicos para os espaços confinados pelas cavidades topográficas naturais das superfícies. A estratégia experimental centrou-se na formação de filmes. Para isso, utilizou-se um método de deposição física sob pressão reduzida pelo método de Knudsen que é caracterizado por uma elevada precisão, reprodutibilidade e rigor no fluxo mássico. Os estudos da dinâmica dos líquidos iônicos foram comparados nos substratos de ITO e pentaceno e de AuPd, mas algumas questões foram encontradas em processos de deposição simultânea de líquido iónico e pentaceno servindo de motivação para estudos de confinamento de líquido iónico em semicondutores orgânicos. Com os objetivos supracitados bem presentes, seguiu-se, com grande motivação, a avaliação das dinâmicas preferenciais dos líquidos iónicos para os espaços confinados utilizando filmes finos de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs) e cristais de quartzo (ressonadores) revestidos a ouro. Estes últimos resultados têm sido estudados em Au (ouro), mas como estratégia experimental utilizaram-se cristais com outros revestimentos metálicos, nomeadamente Ag (prata) e Al (alumínio), com a motivação adicional de encontrar uma justificação para a influência (já reportada) dos líquidos iónicos nas propriedades mecânicas dos ressonadores resultantes da diferenciação das propriedades interfaciais entre os LIs e a superfície metálica.

2. Contextualização Teórica

Neste capítulo é apresentada a contextualização teórica do tema da dissertação, encontrando-se dividida em dois subcapítulos. O primeiro intitula-se de “Líquidos iónicos” e apresenta uma breve revisão histórica dos líquidos iónicos relativamente à sua definição, principais avanços científicos na descoberta da nanoestruturação e implicações desta nas propriedades físico-químicas dos líquidos iónicos. O segundo subcapítulo intitulado de “Filmes finos de líquidos iónicos”, divide-se em cinco secções e apresenta uma descrição das técnicas de deposição e mecanismos de nucleação e crescimentos de filmes, bem como de estratégias e sistemas de confinamento dos líquidos iónicos. Em cada subcapítulo é providenciada uma abordagem geral dos temas e, posteriormente, particulariza-se para os sistemas de líquidos iónicos. O grande objetivo deste capítulo é de enumerar e discutir um conjunto de técnicas, sistemas de confinamento e termos utilizados na área de investigação na qual esta dissertação se insere.

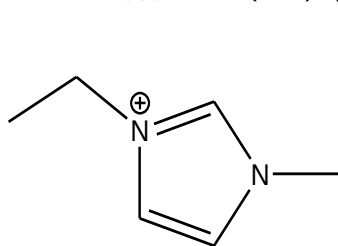
2.1 Líquidos Iônicos

Os líquidos iônicos (LIs) são sais exclusivamente constituídos por iões, sendo o catião de natureza orgânica e o anião de natureza inorgânica ou orgânica. A existência de iões assimétricos/simétricos e volumosos dos LIs, comparados com os sais inorgânicos como NaCl, levam a uma difícil cristalização e, por conseguinte, à existência de valores de temperatura de fusão, T_m , inferiores a 373 K.

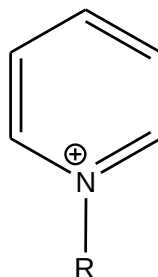
Ao longo de várias décadas, esta definição foi limitada apenas aos líquidos com pontos de fusão inferiores a 373 K (100 °C). Esta limitação na definição trazia problemas, na medida em que não provocava diferenciação na existência de LIs com T_m perto da temperatura ambiente. Desta forma, esta definição foi ainda melhorada para líquidos iônicos a temperatura ambiente (LITA) para LIs com T_m perto ou inferiores à temperatura ambiente. [1] A uma definição de líquido mais generalista e útil pode ser dada como um líquido constituído por iões que é estável a um valor de temperatura acima do seu ponto de fusão.

O desenho e síntese dos LIs possibilitam múltiplas combinações de sistemas catião-anião tal como apresentado na Figura 2.1. A necessidade da abertura a novas sínteses com diferentes combinações advém da possibilidade do melhoramento de novas propriedades termofísicas e químico-físicas. Estes sistemas são compostos únicos na qual a natureza das espécies catião e anião e os tipos de interações refletem o comportamento do líquido iónico. [2] Os catiões e os aniões evidenciam flexibilidade e assimetria apresentando elevada deslocalização de carga. Desta forma, os LIs, em comparação aos líquidos moleculares, possuem sistemas complexos definidos tanto pelo comportamento dos iões independentes como pelas respetivas interações intramoleculares e intermoleculares. Estas últimas podem ser interações de coulomb (atração e repulsão), pontes de hidrogénio, interações ião-dipolo, dipolos permanentes, interações π - π , forças de Debye induzidas e interações dispersivas de van der Waals. A intensidade destas interações e o balanço entre elas governam a estabilidade dos LIs e as suas orientações espaciais permitindo elevadas (ou baixas) energias coesivas. Nomeadamente, as intensas interações de coulomb (electroestáticas) são responsáveis pelas baixas pressões de vapor e elevadas energias coesivas. [3], [4]

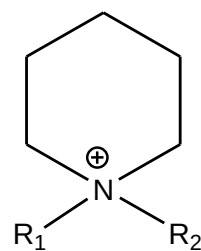
Catiões $R_{1,2,3,4} = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_n$ ($n=1, 3, 5, 7, 9$), arilo...



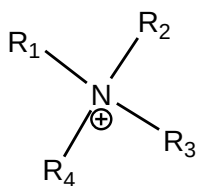
1-alkil-3-metil-imidazólio



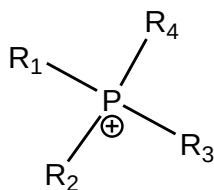
N-alkil-piridínio



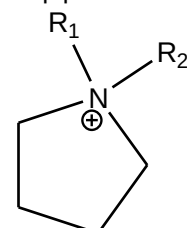
N-alkil-N-metil-piperidínio



Tetra-alkil-amónio

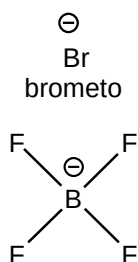


Tetra-alkil-fosfónio

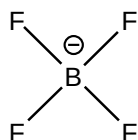


N-alkil-N-metil-pirrolidínio

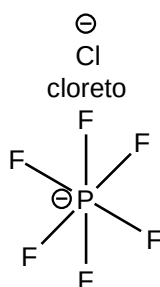
Aniões



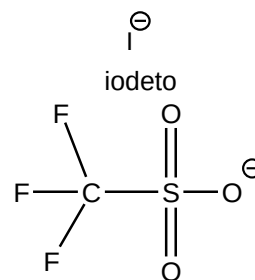
brometo



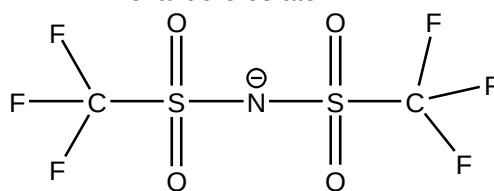
Tetrafluoroborato



hexafluorofosfato



Trifluorometanosulfonato (OTF)



Bis-(trifluorometanosulfonyl) imida (NTf₂)

Figura 2.1 - Exemplos de alguns catiões e aniões frequentemente usados em líquidos iónicos (LIs).

O catião imidazólio é o catião mais estudado no campo de investigação dos líquidos iónicos (Figura 2.2). As orbitais deslocalizadas π acima e abaixo do plano aromático possibilitam uma predisposição para interações com moléculas aromáticas como hidrocarbonetos aromáticos. A importância do catião centra-se, no entanto, na sua assimetria e nas substituições que se possam fazer. Propriedades ácidas são verificadas na presença do hidrogénio da posição C2. O tamanho da cadeia alquílica determina a assimetria e, com isso, a estruturação do líquido iónico possibilitando um

novo balanço de interações intramoleculares. Devido a estas interações de longo e curto alcances, os LIs são nano-estruturas muito bem organizadas, na sua fase *bulk*, com regiões de domínios polares e apolares com consequências nas propriedades químico-físicas dos mesmos.

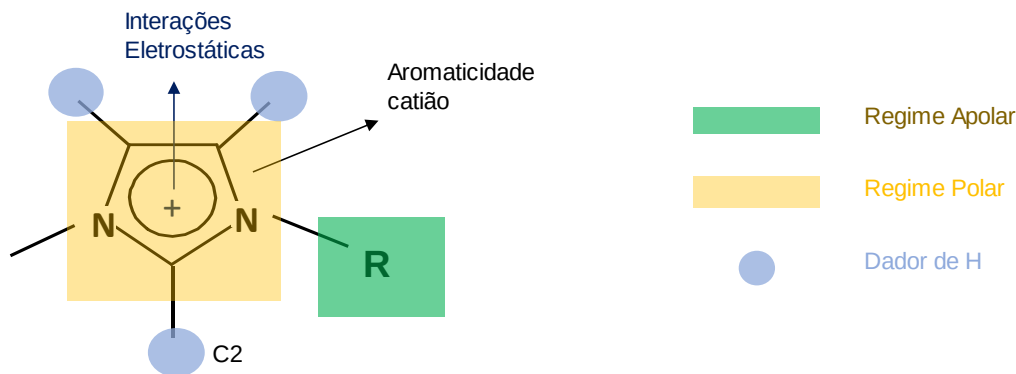


Figura 2.2 - Representação esquemática dos diferentes tipos de interação presentes nos líquidos iônicos à base do catião imidazólio.

Evidências experimentais, determinadas por espalhamento de raios-X a largo ângulo, (waxs, wide-angle X-ray scattering) [5], e computacionais [6] da heterogeneidade dos líquidos iônicos foram reportadas para diferentes catiões como fosfónio [7], amónio [8] e piperidínio. [9] Variáveis como a existência de catiões simétricos ou assimétricos [10], [11] com diferentes graus de aromaticidade [9], substituições no catião bem como o tamanho da cadeia alquílica [6], [12], [13] do grupo substituinte e da variação do anião [14] têm sido comparados para diferentes LIs. As suas heterogeneidades na sua fase bulk aumentam com o tamanho da cadeia alquílica do catião, para o mesmo anião, tal como verificado por Pádua *et. al* [6] para o catião imidazólio (Figura 2.3).

A nano-segregação e a presença de heterogeneidade foi ainda reportada por Santos *et al.* [15] [16], numa primeira determinação da energia coesiva, e nos estudos do efeito da nano-estruturação nos comportamentos térmicos dos LIs. A nano-estruturação dos líquidos iônicos consiste na segregação de cadeias alifáticas em nano domínios não polares onde os grupos aromáticos juntamente com os aniões formam domínios polares. Relativamente aos estudos de volatilidade e determinação de propriedades termodinâmicas de vaporização, verificou-se a ocorrência de uma mudança de comportamento na entalpia de vaporização, $\Delta_1^g H_m^o$, para uma série de LIs de estrutura $[C_nC_{1m}][NTf_2]$, com $2 \leq n \leq 8$, num tamanho alquílio crítico (CAS), para $n = 6$. O incremento entálpico, a 298,15 K, referente à introdução dos grupos metileno “-CH₂-“ foi reportado ser de 8,9 kJ.mol⁻¹, consistente com os resultados na literatura para uma família de n-alcanos, em fase sólida. [17] Mais recentemente, foi reportada a

contribuição do grupo metileno em $5,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ para LIs entre $[\text{C}_3\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ a $[\text{C}_6\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ e de $3,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ para LIs entre $[\text{C}_6\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ a $[\text{C}_{12}\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$, mostrando a importância da relação entre LIs, energia coesiva e estrutura inferindo, mais uma vez, pela presença de CAS em $n = 6$. [18] Este resultado é atribuído às interações de van der Waals e às interações eletrostáticas, embora, para uma cadeia alquílica longa, os efeitos destas últimas não se irão sentir nas determinações da entalpia de vaporização (magnitude da energia coesiva). A energia coesiva está diretamente relacionada com a magnitude da entalpia de vaporização e reflete a estruturação dos LIs. Com o aumento da cadeia alquílica, as interações de van der Waals aumentam, mas não se observa uma mudança significativa da contribuição das interações eletrostáticas para a entalpia de vaporização. [15] No entanto, para uma cadeia alquílica curta, o aumento de um grupo metileno “ $-\text{CH}_2-$ ” vai afetar o potencial de interação eletrostática levando a um maior constrangimento do empacotamento dos iões dos LIs. Desta forma, ocorre um aumento de entropia conformacional e, consequentemente, um decréscimo da temperatura de fusão (T_m). [16]

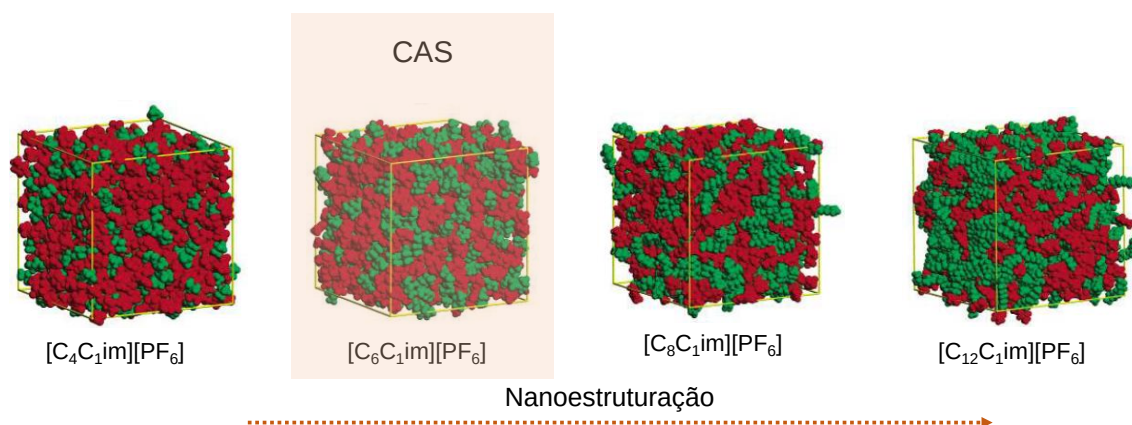


Figura 2.3 - Representação dos *snapshots* de caixas de simulação de 700 iões, representando a heterogeneidade com a presença de domínios polares (vermelhos) e não-polares (verdes); as dimensões das caixas são ajustáveis para cada líquido iónico. Esta imagem foi adaptada de Pádua *et al.* [6]

Dadas a baixa volatilidade, elevada estabilidade química e eletroquímica, os LIs estão a ser muito estudados em diversas aplicações nomeadamente em condensadores [19], células solares [20], baterias [21], como solventes “verdes” [22] e eletrólitos. [22]–[25]

Sakaebe e Matsumoto reportaram que LIs compostos por catiões quaternários de amónio [23], com anião $[\text{NTf}_2]$, oferecem uma excelente estabilidade eletroquímica em lítio. Matsumoto *et al.* [24] reportou que o catião piperidínio com anião $[\text{NTf}_2]$ permite um transporte de carga mais eficiente devido às elevadas taxas cíclicas de carga e descarga. [25] Para além do anião $[\text{NTf}_2]$, também se tem elaborado estudos neste campo com o anião $[\text{BF}_4]$. As propriedades eletroquímicas dos LIs permitem, ainda, que

estes sejam aplicados em supercondensadores. [19] Uma vez que a energia armazenada num supercondensador é proporcional a V^2 , onde V representa a diferença de potencial aplicada, se se aplicar uma elevada diferença de potencial, a energia acumulada é muito elevada. Desta forma, a elevada janela eletroquímica dos LIs ajuda a introduzi-los como eletrólitos em supercondensadores. [19] A janela eletroquímica é definida como a diferença entre o potencial oxidativo do anião e o potencial redutor do catião. No entanto, estes possuem limitações na condutividade iónica a temperatura muito abaixo da temperatura ambiente, mas também na alta viscosidade acima dos 323 K [24], não obstante, o controlo e cuidado da presença de água, uma vez que as propriedades dos LIs são muito afetados pela presença da mesma.

Os LIs oferecem propriedades para o desenvolvimento de aplicações tecnológicas. [26], [27] A química fundamental na descoberta e no entendimento das propriedades químicas, termoquímicas e termofísicas dos líquidos iónicos é essencial para as futuras aplicações. Trata-se de um contínuo investimento em visualização e desenho dos novos LIs, pelas combinações possíveis, que permitam o seu desenvolvimento com propriedades ajustáveis às suas finalidades. A dinâmica molecular é indispensável com a implementação de campos de força (Force Fields) e, por otimização de *ab initio* permitindo inferir sobre futuras propriedades dos mesmos inferindo e estimando os poços de potenciais de interação intra- e intermoleculares.

2.2 Filmes Finos de Líquidos Iónicos

Este subcapítulo tem como objetivo enumerar um conjunto de técnicas e termos importantes na área dos filmes de líquidos iónicos. É apresentada uma abordagem inicial das técnicas de deposição existentes, demonstrando quais as mais aplicadas na deposição de filmes finos de líquidos iónicos. De seguida é apresentado todo o processo de nucleação e crescimento de filmes, particularizando, depois, para os líquidos iónicos, bem como os tratamentos de superfície mais importantes envolvendo líquidos iónicos. Dado que o estudo de superfícies tem por base a tensão superficial, este parâmetro termofísico será abordado. Um estado da arte relativo ao estudo e aplicação dos líquidos iónicos em sistemas de confinamento será apresentado.

2.2.1 Técnicas de deposição

As técnicas de deposição estão agrupadas em dois regimes: as técnicas de deposição química e as técnicas de deposição física.

As técnicas de deposição química (Figura 2.4) são mais limitadas na produção de filmes e na qualidade dos mesmos. Estas envolvem processos como eletrodeposição [28]–

[36], deposição *Langmuir-Blodgett* [37]–[39], o método sol-gel [40]–[47], a deposição química a vapor (CVD, *chemical vapor deposition*) [48] e revestimentos por centrifugação (*spin-coating*). [49]–[52]

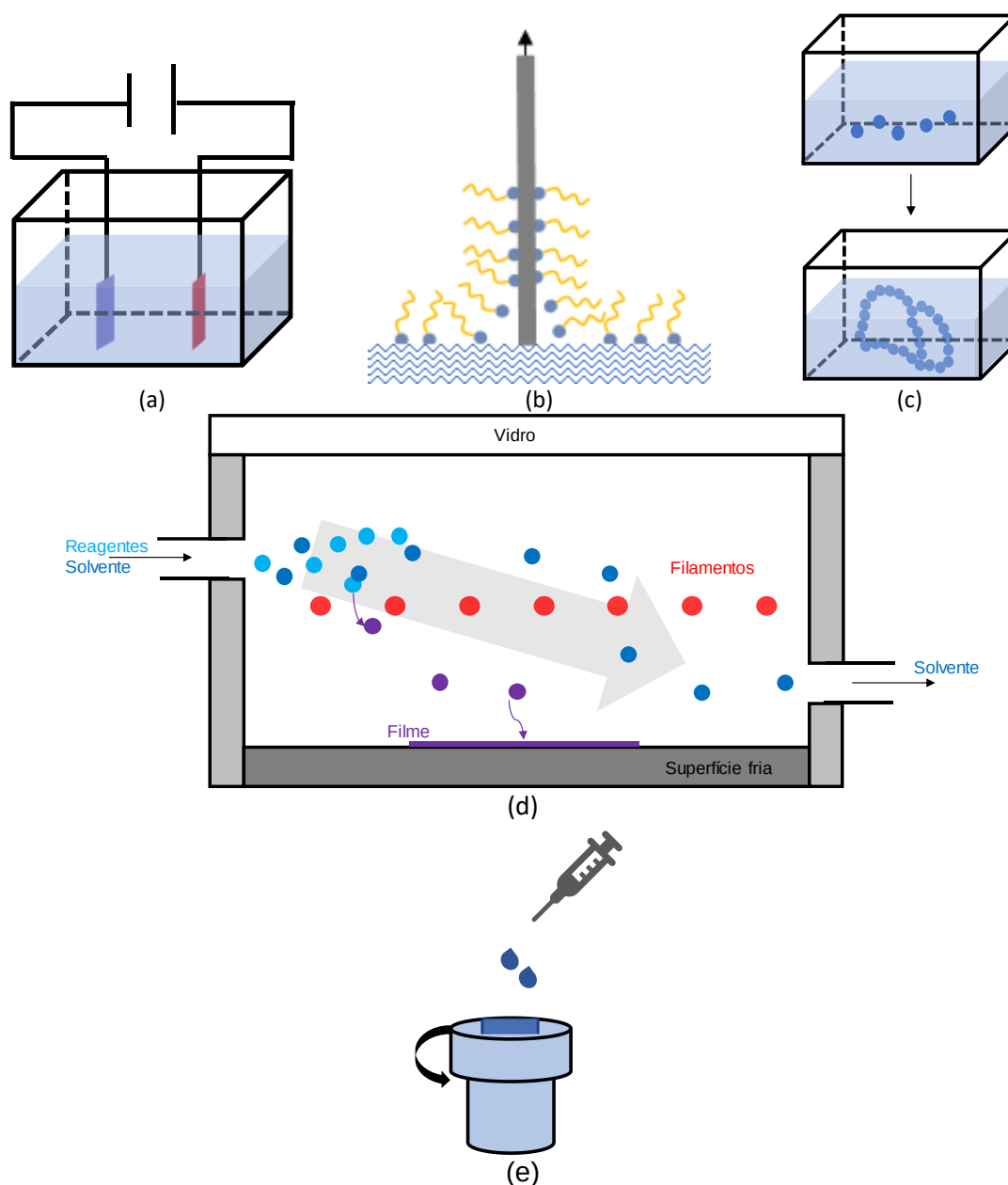


Figura 2.4 - Representação esquemática das técnicas de deposição química frequentemente usadas em líquidos iônicos: eletrodeposição, (a); Langmuir-Blodgett (b); sol-gel, (c); deposição química a vapor, nomeadamente iCVD, d) e revestimentos por centrifugação (*spin-coating*), (e).

Dada a larga janela eletroquímica dos LIs e as suas boas condutividades elétricas, e caracterizados como solventes verdes, os LIs são muito utilizados em processos de eletrodeposição como eletrólitos. [30]–[36] A finalidade não é a formação de filmes finos de LIs, mas permitindo a formação de filmes de ligas metálicas [34], [35] bem como filmes de semicondutores. [32], [33] A topografia, composição e propriedades optoelectrónicas dos filmes são comparáveis, e, por vezes melhoradas em comparação

com os filmes produzidos por técnicas de deposição física (epitaxia de feixe molecular (MBE), principalmente) permitindo mais um caminho para a produção de filmes para fins energéticos, nomeadamente nas aplicações em baterias. Foi já reportado por Chan *et al.* [30] a formação de filmes finos de um semicondutor, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, por eletrodeposição com líquidos iônicos à base de colina ($\text{C}_5\text{H}_{14}\text{ON}^+$) como eletrólitos. A diferenciação energética entre as bandas de condução e de valência (hiato de energia) do filme foi determinado em 1,49 eV (melhoramento em relação aos filmes produzidos por MBE). Por outro lado, os picos de óxido verificados por difração de raios-X, comuns em eletrodeposição com solução aquosa, estão ausentes quando se utilizou este líquido iónico como eletrólito. O crescimento do filme depende de parâmetros físicos tais como a temperatura e o sinal de potencial aplicado (quadrado, por exemplo), o que demonstra, mais uma vez que a larga janela eletroquímica e alta estabilidade térmica são características ótimas e que colocam os LIs como excelentes eletrólitos no campo da eletrodeposição.

Devido à sua nano-estruturação, os LIs têm diferentes comportamentos variando o tamanho da cadeia alquílica (geralmente do catião). De facto, o domínio apolar do líquido iónico aumenta com o aumento da cadeia alquílica e, desta forma, os LIs de cadeia alquílica longa apresentam estruturas semelhantes aos surfactantes comuns com comportamentos anfífilos. [53], [54] Filmes de LIs foram formados por deposição de Langmuir-Blodgett [55] determinando assim as isotérmicas pressão superficial/área, $\pi - A$, e confirmando a baixa solubilidade do catião trihexiltetradecilfosfónio, $[\text{P}_{66614}]$, em água, permitindo, assim, a formação de um filme fino na interface ar-água. [55] Adicionalmente, estudos de toxicidade dos LIs em membranas biológicas, assim como estudos de interações entre estes e os lípidos em membranas, têm sido reportados. [56], [57] Assim como o primeiro processo, o processo pelo método sol-gel não é frequentemente utilizado na produção de filmes de líquidos iónicos, mas utiliza-os predominantemente como matrizes/solventes [47], nomeadamente para a síntese de nanopartículas de sílica. [58] Os processos de agregação de nanopartículas em síntese sol-gel usando líquidos iónicos é melhorada, ainda, pela nanoestruturação dos mesmos. Um importante parâmetro na síntese sol-gel é o t_{gel} definido como o tempo em que a solução pára de fluir sob ação da gravidade. Está reportado que este tempo de gelificação decresce com o tamanho da cadeia alquílica. [46] Os líquidos iónicos, por este método, são muito estudados relativamente aos efeitos do nanoconfinamento, de tal forma que mais ênfase será dado a este tópico na secção 2.2.4.

No entanto, os filmes finos de LIs processam-se, por esta técnica, aquando da formação de ionogéis. [59] Filmes finos de líquido iónico são adsorvidos numa rede porosa na

qual permite funcionar como um micro-reator para catálise e biocatálise. Dependendo da afinidade que possam ter com o catalisador, estes podem ser inertes dissolvendo um catalisador homogéneo (*supported ionic liquid (IL) phase*, tipo SILP) ou heterogéneo (*solid catalyst with an IL layer*, tipo SCILL). No entanto, em vez de dissolver, os catalisadores podem interagir com as espécies dos LIs (catiões ou aniões) funcionando como um catalisador homogéneo com atividade intrínseca (*supported catalytically active IL phase*, tipo SCAILP). Os ionogéis permitem uma maior e melhor eficiência em reações nas porosidades das matrizes. Na Tabela 2.1 apresenta-se uma visão geral das técnicas de deposição química que produzem filmes finos de líquidos iónicos, assim como as respetivas aplicações.

Tabela 2.1 - Resumo das técnicas de deposição química com a informação de produção de filmes finos de líquidos iónicos (LIs), respetivas aplicações e ações dos líquidos iónicos bem como os líquidos iónicos/família de líquidos iónicos comumente utilizados

Técnica	Filme fino de líquido iónico	Ação / Líquido iónico	Aplicação	Referência
Eletrodeposição	Não	Eletrólito / LI base de cloreto de colina;	Crescimento de filmes finos de Cu ₂ ZnSnS ₄ ;	[30], [32], [33]
		Eletrólito / eutéctico ureia – cloreto de colina	Filme fino de semicondutores de CuSbS ₂ ;	
		Eletrólito / [C ₂ C ₁ im][Cl]	Crescimento e formação de AlInSb;	
Eletrodeposição	Não	Eletrólito / [C ₂ C ₁ im][NTF ₂]	Formação de filmes de CuS;	[34], [35]
		Eletrólito / [C ₂ C ₁ im][NTF ₂]	Extração de Tântalo (Ta);	
		Eletrólito / [C ₄ C ₁ im][NTF ₂]		
		Eletrólito / [C ₃ C ₁ im][NTF ₂]		
Langmuir-Blodgett	Sim	[P _{6 6 6 14}][NTf ₂] [P _{6 6 6 14}][N(CN) ₂]	Determinação de isotérmicas de Langmuir	[55]
Langmuir-Blodgett	Sim	Catiões imidazólio	Toxicidade em membranas biológicas	[56]
Langmuir-Blodgett	Sim	[P _{6 6 6 14}][NTf ₂] [P _{6 6 6 14}][N(CN) ₂]	Interação de líquidos iónicos com lípidos em membranas	[57]

Tabela 2.1 (continuação) - Resumo das técnicas de deposição química com a informação de produção de filmes finos de líquidos iônicos(LIs), respetivas aplicações e ações dos líquidos iônicos bem como os líquidos iônicos/família de líquidos iônicos comumente utilizados.

Técnica	Filme fino de LIs	Ação / Líquido iónico	Aplicação	Referência
Eletrodeposição	Não	Eletrólito / AlCl_3 - EMIC (+ ZnCl_2)	Co-deposição de Al-Zn em ligas de magnésio;	[60], [61]
		Eletrólito / ZnCl_2 - EMIC	Formação de nanoestruturas de Zn-Ni	
Sol-gel	Não	Solvente / $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{NTf}_2]$	Impregnação de nanopartículas de sílica; dispersões gelificadas; Sílicas do tipo aerossol – envolve precursores de alcóxidos de sílica;	[58], [62]
Sol-gel	Não	Solvente / $[\text{C}_n\text{C}_{1\text{im}}][\text{Cl}]$ (n=10, 14, 16, 18)	Camadas de sílica altamente ordenadas e microporosas - ação de HCl	[63]
Sol-gel	Não	Solvente (matriz) / $[\text{C}_{16}\text{C}_{1\text{im}}][\text{BF}_4]$	Organosilicas mesoporosas;	[64]
Sol-gel	Sim	Catalisador / $[\text{C}_3\text{C}_{1\text{im}}][\text{OTf}]$	Catalisador de extração em fase gasosa – método de ionogel; Métodos SILP e SCILL e SCAILP	[59]
CVD	Não	Solventes	Dissolução de precursores na técnica iCVD	[65]
<i>Spin Coating</i>	Sim	$[\text{C}_{1\text{im}}][\text{PF}_6]$	Filmes Finos para proteção de superfícies de silício; Melhoramento de propriedades mecânicas (resistência ao desgaste e fricção)	[49], [50]
<i>Spin Coating</i>	Não	Solvente / $[\text{C}_6\text{C}_{3\text{im}}][\text{Cl}]$ $[\text{C}_4\text{C}_{1\text{im}}][\text{Cl}]$	Controlo de formação das nanopartículas de perovskitas (MAPbI ₃);	[51], [52]
Langmuir-Blodgett	Sim	$[\text{C}_{18}\text{C}_{1\text{im}}][\text{NTf}_2]$	Formação reversível de estruturas cristalinas em água;	[66]
Langmuir-Blodgett	Sim	$[\text{N}_{1888}][\text{N}(\text{CN})_2]$ $[\text{P}_{66614}][\text{N}(\text{CN})_2]$ $[\text{P}_{66614}][\text{NTf}_2]$	Estudo do comportamento do líquido iónico + água e do líquido iónico + superfície de sílica;	[67]

A técnica de deposição por *spin-coating* é também aplicada na formação de filmes finos de líquidos iônicos com vista a promover excelentes propriedades mecânicas em superfícies de silício. [49], [50] Filmes ultrafinos de $[C_{1im}][PF_6]$ foram produzidos em substratos de silício e mostraram uma elevada afinidade com o substrato dado que diminuíram a fricção e aumentaram a resistência ao desgaste. [50] Por outro lado, os líquidos iônicos têm sido aplicados em perovskitas para o estudo do efeito destes no controlo da cristalização da perovskita assim como a formação e controlo de nanopartículas homogêneas de precursores da perovskita com excelentes aplicações energéticas. [51], [52] Aqui, os líquidos iônicos agem como solventes dos precursores pela técnica de *spin-coating*, na qual são avaliadas as propriedades termofísicas, nomeadamente viscosidade, dos LIs na topografia das nanopartículas de perovskita, $MAPbI_3$ [51] onde mostraram que a performance do dispositivo de perovskita dependia da viscosidade do líquido iónico. Os LIs mostraram excelentes contribuições nos filmes finos dos precursores de perovskita, nomeadamente o iodeto de metilamónio, dada a presença de nanopartículas homogêneas esféricas deste precursor. [52]

A CVD (*chemical vapor deposition*) envolve a utilização de precursores em fase gasosa. Desta forma, filmes finos de líquido iónico não são produzidos por esta técnica. Mais recentemente, melhoramentos a esta técnica permitiram a introdução e utilização dos LIs como solventes de um determinado precursor desejado. Esta técnica, denominada de iCVD (*initialized chemical vapor deposition*) encontra-se já patenteada. [65]

Contrariamente à deposição química, a deposição física de filmes finos não requer a utilização de qualquer precursor externo. Neste grupo de técnicas de deposição, a produção de filmes finos e/ou nanoestruturas é realizada através de processos físicos mecânicos, eletromagnéticos e/ou termodinâmicos e na maioria dos casos não envolve a utilização de solventes para a formação de filmes (Figura 2.5). Deposições físicas a vapor sob pressão reduzida, tais como a evaporação térmica sob pressão reduzida e o MBE (*epitaxy beam molecular*) são dominantes, mas as deposições físicas pela transferência de momento como a pulverização catódica (*sputtering*) e o *electrospray* são também muito utilizadas e estudadas em líquidos iónicos. Os métodos de PVD (*physical vapor deposition*) (evaporação térmica sob pressão reduzida e *sputtering*) e MBE e produzem filmes finos de maior qualidade em comparação com a maioria dos processos de deposição utilizando precursores químicos.

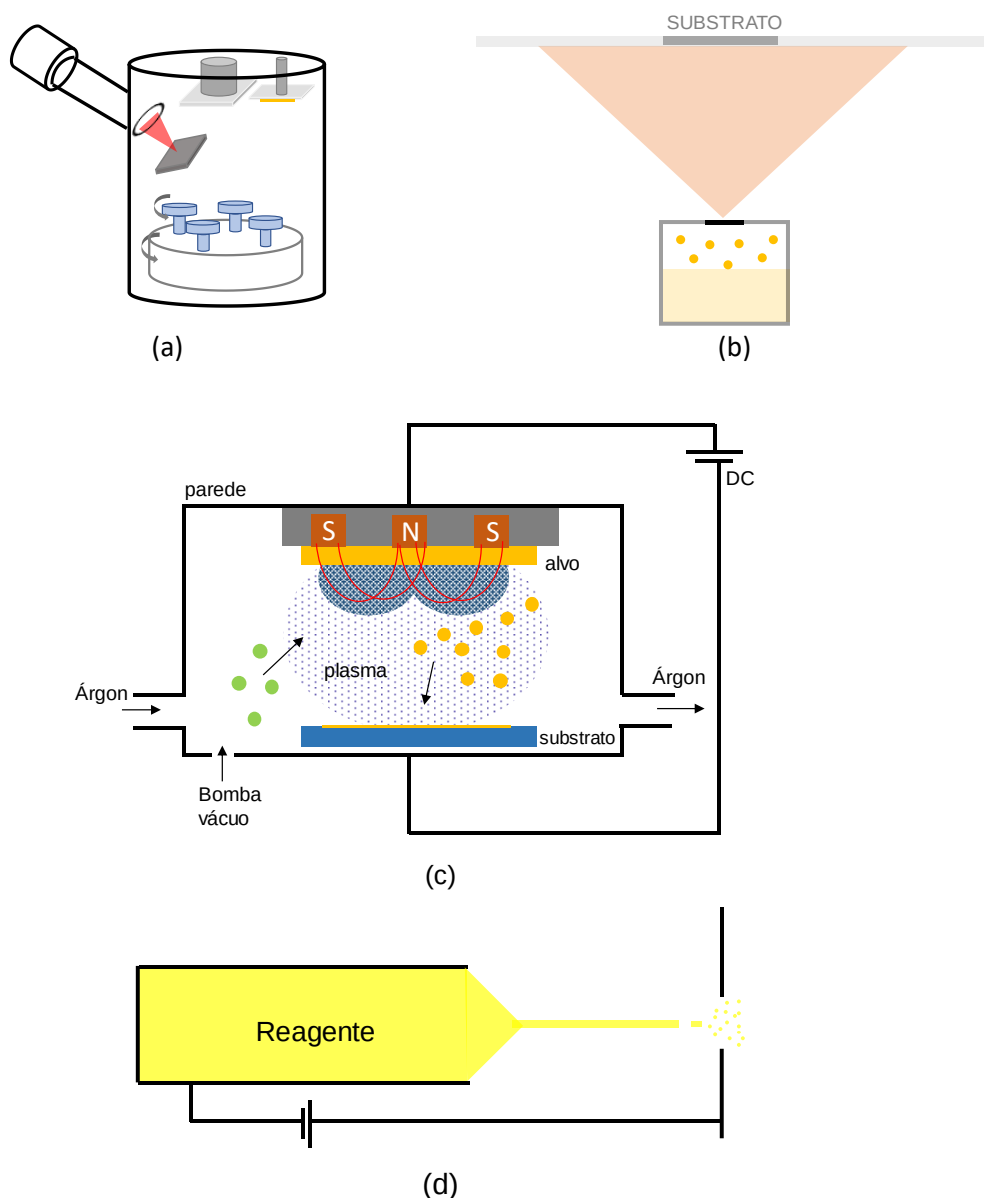


Figura 2.5 - Representação esquemática das técnicas de deposição física sob pressão reduzida: epitaxia de feixe molecular (MBE), (a); deposição física a vapor (evaporação térmica) (PVD), (b); técnicas de deposição física por transferência de momento: pulverização catódica (*sputtering*), (c); electrospray, (d).

O processo de deposição por *electrospray* utiliza campos elétricos elevados para produção de partículas e/ou fibras poliméricas. Esta técnica tem sido muito investigada com a introdução dos líquidos iónicos tanto em aplicações de propulsão em investigação espacial [68] como em fontes de produção de filmes. [69] A técnica de *electrospray* como aplicações em propulsão levou à utilização de variados líquidos iónicos. Estes líquidos iónicos são escolhidos e estudados de acordo com as suas propriedades termofísicas tais como a tensão superficial e condutividade elétrica. Estes parâmetros devem ser os mais altos possíveis para permitir uma ejeção mais controlada e eficaz. No entanto, a nanoestruturação dos LIs significaria uma desvantagem na medida em que uma das espécies catião ou anião, aquando da aplicação da diferença

de potencial, ficava retida no eletrodo, e, conseqüentemente, o poder de propulsão e o poder de ejeção seriam diminuídos. Lozano *et al.* [70] reportaram que esta desvantagem dos líquidos iônicos seria ultrapassada pela aplicação de uma fonte de tensão alternada a baixa frequência. Esta levava à formação de uma diferença de potencial que seria tão baixa quanto a janela eletroquímica do líquido iônico para impedir a decomposição eletroquímica. O líquido iônico, $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ foi utilizado em *electrospray* e foram necessários uma aceleração de 5000 V e um fluxo de massa, $\dot{m} = 2,1 \times 10^{-10} \text{ Kg} \cdot \text{s}^{-1}$. [71] Estes valores demonstram que a física e a química deste processo com esta aplicação são muito mais complexas. Estudos de misturas de LIs têm sido alvo de investigação. Desta feita, pequenas adições de ácido foram avaliadas para aumentar a condutividade elétrica da mistura, mas mantendo “intactas” as restantes propriedades. Reporta-se que a mistura $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2] + [\text{H}][\text{NTf}_2]$ é a mais vantajosa permitindo a aproximação do regime puramente iônico requerido. Ou seja, o *electrospray* funciona melhor para LIs de cadeia alquílica curta pois a nanoestruturação é menor, o carácter iônico é maior e a tensão superficial é mais elevada.

Misturas de líquidos iônicos com diferentes aniões não se mostraram propensos para esta técnica na medida em que apresentam modestas condutividades elétricas e fraca tendência para a passagem de gotícula para regime puramente iônico. Deposição de filmes ultrafinos de líquidos iônicos pelo método de ionização por *electrospray* foi já reportado por Rietzler *et al.* [69] relativamente aos líquidos iônicos, $[\text{C}_8\text{C}_1\text{im}][\text{Cl}]$ e $[\text{C}_8\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$. Este método permite uma deposição de filmes idênticos aos efetuados pelo método de deposição física a vapor por evaporação térmica sob pressão reduzida.

A deposição de filmes finos de líquidos iônicos foi já estudada através da evaporação térmica sob pressão reduzida, dada a baixa pressão de vapor de líquidos iônicos. Esta técnica permite uma deposição controlada que depende de um rigoroso fluxo mássico usando células de Knudsen. A morfologia de líquidos iônicos baseados no catião imidazólio foi descrita como micro- e nanogotículas e dependia da nanoestruturação dos líquidos iônicos com uma mudança de comportamento para o $[\text{C}_6\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ [72]. Esta mesma mudança é reportada por Santos *et al.* [18] relativamente às propriedades termodinâmicas de vaporização dos líquidos iônicos, sugerindo, mais tarde, que as diferenças de comportamento em CAS = 6 têm influência nas propriedades de superfície dos líquidos iônicos. [72]

Posteriormente, os Costa *et al.* propuseram um mecanismo de nucleação e crescimento de filmes de líquidos iônicos. Reportou-se que a coalescência dos primeiros *clusters* de

gotículas de líquido iónico (primeira ordem de coalescência) apenas acontece para uma área mínima de $5 \mu m^2$. [73]

Em ambos os casos, o PVD permite a formação de micro- e nanogotículas, mas a formação de filmes ultrafinos de líquidos iónicos é possível pela presença de partículas energéticas, plasma. O plasma é utilizado como tratamento de superfície permitindo essa passagem de gotículas a filme ultrafino. Este fenómeno foi verificado por Costa *et. al.* [72] A formação de filmes de líquidos iónicos necessita do processo evaporação térmica sob pressão reduzida + *sputtering*.

O *sputtering* é também utilizado para produção de nanopartículas de Au ou Ag através de bombardeamento destas partículas em solução de líquido iónico. [74], [75]

A deposição física pelo MBE (*Molecular Beam Epitaxy*) é a técnica de deposição que melhor resultado produz em filmes finos. A deposição a laser usando ondas infravermelho [76] contínuas em alto vácuo (CW-IR) foi reportada como uma técnica orientada na deposição de filmes finos de compostos orgânicos e líquidos iónicos, contrariamente à técnica de deposição a laser pulsada (PLD), que provocava um aquecimento na amostra bastante intenso dada a intensidade do fotão ultravioleta provocando a decomposição dos compostos. [77] Esta última técnica é utilizada em compostos inorgânicos com elevados pontos de fusão, tais como óxidos metálicos. Usando a técnica de CW-IR, os materiais que se querem evaporar têm que absorver no infravermelho, mas mesmo aqueles que não o fazem, tais como os líquidos iónicos, é-lhes adicionado um material absorvente no infravermelho, pó de silício. [78] Nesta metodologia, as duas máscaras de suporte, estão em constante rotação permitindo que as amostras não sejam retiradas e que as deposições sejam feitas nas mesmas condições. [76] Um controlo muito preciso na deposição é feito pela otimização da introdução da quantidade de pó de silício e mesmo pelos pulsos do laser. Os mesmos autores reportaram que para os líquidos iónicos estudados, a frequência do laser teria de se encontrar a 4 Hz e o tempo entre pulsos do mesmo compreendidos entre 10 e 28 ms. A intensidade do laser seria compreendida entre 260 a $340 \frac{W}{cm^2}$, dependendo dos líquidos iónicos que se estava a estudar. A potência do laser é ajustada de acordo com o líquido iónico para que o aumento de temperatura permita a evaporação e não a decomposição. Os mesmos autores, ainda, reportaram uma relação linear entre os números de pulsos e a massa depositada. A deposição dos líquidos iónicos foi também avaliada e determinou-se que estes teriam, nestas condições otimizadas, frações de decomposição inferiores a 1 %.

Na Tabela 2.2 são referidas as várias aplicações, assim como as técnicas que permitem a produção de filmes finos.

Tabela 2.2 - Resumo das técnicas de deposição física com a informação de produção de filmes finos de líquidos iónicos (LIs), respetivas aplicações e ações dos líquidos iónicos bem como os líquidos iónicos/família de líquidos iónicos comumente utilizados.

Técnica	Filme fino Líquido iónico	Ação / Líquido Iónico	Aplicações	Referências
<i>electrospray</i>	sim	[C ₈ C ₁ im][Cl] [C ₈ C ₁ im][NTf ₂]	Molhabilidade Contactos de interface	[69]
<i>electrospray</i>	não	[C ₂ C ₁ im][NTf ₂] [C ₂ C ₁ im][BF ₄] [C ₄ C ₁ im][BF ₄]	Propulsão; Aplicação espacial para propulsão;	[68], [70], [71], [79], [80]
evaporação térmica sob pressão reduzida + <i>sputtering</i> (PVD)	Sim (partículas energéticas)	[C _n C ₁ im][NTf ₂] [C _n C ₁ Pyrr][NTf ₂]	Filmes finos; Contactos de interface;	[72], [73]
<i>Sputtering</i>	Não (induz a formação de filme fino)	[C _n C ₁ im][NTf ₂] [C _n C ₁ im][BF ₄]	Nanopartículas Au/Ag;	[74], [75]
MBE (<i>molecular beam epitaxy</i>) – (CW-IR)	Sim	[C ₄ C ₁ im][NTf ₂] [C ₂ C ₁ im][NTf ₂] [C ₄ C ₁ im][PF ₆] [C ₄ C ₁ im][BF ₄] [C ₇ C ₁ im][OTF]	Filmes finos com aplicações tecnológicas	[76], [78]

2.2.2 Mecanismos de nucleação e crescimento

Antes de prosseguir com o desenvolvimento dos mecanismos, é importante definir o conceito de filme. Filmes possuem elevada razão área/volume e como tal são considerados muito reativos pelos efeitos de superfície e de interface. Possuem uma densidade mais baixa comparada com o sistema *bulk* e podem atingir os 10 a 20 nm, se estivermos perante filmes ultrafinos. A formação de um filme rege-se por 4 mecanismos: acomodação térmica, adsorção (química ou física), difusão superficial e nucleação e crescimento com a formação dos primeiros *clusters*, coalescência e crescimento contínuo do filme, tal como ilustrado na Figura 2.6.

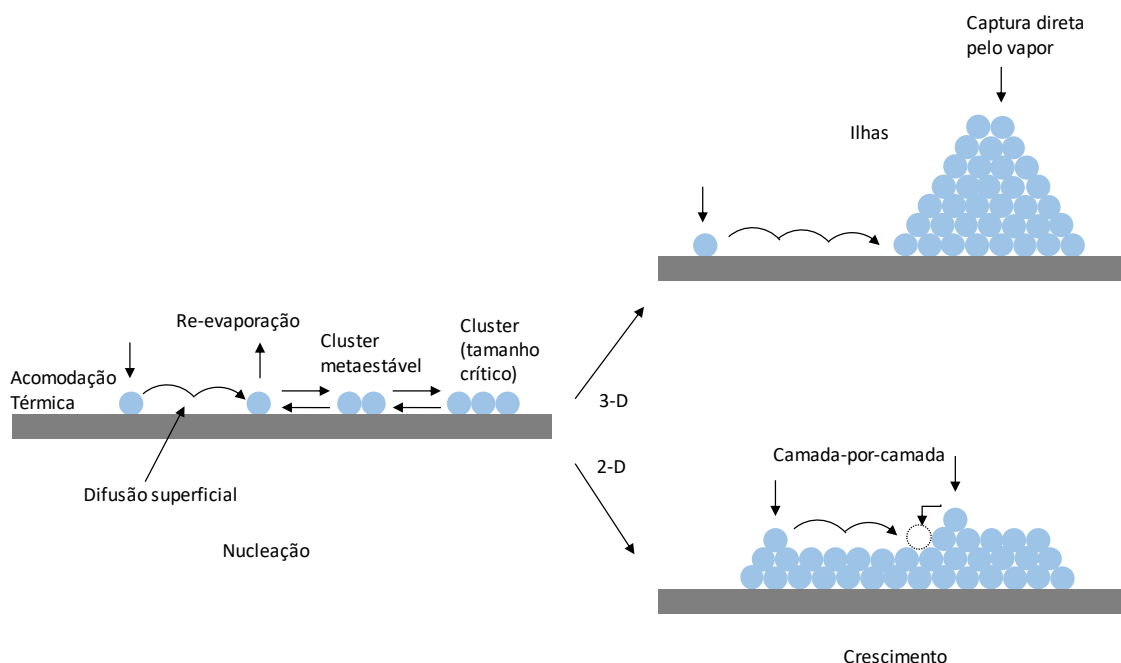


Figura 2.6 - Representação esquemática dos mecanismos de nucleação e crescimento de um filme.

A acomodação térmica é o primeiro mecanismo na formação de um filme seguindo-se a dois passos indispensáveis como a separação de partículas do *bulk* através de técnicas tratadas na secção acima e o fenómeno de transporte caracterizado como o livre percurso médio das partículas da sua fonte até ao substrato. Aqui, é necessário a descontaminação do ambiente de deposição de impurezas com a introdução de sistemas de alto vácuo. Quando as partículas chegam ao substrato, a temperatura do mesmo é bastante inferior ao da fonte e, desta forma, dá-se o fenómeno de condensação. Nesta fase, o conhecimento e estudo termofísico da temperatura de transição vítrea, T_g , dos materiais que se quer depositar é importante. A temperatura de transição vítrea corresponde à temperatura na qual ocorre a transição reversível entre um estado duro e relativamente rígido e um estado viscoso e mole. Dependendo da finalidade aplicativa dos filmes, estes podem ser caracterizados morfologicamente como amorfos e cristalinos. Para um filme ser amorfo, a T_g tem de ser maior do que a temperatura do substrato; para um filme poder ser cristalino, a T_g tem de ser menor do que a temperatura do substrato. Desta forma, a caracterização térmica dos materiais torna-se bastante importante no estudo de filmes.

Os líquidos iónicos possuem temperatura de transição vítrea inferiores a 273 K, embora ainda não se tenham reportado estes valores para alguns LIs. Apesar de tudo isso, esta temperatura tem sido prevista por dois métodos: relação das propriedades de estrutura [81]–[83] e a correlação e previsão usando os modelos de contribuição de grupos. [84],

[85] O primeiro fornece previsões com desvios máximos mais baixos quando se está a usar a mesma família de catião. [81] O modelo da contribuição de grupos prevê a temperatura de transição vítrea com desvios máximos inferiores ao primeiro modelo, embora existam modelos adotando previsões não lineares. [82]

Tal como se verifica em variados sistemas tais como polímeros, a relação entre T_g e T_m é também verificada para alguns líquidos iónicos. A Tabela 2.3 mostra que para dois diferentes catiões, o mesmo anião nem sempre obedece uma relação de $\frac{3}{4}$. Sugere que o tamanho do anião é dominante no fenómeno de cristalização contrariamente às naturezas das interações entre catião e anião. Para o mesmo catião, variando os aniões, a relação diminui para $\frac{2}{3}$ devido a aniões menos volumosos (embora com grande densidade eletrónica tais como o $[\text{BF}_4]$ ou por uma facilidade de estabelecimento de interações por pontes de hidrogénio tais como o $[\text{OTF}]$) ou por aniões mais volumosos, como o $[\text{NTf}_2]$. Estes resultados relacionam-se com a maior ou menor entropia conformacional, que levam uma menor ou maior temperatura de fusão, respetivamente. Um menor ou maior valor deste parâmetro reflete uma diminuição ou aumento dos graus de liberdade de movimento e, conseqüentemente, uma menor ou maior flexibilidade molecular, resultando numa dificuldade ou facilidade para o processo de cristalização.

Tabela 2.3 - Valores de temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de fusão (T_m) de alguns líquidos iónicos; Relação de $\frac{T_g}{T_m}$ usando as médias de T_g e T_m .

Líquidos iónicos	T_g / K	Referências	T_m / K	Referências	$\frac{T_g}{T_m}$
$[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$	181,15	[86]	286,15	[86]	0,65
	184	[87]	288	[87]	$(\frac{2}{3})$
$[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$	178	[16]	260,0	[16]	0,69
	186	[87]	261,15	[88]	$(\frac{2}{3})$
$[\text{C}_2\text{Pyrr}][\text{NTf}_2]$	235,15	[89]	304,15	[89]	0,77 $(\frac{3}{4})$
$[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OTF}]$	178,15	[90]	263,15	[91]	0,68 $(\frac{2}{3})$

Os estudos termodinâmicos tornam-se importantes para o fenómeno da acomodação térmica provocando a condensação e a posterior adsorção. A adsorção pode ser física ou química. Na adsorção física, as moléculas de adsorvente e de adsorvato interagem entre si por interações de van der Waals com ausência de ligações químicas, retendo a sua identidade embora a molécula possa ser deformada pela presença de campos de

força existentes na superfície do substrato. Contrariamente, na adsorção química, as moléculas ou átomos adsorvem à superfície do substrato através de ligações químicas com tendência para a formação de um maior número de coordenação com o substrato. Aqui, as moléculas perdem a sua identidade devido à valência dos átomos do substrato. As isotérmicas de adsorção de Langmuir, Freundlich ou BET podem ser usadas para estudar os mecanismos de adsorção. A determinação das tensões superficiais ar-líquido e interfaciais, são uma indicação da adsorção física, tanto que as tensões superficiais são uma indicação da energia coesiva. [92] A adsorção de líquidos iônicos é governada, em grande parte, por uma adsorção física devido à formação de gotículas em diversas superfícies tais como ITO (*indium tin oxide*) (óxido de índio dopado com estanho), grafeno e cristais de quartzo revestidos com ouro (Au). [73] Por outro lado, foi já reportado que os líquidos iônicos reagem com paládio (Pd) pela formação de complexos, nomeadamente, com catiões imidazólio. [93] Esta reatividade tem consequências nas morfologias dos filmes dos mesmos quando depositados em substratos contendo Pd. *Rietzler et al.* [94] reportaram que a deposição do líquido iónico, 1-etil-3-metilimidazólio triflato, [C₂C₁im][OTF], não formava gotículas sendo aumentado o carácter de molhabilidade. Nesta situação, pode-se entender que a adsorção é de carácter predominantemente químico. Este último segmento levanta discussões, mas introduz-se uma nota importante. As técnicas de deposição, em muitas situações, não deve ser confundida com o carácter da adsorção (química ou física) em substratos. Os conceitos das técnicas descritas no subcapítulo anterior não preveem, em muitos casos, o carácter físico ou químico da adsorção. Uma técnica de deposição física não invalida a existência de reações químicas (adsorção química) na superfície do substrato. Aliás, a técnica de deposição física a vapor (PVD) é utilizada para a formação de perovskitas com o uso de precursores [95] e nesta situação, é governada uma reação química no substrato. Esta é uma discussão transversal, mesmo no agrupamento das técnicas nos dois grupos: químico e físico. Na verdade, pode-se acrescentar que mesmo numa adsorção em que envolva uma reação química, é viável pensar que ocorra uma adsorção física, nuns primeiros instantes, e depois a adsorção se torne predominantemente de carácter químico. O contrário torna-se complicado, uma vez que adsorções químicas são muito mais intensas do que as físicas, devido à natureza das ligações apresentadas acima.

O fenómeno de adsorção pode ser visualizado, ainda, como um movimento dos átomos para espaços da rede do substrato que representam poços de energia potencial.

Dada a etapa da adsorção, o fenómeno da difusão superficial é muito importante até porque tem consequências nos mecanismos de nucleação e crescimento seguintes.

Aquando da adsorção dos átomos à superfície do substrato, estes movem-se pelos diferentes sítios de adsorção na rede do substrato. Este mecanismo pode ser quantificado e existem modelos na literatura tanto tomando a difusão de uma partícula única ou numa coleção de partículas. [96]

O primeiro está associado ao movimento médio de cada partícula na superfície, e que no caso de um substrato isotrópico, a difusão superficial (D_t) é avaliada segundo a equação seguinte: [96]

$$D_t = \frac{1}{4} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle}{t} \quad (2.1)$$

onde r é a posição da partícula no instante t .

Por outro lado, pode ser medida e avaliada uma difusão superficial coletiva (D_c) pela quantificação de uma taxa de decaimento das flutuações de densidade de comprimentos de onda na superfície. Para tempos muito longos ($t \rightarrow \infty$) e no limite em que o comprimento de onda na superfície (q) é muito menor do que o parâmetro de rede (a) tal que $\frac{q}{a} \ll 1$ a amplitude de decaimento decai segundo a equação seguinte: [96]

$$A(t) \propto \exp(-D_c q^2 t) \quad (2.2)$$

Esta equação e este modelo são muito úteis para a determinação de velocidades de propagação de reagentes e gotículas na superfície.

É importante notar que estes modelos diferem, em geral, apenas coincidindo na situação em que a densidade de átomos adsorvidos é nula. A diferença destes valores pode ser entendida da seguinte forma. Notem uma camada adsorvida que preenche todos os espaços vazios com a exceção de um sítio desocupado. Segundo o modelo regido pela equação 2.1, o D_t terá um valor muito pequeno, uma vez que a mobilidade de cada átomo é reduzida dada a impossibilidade de mobilidades destes pela presença dos vizinhos. Por outro lado, o D_c terá um valor mais elevado uma vez que este mede o deslocamento de um conjunto de átomos e neste caso, o impedimento por parte de vizinhos será reduzido.

A difusão superficial origina saltos de potencial que podem ser saltos simples provocados por deslocamentos em sítios próximos, mas também se podem verificar saltos de potencial mais longos com sítios mais distantes. [97]

A escala de tempo mais comum nos saltos nestes sistemas situa-se em picosegundos, podendo atingir minutos, mas esta escala de tempo depende da quantidade de átomos envolvidos a atingir a relaxação no sítio adsorvido.

Relativamente aos líquidos iônicos, o valor de difusão superficial não tem sido determinado em substratos. No entanto, o termo difusão tem sido aplicada na determinação da difusão do catião e anião dos líquidos iônicos através de técnicas como o gradiente de campo pulsado por ressonância magnética nuclear (PFG NMR). A variação da difusão em séries de líquidos iônicos [98] assim como a sua dependência com a temperatura [98], [99] são estudadas bem como as estruturas dos líquidos iônicos simples [100] ou em misturas. [99]

Em solução, foram já reportados valores de difusão superficial em misturas de derivados de *ferroceno* com uma série de líquidos iônicos à base de 1-etil-3-metilimidazólio, [C₂C₁im]. [99] Com líquidos iônicos, o livre percurso médio pode ser menor do que o raio do ião e este pode se mover por um série de saltos, onde se pode determinar o tamanho do sítio, r_H onde o ião se colocou pela seguinte equação: [99]

$$r_H = \left(\frac{3.5K_B T}{4\pi\gamma_{l-v}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.3)$$

De facto, os estudos acima mencionados são todos feitos nos sistemas *bulk* e em misturas, com a finalidade de se perceber os fenómenos de transporte no efeito da condutividade elétrica em baterias. De qualquer modo, estudos neste âmbito de filmes finos e em difusão superficial de líquidos iônicos adsorvidos não são encontrados. Mesmo em sistemas de confinamento, na qual o parâmetro da difusão superficial tem uma grande importância, não se efetuam cálculos nesse sentido.

Dado fenómeno de difusão superficial no substrato, e dependendo da taxa a que ele pode ser feito, os processos de nucleação e crescimento de um filme pode ser de três tipos: nucleação por ilhas (3D), nucleação de camada-por-camada (2D) ou o método misto (ilhas + camada-por-camada).

A nucleação por ilhas foi proposta por Volmer-Weber e representa uma nucleação na qual os átomos possuem baixa difusão superficial e interagem mais intensamente com eles próprios do que com o substrato. A nucleação em camada-por-camada é totalmente o inverso do anterior, na medida em que os átomos apresentam uma grande difusão superficial e interagem mais intensamente com o substrato do que com eles próprios. É neste modo de nucleação que aparecem os filmes com alta cristalinidade. Este modo foi proposto por *Frank-van der Merwe*. Adicionalmente, existe um modo de nucleação que combina os dois modelos anteriores caracterizado inicialmente por uma nucleação em camada-por-camada, prosseguindo com uma nucleação por ilhas. Este mecanismo de nucleação foi proposto por *Stranski-Krastanov* e é apelidado de nucleação mista.

A nucleação envolve uma elevada razão área/volume com a formação de aglomerados metaestáveis que se caracterizam por um raio crítico. A energia superficial, ou variação de energia de Gibbs, é desfavorável na coalescência de partículas nos pequenos aglomerados até se atingir o raio crítico. Depois de alcançado o raio crítico, a coalescência de diferentes aglomerados torna-se favorável energeticamente. [101]

A energia de Gibbs associada à formação de aglomerados esféricos é dada pela equação seguinte: [101]

$$\Delta G = a_3 r^3 \Delta G_V + a_1 r^2 \gamma_{l-v} + a_2 r^2 \gamma_{s-l} - a_2 r^2 \gamma_{s-v} \quad (2.4)$$

onde $a_1 r^2$ representa a área da superfície curva, posicionada na região do ângulo de contacto, $a_2 r^2$ representa a área circular projetada na superfície e $a_3 r^3$ representa o volume do aglomerado esférico. A tensão superficial líquido-vapor, sólido-líquido e sólido-vapor são representadas, respetivamente, por γ_{l-v} , γ_{s-l} , γ_{s-v} . ΔG_V é a energia de Gibbs volúmica associada à condensação de vapor no substrato.

O raio crítico pode ser calculado, derivando a equação 2.4 em ordem r , pela equação seguinte:

$$r_{cr} = \frac{-2(a_1 \gamma_{l-v} + a_2 \gamma_{s-l} - a_2 \gamma_{s-v})}{3a_3 r \Delta G_V} \quad (2.5)$$

A energia de Gibbs correspondente a um raio crítico é dada pela equação seguinte:

$$\Delta G_{cr} = \frac{4(a_1 \gamma_{l-v} + a_2 \gamma_{s-l} - a_2 \gamma_{s-v})^3}{27a_3^2 \Delta G_V^3} \quad (2.6)$$

O controlo termodinâmico é alcançado quando a componente de energia de Gibbs volúmica é maior do que a energia de Gibbs associada à superfície, ΔG_{sup} .

$$\Delta G_{total} = \Delta G_V + \Delta G_{sup} \quad (2.7)$$

Adicionalmente, os modelos de nucleação podem ser interpretados segundo as equações anteriores.

Para o modo de nucleação por ilhas,

$$a_1 r^2 \gamma_{l-v} + a_2 r^2 \gamma_{s-l} > a_2 r^2 \gamma_{s-v} \quad (2.8)$$

Para o modo de nucleação em camada-por-camada,

$$a_1 r^2 \gamma_{l-v} + a_2 r^2 \gamma_{s-l} \leq a_2 r^2 \gamma_{s-v} \quad (2.9)$$

Para o modelo misto, a equação torna-se um pouco diferente. A teoria diz que inicialmente domina a nucleação em camada-por-camada, mas que à medida que se

aumenta a espessura esta se torna desfavorável passando a adotar uma nucleação por ilhas. Neste modelo é introduzido um termo referente à energia elástica de deformação, E_{ela} . [102]

$$E_{ela} \propto \varepsilon h_{filme} \quad (2.10)$$

$$\varepsilon = \frac{(a_{filme} - a_{sub})}{a_{sub}} \quad (2.11)$$

onde ε é caracterizado como a incompatibilidade do parâmetro de rede do filme a_{filme} e do substrato a_{sub} . A espessura do filme é dada por h_{filme} .

Desta forma, o modelo misto é interpretado pela equação seguinte:

$$E_{ela} + a_1 r^2 \gamma_{l-v} + a_2 r^2 \gamma_{s-l} \leq a_2 r^2 \gamma_{s-v} \quad (2.12)$$

A transição de 2D para 3D, nesta situação acontece quando a energia total associada à deformação pela adição de uma camada é maior do que a energia de superfície requerida para a formação do filme a 3D, que pode, também, originar fenómenos de relaxação por dilatação.

O estado cristalino ou amorfo é dependente do processo de nucleação, mas este é fortemente dependente do processo de difusão superficial. Se os átomos não conseguiram atingir os sítios que estavam vagos, estes posteriormente, não irão ter uma nucleação homogénea e, pode ser possível ocorrer uma nucleação heterogénea determinada pelo método misto de muito difícil compreensão e avaliação.

Os líquidos iónicos formam gotículas (micro- e nanogotículas) à superfície do substrato quando as tensões líquido-vapor e sólido-líquido são maiores do que a tensão sólido-vapor, podendo o mecanismo de nucleação dos líquidos iónicos ser interpretada por uma nucleação por ilhas. A formação de gotículas é energeticamente favorável quando a área entre os aglomerados é maior do que $5 \mu m^2$. Quando a área é inferior a $5 \mu m^2$, a elevada difusão superficial dos LIs leva a fenómenos de coalescência das gotículas nativas com aquelas que já estão coalescidas.

A coalescência ocorre em duas ordens (primeira e segunda ordens) tal como observado na Figura 2.7 e reportado por Costa *et. al.* [73] A primeira ordem de coalescência ocorre entre duas ou mais gotículas nativas e a segunda ordem de coalescência ocorre entre gotículas que já sofreram coalescência. Devido a estes fenómenos de coalescência, a área de cobertura dos LIs aumenta na superfície. Os fenómenos são governados cineticamente porque, termodinamicamente, ambos os LIs têm tendência a formar uma enorme gotícula cobrindo a superfície.

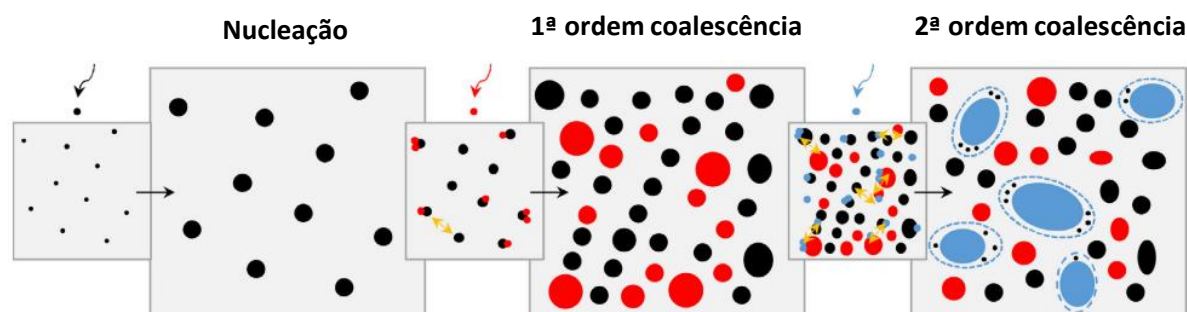


Figura 2.7 - Representação esquemática do mecanismo de nucleação e crescimento de gotículas de líquidos iônicos. Imagem adaptada de. [73] Os pontos a preto, vermelho e azul que se encontram fora dos quadrados representam as gotículas nativas; Dentro dos quadrados, os pontos pretos representam as gotículas nativas, os pontos vermelhos a coalescência entre gotículas nativas e a azul a coalescência entre gotículas já coalescidas (ou entre gotículas nativas).

Os mesmos autores não verificaram uma primeira camada molhável nos substratos utilizados (grafeno em níquel e ITO em vidro), mostrando que a morfologia das gotículas era dependente do catião utilizado, reportando que o catião imidazólio apresenta gotículas mais esféricas do que o catião pirrolidínio. Os mesmos autores foram pioneiros na apresentação de um modelo para o mecanismo de nucleação e crescimento das gotículas de líquidos iônicos.

Este fenómeno de nucleação dos líquidos iônicos foi ainda reportado por Haitao Yu *et al.* [103] com um líquido iónico prótico, nitrato de etilamónio (EAN), embora neste estudo os autores tenham utilizado extração de solvente para a formação de nanogotículas.

Contrariamente aos estudos prévios, é reportado para o $[C_2C_1im][NTf_2]$ uma primeira camada deste líquido iónico e só depois se reporta nucleação por ilhas. Till Cremer *et al.* [104] reportaram neste trabalho usando o processo de deposição física a vapor, que a primeira camada molecular consiste numa bicamada com o catião $[C_2C_1im]$ em contacto com a superfície e o anião $[NTf_2]$ direccionado para o vácuo. [104] A diferença nos dois estudos, mesmo utilizando a deposição física a vapor, pode ser interpretada pela existência de diferentes tempos de deposição que resultaram em espessuras de 0,7 nm e 1,4 nm. [104] Por outro lado, apesar de nos estudos de Cremer *et al.* [104] terem sido usados substratos de vidro, assim como Costa *et al.* [73], mas utilizando um substrato de ITO sem evidência de Pd em ambos, pode existir uma contaminação por carbono em $\frac{3}{7}$ da espessura de 0,7 nm de $[C_2C_1im][NTf_2]$. Esta evidência não é abordada por Cremer *et al.* [104], mas torna-se um fator importante, uma vez que é reportado a elevada molhabilidade de LIs à base do catião imidazólio depositado em grafite e grafeno. [105]

Muitos estudos nesta área de filmes têm reportado uma presença de uma primeira camada de líquido iónico antes da formação dos núcleos podendo ser interpretada por um mecanismo de nucleação e crescimento de camada-por-camada. Este fenómeno acontece quando os líquidos iónicos à base do catião imidazólio se depositam em Au (111). A espectroscopia de foto-eletrões excitados por raio-X, XPS, é muito utilizada nestes estudos, mostrando que a organização dos líquidos iónicos é determinada pela espessura das camadas. [106] Por outro lado, um mecanismo misto de camada-por-camada e ilhas é reportado aquando da deposição em ouro/paládio, Au/Pd, em que acontece uma primeira camada molecular de $[C_2C_1im][OTf]$ em bicamada e de seguida uma nucleação por ilhas. [94]

Os mecanismos de nucleação e crescimento serão efetuados continuamente no tempo, aumentando a espessura do filme. A espessura do filme pode ser relacionada com um parâmetro designado de monocamada (monolayer, ML) ou número de monocamadas, cuja espessura pode ser tida como a espessura hipotética de uma camada fechada de sobreposição de pares iónicos de catião e anião de líquido iónico. A espessura, h , de 1 ML é assim estimada, partindo do estado *bulk*, de acordo com a equação seguinte: [94]

$$h = \sqrt[3]{\frac{V_M}{N_A}} = \sqrt[3]{\frac{M}{N_A \rho}} \quad (2.13)$$

onde M representa a massa molar, V_M representa o volume molecular (*bulk*), ρ representa a densidade mássica ($\frac{g}{cm^3}$) e N_A representa a contante de Avogadro.

De facto, no processo de nucleação e crescimento de um filme, todos os processos são importantes e dependentes dos processos anteriores. A nucleação e crescimento de um filme fino depende de vários processos como a difusão, acomodação térmica e adsorção e são estes processos que têm de ser dominados tendo em vista a formação de um filme amorfo ou cristalino dependendo das aplicações a que se quer introduzir o filme. Adicionalmente, a formação de filmes finos de líquidos iónicos é dependente da natureza do substrato e da área mínima livre para a formação de gotículas.

2.2.3 Tensão superficial e interfacial.

Os líquidos iónicos têm um comportamento muito importante e único em superfícies e interfaces sob a forma de micro- e nanogotículas. [72], [73] Propriedades termofísicas tais como tensão superficial e tensão interfacial assim como os ângulos de contacto governam esses mesmos comportamentos. O princípio de *Langmuir* foi aplicado às tensões superficiais/interfaciais dos líquidos iónicos mostrando, Kolbeck *et al.* [107] que

os valores de tensão interfacial podem ser explicados de acordo com o princípio de Langmuir pelo “jogo” entre a energia coesiva e a organização superficial dos catiões e aniões dependendo do tamanho da cadeia alquílica ou da simetria. Almeida e co-autores [92] reportaram que a tensão superficial, e consequente organização superficial, depende da simetria e assimetria do catião e dos tamanhos da cadeia alquílica. Num estudo semelhante variando os aniões do catião 1-etil-3-metilimidazólio, $[C_2C_{1im}]$, avaliou-se o efeito da natureza do anião na tensão superficial e na organização superficial. [108] Os mesmos autores reportam uma ligeira dependência da tensão superficial com o volume molar do líquido iónico, embora admitam que as orientações dos aniões na superfície não são descartadas afirmando que, na interface, as ligações por pontes de hidrogénio, forças dispersivas na fase bulk para interações entre iões, são menos relevantes do que a organização superficial associada à perda ou ganho de entropia. Adicionalmente, os autores mostram que as propriedades termodinâmicas são controladas pelo anião. Líquidos iónicos fluorados, nomeadamente os $[C_nC_{1im}][C_4F_9SO_3]$, foram também avaliados variando o tamanho da cadeia alquílica. [109] Reportam que estes compostos apresentam baixos valores de tensão superficial e baixa entropia superficial mostrando que estes compostos têm uma elevada organização superficial. Ocorre uma mudança de regime para $n = 8$. A tensão superficial será definida como a tensão entre o sistema líquido-ar ou líquido-vapor. A tensão interfacial será a tensão entre o líquido e o substrato, que é, consequentemente, uma estimativa da afinidade do composto à superfície. Thomas Young propôs em 1804, uma equação na qual relacionava as tensões superficial e interfacial com o ângulo de contacto, θ

$$\gamma_{s-v} = \gamma_{s-l} + \gamma_{l-v} \cos \theta \quad (2.14)$$

A representação geométrica da referida equação está ilustrada na Figura 2.8.

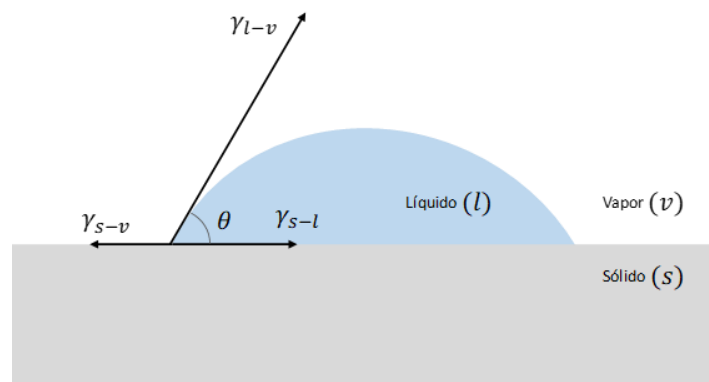


Figura 2.8 - Representação esquemática de uma gotícula com as respetivas tensões interfaciais e o ângulo de contacto. As tensões interfaciais sólido-líquidos, líquido-vapor e sólido-vapor são representadas respetivamente por γ_{s-l} , γ_{l-v} , γ_{s-v} .

Apesar de existir uma grande variedade de métodos, as tensões superficiais dos LIs são, maioritariamente, determinadas apenas por quatro deles. Estes podem classificar-se em métodos diretos ou indiretos, tais como a placa de Wilhelmy (Figura 2.9-a)), ascensão capilar (Figura 2.9 -b)), anel de Du Nouy (Figura 2.9 -c)) e gota pendente (Figura 2.9 -d)).

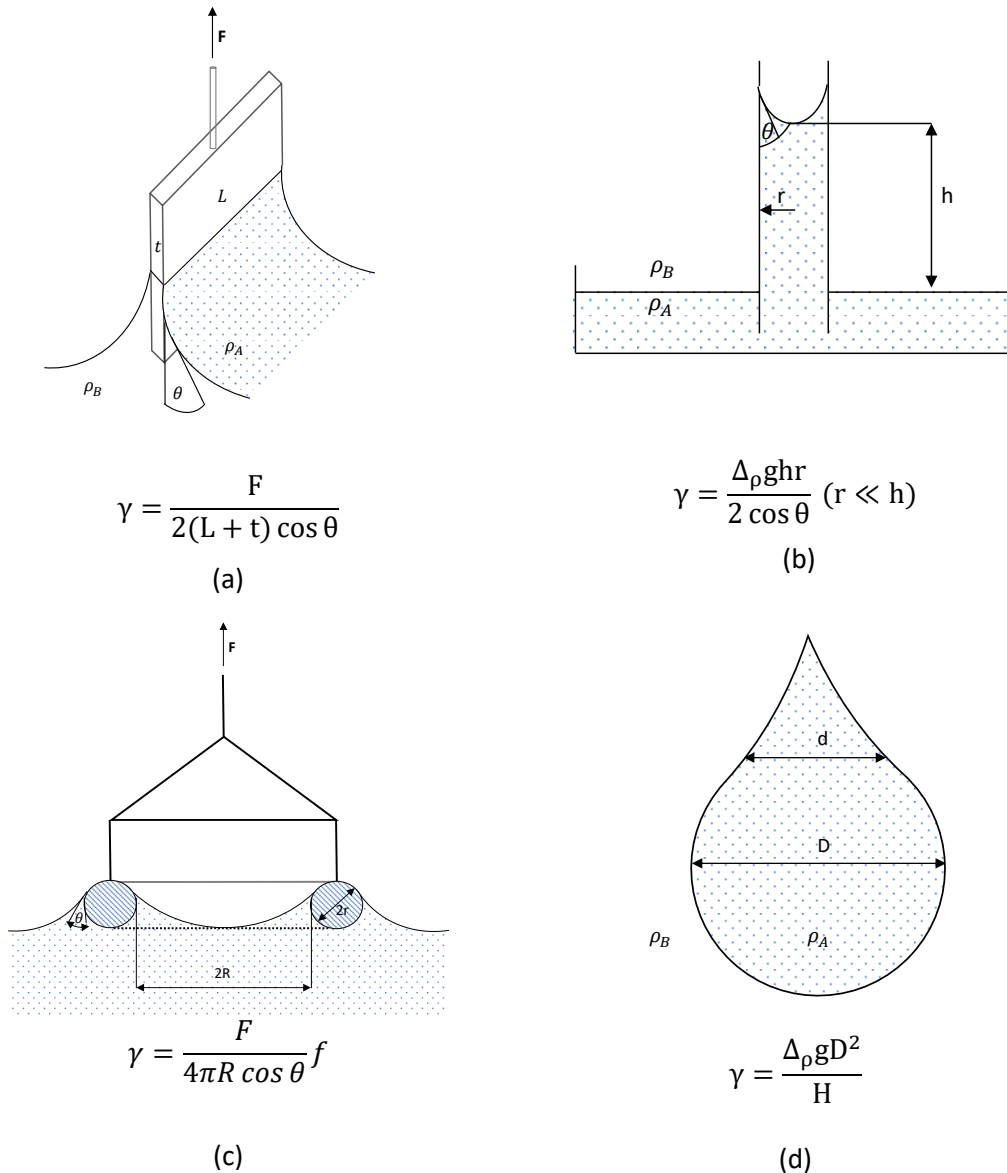


Figura 2.9 - Representação esquemática das técnicas mais utilizadas na medição das tensões superficiais dos LIs: placa de Wilhelmy, (a); ascensão capilar, (b); anel de Du Nouy, (c); gota pendente, (d) (Legenda: γ -tensão interfacial líquido-vapor, F -força aplicada; θ -ângulo entre interfaces; f e H - fatores corretivos, ρ - densidades volúmicas do líquido (ρ_A) e do ar (vapor) (ρ_B), r - raio, h -altura da ascensão capilar, D - diâmetro da gota, L e t - comprimento e espessura da placa, g - aceleração da gravidade e R -raio do anel de Du Nouy). Em baixo de cada representação esquemática encontram-se as equações para a determinação da tensão superficial.

O método de Wilhelmy destaca-se como uma técnica que permite uma medição direta da tensão superficial através de uma microbalança (placa de Wilhelmy ou o anel Du

Nouy). Relativamente aos métodos indiretos, as respetivas técnicas são agrupadas pelo efeito/fenómeno físico que distorce a condição de equilíbrio de uma gotícula. Esses efeitos são a pressão de capilaridade, força gravítica, volume das gotículas e a mudança das formas das gotículas sob influência de forças de centrifugação permitindo a análise de tensões interfaciais muito pequenas (método da gota giratória ou método da micropipeta). Relações destes efeitos tais como a relação da força gravítica com o volume da gota (gota pendente ou gota séssil), o equilíbrio entre força gravítica e capilaridade (drop volume ou ascensão capilar), e pressão capilar (crescimento de gotícula ou pressão máxima da bolha) e a distorção das forças de centrifugação com a distorção da forma da gotícula são obtidos e, através de respetivas equações que fundamentam cada um destes métodos, permite uma determinação indireta da tensão interfacial. Adicionalmente, a técnica de espalhamento dinâmico de luz (*dynamic light scattering*, DLS) também tem permitido uma determinação das tensões interfaciais dada a dependência deste parâmetro, e também da viscosidade, na frequência máxima e na largura da frequência dada pela dispersão de luz. [110], [111] Osada *et al.* [110] considera não só o pico principal da frequência como a largura desse pico para determinar as tensões interfaciais através dos teoremas de flutuação e da hidrodinâmica. Este método permite uma análise não destrutiva levando à determinação das tensões interfaciais com o mínimo de interação exterior. Por outro lado, esta técnica envolve um complexo tratamento experimental e teórico.

Apesar de teoricamente, apenas os métodos da placa de Wilhelmy e o método da gota séssil possuírem uma boa performance, na literatura, os métodos mais comuns são a ascensão capilar, gota pendente, o anel de *Du Nouy*.

A Tabela 2.4 mostra que as tensões superficiais são dependentes dos efeitos estruturais. Dentro da família do catião imidazólio, o anião [NTf₂] possui tensões mais baixas (mas relativamente próximas), por exemplo, relativamente ao [OTF]. De facto, com aniões mais largos, flexíveis e simétricos/assimétricos onde a carga está deslocalizada, os líquidos iónicos adotam valores de tensão superficial mais baixos.

Tabela 2.4 - Valores de tensão superficial dos líquidos iônicos (LIs) usadas neste projeto, indicando as diferentes técnicas utilizadas bem como o intervalo de temperatura utilizado.

Líquidos iônicos	Tensão superficial / mN.m^{-1} (Temperatura/K)	Técnica	Referências
[C ₂ C ₁ im][NTf ₂]	35,2 (298)	Ascensão Capilar	[112]
	41,6-39,9 (299-331)	Anel <i>Du Nouy</i>	[113]
	36,8-33,4(283-352)	Placa de Wilhelmy	[114]
	37,1-33,2 (283-352)	Anel de <i>Du Nouy</i>	[114]
	34,7-32,8(302-338)	Gota Pendente	[115]
[C ₂ C ₁ im][OTF]	39,2 (298)	Ascensão capilar	[112]
	44,5-42,5(296-353)	Anel <i>Du Nouy</i>	[113]

Adicionalmente com o parâmetro da tensão superficial, o fenómeno da auto-organização e agregação é estudado para líquidos iônicos com longas cadeias alquílicas. Aqui, como para qualquer surfactante¹, a tensão superficial é utilizada para determinar a concentração micelar crítica, CMC. [116]–[119] Tal como indica a Tabela 2.5, com o aumento da cadeia alquílica, a formação de micelas acontece a uma concentração mais baixa e para valores de tensão superficial quase iguais.

Tabela 2.5 - CMC e tensão superficial na CMC (σ_{CMC}) em solução aquosa a 298 K de líquidos iônicos com caráter de surfactante variando o tamanho da cadeia alquílica.

Líquidos iônicos	CMC / mmol dm^{-3}	σ_{CMC} / mN m^{-1}	Referências
[C ₁₂ C ₁ im]Br	10,9	39,4	[120]
[C ₁₄ C ₁ im]Br	2,8	39,2	
[C ₁₆ C ₁ im]Br	0,55	39,1	

Adicionalmente, estudos de CMCs pelo estudo de misturas ternárias com líquido-iónico + água + sais inorgânicos tais como NaBr, NaCl e NaI já foram reportados. [120], [121]

A determinação de tensões interfaciais também é um estudo importante em líquidos iônicos dada os fenómenos de superfície que estes podem exibir. A sua determinação tem-se centrado, essencialmente, em dois sistemas: líquido iónico + água e líquido iónico + n-alcanos. [122]

A tensão interfacial líquido-líquido é determinada indiretamente, mas contrariamente às determinações das tensões superficiais, esta é determinada procedendo a uma otimização de uma função objetivo. Essa função objetivo depende de uma correlação

¹ Na verdade, os surfactantes comuns podem ser caracterizados como compostos tipo-líquido iónico. O surfactante CTAB é um líquido iónico com um catião azotado e um anião brometo ([N₁₆111]Br).

empírica usando parâmetros como o *Parachor* (P), densidade dos líquidos iónicos, ρ e massas moleculares, M . [122]

$$\gamma_{l-l}^{\frac{1}{2}} = A + B \left[\frac{P_1 \rho_1}{M_1} - \frac{P_2 \rho_2}{M_2} \right] \quad (2.15)$$

$$F.O. = \sum_{i=1}^n \left(\gamma_{l-l}^{\frac{1}{2}} - A - B \left[\frac{P_1 \rho_1}{M_1} - \frac{P_2 \rho_2}{M_2} \right] \right)_i^2 \quad (2.16)$$

A equação 2.15 é uma melhoria da equação proposta por Macleod-Sudgen, uma vez que esta última prevê a tensão superficial de líquidos puros e misturas binárias, mas faz uma má previsão para as tensões interfaciais. [122]

$$\gamma^{\frac{1}{4}} = \rho_L \sum x_i P_i - \rho_V \sum y_i P_i \quad (2.17)$$

Uma outra forma de se estimar a tensão interfacial é pelo modelo da solubilidade mútua de dois líquidos. Esta estimativa é dada por uma relação empírica entre as tensões interfaciais de dois líquidos imiscíveis e as suas mútuas solubilidades originando a equação seguinte: [122]

$$\sigma_{12} = a + b \times \log(S_{1/2} + S_{2/1}) \quad (2.18)$$

onde a e b são contantes e $S_{1/2}$ e $S_{2/1}$ representa as frações de solubilidade de saturação do líquido 1 no líquido 2 e do líquido 2 no líquido 1, respetivamente. Os autores reportaram que a tensão interfacial decrescia com tamanho da cadeia alquílica do catião imidazólio refletindo o aumento das interações de van der Waals, mas aumentava com a água dado o aumento da propriedade hidrofóbica. Por outro lado, as tensões interfaciais para misturas com álcoois demonstra uma fraca dependência com a temperatura. De facto, as interações dispersivas são dominantes nestes sistemas. Contudo, interações por via da ligação de hidrogénio com a rede polar do líquido iónico com o aumento da temperatura podem ser compensadas pelas interações do tipo dispersivo e acomodação intersticial pode ser favorável nas cadeias do álcool. [123], [124]. As tensões superficiais dos sistemas líquido iónico + álcool diminuem com o aumento da concentração de álcool, mas esse declive é mais acentuado para um aumento da cadeia do álcool. [125]

Para além dos modelos teóricos referidos atrás, também é utilizado o número de *Ohnesorge* (Oh) (adimensional) para entender a dinâmica do crescimento de gotículas não só pelas tensões interfaciais, mas por uma relação entre a viscosidade e as tensões interfaciais, de acordo com a equação seguinte: [126]

$$Oh = \frac{\eta}{\sqrt{\gamma_{l-s}\rho L}} \quad (2.19)$$

onde η é a viscosidade, γ_{l-s} é a tensão interfacial entre o líquido e o substrato/sólido, ρ é a massa volúmica ($\frac{g}{cm^3}$) e L é o diâmetro da gotícula.

De facto, as tensões superficiais e interfaciais permitem uma compreensão da estrutura complexa que os LIs adotam e das propriedades energéticas que possuem não só em estado puro, mas também em sistemas de misturas.

É precisamente a dificuldade em obter os LIs no seu estado puro que é responsável pelas discrepâncias observadas na Tabela 2.4 em relação aos valores das tensões superficiais reportados pelos diversos autores, e não tanto as técnicas que são utilizadas. Dadas as excelentes propriedades de superfície dos líquidos iónicos, as tensões superficiais e interfaciais tornam-se parâmetros muito importantes nos sistemas de líquidos iónicos puros e misturas de líquidos iónicos com água ou mesmo com álcoois. Os estudos das tensões superficiais e interfaciais em sistemas de misturas, assim como os estudos energéticos em misturas permitem inferir sobre a eficiência de processos de destilação e na possibilidade de introduzir os líquidos iónicos na extração líquido-líquido com maior eficiência. [127]–[130]

2.2.4 Molhabilidade e Nanoconfinamento

Os líquidos iónicos são dotados de excelentes propriedades físico-químicas. Estas propriedades podem ser modificadas quando se colocam os líquidos iónicos em espaços confinados. O universo de aplicação dos líquidos iónicos em espaços confinados é variada, tal como está ilustrado na Figura 2.10.

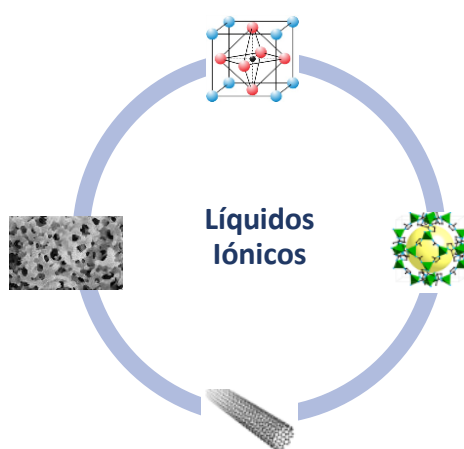


Figura 2.10 - Universo de aplicação dos líquidos iónicos em espaços confinados: perovskitas (em cima), redes organometálicas, MOFs (à direita), nanotubos de carbono (em baixo) e materiais porosos (à esquerda).

Estes espaços confinados podem ser materiais porosos, nomeadamente géis de sílica [131]–[135], nanotubos de carbono [136]–[141], carbonos porosos [142], [143], hidróxidos de alumínio [144], [145], metais porosos [146]–[149], redes organometálicas (MOFs) [150]–[154] ou mesmo perovskitas. [52], [155]

Cada sistema tem propriedades únicas devido à natureza das suas interações com os líquidos iónicos caracterizadas por ligações polares ou pontes de hidrogénio em materiais de sílica, ou pela característica hidrofóbica dos nanotubos de carbono. Os confinamentos podem causar distúrbios estruturais nos líquidos iónicos assim como nas suas propriedades físico-químicas.

Estudos computacionais usando a teoria do funcional de densidade têm mostrado a ocorrência de três interações possíveis dos líquidos iónicos com a superfície de materiais de sílica, nomeadamente interações dos oxigénios dos grupos sulfonil com os átomos de sílica fazendo uma ligação S-O-Si, ligações por pontes de hidrogénio entre os átomos de oxigénio da superfície e o hidrogénio da posição C₂ do catião imidazólio e, ainda, ligações por pontes de hidrogénio entre os grupos silanol, Si-OH, e os oxigénios dos grupos sulfonil. [133] Estes mesmos autores reportaram a possibilidade de interações entre os grupos metileno da cadeia alquílica do anião, nomeadamente, [O₃CSO₃], com a superfície.

A eficácia da formação de camadas de líquido iónico é determinada pela natureza e intensidade das interações. Os grupos silanol têm uma maior tendência para interagir com aniões constituídos por átomos de oxigénio e flúor com alta eletronegatividade, tais como os casos de [PF₆], [BF₄] ou [C₂SO₄]. Desta forma resulta numa camada de moléculas intensamente adsorvida à superfície. Com aniões volumosos e de fraca coordenação, tais como [NTf₂], a camada de moléculas adsorvida deixa de ser possível, mas a agregação do líquido iónico próximo da superfície continua a ser feita. [134] Nos fenómenos de confinamento, deve-se considerar um balanço entre as interações presentes do líquido iónico (energia coesiva) e as interações entre o líquido iónico e a superfície. Variações da densidade dos líquidos iónicos causadas pela formação de uma multicamada com aumento do empacotamento foi reportada a distâncias acima de 10 nm relativamente à superfície de sílica. [135] De facto, com o aumento da distância em relação à superfície, o líquido iónico comporta-se, progressivamente, como estado de *bulk*. O fator geométrico do confinamento tais como o diâmetro do poro ou o grau de enchimento do líquido iónico no poro torna-se, então, importante nas variações estruturais e físico-químicas dos líquidos iónicos. Depreende-se que, para poros com diâmetros pequenos, o líquido iónico apresenta variações estruturais e físico-químicas

dependentes da intensidade e natureza das interações entre o líquido iónico e a superfície. Para materiais com diâmetros de poros elevados, a variação comportamental do líquido iónico para a fase *bulk* depende do grau de enchimento do líquido iónico no poro. Um baixo grau de enchimento permite um confinamento com formação de uma camada perto da superfície, enquanto que um elevado grau de enchimento aumentará a espessura do filme e dessa forma a interação com a superfície é diminuída e a transição das propriedades do líquido para a fase *bulk* é mais intensa.

Os efeitos da distância do líquido iónico ao substrato são verificados em quaisquer sistemas, no entanto, a natureza das interações é um parâmetro importante. O confinamento de líquidos iónicos em nanotubos de carbono depende, adicionalmente, de dois fatores distintos tais como a forma regular e orientação (cadeia simples, dupla hélice, zig-zag ou aleatoriedade) e a hidrofobicidade. Dado este carácter hidrofóbico, os líquidos iónicos mais usados para este tipo de confinamento são os líquidos iónicos que permitem interações com catiões assimétricos com elevada deslocalização de carga ou, mesmo, com grupos alquílicos volumosos. A variação energética no deslocamento dos líquidos iónicos da fase *bulk* para o interior do nanotubo é dependente do tipo de ião (catião ou anião) e do diâmetro do nanotubo (um parâmetro que também era importante em materiais porosos). [138] A presença de fenómenos geométricos tais como os efeitos de curvatura dos nanotubos têm um menor impacto para interações com os catiões do que aniões. Os aniões ainda podem ser desestabilizadores do sistema líquido-iónico-nanotubos de carbono dadas a presença das interações repulsivas entre anião-nanotubos, enquanto que os catiões permitem um efeito estabilizador. Aqui, o efeito do diâmetro do nanotubo é importante, mais uma vez, porque a localização do anião e a intensidade das interações repulsivas é dependente do diâmetro. Desta forma, com um aumento de diâmetro, o anião pode localizar-se longe da superfície permitindo uma diminuição da desestabilização. Esta distribuição desigual dos catiões e aniões ao longo do diâmetro dos nanotubos mostram um excesso de cargas negativas no centro do diâmetro. [139], [140] O diâmetro dos nanotubos de carbono afeta o arranjo estrutural dos líquidos iónicos nas direções axial e radial dos nanotubos de carbono. [141]

O diâmetro do poro tem um efeito na formação de monocamadas ou bicamadas reportadas em carbonos porosos. Os confinamentos em bicamada não comprometem a orientação de *Coulomb*, mas por sua vez, os confinamentos em monocamadas provocam a quebra destas mesmas interações levando à formação de pares de catião e anião. As interações do tipo não-*Coulomb* (dispersivas) sugerem ser feitas por interações repulsivas entre anião-anião e catião-catião e sendo compensadas pelas cargas-imagem produzidas nas paredes dos poros de carbono. [137] Este resultado

permite obter altos valores de capacitância (parâmetro muito importante em aplicações eletrónicas) dada a elevada estruturação iónica na monocamada formada.

As redes organometálicas definem-se como possuidoras de elevada área superficial, elevado volume poroso e com grande capacidade de armazenamento. A introdução dos líquidos iónicos nestes sistemas tem como objetivo modular a estrutura e morfologia finais dos MOFs tais como ZIF-8 [151] permitindo desenvolver processos de catálise [152], adsorção [153] e mesmo de captura de CO₂. [154]

Foi reportado que em sistemas usando MOFs nomeadamente IRMOF-1, devido aos efeitos de confinamento, contrariamente ao que já foi mencionado, os líquido iónicos tais como [C₃C₁im][PF₆] possuem um melhor arranjo estrutural do que na sua fase bulk. Os resultados das funções de distribuições radiais mostram esse efeito com a observação de picos muito mais intensos, principalmente para os pares iónicos, [C₄C₁im] e [PF₆]. O catião volumoso tende, devido a efeitos entrópicos, a localizar-se na entrada do poro do IRMOF-1 e a ser dono de uma grande mobilidade. Por outro lado, o anião tende a localizar-se junto dos aglomerados metálicos, nos cantos possuindo menor mobilidade dada a grande interação anião-metal. Com maiores quantidades de LIs, a mobilidade diminui, mas o anião deixa de se localizar preferencialmente nos poros passando a ocupar as regiões da abertura do poro tal como o catião, permitindo uma localização dos iões mais homogénea. [154] A adição de mais líquido iónico nas estruturas do MOF permite uma redistribuição dos líquidos iónicos permitindo uma homogeneidade enaltecendo a aplicabilidade dos líquidos iónico confinados nos MOFs. [42], [154]

Os líquidos iónicos têm sido confinados em metais porosos, tais como prata (Ag) porosa [146], nanoporos de Au [148], [149] e platina (Pt) mesoporosa. [147] Nestes sistemas, o método mais comum utilizado para confinamento é a precipitação *insitu*, verificada no caso do confinamento de líquidos iónicos em Ag. Torna-se, nestes sistemas, necessário a escolha de líquidos iónicos que sejam solúveis em água e que evitem a troca entre os sais de Ag e os aniões do líquido iónico. Foi reportado o confinamento de [C₄C₁im][NO₃] em Ag pela precipitação de AgNO₃ com [C₄C₁im][NO₃] levando à formação de poros de prata (Ag) com diâmetros de 39 ± 10 nm e com uma porosidade bastante baixa. Este sistema mencionado tem implicações físico-químicas no líquido iónico confinado relativamente à presença de dois regimes fásicos que variam com a distância às paredes do poro. [146] As camadas junto às paredes dos poros caracterizam-se por um carácter sólido, mas à medida que se vai afastando das mesmas, o líquido iónico encontra-se na fase líquida.

Usando o $[C_4C_{1im}][PF_6]$, procedeu-se ao confinamento em nanoporos de Au. Por métodos de dinâmica molecular conclui-se que os catiões tendem a localizar-se junto das paredes do poro com uma orientação $\approx 19^\circ$. Os autores reportaram esta orientação como a mais favorável sugerindo a presença de interações de empacotamento $\pi - \pi$ com as paredes porosas de Au. [149] A variação dos aniões implica uma variação na espessura da camada do líquido iónico, nomeadamente com a substituição de $[PF_6]$ pelo anião um pouco mais volumoso, $[NTf_2]$. [148]

Óxidos de alumínio foram também usados como fontes de confinamento para líquidos iónicos, oferecendo-lhes mudanças físico-químicas, nomeadamente no comportamento em transições de fase. Este fenómeno foi reportado para o líquido iónico de cadeia longa, $[C_{16}C_{1im}][PF_6]$. [145]

No entanto, o processo de confinamento e a introdução de líquidos iónicos em espaços confinados têm efeitos nas propriedades físico-químicas dos líquidos iónicos tais como são apresentados na Tabela 2.6. Em geral, para materiais de sílica porosa ocorre um decréscimo ou mesmo um desaparecimento da temperatura de fusão. [156], [157] Este comportamento fásico está relacionado com as estruturas do anião e catião bem como o diâmetro do poro. Nomeadamente, o tamanho do anião afeta a temperatura de fusão. [43] Com um anião maior, a temperatura de fusão do líquido iónico confinado diminui. Existem modelos teóricos tais como o modelo de Gibbs-Thompson que relacionam a variação da temperatura de fusão com o inverso do diâmetro do poro de acordo com a equação:

$$\Delta T_m = T_{mB} \frac{4 \gamma_{l-s}}{\Delta H_f \rho_s d} \quad (2.20)$$

onde γ_{l-s} representa a tensão interfacial entre as paredes dos poros e o líquido iónico, ΔH_f representa a entalpia de fusão na fase *bulk*, ρ_s representa a massa volúmica do substrato poroso, d representa o diâmetro do poro e T_{mB} representa a temperatura de fusão no estado *bulk*. A nível molecular, Shi *et al.* [158] reportaram a diminuição da temperatura de fusão à energia total não-ligante, nomeadamente, para o $[C_6C_{1im}][NTf_2]$. Os autores reportam um valor de [5 – 12] kJ quando este líquido se confina em sílica porosa apresentando um valor mais baixo do que o seu bulk. No entanto, o inverso também é aplicado em líquidos iónicos à base de catiões imidazólio confinados em sílica mesoporosa (2-6 nm) usando alto vácuo. [157] A presença de alto vácuo permite a inexistência de outras substâncias no interior dos poros dada a baixa volatilidade dos líquidos iónicos, levando a um aumento da temperatura de fusão devido à presença de interações LIs + SiO₂ ou LIs + gás (no caso das condições em pressão atmosférica), tal

como ilustrado na Figura 2.11. Embora este estudo não tenha uma aplicação direta prática, este permite um entendimento fundamental das mudanças nas propriedades termoquímicas em espaços confinados.

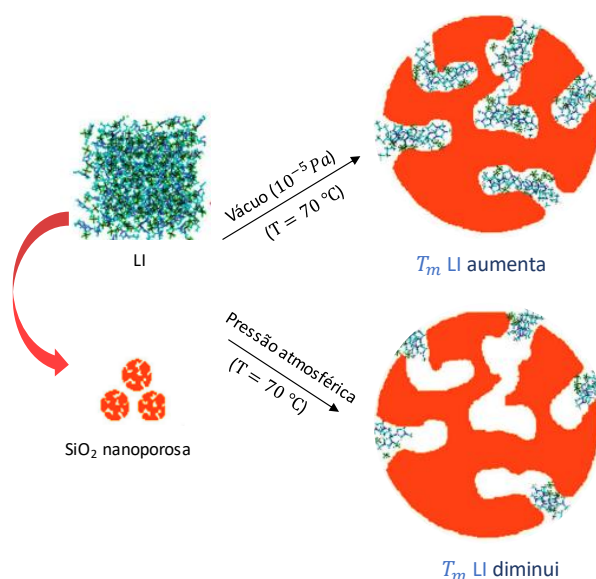


Figura 2.11 - Representação esquemática da mudança de temperatura de fusão (T_m) de um líquido iónico (LI) em sílica nanoporosa sob os efeitos de alto vácuo e pressão atmosférica. Imagem adaptada de [157].

Este comportamento é único em líquidos iónicos à base do catião imidazólio, mas é reportado que as contribuições das interações de empacotamento $\pi - \pi$ e as ligações de hidrogénio são muito importantes, uma vez que a temperatura de fusão diminui para o caso de hexadeciltri-n-butilfosfónio brometo, [P₄ 4 4 16][Br]. [44] Juntamente com as mudanças nos valores da temperatura de fusão, a temperatura de transição vítrea têm o mesmo comportamento devido às intensidades das interações entre as paredes dos poros e os líquidos iónicos. [147] Foi reportada que a temperatura de transição vítrea aumenta com a diminuição do tamanho do poro. [159] A justificação para tal prende-se com a natureza das interações (electroestáticas ou dispersivas) entre os LIs e a superfície dos poros e o tamanho da cadeia alquílica do catião. Por exemplo, se as interações são de natureza electroestática, o líquido iónico formará uma camada (de anião ou catião dependendo da carga da superfície) com a superfície do poro, permitindo uma configuração ordenada do líquido iónico favorecendo o arranjo molecular perto da superfície. Desta forma, quanto mais pequeno é o poro, melhor será o arranjo molecular, aumenta a T_g . Por outro lado, este argumento depende da dimensão molecular. Em estudos de nanoconfinamento, é importante mencionar a sobreposição de densidade de distribuição, na qual a sua intensidade diminui com o aumento da dimensão molecular, e que podem causar frustrações estruturais e

orientações (não estáveis) para minimizar a energia potencial. LIs maiores evidenciam, então, maior organização estrutural.

A temperatura de fusão dos líquidos iônicos tende a aumentar quando estes se confinam em nanotubos de carbono, explicada pela melhor organização estrutural dos líquidos iônicos nestes sistemas. Nanotubos de carbono de multi-camada com diferentes diâmetros foram usados como fontes de confinamento do líquido iônicos, $[C_4C_{1im}][PF_6]$ e reportou-se este comportamento físico com a presença de dois valores de temperatura de fusão de 494,15 K e 539,15 K (muito acima de 279,15 K da fase bulk) correspondentes à presença de duas formas polimorfas provenientes de dois isómeros rotacionais do catião. [136], [139] A temperatura de fusão tende a aumentar com a diminuição do raio dos nanotubos de carbono assim como as distâncias às paredes como nos casos do confinamento em folhas de grafite. [160]

Mais recentemente, os LIs têm sido aplicados e confinados, utilizando processos de deposição química, em células solares de perovskita. Estudos reportam as excelentes vantagens dos líquidos iônicos na formação de nanoestruturas de perovskita altamente cristalinas. [52] Alguns LIs foram já encapsulados em filmes finos de perovskita aumentando as suas eficiências assim como a estabilidade da perovskita à luz, ar e água. [155] Sai Bai *et. al.* [155] reportaram a ausência de mudanças na absorção do filme de perovskita, mas verificou um aumento da intensidade (e extensão em termos de semi-vida) da fotoluminescência com a utilização de $[C_4C_{1im}][BF_4]$. Os mesmos autores reportaram, por resultados de difração de raio-X, que as posições dos picos referentes à perovskita permaneciam inalterados mesmo com a presença do líquido iónico, mostrando que este não perturbou a rede cristalina da perovskita. Por outro lado, um aumento da intensidade dos picos de difração mostrou que este líquido iónico promoveu um aumento nos grãos do filme da perovskita, levando a uma maior cristalinidade. [155]

Em todos os sistemas, o molhabilidade junto das paredes dos poros permite a formação de camadas moleculares interagindo com os substratos porosos. Adicionalmente, os efeitos de confinamento e geometria dos poros levam a mudanças estruturais e físico-químicas dos LIs, permitindo melhorar e/ou aumentar o universo de aplicação deles, enaltecendo a importância dos LIs na investigação química.

Na Tabela 2.6 encontram-se compiladas as mudanças estruturais e físico-químicas de alguns LIs em sistemas de confinamento referidas ao longo da secção.

Tabela 2.6 - Tabela-resumo de mudanças estruturais e físico-químicas de alguns líquidos iônicos comuns em sistemas de confinamento. (Em confinamentos de perovskita, não são apresentados os diâmetros dos poros)

Líquido iónico	Condições Confinamento (diâmetro poro, grau de enchimento, método)	Mudanças estruturais e físico-químicas	Referência
[C ₂ C ₁ im][BF ₄]	Géis sílica (7,4-7,8 nm, 125-202 m ² g ⁻¹ , 0,46-0,60 cm ³ g ⁻¹ , sol-gel)	<i>T_c</i> e <i>T_g</i> aumentam; Variação de <i>T_m</i> complexa Diminuição da estabilidade térmica	[45]
	MCM-41 (3,4 nm, 764 m ² g ⁻¹ , 0,84 cm ³ g ⁻¹ , pós-impregnação)	<i>T_g</i> diminui ($\Delta T_g = 14$ K) <i>T_c</i> e <i>T_m</i> desaparecem Diminuição estabilidade térmica	[156]
	Carbono nanoporoso (0,6-2,4 nm, 670-1730 m ² g ⁻¹ , 0,2-0,9 cm ³ g ⁻¹ , pós-impregnação)	Diminuição das distâncias ião-ião Mudanças nas bandas vibracionais	[161]
[C ₄ C ₁ im][BF ₄]	Perovskita (filmes MAPbI ₃ , 4000 rpm, 30 s, spin coating)	Aumento da estabilidade da perovskita ao ar, água e oxigénio; Aumento da intensidade da fotoluminescência	[155]
[C ₂ C ₁ im][OTf]	Sílica porosa monolítica (6,2-7,1 nm, 919 cm ³ g ⁻¹ , pós-impregnação)	<i>T_g</i> aumenta ($\Delta T_g = 2$ K) <i>T_m</i> decresce ($\Delta T_g = -9$ K)	[90]
[C ₂ C ₁ im][NTf ₂]	Géis sílica (2,2-12,1 nm, 576-634 m ² g ⁻¹ , 1,04-2,23 cm ³ g ⁻¹ , método sol-gel)	Mudanças em <i>T_c</i> e <i>T_m</i> Transformação conformacional do anião de <i>trans</i> em <i>cis</i> Aumento da cinética da cristalização	[162]
	ZIF-8 (1,16 nm, 1947 m ² g ⁻¹ , 0,636 cm ³ g ⁻¹ , pós-impregnação)	<i>T_c</i> e <i>T_m</i> desaparece	[163]
[C ₄ C ₁ im][BF ₄] [C ₈ C ₁ im][BF ₄]	Óxidos de alumínio (20-140 nm; infiltração a altas pressões, <i>P</i> = 90 kPa)	<i>T_g</i> aumenta com a diminuição do tamanho do poro;	[159]

Tabela 2.6 (continuação) - Tabela-resumo de mudanças estruturais e físico-químicas de alguns líquidos iônicos comuns em sistemas de confinamento.

Líquido iónico	Condições Confinamento (diâmetro poro, grau de enchimento, método)	Mudanças estruturais e físico-químicas	Referência
[C ₄ C ₁ im][BF ₄]	Géis sílica (5,9-10,4 nm, 350-390 m ² g ⁻¹ , 0,8-1,1 cm ³ g ⁻¹ , método sol-gel)	T _g desaparece Aumento adsorção CO ₂	[164]
	Multicamadas de grafeno (pós-impregnação)	T _g aumenta (T _g bulk = -71 °C) (T _g confinado = 56,1 °C e T _g confinado = 42,5 °C) Mudanças nas bandas vibracionais	[165]
[C ₄ C ₁ im][NTf ₂]	Géis sílica (11-15 nm, 780-1200 m ² g ⁻¹ , 1,50 cm ³ g ⁻¹ , método sol-gel)	T _c e T _m desaparece T _g mantém-se	[36]
	KIT-6 (9,5 nm, 783 m ² g ⁻¹ , 1,11 cm ³ g ⁻¹ , pós-impregnação)	Baixa difusão de iões Comportamento tipo-líquido	[166]
[C ₄ C ₁ im][NTf ₂]	Carbono mesoporoso (8,8 ± 2.1 nm, pós-impregnação)	Elevada difusão em comparação com o <i>bulk</i> a baixa temperatura	[142]
	Géis sílica (pós-impregnação)	T _m decresce (ΔT _m = -10 °C) para x=1 T _m desaparece para x= 0,25 e x = 0,5	[132]
[C ₄ C ₁ im][PF ₆]	Géis sílica (11,4-22,6 nm, 182-299 m ² g ⁻¹ , 1,3-1,6 cm ³ g ⁻¹ , método sol-gel)	T _g aumenta Diminuição da estabilidade térmica	[167]
	Sílica mesoporosa (2-6 nm, pós-impregnação-alto vácuo)	T _m aumenta (alto vácuo) (T _m confinado 201,6 °C) T _m diminui (pressão atmosférica) Formação estrutura cristalina Diminuição estabilidade térmica	[157]
	Nanotubos de carbono (multi-camada) (5-10 nm) (40-60 nm)	T _m aumenta Polimorfismo	[136]

Tabela 2.6 (continuação) - Tabela-resumo de mudanças estruturais e físico-químicas de alguns líquidos iônicos comuns em sistemas de confinamento.

Líquido iónico	Condições Confinamento (diâmetro poro, grau de enchimento, método)	Mudanças estruturais e físico-químicas	Referência
[C ₄ C ₁ im][NO ₃]	Prata metálica porosa (39 ± 10 nm, método de precipitação)	Mudanças de comportamento em fases de transição Aumento da estabilidade química	[146]

2.2.5 Tratamentos de superfície

Os tratamentos de superfície podem ser agrupados em dois grupos: tratamento físico e tratamento químico. Existe uma variedade de tratamentos de superfície dependendo da sua finalidade, quer se queira um aumento de rugosidade quer se queira melhorar o comportamento adesivo da superfície.

O primeiro permite aumentar a área de superfície pelo aumento da área de exposição do material aos compostos que se aderem, nomeadamente pelo mecanismo de abrasão mecânica, usando por exemplo ar comprimido. A técnica de pulverização catódica também é uma técnica que pode ser utilizada para estes fins (esta técnica será explicada com mais detalhe na secção 3.4.2).

Embora exista uma variedade de tratamentos e técnicas, nesta secção irão ser documentadas apenas as técnicas que estão diretamente envolvidas aos sistemas de líquidos iónicos.

Maioritariamente, as técnicas para tratamentos de superfície são os processos de imersão (revestimento) e o *sputtering* tal como se apresenta na Tabela 2.7. Relativamente ao processo de imersão, os líquidos iónicos não sofrem um tratamento de superfície, mas permitem a formação de filmes finos de líquido iónico nos substratos, nomeadamente para fins eletroquímicos com vista a um aumento da resistência de corrosão. [168]

Os líquidos iónicos estão a ser alvo de investigação como agentes para tratamentos de superfície através de tratamentos químicos de superfície. Forsyth *et al.* [169] reportaram um melhor controlo na transferência de carga e nas reações eletroquímicas de ligas de magnésio com a utilização de um filme de líquido iónico, trihexiltetradecilfosfónio bis(trifluorometanosulfonil)imida, [P_{6 6 6 14}][NTf₂] através do método de imersão sem a

utilização de um pré-tratamento da superfície. É verificado um aumento da resistência de corrosão da liga metálica contra ambientes húmidos e na presença de cloro. Dadas as excelentes propriedades dos líquidos iônicos observadas tais como estabilidade térmica, inflamabilidade com fluidos altamente polares e baixa volatilidade, os líquidos iônicos são muito usados como lubrificantes [170], [171] em sistemas micro- e nano-eletromecânicos. Phillips *et al.* [171] reportaram a formação de uma bicamada elétrica de líquido iónico na presença de água permitindo um aumento da viscosidade perto da superfície e levando a uma redução da fricção da superfície.

Os próprios líquidos iônicos também são alvo de um tratamento de superfície. Estas situações são dominantes em sistemas em que está presente um líquido iónico (filme fino ou *bulk*) e na qual este sofre com uma pulverização catódica (*sputtering*). Estes sistemas são bastante complexos, mas em geral são utilizados nomeadamente na produção de nanopartículas de Ag [172], [173], Au [173]–[175], Cu [176], [177] e Pt. [175]

Muitos autores reportam que os efeitos das colisões de partículas altamente energéticas conduzem ao aparecimento de estruturas rugosas em materiais moles (*soft materials*). [178], [179] Embora não se tenha reportado nenhum fenómeno em sistemas usando líquidos iónicos, será de esperar o aparecimento do mesmo efeito. Durante a pulverização catódica, a simples presença do plasma, que é altamente energético, induz o espalhamento e a coalescência de gotículas, promovendo o salto de barreira de potencial necessário da passagem de gotículas, meta-estável, para um filme (análogo a uma grande gotícula coalescida), estável.

De uma forma geral, os líquidos iónicos são usados em duas vertentes no que respeita ao tratamento de superfícies. Podem ser usados como agentes para possibilitar um tratamento químico nas superfícies com aplicações eletroquímicas ou como lubrificadores. Por outro lado, estes sofrem um processo de tratamento físico nomeadamente na síntese de nanopartículas.

Tabela 2.7 - Resumo de tratamentos de superfície (imersão e *sputtering*) usando líquidos iônicos, indicando as principais aplicações e finalidades.

Líquido iónico	Processo de Tratamento (condições experimentais)	Finalidade	Referências
[P _{6,6,14}][NTf ₂]	Imersão (sem pré-tratamento, 0,1 NaCl, 10 mV.s ⁻¹ , liga AZ31)	Revestimento de proteção para ligas de Mg	[169]
		Aumento da resistência da corrosão (ambientes húmidos e na presença de cloro)	
		Elevada reatividade do metal em líquido iónico Aumento da espessura, aumenta a proteção	
[C ₄ C ₁ im][PF ₆] [C ₂ C ₁ im][BF ₄]	Imersão (lubrificação, 2 amostras de Si ₃ N ₄ com 0,3 e 0,02 µm de rugosidade, <i>Pin-on-disk</i> (v = 0,120 m.s ⁻¹ , 600 m))	Revestimento em metais Formação de uma bicamada elétrica Diminuição da fricção (aumento da viscosidade)	[170], [171]
[C ₄ C ₁ im][PF ₆]	<i>Sputtering</i> (Au e Ag, 300 s, 40 mA, P _{Ar} = 20 Pa, distância = 35 mm)	Nanopartículas de Ag e Au (d _{Au} = 2,6 ± 0,3 nm) (d _{Ag} = 6,0 ± 1,5 nm) (d _{Au-Ag} = 3,1 ± 0,6 nm)	[172]–[175]
		Nanopartículas de Cu	
[Py _{1,4}][NTf ₂] [C ₂ C ₁ im][NTf ₂]	<i>Sputtering</i> (Cu, 1800 s, 10 mA, P _{Ar} = 100 Pa)	d _{Cu} ~ 26 nm ([Py _{1,4}][NTf ₂]) d _{Cu} ~ 11 nm ([C ₂ C ₁ im][NTf ₂])	[176], [177]
		Efeito da viscosidade	

3. Estratégias e Metodologias Experimentais

Este capítulo engloba todo o procedimento experimental. Enumera um conjunto de ferramentas que permita o melhor entendimento no capítulo seguinte de resultados e discussão. Permite o conhecimento dos líquidos iônicos estudados e superfícies utilizadas tais como o óxido de índio dopado com estanho (*indium tin oxide*, ITO), AuPd (ouro/paládio), hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs) e cristais de quartzo revestidas com metais de Au (ouro), Ag (prata) e liga de Al (alumínio > 99 %). Procedese, ainda, a uma descrição detalhada e profunda das técnicas de deposição física utilizadas: PVD e *sputtering*. Reúne um conjunto de modelos teóricos e metodologias adotadas necessárias para uma fácil compreensão pelo leitor. A microscopia eletrónica de varrimento (SEM) e a espectroscopia (de absorção) UV-Vis também serão apresentadas.

3.1 Líquidos Iônicos

Os líquidos iônicos utilizados nesta dissertação foram o 1-etil-3-metil-imidazólio bis(trifluorometanosulfonil)imida ($[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$, 99 % de pureza, CAS: 174899-82-2, Figura 3.1 a)-1) e 1-etil-3-metil-imidazólio triflato ($[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OTF}]$, 99 % de pureza, CAS: 145022-44-2, Figura 3.1 a)-2). Ambos foram adquiridos, comercialmente, à IOLITEC e durante as deposições os dois LIs foram, ainda, purificados *insitu* no sistema de deposição. As suas escolhas tiveram por base a ambição e determinação de estudar o efeito do anião na dinâmica dos LIs em diferentes superfícies.

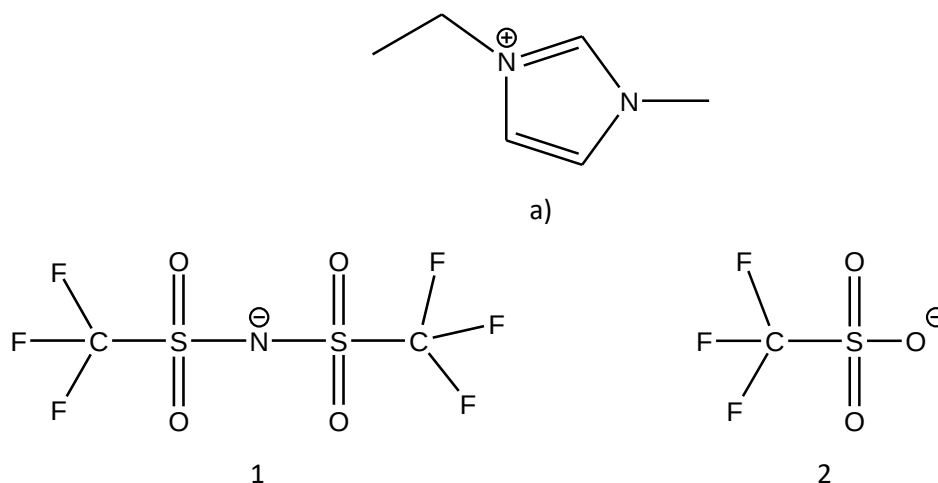


Figura 3.1 - Representação dos líquidos iônicos usados na dissertação: $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$, a)-1 e $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OTF}]$, b)-2

O líquido iónico, $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ consiste num catião imidazólio, com um grupo metilo e etilo nas posições 1 e 3 do catião imidazólio, respetivamente. O anião apresenta um átomo de azoto ligado a dois grupos SO_2 simétricos. Estes, por sua vez, estão ligados,

cada um, a um grupo CF_3 . Por sua vez, o anião [OTF] do líquido iónico, $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OTF}]$, apresenta um grupo SO_2 ligado a um grupo CF_3 e a um oxigénio.

Os três grupos: $-\text{CF}_3$, $-\text{SO}_2^-$ (em $[\text{NTf}_2]$) e $-\text{SO}_3^-$ (em [OTF]), terão uma enorme importância. O grupo $-\text{CF}_3$ está reportado como um grupo de enorme importância no arranjo estrutural dos LIs, nomeadamente no $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ [180] e que, em filme, se pode orientar para o vácuo. [105] Por outro lado, os grupos $-\text{SO}_2^-$ e $-\text{SO}_3^-$ têm uma enorme aptidão para interagir com compostos aromáticos [181], [182], e que ao longo da dissertação se tornará claro a sua importância.

Do ponto de vista termodinâmico, o $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OTF}]$ ($\Delta_f^\circ H_m^\circ = 137,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) [183] apresenta uma entalpia de vaporização ligeiramente mais elevada, a 298,15 K, relativamente ao $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ ($\Delta_f^\circ H_m^\circ = 133,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) [184], devendo-se esta diferença às interações por pontes de hidrogénio, que se estabelecem entre o anião e os grupos C-H do catião imidazólio e que são mais intensas para o $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OTF}]$ [185], apesar que o grupo $-\text{SO}_2^-$ do anião $[\text{NTf}_2]$ também efetua ligações com os grupos C-H do anel imidazólio. [180]

Em parte, as propriedades termofísicas refletem-se nas propriedades de superfície levando a que os LIs possuam elevadas tensões superficiais e, com isto, afetar as propriedades de molhabilidade. [186] Para uma família de catião imidazólio, dois aniões distintos podem possuir valores bastante próximos de tensão superficial. [112] Aliás, tal como apresentado na Tabela 2.4, apesar de o $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OTF}]$ apresentar uma tensão superficial um pouco maior do que o $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$, os dois valores apresentam-se muito próximos.

Desta forma, a avaliação das tensões interfaciais/superficiais a par com o balanço da termodinâmica e cinética do sistema determinará as diferentes dinâmicas dos LIs nas superfícies em estudo efetuando-se comparações dos efeitos dos aniões nas mesmas.

3.2 Substratos

Neste subcapítulo apresenta-se uma análise descritiva dos substratos utilizados, nomeadamente ITO (óxido de índio dopado com estanho) e Au/Pd (ouro/paládio). Permite uma compreensão das suas superfícies e, sempre que possível, abordar resultados prévios de estudos de interações dos LIs com os elementos existentes nesses substratos.

3.2.1 Óxido de índio dopado com estanho - ITO

Óxido de índio dopado com estanho (*indium tin oxide*, In_2O_3 , ITO), Figura 3.2, é o material mais usado como substrato em equipamentos de deposição física a vapor. É um material condutor, dada a presença de defeitos na sua estrutura cristalina (CCC, estrutura cúbica de corpo centrado), e transparente. Este material depende essencialmente das pressões parciais do oxigénio [187] bem como da temperatura utilizada [188] na sua síntese/fabricação.

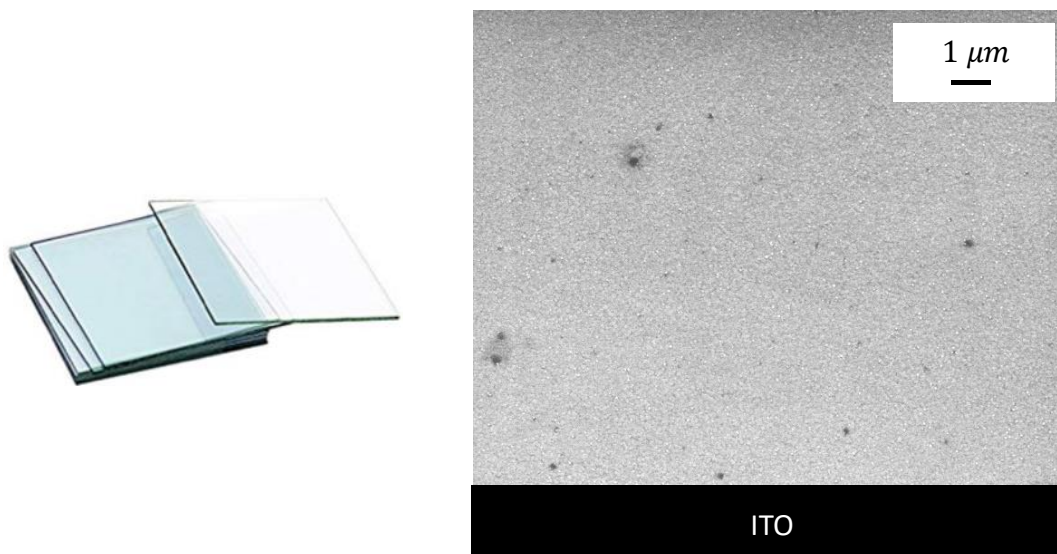


Figura 3.2 - Imagem do substrato de óxido de índio dopado com estanho (ITO) (esquerda) e imagem do respetivo substrato, adquirida por microscopia eletrónica de varrimento (SEM) usando detetor de eletrões secundários (SE), evidenciando a superfície lisa.

Muitos modelos foram utilizados para compreender as propriedades optoelectrónicas, uma vez que existiam discrepâncias entre os valores do coeficiente de Seebeck e de Hall e os espectros de Mossbauer. [188]–[190]

De Wit *et al.* [188] mostraram que este In_2O_3 é um semicondutor do tipo-p definido pela determinação do coeficiente de Hall (referente ao efeito de Hall) de $-\frac{1}{2}$, traduzindo-se num material injetor de lacunas dado o sinal negativo do respetivo coeficiente. Resultados termoelétricos provenientes do coeficiente de *Seebeck* mostraram que, na presença de um metal divalente, este valor tende a aumentar, levando a concluir sobre um decréscimo de densidade eletrónica. [188], [189]

No entanto, pela espectroscopia de *Mossbauer*, na qual é possível deduzir a valência dos iões, mostrou-se que o catião divalente Sn^{2+} se encontrava ausente e ao invés disso, para todas as concentrações, o Sn obtinha uma valência de Sn^{4+} . [190]. Este resultado era paradoxal com o modelo proposto por Wit *et al.* [188] o que levou ao

desenvolvimento de um modelo com a presença de oxigénios intersticiais na estrutura cristalina. Desta forma foi proposto um outro modelo complexo. A presença dos oxigénios intersticiais (O_i) durante a formação do material compensava a existência de Sn^{4+} originando a relação estequiométrica $In_{2-x}Sn_x(O_i)_{x/2}O_3$. A formação destes filmes depende da pressão parcial de oxigénio. Para uma pressão parcial baixa, este modelo é aplicado uma vez que é evidenciada a presença de espécies Sn^{4+} . No entanto, para altas pressões parciais ocorrem defeitos na estrutura envolvendo a ação dos oxigénios intersticiais, que só são ultrapassados estes problemas por um tratamento térmico nos filmes permitindo a formação de SnO_2 . [191]

O ITO tem um hiato de energia de $\Delta \sim 3,8$ eV. [192] A sua formação em filme foi estudada através de MBE [193], *sputtering* de magnetrão [187] ou evaporação térmica. [194] As características dos filmes sofrem mudanças dependendo do processo a que são submetidos para a sua formação, assim como os seus valores de hiato de energia. Como exemplo, a presença de oxigénio pode ser manipulada no sistema de magnetrão e desta forma ocorrem mudanças no valor de hiato de energia, podendo este aumentar para $\Delta \sim 4,2$ eV. O mesmo acontece com a rugosidade da superfície do material que, em geral, aumenta com o aumento da espessura e, desta forma, traz problemas nos fenómenos de nucleação e crescimento neste substrato.

Os substratos de ITO utilizados nesta dissertação apresentam uma geometria quadrada (10 mm X 10 mm), espessura de 180 nm, possuindo uma resistência de folha (*sheet resistance*) $\sim 10 \Omega \cdot \text{square}^{-1}$ e estavam depositados em vidro. Dada a baixa espessura e transparência, a identificação do lado do substrato em que está depositado o ITO era feita por medição da condutividade elétrica. Este substrato foi usado em todas as deposições, com exceção daquelas que foram usadas para análise da espectroscopia UV-Vis, onde se utilizou vidro, sem deposição de ITO.

3.2.2 Deposição de Ouro/Paládio (AuPd)

Um dos substratos utilizados foi uma composição mista ouro/paládio. Este substrato foi depositado em ITO através da técnica de pulverização catódica (*sputtering*), usando uma folha de material-alvo com uma composição de ouro/paládio de 70 %/30 % .

Este material foi depositado em ITO e utilizado posteriormente como substrato para a deposição dos dois líquidos iónicos utilizados na investigação e interpretação da molhabilidade destes LIs.

A utilização deste substrato prendeu-se pela evidência já reportada da molhabilidade que os líquidos iónicos à base do catião imidazólio possuem nestes substratos. [93] O

$[C_2C_{1im}][NTf_2]$ e o $[C_2C_{1im}][OTF]$ apresentam alteração da sua molhabilidade em superfícies contendo paládio resultante da formação de carbenos no catião imidazólio. [94]

Desta forma, este substrato permitiu inferir sobre a molhabilidade dos dois líquidos iônicos, assim como, inferir qualitativamente sobre as tensões interfaciais entre os LIs e este tipo de superfície.

3.3 Superfícies com espaços confinados

Neste subcapítulo serão abordadas as fontes de confinamento usadas no estudo da dinâmica estabilidade dos LIs em espaços confinados. Esta parte do trabalho permitiu fundamentar e explorar o efeito do confinamento na deposição de filmes finos, assim como, reportar algumas evidências relativas às interações entre estas superfícies/elementos e os LIs.

3.3.1 Microbalanças de cristais de quartzo revestidas com metais

Como fontes de espaços confinados foram utilizadas superfícies de cristais de quartzo (corte AT) (cristais usados em QCM) revestidas com diferentes metais/ligas que constituem um dos elétrodos ativos nomeadamente o ouro, Au, prata, Ag e liga de alumínio, Al (> 99 %) (Figura 3.3).

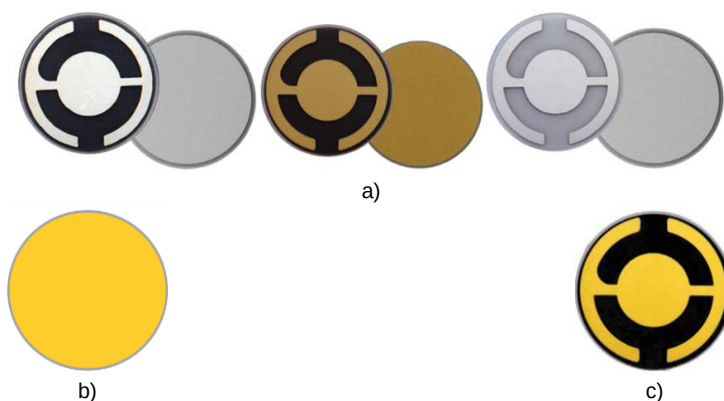


Figura 3.3 – Imagens (adquiridas à Inficon) do cristal de quartzo com elétrodos de (esquerda para a direita) prata, Ag, ouro, Au e liga de Alumínio, Al, a); superfície de deposição, b) e superfície de contacto com a circuito oscilador, c).

Os cristais de quartzo utilizados são plano-convexos de corte de AT de 6 MHz com 14 mm de diâmetro, possuindo propriedades piezoelétricas (adquiridos comercialmente à companhia Inficon). A existência dos elétrodos permite que a aplicação de um sinal elétrico e, desta forma, medir a frequência característica da sua frequência de ressonância. Esta frequência é próxima de 6 MHz para cada cristal sendo ajustada a partir da espessura do filme metálico que é depositado no cristal. A deposição ou

remoção de massa na superfície deste cristal provoca uma variação na sua frequência de ressonância o que torna possível a determinação (e acompanhamento) da massa depositada e espessura do filme. [195], [196] Este sistema está aplicado no sistema de formação de filmes (*ThinFilmVD*) por deposição física a vapor, PVD, por efusão de Knudsen.

A variação da frequência com a massa depositada no cristal é regida pelo modelo de Sauerbrey. [195] Neste modelo, no estado fundamental, o comprimento de onda de onda acústica (λ_q) é o dobro da espessura da lâmina, h_q .

$$h_q = \frac{\lambda_q}{2} \quad (3.1)$$

A velocidade de propagação pode ser obtida da seguinte forma:

$$v_q = f_q \lambda_q \quad (3.2)$$

em que v_q representa a velocidade de propagação da onda acústica e f_q é a frequência de ressonância.

Se for considerada uma variação infinitesimal da espessura da lâmina do cristal, dh_q , a velocidade de propagação constante, vem que:

$$dv_q = 0 \quad (3.3)$$

e, usando a equações 3.1 e 3.2 através de algumas manipulações algébricas, verifica-se a equação:

$$\frac{df_q}{f_q} = -\frac{dh_q}{h_q} \quad (3.4)$$

onde df_q representa a variação infinitesimal da frequência de ressonância. No entanto, dado que a espessura é relacionada com a massa volúmica do cristal e que apenas se está a variar a massa depositada, esta equação pode ser manipulada não em termos de variação infinitesimal da espessura, mas em termos de variação infinitesimal da massa de cristal de quartzo, dm_q .

No modelo de Sauerbrey, uma pequena adição de massa de composto na superfície do cristal, dm corresponde a uma variação da massa do cristal, $dm_q = dm$.

$$\frac{df_q}{f_q} = -\frac{dm}{m_q} \quad (3.5)$$

Se a variação da massa, dm adicionada for uniforme, a variação infinitesimal de frequência será, também ela, uniforme, tal que:

$$\frac{f_c - f_q}{f_q} = - \frac{m_c}{m_q} \quad (3.6)$$

onde f_c é a frequência de ressonância do cristal com massa de composto depositado e m_c representa a massa de composto depositado no cristal.

Invocando novamente a razão para a condição imposta na equação 3.5 e, juntamente com as equações 3.1, 3.2 e 3.3 vem a equação 3.6 que pode ser apresentada da seguinte forma:

$$m_c = - \frac{(f_c - f_q) \rho_q v_q}{2 f_q^2} \quad (3.7)$$

onde ρ_q é a massa volúmica do cristal de quartzo.

Esta equação pode ainda ser escrita da seguinte forma:

$$\Delta f = - \frac{2 f_q^2}{\rho_q v_q} m_c \quad (3.8)$$

Tomando $\Delta f = f_c - f_q$. Esta equação é designada de equação de Sauerbrey e é habitualmente apresentada da seguinte forma:

$$\Delta f = - C_f m_c \quad (3.9)$$

onde C_f representa a constante de Sauerbrey designando a constante de calibração do cristal da microbalança de quartzo, de acordo com a seguinte expressão:

$$C_f = \frac{2 f_q^2}{\rho_q v_q} \quad (3.10)$$

Esta metodologia possui limitações. Para a equação de Sauerbrey, o filme fino deve ser um filme rígido. Desta forma, não deve ser aplicado para líquidos (em geral, para filmes moles e viscoelásticos), dado que as propriedades do mesmo tais como viscosidade, densidade ou a tensão superficial/interfacial podem afetar a frequência de ressonância do cristal da microbalança de quartzo. Este afastamento das condições de Sauerbrey deve-se à maior dissipação de energia da oscilação do cristal. Os filmes viscoelásticos causam uma dissipação de energia da oscilação devido às falhas mecânicas provocadas pela flexibilidade da massa depositada. Ou seja, o seu acoplamento ao cristal de quartzo é fraco e a flexibilidade do filme causa um amortecimento forte levando a um rápido decaimento na amplitude de oscilação (tempo de decaimento elevado) tal

como ilustrado na Figura 3.4 -b). Contrariamente ao que acontece em filmes rígidos, em que a dissipação de energia é menor, o decaimento da amplitude é lento (tempo de decaimento baixo) tal como ilustrado na Figura 3.4-a).

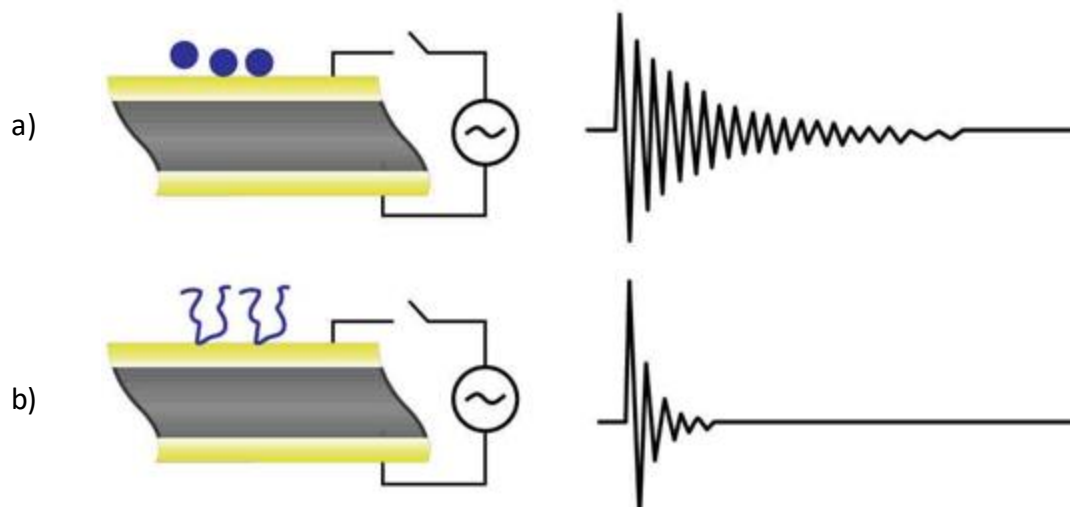


Figura 3.4 - Representação esquemática do princípio da microbalança de cristal de quartzo, QCM: acoplamento de uma massa rígida (filme rígido) levando a um decaimento mais lento, a); acoplamento de uma massa mole (ou viscoelástica) (filme viscoelástico) levando a um decaimento mais rápido, b). Ilustrações adaptadas de [197]

Estas características dos filmes (rígidos ou viscoelásticos) nestes sistemas governam-se pelo fator de qualidade, Q , que se relaciona inversamente com a energia dissipada na oscilação. Este fator é definido pela seguinte equação:

$$\frac{\Delta\omega}{\omega_0} = \frac{1}{Q} \quad (3.11)$$

onde $\Delta\omega$ representa a largura a meia altura da frequência de oscilação, ω . Um alto valor de Q corresponde a um amortecimento fraco e um baixo valor de Q corresponde a um amortecimento forte.

Desta forma, Kanazawa *et al.* [198], em 1980, determinou uma expressão para a variação da frequência do cristal, Δf , na imersão de um líquido.

$$\Delta f = -f_0 \left(\frac{\rho\eta}{\pi\mu_q\rho_q} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.12)$$

Onde ρ representa a massa volúmica do líquido, η representa a viscosidade do líquido, μ_q representa o módulo de cisalhamento do cristal (tabelado), ρ_q é a massa volúmica do cristal e f_0 é a frequência de ressonância inicial do cristal da microbalança de quartzo. Os sistemas utilizados foram soluções de glucose e água e água pura, caracterizados pelos autores como líquidos comuns e com a imposição da condição

$\frac{1}{Q} \ll 1$, correspondendo a um amortecimento fraco (Figura 3.4-a)), obtendo uma boa relação entre os dados experimentais e teóricos.

No entanto, este modelo apresenta limitações uma vez que é válido aquando de uma total imersão do cristal no líquido. Está reportado na literatura que se observa tipicamente uma perda de sensibilidade/qualidade do circuito ressonante para um cristal de quartzo revestido a ouro (com uma frequência de ressonância inicial de 6 MHz) após uma carga de LI de ≈ 6 kHz devido à formação de gotículas de LIs fora dos espaços confinados existentes na superfície. [199]

Os cristais para além de terem as propriedades piezoelétricas apresentadas acima, possuem cavidades naturais. Essas cavidades, observadas na Figura 3.5 pela evidência de ranhuras, foram utilizadas no estudo dos fenómenos de confinamento dos LIs.

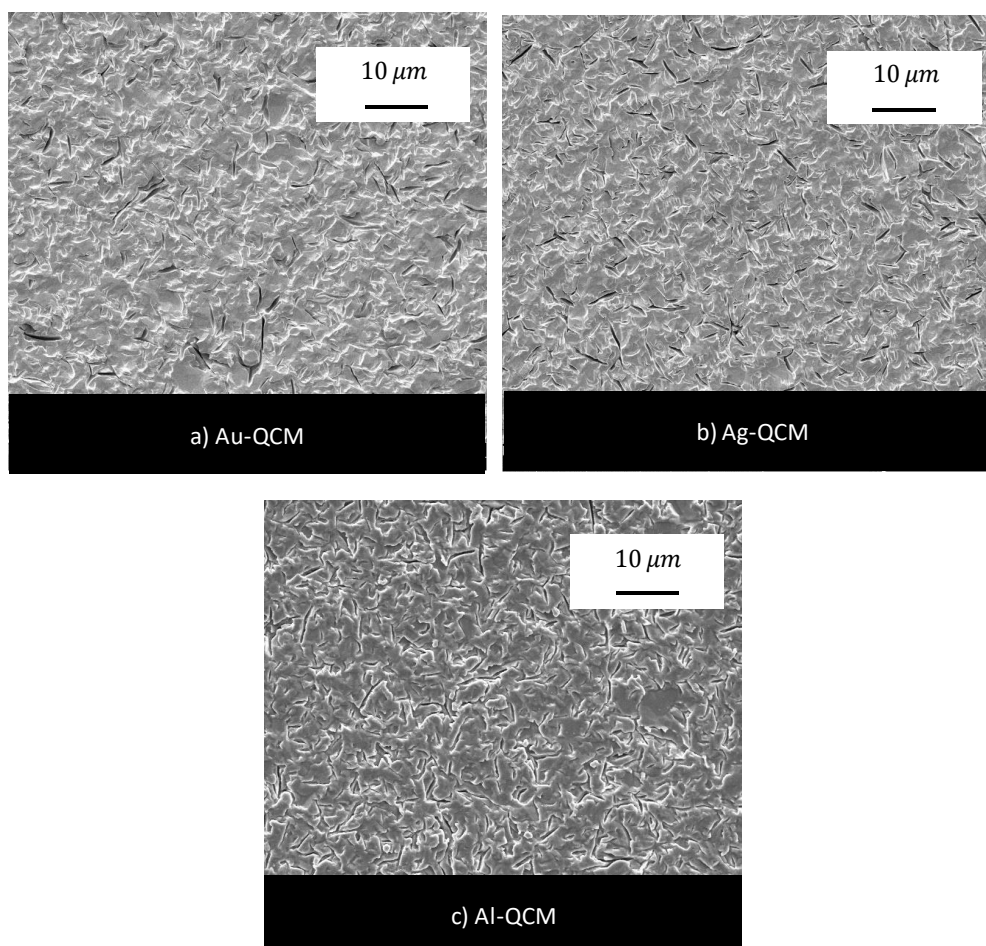


Figura 3.5 - Imagens de microscopia eletrónica de varrimento (SEM) dos cristais de quartzo revestidos a ouro, a), prata, b) e alumínio, c). Imagens adquiridas por vista de cima usando o modo de eletrões secundários (ES).

3.3.2 Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs)

Os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs) são derivados de processos antropogénicos nomeadamente pelas combustões incompletas de combustíveis fósseis [200] e caracterizam-se pela presença de dois ou mais anéis aromáticos fundidos. Esta classe de compostos têm sido alvo de uma intensa investigação em estudos de poluição do ar, uma vez que estes compostos são também caracterizados como sendo cancerígenos ou mutagénicos, na qual se destaca o benzo[ghi]perileno. [201] Os PAHs usados nesta dissertação foram os seguintes: pentaceno, tetraceno, perileno, benzo[ghi]perileno e coroneno cujas fórmulas de estrutura são apresentadas na Figura 3.6. Estes foram depositados em ITO e, de seguida fez-se a deposição dos líquidos iónicos nos substratos que previamente foram depositados com os PAHs. A descoberta do grafeno na década de 2000, aumentou o interesse pela aplicação dos PAHs como semicondutores e na determinação dos seus *hiatos de energia* para aplicações em células solares. [202]

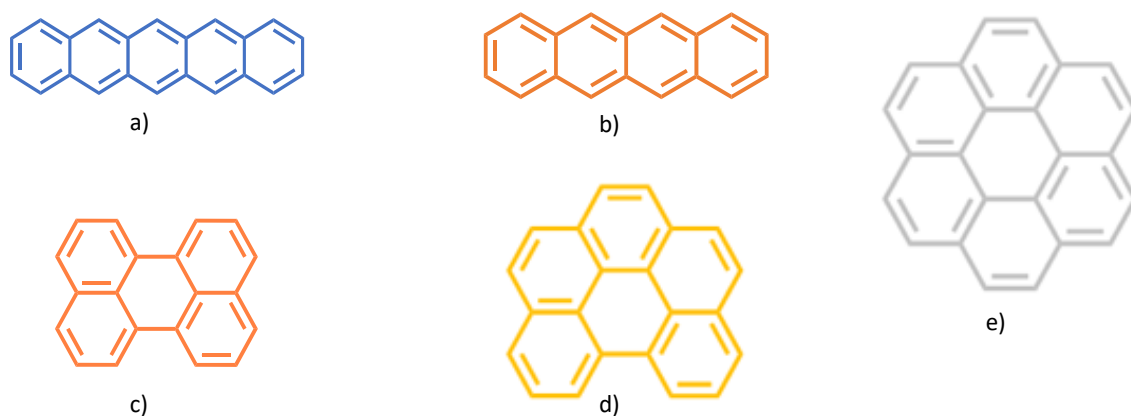


Figura 3.6 - Representação dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs): pentaceno, a); tetraceno, b); perileno, c); benzo[ghi]perileno, d) e coroneno, e).

Pentaceno é um hidrocarboneto aromático policíclico que consiste na fusão de cinco anéis aromáticos sendo vastamente estudado devido às suas propriedades optoelectrónicas, nomeadamente a elevada mobilidade de portadores de carga. Tem, por isso, uma grande aplicação em transístores. [203] Dado esse enorme potencial, o pentaceno tornou-se num material com enorme interesse na produção em filmes para dispositivos eletrónicos, uma vez que filmes finos de pentaceno podem alcançar uma mobilidade elétrica de $1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. [204] Esta mobilidade elétrica é dependente do tamanho do grão do filme que, por sua vez, é dependente da interação do pentaceno com o substrato. [205], [206] No entanto, o tamanho do grão é, também, dependente da temperatura estando reportado que um filme fino de pentaceno depositado a alta temperatura (com um elevado tamanho de grão), possui uma baixa mobilidade de

portadores de carga quando comparado com um filme que apresente um baixo tamanho de grão (depositado a baixa temperatura). [207] Pentaceno apresenta uma estrutura triclinica [208] formando uma estrutura em espinha na sua fase *bulk* possuindo duas moléculas em cada célula unitária. As interações intermoleculares do pentaceno são resultado de interações dipolo-dipolo e van der Waals fracas. À medida que as moléculas se agregam, as orbitais moleculares π das moléculas isoladas, aumentam a sua banda energética em $\sim 0,5$ eV. [209] Em termos energéticos, o pentaceno possui uma baixa energia dispersiva no terceiro anel aromático ou mesmo ausência total no terceiro anel aromático. [210] Experimentalmente foi reportado que a sobreposição das orbitais π entre as moléculas de pentaceno adjacentes é maior do que o esperado por cálculos teóricos, e este comportamento dispersivo está associado à elevada mobilidade de transportadores de carga. [211]

Adicionalmente, o filme fino de pentaceno é muito reativo e altamente sensível à exposição ao oxigénio, o que pode ser usado como funcionalidade relacionada com a aplicação em sensores de gases. [212]

Tetraceno consiste na fusão de quatro anéis aromáticos e, assim como o pentaceno apresenta-se numa estrutura triclinica com duas moléculas em cada célula unitária. [213] A mobilidade dos portadores de carga no tetraceno é mais baixa do que no pentaceno, embora tenda a aumentar com a pressão. [214], [215] Apesar disso, a dinâmica nas interfaces entre as lacunas e os eletrões é intensa. Zhu *et al.* [216] reportaram esse dinamismo com filmes de tetraceno e monocamadas de sulfureto de tungsténio, WS_2 com constantes de tempo entre 2 ps e 3 ps.

Tetraceno tem sido muito estudado relativamente ao seu crescimento e organização estrutural quando depositado em diferentes substratos, nomeadamente em Ag(111) [217], quartzo, SiO_2 [218], [219] e até silício, Si(001). [220] Tetraceno depositado em substratos de Ag(111) apresenta diferentes fases, dependendo da espessura que se está a depositar, nomeadamente compreendida entre [0; 2,4]ML. [217] Shi *et al.* [218] reportaram a formação de pequenos aglomerados de quatro moléculas na nucleação em substratos de SiO_2 , levando a concluir, também, acerca da fraca interação entre substrato e tetraceno. Os mesmos autores evidenciaram a formação de estruturas morfológicas após a nucleação, numa escala de tempo de minutos, levando a uma instabilidade do filme e desgaste pelo substrato. A deposição de tetraceno neste substrato e a formação de um filme estável só é possível, desta forma, com uma espessura superior a três monocamadas com implicações na mobilidade de carga. O valor mais baixo desta é atingido numa espessura de três monocamadas saturando às

6 monocamadas, mostrando que a mobilidade aumenta com a espessura (e com a estabilidade do filme). [219] Esta evidência de mudança morfológica foi também confirmada em substratos de silício, Si(001). [220]

A fase *bulk* do perileno consiste em quatro moléculas numa célula unitária numa estrutura de espinha de peixe, tal como os dois PAHs descritos. Este composto tem sido muito estudado, nomeadamente em células solares uma vez que derivados deste composto são caracterizados como semicondutores do tipo-n apresentando elevada mobilidade de transportadores de carga. [221] No entanto, este composto tem sido estudado em diferentes superfícies, nomeadamente em óxidos de alumínio, Al_2O_3 e Au(111). [222] O perileno apresenta uma elevada cristalinidade quando depositado em Al_2O_3 refletindo uma tendência de orientação geométrica molecular ereta pelo perileno em substratos de óxidos. Por outro lado, em substratos de ouro, o filme de perileno apresenta-se com baixa cristalinidade refletindo uma orientação geométrica molecular paralela ao substrato. Os mesmos autores justificam estas evidências pelas contribuições da energia coesiva e da tensão interfacial. Uma alta energia coesiva em relação à tensão interfacial, torna possível a orientação ereta em substratos óxidos. Uma conclusão similar é verificada para substratos de ouro.

Fundindo mais um anel aromático no composto do perileno ocorre a formação do benzo[ghi]perileno. Poucos são os estudos de nucleação e crescimento deste composto para diferentes superfícies, mas os seus estudos englobam a área de sensores de oxigénio [223] ou deteção de compostos à base de explosivos nitro aromáticos. [224] Este composto apresenta uma estrutura cristalina monoclinica com a presença de quatro moléculas por célula unitária. [225]

Com a introdução de um anel aromático, forma-se o coroneno apresentando-se como uma estrutura cristalina monoclinica com a presença de duas moléculas por célula unitária. [225] Tal como o composto apresentado no último parágrafo, o coroneno tem sido estudado na sua aplicação em sensores de oxigénio [223] e deteção de compostos à base de explosivos nitro aromáticos. [224] A estrutura e estabilidade de filmes de coroneno foram já estudadas em Cu(111) [226], [227], grafite [228]–[230] e Au(111). [231] Nestas duas últimas superfícies referenciadas, os autores reportaram uma nucleação e crescimento camada-por-camada (2D) com uma orientação molecular geometricamente paralela com a superfície causadas pela otimização das interações de van der Waals entre o coroneno e a superfície. Contudo, uma orientação geometricamente inclinada é reportada. Em Ag(111) [232], Cu(111) [227], Ge(001) (Germânio (001)) [233] e Ge(111) [234] foi evidenciado que as moléculas de coroneno

orientam-se inclinadamente sugerindo, pelos autores, uma redução das interações π com o substrato adjacente. Ou seja, um balanço entre as interações fracas de moléculas com o substrato e as interações fortes de moléculas de coroneno entre si. No entanto, relativamente ao substrato Cu(111), Wang *et al.* [226] reportaram a orientação molecular paralela das moléculas de coroneno com o aumento da espessura do filme, não obstante terem reportado a orientação inclinada para baixas espessuras. Desta forma, os autores afirmam que a orientação inclinada inicial é uma situação meta-estável governada pelo estado cinético do sistema, na qual a passagem para um crescimento de 2D é possível vencendo uma barreira de energia potencial.

A aromaticidade dos PAHs não é homogênea, verificando-se uma maior aromaticidade nas regiões periféricas do que centrais dos anéis aromáticos permitindo, assim, diferentes características químicas reativas entre as duas regiões da estrutura molecular. Para PAHs lineares, tais como pentaceno e tetraceno, a aromaticidade é fraca possuindo eletrões π localizados nas suas extremidades (já mencionado para o caso do pentaceno aquando da abordagem da fraca energia dispersiva encontrada no anel aromático central). A aromaticidade tende a ser maior no primeiro anel decrescendo ao longo da cadeia linear do PAH. Os agregados de anéis benzénicos circulares tais como o coroneno tendem a gerar localização de eletrões π nas regiões periféricas. Os mesmos agregados, mas acíclicos tais como o perileno ou benzo[ghi]perileno, possuem elevada aromaticidade localizada nos anéis benzénicos periféricos (perileno) ou nos anéis periféricos angulares (benzo[ghi]perileno). [235] Pelas energias de ressonância (ER, valores em eV), tornam-se claras estas aromaticidades dos PAHs, obtendo-se, por ordem crescente: Tetraceno (0,545) < Pentaceno (0,610) < Perileno (0,708) < Benzo[ghi]perileno (0,854) < Coroneno (0,969). [236]

Para este trabalho, estes compostos foram usados como fontes de espaços confinados. Para induzir a existência de um número razoável de espaços confinados nestes compostos, uma elevada massa de composto depositado foi adotada. Para comparar as dinâmicas dos LIs em espaços confinados, o tetraceno (Figura 3.7-b)) foi depositado com o objetivo de se obter uma baixa espessura e, desta forma, não se verificou a existência de espaços confinados. Em todos os outros PAHs, é possível observar-se a existência de espaços confinados na superfície entre os grãos tais como no perileno (Figura 3.7-c)), benzo[ghi]perileno (Figura 3.7-d)) e coroneno (Figura 3.7-e)) ou através da presença de “cabeleiras” na superfície tal como evidenciado para o pentaceno (Figura 3.7-a))

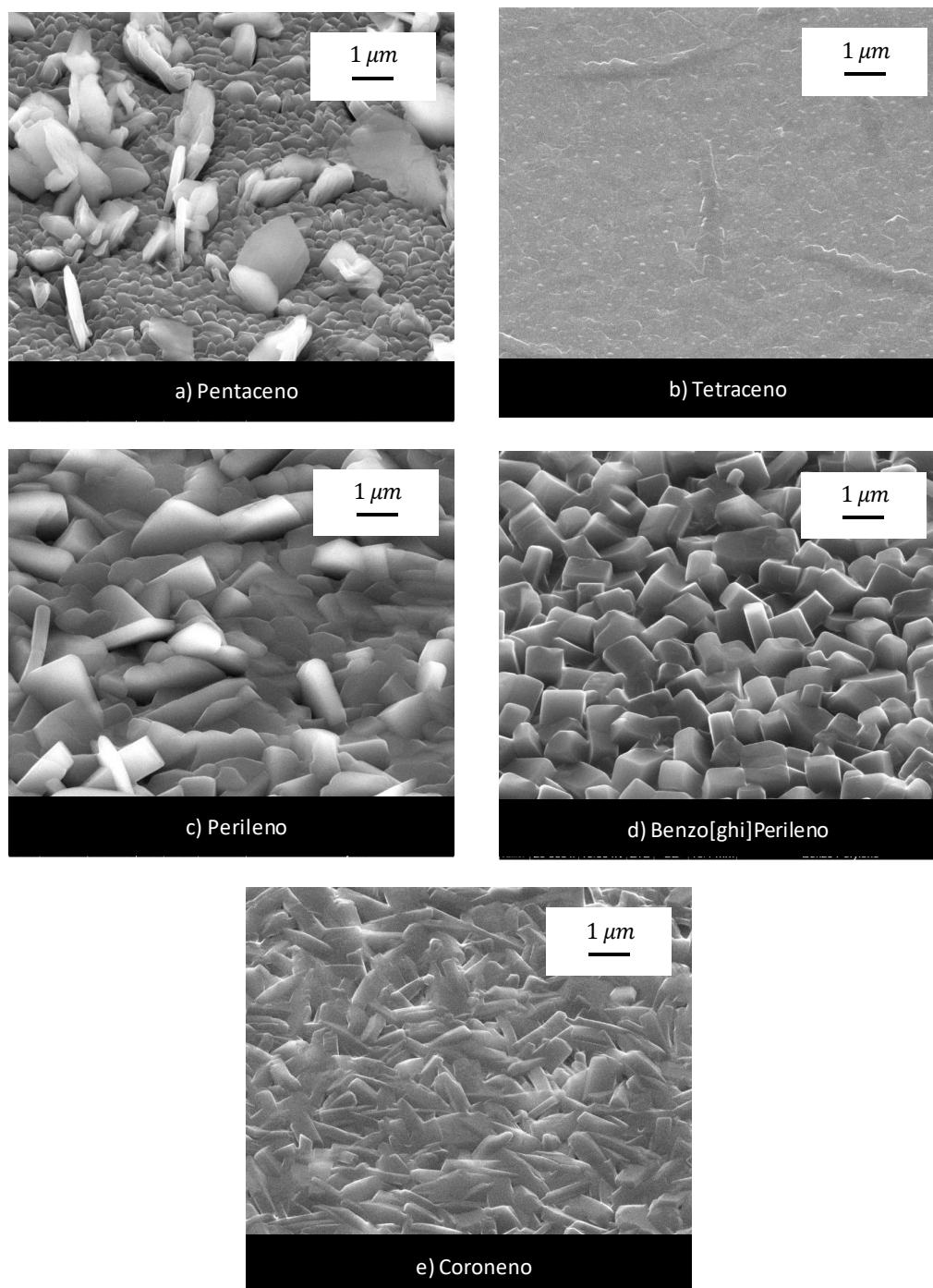


Figura 3.7 - Imagens de microscopia eletrônica de varrimento (SEM) dos PAHs depositados em ITO e observação das respectivas cavidades naturais de pentaceno, a); tetraceno, b); perileno, c); benzo[ghi]perileno, d) e coroneno, e). Imagens adquiridas por vista a 45° usando elétrons secundários (ES).

3.4 Produção de filmes finos por deposição física a vapor

O próximo subcapítulo engloba as técnicas de deposição física, nomeadamente a evaporação térmica sob pressão reduzida por efusão de Knudsen e a pulverização catódica (*sputtering*), que foram as duas técnicas utilizadas nesta dissertação. Aprofunda de forma metódica os equipamentos, explicando os fenómenos físicos

subjacentes aos mesmos e apresentando os conceitos teóricos necessários para um melhor entendimento deles.

Serão apresentadas as condições experimentais das deposições que foram realizadas para uma melhor compreensão dos resultados e discussão nos capítulos seguintes.

3.4.1 Evaporação térmica sob pressão reduzida por efusão de Knudsen.

A evaporação térmica sob pressão reduzida por efusão de Knudsen pertence ao grupo das deposições físicas a vapor. Esta metodologia foi desenvolvida pelo físico dinamarquês Martin Knudsen, em 1909 conceptualizando teoricamente e experimentalmente o comportamento dos gases a baixas pressões, validando assim a Teoria Cinética dos Gases e, as distribuições de velocidades dos gases de Maxwell. [237]–[239]

Este método tornou-se largamente utilizado para medições de baixas pressões de vapor (< 1 Pa) de compostos orgânicos [240], inorgânicos [95] e até líquidos iônicos. [199] Através das medições de pressões de vapor, determinam-se indiretamente as entalpias de sublimação/vaporização com grande precisão. [241]

A principal componente deste método é a utilização de uma célula de Knudsen. Esta célula tem a forma geométrica de um cilindro para permitir uma alta simetria onde é colocado no topo do mesmo um orifício que pode tomar vários diâmetros, nomeadamente 1 mm (exigido pelo método para elevada precisão nas medições das pressões de vapor), 2 mm e 3 mm (ambos perdem precisão nas medições de pressões de vapor, mas permitem um maior fluxo direcional para deposição de filmes caso o composto obstrua o orifício de 1 mm). A amostra, que se pode encontrar na forma sólida (pós) ou líquida, é colocada na base interior do cilindro até cobrir totalmente a base. Se a amostra for sólida (pós) é necessário prensar a amostra. No caso dos líquidos (tal como os líquidos iônicos) basta cobrir a base da célula de Knudsen.

A amostra, quando aquecida a uma determinada temperatura T atingindo a $T_{\text{sublimação/vaporização}}$, faz com que, dentro da célula, se encontrem as duas fases líquido/vapor ou sólido/vapor em equilíbrio. As partículas gasosas formadas embatem nas paredes da célula até que efundem pelo orifício para o exterior que se encontra em alto vácuo. Os diâmetros dos orifícios também são importantes para estabelecer um sistema em equilíbrio de duas fases e um livre fluxo molecular das partículas gasosas, e que devem ser mais pequenos do que o livre percurso médio das moléculas gasosas.

Desta forma, invoca-se o número de Knudsen, K_n , que relaciona o livre percurso médio das partículas gasosas com o diâmetro do orifício de acordo com a seguinte expressão:

$$K_n = \frac{\lambda}{L_o} \quad (3.13)$$

onde λ representa o livre percurso médio e L_o representa o diâmetro do orifício.

Para valores de $K_n > 1$, o livre fluxo molecular das partículas gasosas é atingido e que acontece com um diâmetro de 1 mm. No entanto, o orifício de 2 mm permite o estabelecimento de *quasi*-equilíbrio perdendo-se esta característica importante para o orifício de 3 mm.

Permitindo um livre fluxo molecular das partículas gasosas, estas atravessam o orifício a uma velocidade proporcional à velocidade média das partículas do vapor e à área do orifício. Assim, a pressão de vapor, p , da amostra pode ser determinada pela quantidade de vapor que atravessa o orifício durante um determinado intervalo de tempo de acordo com a seguinte expressão:

$$p = \frac{m}{A_o t} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}} \quad (3.14)$$

onde m é a massa de vapor que efunde, A_o é a área de orifício de efusão, t é o tempo de efusão, R é a constante de gases ideais, T é a temperatura da célula de efusão e M é a massa molar do composto.

No entanto, para se calcular a pressão de vapor segundo a equação acima são necessários alguns requisitos. É necessário que a amostra e a célula estejam em condições isotérmicas, o orifício tenha uma espessura aproximadamente nula, os gases devem ter um livre fluxo molecular, inexistência de reações químicas entre a amostra e a célula, verificação da lei dos cossenos de Lambert (independência da direção das reflexões dentro da célula com o ângulo de incidência), inexistência do fenómeno da difusão superficial junto do orifício de efusão, alto vácuo na vizinhança da célula de Knudsen e um coeficiente de condensação unitário.

Os orifícios ideais são aqueles em que a espessura do mesmo seja praticamente nula, mas como tal não se consegue atingir, conceptualiza-se que o orifício deve ter uma espessura muito mais pequena do que o diâmetro do mesmo. Assim, a correção da pressão de vapor, p , corrigido será dado pela equação 3.14 com a introdução do fator de Clausing, ω_o . Este fator pode ser entendido como um fator de probabilidade de

transmissão para as partículas do vapor se efundirem do orifício da célula de Knudsen, e que pode ser calculado pela expressão deduzida por Dusham: [242]

$$\omega_o = \left[1 + \frac{3l}{8r} \right]^{-1} \quad (3.15)$$

onde l representa a espessura do orifício e r representa o raio do orifício. Desta forma, a equação 3.14 é apresentada da seguinte forma:

$$p = \frac{m}{\omega_o A_o t} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M}} \quad (3.16)$$

A taxa de fluxo pode ser determinada de duas formas diferentes nomeadamente pela pesagem da célula de Knudsen antes e após a efusão [241] ou usando uma microbalança de cristal de quartzo fazendo as medições continuamente, localizada a uma determinada distância do orifício de efusão. [243]

O equipamento utilizado para a formação de filmes finos por deposição a vapor foi o ThinFilmVD desenvolvido por Costa *et al.* [244] no grupo de investigação, tal como ilustrado na Figura 3.8-a) e Figura 3.9. Este equipamento é constituído por 4 fornos de cobre independentes permitindo deposições sequenciais e/ou simultâneas. Esta disposição geométrica e independência dos fornos permite a formação de filmes finos únicos, híbridos ou de compósitos. Cada um possui um controlador de temperatura PID, um tubo de arrefecimento por ar comprimido, um aquecedor elétrico (100 W) e um sensor de temperatura Pt100. O suporte dos substratos de deposição é regulado a uma temperatura fixa ($283,0 \pm 1,0$) K pela circulação de um líquido refrigerado cujo controlo de temperatura era feito num banho com controlo de temperatura PID (proporcional, integral e diferencial). O sistema engloba ainda uma microbalança de cristal de quartzo junto ao sistema de suporte de substratos, permitindo, em tempo real, acompanhar o processo de deposição. O sistema ThinFilmVD está conectado a um sistema de vácuo constituído por uma bomba rotativa e uma bomba difusora, as quais permitem diminuir a pressão da câmara de deposição até 10^{-6} mbar. Para um melhor controlo na deposição utilizou-se a metodologia de efusão de Knudsen, apesar de esta possuir um único propósito que é a determinação de pressões de vapor entre 0 e 1 Pa. O sistema tinha de atingir um vácuo, no mínimo a 10^{-2} mbar (1 Pa). Para garantir o nível de vácuo adequado em diferentes situações de operação a pressão interna do sistema foi mantido a $p < 10^{-6}$ mbar (10^{-4} Pa). Para além disso, a grande vantagem do alto vácuo reside na remoção das impurezas que possam existir no sistema, levando a uma efusão e a

um livre percurso entre a fonte e a deposição sem perturbações (colisões com partículas indesejáveis).



a)



b)

Figura 3.8 - Imagem do sistema ThinfilmVD, a) e imagem (retirada de [244]) dos quatro fornos contendo as células de Knudsen, b)

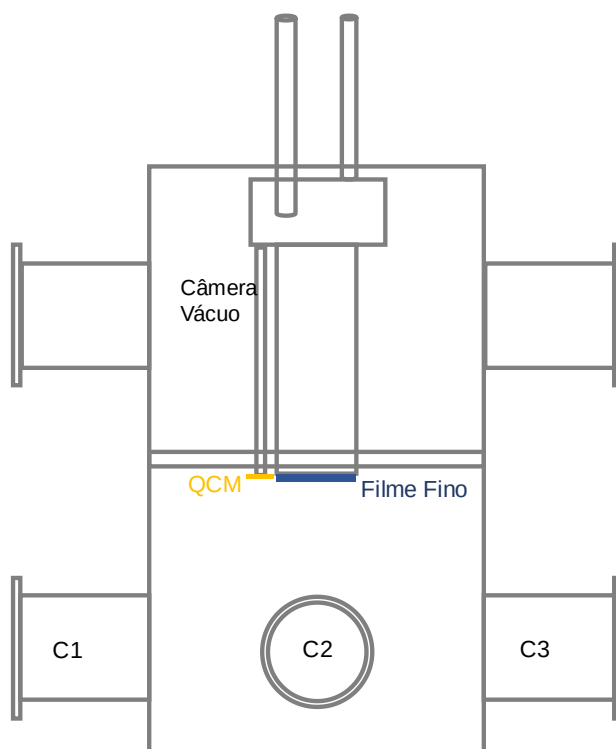


Figura 3.9 - Representação esquemática do sistema de produção de filmes finos pelo método da evaporação térmica. Legenda: C1, C2 e C3 representam as células de efusão de Knudsen (a célula 4 está posicionada atrás, geometricamente oposta a C2; QCM representa a microbalança de cristal de quartzo. Adaptado de [244].

A deposição do filme está relacionada com o fluxo de massa (regulado pela pressão de vapor) que sai do orifício e a morfologia e espessura do filme são controladas pelo tempo de deposição. A taxa de deposição é controlada pela temperatura do forno e pelo

diâmetro do orifício da célula de Knudsen. A possibilidade de utilizar fornos independentes permite efetuar deposições sequenciais ou simultâneas. Manipulando a temperatura de evaporação, manipula-se o fluxo de massa do composto pelo orifício e, desta forma, permite a formação de filmes híbridos ou compósitos em proporções determinadas pelos respetivos fluxos.

O sistema de vácuo é composto por duas partes: um vácuo primário utilizando uma bomba rotativa e um vácuo secundário utilizando uma bomba difusora. O primeiro permite atingir um vácuo até 10^{-2} mbar. No entanto, um segundo sistema de vácuo é conectado ao primeiro, com caráter difusor, que permite diminuir ainda mais a pressão no interior da câmara de deposição até 10^{-6} mbar. Para evitar a contaminação das bombas, a linha de vácuo possui uma *trap* metálica arrefecida com azoto líquido entre o sistema de vácuo e a câmara de deposição.

Os fornos (Figura 3.8-b)) são cilindros de cobre (50 mm de comprimento de 40 mm de diâmetro) comprimidos numa extremidade em formato de U.

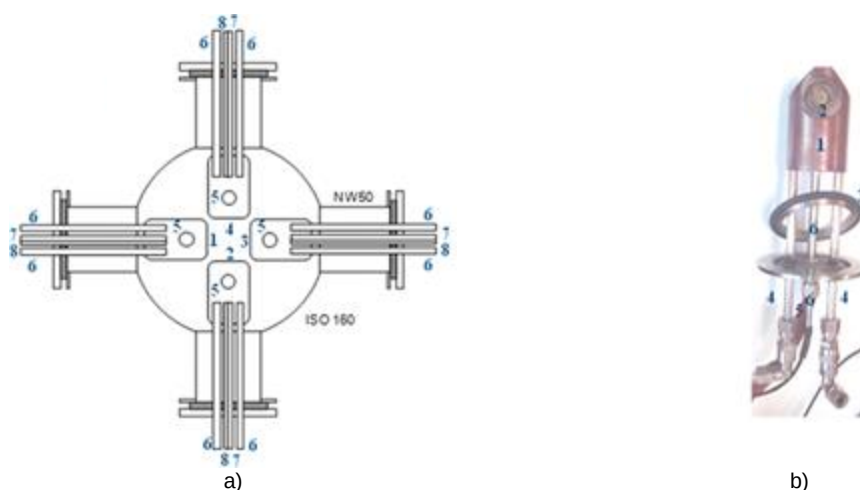


Figura 3.10 - Representação esquemática dos quatro fornos independentes [244]: representação esquemática dos fornos (1, 2, 3 e 4 - fornos independentes; 5 - cavidade da célula de Knudsen; 6 - tubo de arrefecimento por ar; 7 - aquecedor e 8 - sensor de PT100), a) e imagem de um forno individual, vista de cima, em forma de U: 1 - bloco de cobre, 2 - célula de Knudsen, 3 - O-ring Viton, 4 - tubo de arrefecimento por ar, 5 - aquecedor e 6 - sensor de PT100, b).

Os fornos (Figura 3.10) são aquecidos por uma resistência elétrica de 100 W do tipo cartucho (apenas com aquecimento na zona terminal contemplando todo o forno) possuindo ainda um sensor de temperatura, Pt100 permitindo um controlo de temperatura com uma estabilidade de $\pm 0,05$ K e podendo atingir uma temperatura de 700 K. Tubos de aço inox são conectados a cada um dos fornos e permitem a circulação de um fluxo controlado de ar comprimido possibilitando um rápido arrefecimento. O sistema elétrico permite um controlo independente da temperatura de cada um dos fornos. Paralelamente, o sistema de arrefecimento é acionado sempre que a

temperatura se desvie em + 1 K relativamente à temperatura programada (*set point*). Esta monitorização permite diminuir os possíveis efeitos de fenómenos de *overshooting* sobre a termoestatização do forno e respetiva célula de Knudsen. Cada forno foi moldado segundo as dimensões da célula de Knudsen (20 mm de altura e 15,7 mm de diâmetro com a célula fechada) dentro do forno para permitir um bom contacto térmico.

As células de efusão de Knudsen são constituídas por três partes, nomeadamente o corpo da célula (Figura 3.11-c)-1), os discos com orifícios de diferentes diâmetros (Figura 3.11-c)-3) e a tampa da célula (Figura 3.11-c)-2). A tampa da célula foi desenvolvida para ser possível enroscar na célula. Os discos com os orifícios têm uma espessura de 0,32 mm constituídos por diferentes diâmetros nomeadamente por 1,0 mm, 2,0 mm e 3,0 mm. Estas células são constituídas por aço, que apresenta baixa condutividade térmica e um contacto térmica não-ideal em comparação com o alumínio, que é o material utilizado nas instalações de efusão pelo método de Knudsen. No entanto, o material adotado neste equipamento permite uma elevada estabilidade térmica e é resistente à corrosão permitindo uma elevada durabilidade o que não era possível com o alumínio dado que muitos compostos (incluindo os LIs) podem reagir com alumínio nas condições de realização das experiências de deposição.

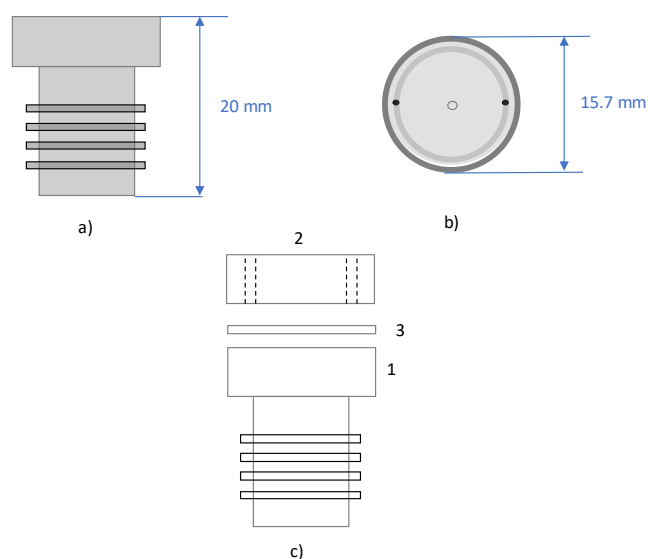


Figura 3.11 - Representação esquemática das células de Knudsen; vista lateral, a); vista de cima, b); componentes da célula de Knudsen, c). Adaptado de [244].

Em todas as deposições que foram realizadas, procedeu-se à limpeza das células de Knudsen assim como a câmara de deposição usando diferentes solventes tais como acetona e etanol. De seguida, colocava-se as células previamente limpas no sistema e aquecia-se até aos 630 K, em condições de vácuo entre 20 a 30 minutos para permitir uma limpeza e eliminação de todos os solventes.

O suporte para os substratos de deposição é composto por cobre e é refrigerado por um banho normalmente a 283 K (10 °C), permitindo uma temperatura do substrato de deposição bastante inferior à da temperatura de efusão para que ocorra a condensação. Possui um diâmetro de 20 mm. Uma máscara (Figura 3.12) é fixada neste suporte, geometricamente colocada a uma certa distância da microbalança de cristal de quartzo. Esta foi perfurada para a colocação de três substratos desejados para deposição de forma a obter deposições em mais do que um substrato ao mesmo tempo. Estes locais foram geometricamente colocados em forma de V na máscara orientados para a microbalança de cristal de quartzo.

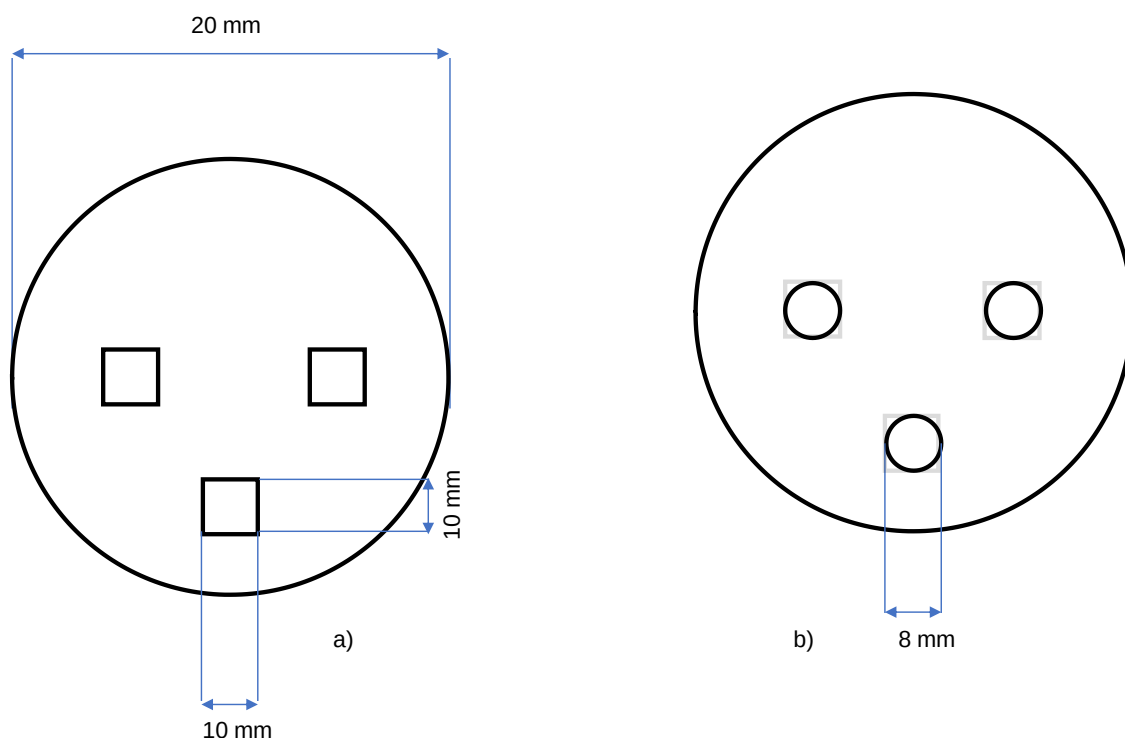


Figura 3.12 - Representação esquemática da máscara de deposição em formato V: colocação dos ITOs nos quadrados em a) e uma placa colocada de seguida com orifícios de diâmetro 8 mm em b). Estes desenhos não estão à escala.

A geometria do equipamento também toma uma importância suplementar. O orifício de efusão e o coletor (nomeadamente, a microbalança de cristal de quartzo) devem-se bisetar perpendicularmente e a distância entre eles deve ser muito bem conhecida, assim como a geometria do coletor. Conhecidos estes parâmetros geométricos, o ângulo de afastamento máximo, θ_{max} , pode ser estimado tal como ilustrado na Figura 3.13. Fazendo uma simples manipulação algébrica e algumas aproximações lógicas é apresentada a equação seguinte: [245]

$$\frac{\varphi_{\text{coletor}}}{\varphi_{\text{cel}}} = \frac{\cos \theta_{\text{max}} \cos \delta \pi L_o^2}{4 r_{o-dA}^2} \quad (3.17)$$

onde δ representa o ângulo azimutal, r_{o-dA} representa a distância do orifício da célula de efusão à área infinitesimal, dA , e L_o representa o diâmetro do orifício de efusão. Tomado um $r_{o-dA} \gg L_o$, tal que $\frac{L_o}{r_{o-dA}} \ll 1$, e tomando $\delta = 2\pi$ resulta a equação anterior em:

$$\frac{\varphi_{\text{coletor}}}{\varphi_{\text{cel}}} \approx \cos \theta_{\text{max}} \pi \quad (3.18)$$

onde φ_{coletor} representa o fluxo de massa efundido obtido pelo coletor e φ_{cel} representa o fluxo de massa efundido na célula determinado pela equação 3.16 da seguinte forma:

$$\varphi_{\text{cel}} = \frac{m}{A_o t} = \frac{p \omega_o}{\left(\frac{2\pi RT}{M}\right)^{\frac{1}{2}}} \quad (3.19)$$

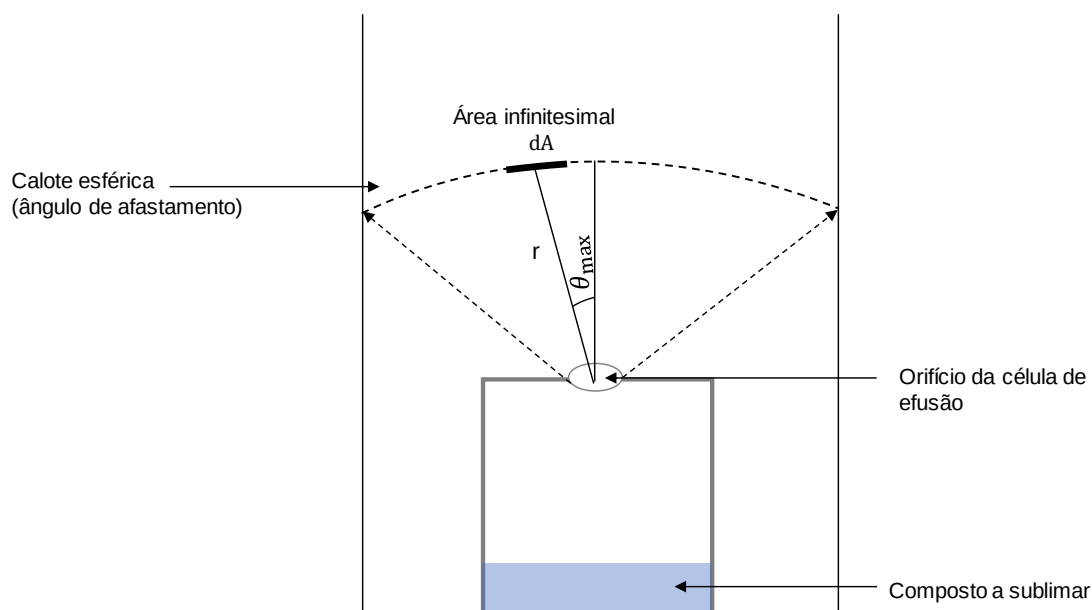


Figura 3.13 - Representação esquemática do modelo da estimativa do ângulo máximo, θ_{max} usando a lei dos cossenos. (Legenda: θ pertencente entre $[0; \frac{\pi}{2}]$ representa o desvio de uma área infinitesimal, dA em relação à normal do orifício.

Dada a ausência na literatura de determinações de pressões de vapor para o líquido iônico, $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{OTf}]$, o cálculo de φ_{cel} para o referido líquido iônico não foi possível. Apesar do método usado permitir medir pressões de vapor, não foi possível obter as mesmas dado que este líquido iônico obstruía o orifício de efusão de 1 mm. No entanto, usando resultados provenientes da literatura foram possíveis determinar φ_{cel} para o $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{NTf}_2]$ e para os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (perileno, coroneno, benzo[ghi]perileno, tetraceno e pentaceno), pela equação 3.19 na qual as pressões de vapor foram determinadas através da equação de Clausius-Clapeyron, cujos

coeficientes foram reportados na literatura. [184], [244], [246], [247] Adicionalmente, com a determinação de φ_{coletor} tomando o valor médio de fluxo mássico para a temperatura média de efusão foi possível estimar o ângulo máximo de afastamento pelas efusões. Todos os PAHs possuem elevados valores de ângulos máximos de efusão em comparação com o líquido iónico acessível de estudo, $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{NTf}_2]$. Existe uma tendência clara de que os ângulos dependem fortemente nas estruturas moleculares e a sua orientação tridimensional, aumentando o ângulo com o aumento do volume molecular. Dada a estimativa do ângulo de efusão de $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{NTf}_2]$ de $\sim 79^\circ$, estima-se que o mesmo ângulo será menor para o $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{OTF}]$ uma vez que este é mais pequeno do que o $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{NTf}_2]$. Estes ângulos, nomeadamente para os PAHs, foram confirmados durante as execuções experimentais uma vez que estes reagentes formavam um filme na carcaça situada na câmara de deposição o que indicava já um grande ângulo de afastamento de efusão. Estes ângulos para os líquidos iónicos foram confirmados pela presença de gotículas na carcaça que se colocava para permitir reflexões. A Tabela 3.1 apresenta as estimativas dos ângulos máximos de efusão para todos os compostos (exceto o $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{OTF}]$) utilizados nesta dissertação.

Tabela 3.1 - Estimativas de ângulos máximos de efusão para os reagentes utilizados (com exceção de $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{OTF}]$) e respetivos valores de temperatura de evaporação/sublimação média utilizadas nas deposições

Temperatura / k	$\theta_{\text{max}} / ^\circ$	Temperatura / k	$\theta_{\text{max}} / ^\circ$
$[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{NTf}_2]$		Benzo[ghi]perileno	
463,15	78,7	448,15	88,4
Perileno		Tetraceno	
438,15	87,1	431,15	83,9
Coroneno		Pentaceno	
491,15	89,5	503,15	88,1

Estes ângulos permitem relacionar a existência de impedimentos na efusão (obstruções, por exemplo) com a dimensão molecular. Por outro lado, permite estimar a quantidade de composto depositado no substrato, dado que o substrato se encontra numa posição diferente, apesar que próxima, da microbalança de cristal de quartzo (Figura 3.12).

No entanto, esta abordagem teórica possui as suas limitações. Uma vez que se contabiliza o φ_{cel} , é necessário que a célula esteja com um contacto térmico excelente. Adicionalmente, existe um outro fator, além do ângulo de afastamento, que é o fator geométrico que se torna muito importante e que é fortemente dependente de fenómenos de reflexão (já mencionadas e que se traduzem numa outra limitação). À medida que o composto é efundido, parte dele fica retido na paredes da câmara (ou carcaça), facilitando a adsorção dos sucessivos *clusters* que embatem. Desta forma, os

fenómenos de reflexão diminuem condicionando o fator geométrico e, também, o ângulo de afastamento (como já foi discutido).

Este ângulo de afastamento pode ser confundido com o fator geométrico, mas fornecem indicações diferentes, tal como pode ser ilustrado na Figura 3.14, uma vez que pode ocorrer a presença de fenómenos de condensação, por exemplo junto do orifício da célula de efusão. Desta forma, o ângulo de afastamento pode ser interpretado como um desvio da idealidade do fator geométrico. Este fator geométrico, g , é definido como a área da calote esférica que o composto atinge pela efusão do orifício de um ângulo máximo da superfície do sólido/líquido até ao substrato de deposição

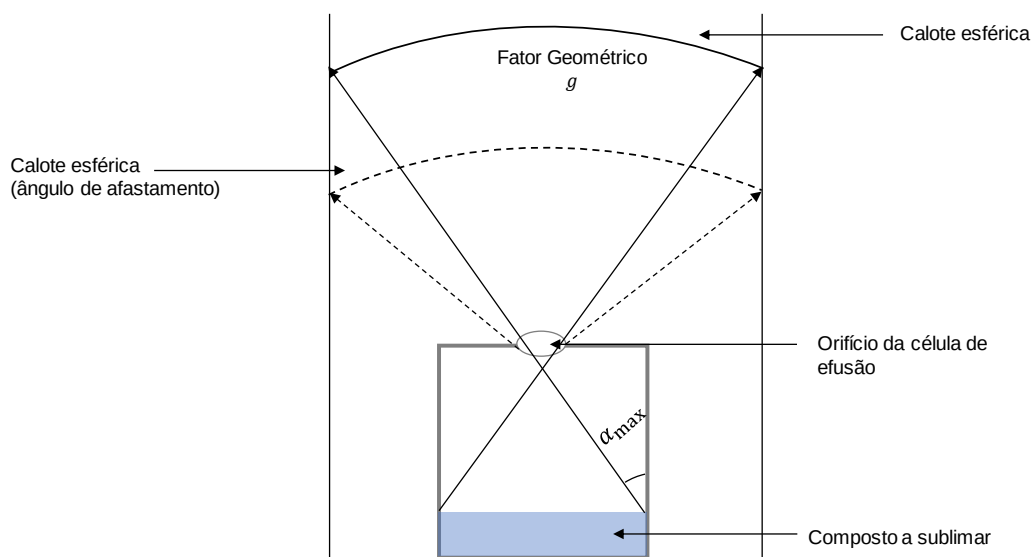


Figura 3.14 - Representação esquemática do fluxo efundido pelo orifício: ilustração da calote esférica, fator geométrico e respetivo ângulo máximo de efusão, α_{max} ; ilustração da calote esférica referente ao ângulo máximo.

Tal como se verifica para o ângulo de afastamento, o fator geométrico é definido pelo quociente entre $\varphi_{coletor}$ e φ_{cel} .

$$\frac{\varphi_{coletor}}{\varphi_{cel}} = g \quad (3.20)$$

Dada a presença do fator geométrico, e aos ângulos encontrados, tornou-se necessário a numeração dos locais da máscara de amostras, dada a diferença da massa depositada no substrato junto à microbalança de cristal de quartzo em relação com os outros dois substratos da máscara devido à formação em V. Embora haja quem defenda que o fluxo deveria de ser o mesmo, este trabalho apresenta limitações nomeadamente na baixa condutividade da célula de Knudsen, o que explica, em parte, os valores dos ângulos de espalhamento encontrados. Dada a baixa condutividade, as regiões periféricas do orifício são mais quentes do que o centro, tal como pode ser ilustrado pela Figura 3.15. Desta forma, muito composto pode efundir nas regiões das paredes do

orifício e menos na origem do orifício (centro). Este fenómeno tem como consequência que muito composto irá embater na carcaça, aumentando o ângulo de afastamento e a necessidade de se efetuar a numeração das máscaras.

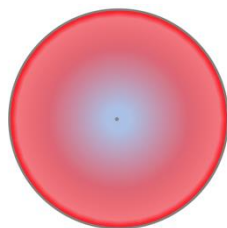


Figura 3.15 - Ilustração do gradiente de temperatura radial do orifício da célula de efusão.

Apesar disso, a posição 1 foi definida como sendo o substrato próximo da microbalança de cristal de quartzo e, segundo a orientação dos ponteiros do relógio são definidas as posições 2 e 3 (Figura 3.12). Desta feita, adotou-se, inicialmente, que em todas as análises morfológicas realizadas, se iria usar as posições 2 e 3 da máscara representada na Figura 3.12. Nesta dissertação, o substrato utilizado para ser colocado na máscara foi o ITO mencionado na secção (3.2.1) que foi limpo com acetona e etanol antes de ser introduzido na máscara.

A formação de filmes tem por base, também, estas considerações teóricas acima apresentadas. Conhecendo as pressões de vapor e os respetivos valores de temperatura de sublimação/evaporação, adotando um orifício adequado, ocorre a formação de um filme. A formação de nanocompósitos de líquido iónico e pentaceno foram obtidos por pentaceno (240 ML) + líquido iónico (190 ML). A espessura do mesmo é acompanhada pelo monitor de controlo de espessura (STM-2 Rate/Thickness Monitor da Inficon), mas estas leituras perdem alguma sensibilidade para monocamadas muito pequenas, nomeadamente 1 ML. Para a formação de um filme, o composto que se quer evaporar é colocado numa das células à temperatura de sublimação/evaporação para que ocorra a efusão e posterior condensação no substrato desejado com os processos de nucleação e crescimento e formação do filme. Por outro lado, para a formação de filmes híbridos ou compósitos, duas ou mais células são utilizadas dependendo do número de compostos que se quer efundir. As proporções das efusões são governadas pelos fluxos mássicos, que dependem das pressões de vapor de cada composto. O diâmetro do orifício toma, como já foi referido, um fator importante. Com o aumento do diâmetro do orifício, o sistema afasta-se do equilíbrio, maior massa está a efundir pelo orifício (dado que a área do orifício aumenta) e, desta forma, o livre fluxo molecular deixa de se verificar permitindo uma deposição mais abrupta. No entanto, muitas moléculas, nomeadamente, as mais volumosas, tapam o orifício de efusão de 1 mm, e, neste caso,

adequa-se a utilização do orifício de 2 mm. Os líquidos iônicos, especialmente o $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$, obstruíram o orifício de efusão de 1 mm dada a viscosidade deles. No entanto, dado que o principal objetivo é a formação de filmes e não a determinação rigorosa de pressões de vapor e entalpias de sublimação/vaporização, justifica-se a adoção do orifício de 2 mm em todas as deposições efetuadas neste projeto de dissertação. Dentro do equipamento, é necessário a presença de uma carcaça que permite as reflexões. Com uma carcaça limpa, as reflexões são maiores e, desta forma, o fluxo mássico lido pela microbalança do cristal de quartzo torna-se proporcional. No entanto, a própria carcaça vai, ao longo do tempo da efusão, funcionar como um substrato de deposição e as reflexões são diminuídas assim como o fluxo mássico registado pela microbalança de cristal de quartzo. As condições experimentais das deposições dos LIs e PAHs estão sumariadas na Tabela 3.2, Tabela 3.3, Tabela 3.4 e Tabela 3.5.

Tabela 3.2 - Tabela-resumo das condições experimentais das deposições do $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ (monocamadas, determinadas pela equação 2.13, e respetiva espessura nos substratos); deposições efetuadas para um orifício de 2 mm.

Monocamadas (ML)	Espessura (nm)
$[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$	
1	0,91
5	3,8
20	14,9
35	25,9
100	75,1
190	142,3
560	420,1

$$(T_{\text{evaporação}} = 463,15 \text{ K}, \varphi \sim 4,6 \text{ ng} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$$

Tabela 3.3 - Tabela-resumo das condições experimentais das deposições do $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$ (monocamadas, determinadas pela equação 2.13, e respetiva espessura nos substratos); deposições efetuadas para um orifício de 2 mm.

Monocamadas (ML)	Espessura (nm)
$[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$	
1	0,55
5	3,1
20	13,3
35	23,6
100	68,3
190	129,0
560	380,9

$$(T_{\text{evaporação}} = 473,15 \text{ K}, \varphi \sim 4,6 \text{ ng} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$$

Tabela 3.4 - Tabela-resumo das condições experimentais das deposições do pentaceno (monocamadas, determinadas pela equação 2.13, e espessura nos substratos); deposições efetuadas para um orifício de 2 mm

Monocamadas (ML)	Espessura (nm)
Pentaceno	
150	125,8
190	159,3
240	201,7
300	251,6
400	335,7
1220	1024,7

($T_{\text{sublimação}} = 503,15 \text{ K}$, $\phi \sim 5 \text{ ng} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)

Tabela 3.5 - Tabela-resumo das condições experimentais das deposições PAHs (monocamadas, determinadas pela equação 2.13, e espessura nos substratos); deposições efetuadas para um orifício de 2 mm.

Monocamadas (ML)	Espessura (nm)
Perileno ($T_{\text{sublimação}} = 438,15 \text{ K}$, $\phi \sim 17 \text{ ng} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)	
1270	1028,6
Coroneno ($T_{\text{sublimação}} = 491,15 \text{ K}$, $\phi \sim 2,6 \text{ ng} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)	
400	360,0
Benzo[ghi]perileno ($T_{\text{sublimação}} = 448,15 \text{ K}$, $\phi \sim 7 \text{ ng} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)	
550	478,4
Tetraceno ($T_{\text{sublimação}} = 431,15 \text{ K}$, $\phi \sim 18 \text{ ng} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)	
190	154,1

O sistema utilizado é ainda definido como um sistema “amigo do ambiente” pela ausência de solventes indesejáveis e pela utilização de quantidades mínimas de composto. Adicionalmente ao objetivo deste sistema relativamente às medições de pressões de vapor e formação de filmes, este sistema permite uma purificação *insitu* para além da elevada reprodutibilidade dos resultados de deposição.

No decurso das efusões foram observadas a presença de uma cor escura nos líquidos iônicos na célula de Knudsen correspondendo a decomposições térmicas ou impurezas nas amostras, na ordem de partes por milhão (ppm). Uma vez que a temperatura do substrato é bastante inferior à temperatura da célula, este gradiente de temperatura com a ajuda da existência de alto vácuo na vizinhança, permite o fenómeno de destilação *insitu* purificando a amostra. Desde que as impurezas são não-voláteis, então as deposições de filmes de líquidos iônicos são caracterizadas de um elevado grau de pureza. Este procedimento foi reportado por Santos et al. [199] no desenvolvimento da metodologia de determinação de baixas pressões de vapor usando o método de Knudsen.

3.4.2 Pulverização catódica (*Sputtering*)

A pulverização catódica é uma técnica inserida no grupo das técnicas de deposição física. Esta envolve a pulverização física de átomos da superfície do alvo através da transferência de momento de partículas energéticas. Estas partículas energéticas são iões na fase gasosa (plasma) acelerados por um campo elétrico. Este processo permite um melhor controlo na formação de filmes, nomeadamente promovendo a coalescência de gotículas de líquido iónico, assim como uma maior flexibilidade dos materiais que estão a ser depositados permitindo a existência de padrões em *soft materials*, dada a intensidade (e complexidade) das partículas removidas do alvo nos substratos.

Historicamente, o primeiro processo de *sputtering* para a formação de filmes reportado por Wright remonta a 1877, onde este processo se tornou viável e fazível dada a necessidade de um baixo vácuo. Aproveitando esse mecanismo, Edison patenteou um processo de *sputtering* para filmes de prata, em 1904, mas este não foi vastamente aplicado industrialmente até ao aparecimento do *sputtering* por magnetron, em 1974. Ao longo dos tempos, os efeitos do *sputtering* foram avaliados e entendidos como uma consequência efetiva da transferência de momento. Esses efeitos são os seguintes:

- A resposta do *sputtering* (razão dos átomos que foram “arrancados” do alvo e o número de partículas energéticas incidente) depende da massa das partículas bombardeadas assim como a sua energia;
- Dependência do ângulo de incidência das partículas bombardeadas;
- Existe uma energia mínima (≈ 25 eV) na qual os átomos não são arrancados independentemente da existência de um elevado fluxo de bombardeamento – enunciado muito semelhante ao efeito fotoelétrico;
- Os átomos “arrancados” deixam o alvo com uma energia cinética bastante superior do que os átomos que foram evaporados termicamente;
- Átomos ejetados da sua rede cristalina unitária sofrem uma ejeção cujas direções são próximas das direções dos planos cristalinos; [248]
- Em materiais policristalinos, a ejeção é mais intensa em alguns planos do que noutros;
- Átomos “arrancados” de um alvo caracterizado como uma liga metálica, a ejeção ocorre na razão da composição do *bulk* do alvo;
- Independência da resposta do *sputtering* com a temperatura do alvo;
- Mesmo em condições de alta temperatura, não ocorre o fenómeno de *sputtering* por eletrões.

Muitos autores têm encontrado equações que descrevem a resposta do *sputtering*, Y . Uma dessas teorias foi reportada por P. Sigmund [249], que desenvolveu uma equação da resposta do *sputtering*, a baixa energia iónica, dada por:

$$Y = \frac{3}{4\pi^2} \alpha \frac{4M_I M_R}{(M_I + M_R)^2} \frac{E}{U_s} \quad (3.21)$$

onde E representa a energia incidente, U_s representa a energia de ligação da superfície, M_I representa a massa da partícula incidente, M_R representa a massa da partícula “arrancada” do alvo e α representa um parâmetro adimensional que depende da razão das massas e da energia dos iões. Esta equação pode ser interpretada em duas partes. A razão das massas representa a transferência de momento entre as leis da conservação do momento e energia cujo seu máximo é admitido quando $M_I = M_R$. Por outro lado, para se poder “arrancar” um átomo do alvo, é necessário que a transferência de momento ultrapasse a barreira energética da superfície, U_s , esperando dessa forma uma relação de proporcionalidade inversa. Contudo, variações nas densidades atómicas dos diferentes materiais podem afetar a transferência de momento, que pode ser interpretado simbolicamente como a passagem de uma colisão elástica (onde ocorre conservação de momento e energia) para um sistema de colisão inelástica, por exemplo se os iões estivessem a embater numa parede (simbologia para um alvo com elevada densidade atómica).

Com vista a melhorar esta equação, muitos autores tais como Yamamura *et al.* [250] desenvolveram uma formulação semi-empírica, mas esta apresentava-se, ao mesmo tempo, complexa e com pouca informação sobre o processo de *sputtering*. O trabalho de Mahan *et al.* [251] pretendeu simplificar essa formulação, a que pode ser denominada de formulação de cascata. Essa é definida da seguinte forma: o número efetivo de átomos do alvo que recuam para o próprio alvo (átomos de recuo) criados pelos iões incidentes é multiplicado pela probabilidade dos átomos de recuo, P_{recuo} que estão perto da superfície do alvo (mas que têm tendência para escapar) e pela probabilidade dos átomos de recuo que estão em direção ao alvo, P_{alvo} novamente. A equação que define esta formulação é dada por:

$$Y = \frac{E}{E_{\text{media}}} P_{\text{recuo}} P_{\text{alvo}} \quad (3.22)$$

onde E representa a energia incidente e E_{media} representa a energia média de recuos. Em média, $P_{\text{alvo}} = \frac{1}{4}$, pelo que a equação acima se apresenta da seguinte forma:

$$Y = \frac{E}{E_{media}} P_{recuo} \frac{1}{4} \quad (3.23)$$

Existem variadas configurações dos sistemas de *sputtering*, nomeadamente o magnetron de corrente contínua (DC), o *sputtering* de corrente alternada (AC) de média frequência, o *sputtering* de radio frequência (RF) utilizado para arrancar materiais isoladores e o *sputtering* de díodo de corrente contínua (DC) de cátodo frio (não-magnetron).

O mais comum e o utilizado foi o magnetron de corrente contínua (DC). Neste sistema, o material alvo é usado como cátodo da descarga do gás inerte e, por aplicação de uma corrente contínua, os eletrões do material alvo, são libertados para longe do cátodo. Desta forma, é produzido um campo elétrico com a direção do ânodo para o cátodo. Para impedir efeitos de aquecimento junto do alvo, permitindo, também, intensificar a descarga mantendo os eletrões junto do cátodo, é aplicado um campo magnético próximo do mesmo. Pela presença dos ímanes (internos no alvo), os eletrões ficam presos junto do cátodo, promovendo a formação de um elevado fluxo de eletrões e iões provenientes do gás. Devido à presença do campo elétrico, os iões positivos tendem a dirigir-se para o alvo e, por transferências de momento, arrancam átomos desse mesmo material, que acaba por se dirigir depois para o material que se quer revestir ou depositar. A Figura 3.16 ilustra o magnetron planar e o disco de alvo do equipamento de *sputtering* usado nesta dissertação.

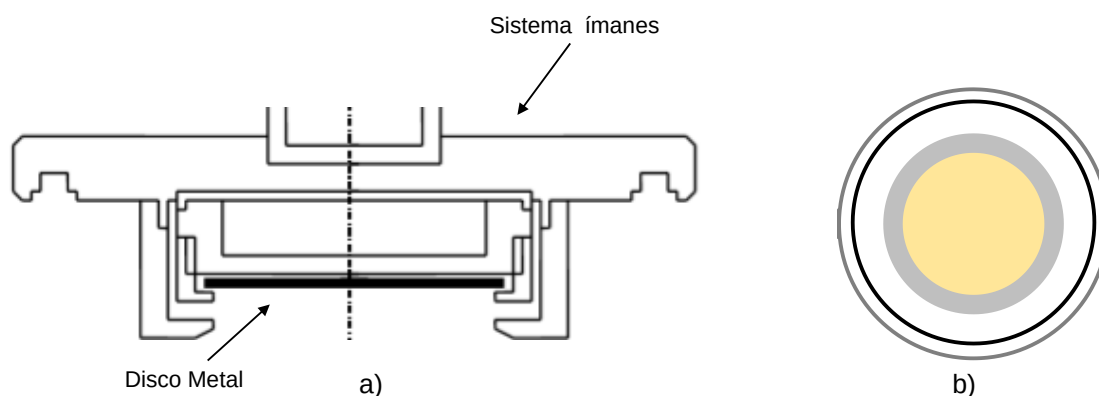


Figura 3.16 - Ilustração do magnetron planar (retirada do manual de operação da companhia Cressington), a) e do disco de alvo (ouro), b) do equipamento de *sputtering* utilizado na dissertação, Cressington (modelo 108 auto).

De facto, dado o elevado confinamento pela presença do campo magnético, é possível operar este sistema a baixas pressões, o que permite diminuir a perda de energia dos eletrões pelas sucessivas colisões, caso o sistema operasse sob altas pressões. Isto permite uma elevada eficiência de *sputtering* com baixos valores de diferença de potencial aplicados.

Nesta dissertação, o equipamento utilizado foi Cressington (modelo 108 auto) (Figura 3.17) com a representação esquemática já apresentada na Figura 2.5-c). De facto, o efeito da presença do campo magnético foi observado em todas as experiências pela presença de um desgaste bastante localizado e circular ($d \approx 30$ mm) no centro do alvo. Esta evidência mostra que, nestes sistemas, a presença do campo magnético cria uma desvantagem uma vez que o plasma não é uniforme para todo o material alvo, sendo utilizado cerca de 10 % a 30 % do alvo. Era possível colmatar esse defeito com a introdução de uma máscara semelhante à desenvolvida para o sistema de evaporação térmica descrita na Figura 3.12 (com diâmetro de orifício de 4 mm) ou por uma presença de magnete na distância do substrato ao alvo. Este último requisito não foi aplicado dado que o equipamento não o permitia.

Este equipamento adotado possui um cristal de quartzo revestido com ouro ($f_o = 6$ MHz) para monitorizar a espessura da camada que está a ser depositada. A espessura é monitorizada pelo MTM-10 e que se rege pela teoria da perda de frequência pelo aumento de massa depositada, das microbalanças de cristais de quartzo calculando a espessura a cada $\Delta t = 0,2$ s. É colocado o cristal num suporte junto à máscara dos substratos. Tanto a máscara dos substratos como o suporte do cristal são colocados num suporte do próprio equipamento. Este suporte pode regular a distância em relação ao alvo (≈ 65 mm), e dessa forma permitir a diminuição/aumento da distância do alvo aos substratos que se quer depositar. Adicionalmente, os tempos de *sputtering* e a intensidade da descarga elétrica podem ser manipulados dependendo da finalidade do estudo.



Figura 3.17 - Imagem do equipamento de pulverização catódica (*sputtering*), Cressington (modelo 108 auto).

A Tabela 3.6 apresenta os parâmetros mais importantes deste equipamento Cressington (modelo 108 auto).

Tabela 3.6 - Parâmetros físicos e geométricos mais importantes do equipamento Cressington (modelo 108 auto) nos requisitos para a formação do plasma, produção do plasma, na leitura da espessura durante a deposição.

Pressão (Árgon, Ar)	0,5 bar
Bomba de Vácuo	5×10^{-3} mbar
Intensidade de descarga (mA)	[10 – 40]
Tempo (s)	[5 – 300]
Dimensões da câmara (diâmetro (mm), altura (mm))	(120, 120)
Dimensões do alvo (diâmetro (mm), espessura (mm))	Ouro (0,57; 0,1) Ouro/Paládio (0,57; 0,1)
Possui bloqueio interno (<i>Lock out</i>) para fenómenos de intensidade de corrente acima das aceitáveis.	

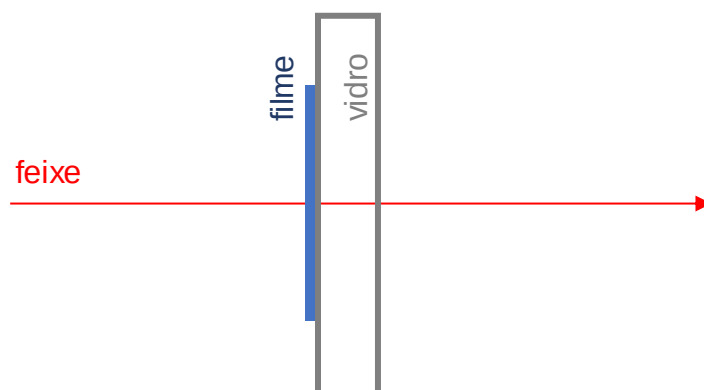
Os parâmetros experimentais, constantes em todo o projeto, estão apresentados na Tabela 3.7.

Tabela 3.7 - Parâmetros experimentais utilizados pela técnica de *sputtering*, nomeadamente a intensidade de descarga (mA) e o tempo de deposição (segundos)

Intensidade de descarga (mA)	15
Tempo (s)	60

3.5 Espetroscopia UV-Vis

As caracterizações UV-Vis dos filmes finos de pentaceno com gotículas de líquido iónico e filmes finos de líquidos iónicos foram obtidas com um espectrofotómetro de matriz de díodos pelo sistema espectroscópico Agilent 8453 UV-Vis. A Figura 3.18 ilustra o processo físico da luz a atravessar o filme e o vidro no sistema espectroscópico. O espectro foi obtido a $T = 298$ K e para comprimentos de onda compreendidos entre 200-800 nm.

**Figura 3.18** - Representação esquemática da luz a atravessar o filme e o vidro por espectroscopia (de absorção) UV-Vis.

Os filmes foram produzidos em vidros com formas retangulares com um comprimento tal que fosse possível a passagem do feixe pelo filme. Foram obtidos espectros de líquido iónico (190 ML) e líquido iónico (35 ML), pentaceno (200 nm) e pentaceno (200 nm) + líquido iónico (35 ML) e pentaceno (200 nm) + líquido iónico (190 ML).

O objetivo dos estudos dos espectros é perceber o efeito do líquido iónico em filmes de pentaceno, presenciando a ausência ou o aparecimento de deslocamentos no espectro do pentaceno (filme) com a adição de líquido iónico (gotículas ou filme). Adicionalmente, foi estudado o efeito dos líquidos iónicos no hiato de energia do filme fino de pentaceno.

3.6 Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)

A topografia e morfologia dos filmes de líquidos iónicos, gotículas de líquidos iónicos, filmes de pentaceno, misturas de pentaceno com líquido iónico (nanocompósitos de líquido iónico com pentaceno) e gotículas de líquidos iónicos em superfícies confinadas foram obtidas por microscopia eletrónica de varrimento (SEM) através do instrumento de alta resolução FEI Quanta 400 FEG ESEM/EDAX Genesis X4M pelos serviços do CEMUP (Centro de Materiais da Universidade do Porto).

Todas as imagens desta dissertação foram obtidas pelos dois modos, o modo de eletrões secundários (ES) e o modo de eletrões retrodifundidos (ER) (Figura 3.19). As imagens são todas vistas de cima, com exceção do estudo dos líquidos em espaços confinados nos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs), na qual foram obtidas em ângulos de 45 °. Os eletrões secundários (ES) têm origem na superfície ou perto dela a baixa profundidade resultante das interações inelásticas entre eletrões primários incidentes e a amostra. Possuem baixa energia relativamente aos retrodifundidos sendo muito úteis na análise topográfica das superfícies da amostra. Por outro lado, os eletrões retrodifundidos (ER) têm origem a uma maior profundidade na amostra resultante de colisões elásticas dos eletrões com os átomos com consequências nas mudanças de trajetória dos eletrões. O sinal dos ER é proporcional ao número atómico, Z, ou seja, quanto maior o Z, maior é ER e, desta forma, a imagem é mais clara.

As imagens foram submetidas a alto vácuo com uma tensão de aceleração de 10 KeV e o detetor encontrava-se a 10 mm. Adicionalmente, uma preparação das amostras dos filmes foi feita por pulverização catódica com os parâmetros de intensidade de carga e tempo de deposição apresentados na Tabela 3.7 da secção 3.4.2.

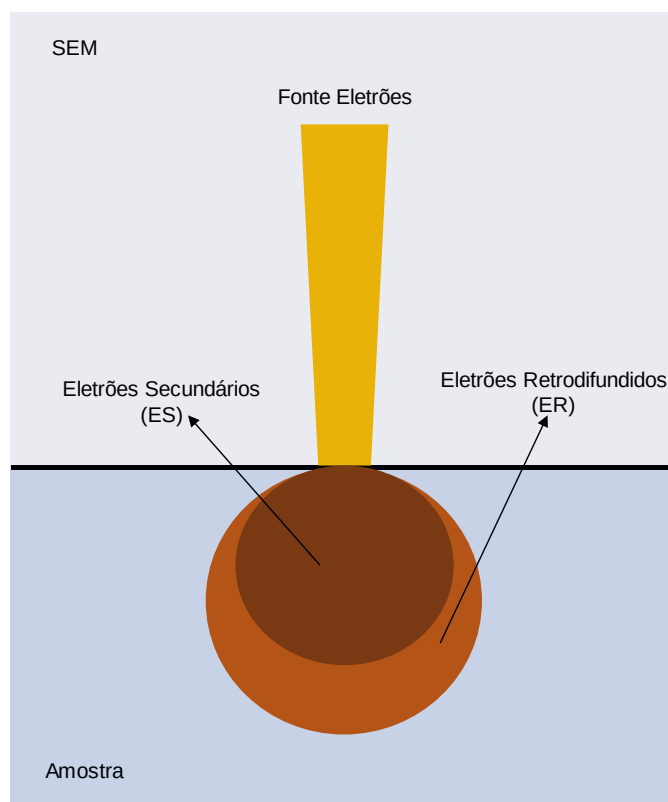


Figura 3.19 - Representação esquemática da microscopia eletrônica de varrimento (SEM): ilustração das profundidades de detecção por elétrons secundários (ES) e elétrons retrodifundidos (ER).

4. Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados os resultados experimentais desta dissertação agrupados em quatro subcapítulos. Ao longo da apresentação dos resultados são apresentadas as respetivas discussões facilitando a análise dos resultados, assim como representações esquemáticas dos modelos teóricos propostos.

4.1 Nucleação e crescimento de LIs em ITO e AuPd

O efeito dos aniões na dinâmica dos LIs, $[C_2C_1im][NTf_2]$ e $[C_2C_1im][OTF]$, foi inicialmente estudado na superfície de ITO, Figura 4.1, sem tratamento de superfície por plasma/bombardeamento de *clusters* AuPd ou térmico.

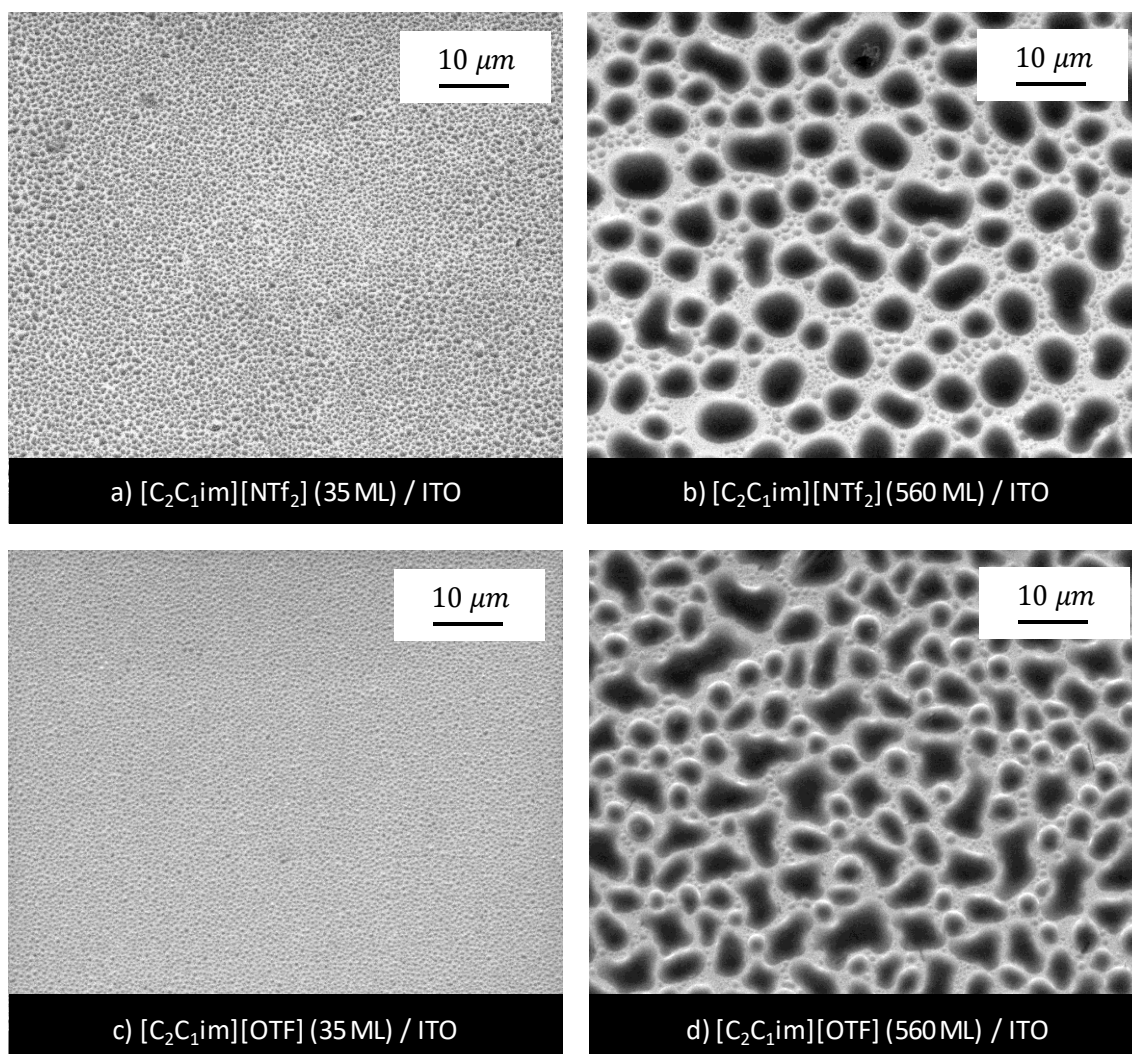


Figura 4.1 - Imagens topográficas de líquidos iônicos (LIs) depositados em ITO: morfologia do filme fino de $[C_2C_1im][NTf_2]$ para 35 ML (a) e 560 ML (b); morfologia do filme fino de $[C_2C_1im][OTF]$ para 35 ML (c) e 560 ML (d); Imagens adquiridas por microscopia eletrónica de varrimento (SEM) usando a deteção por eletrões secundários (SE). Imagens vistas de cima (3 000 x). Adaptado de [256].

Uma análise detalhada das imagens acima permite distinguir a geometria e morfologia das gotículas entre os dois LIs em ITO. Esta análise foi efetuada pelo software *ImageJ*. Considerando a deposição física a vapor por evaporação térmica dos líquidos iônicos com 35 ML, pela observação e comparação das imagens da (Figura 4.1-a)) e (Figura 4.1-c)), as gotículas de $[C_2C_1im][NTf_2]$ apresentam-se muito maiores do que $[C_2C_1im][OTF]$, traduzindo-se este resultado pela maior área média de cobertura ($AMC = 36\%$) e maior área média de gotícula ($AMG = 0,3\ \mu m^2$) relativamente à área média de cobertura ($AMC = 18\%$) e área média de gotícula ($AMG = 0,1\ \mu m^2$) do $[C_2C_1im][OTF]$. No entanto, nos dois sistemas, a maior frequência de área de gotícula (grupo modal) situa-se abaixo de $0,007\ \mu m^2$. Adicionalmente, estudou-se estatisticamente a circularidade das gotículas. Para tal, impôs-se a condição de circularidade entre $[0,90 - 1,00]$. Verificou-se que com 35 ML, as gotículas de $[C_2C_1im][OTF]$ apresentam-se mais circulares com uma área média de cobertura de gotícula circular ($AMCC$) de $0,9\%$ em comparação com $0,7\%$, referente ao mesmo parâmetro para o $[C_2C_1im][NTf_2]$. Desta forma, verifica-se que as gotículas circulares de $[C_2C_1im][OTF]$ e $[C_2C_1im][NTf_2]$ correspondem a 5% e 2% , respetivamente, da área média de cobertura. A frequência, em ambos os casos, das gotículas circulares situa-se para áreas inferiores a $0,007\ \mu m^2$. As gotículas mais pequenas são mais circulares.

Aumentando a massa de líquido iónico depositado, quantifica-se em $\approx 45\%$ e $\approx 16\ \mu m^2$ a área média de cobertura e área média das gotículas, respetivamente, para ambos os LIs. Contrariamente ao verificado para 35 ML, verifica-se a presença de dois grupos modais (GM) dominantes em $[C_2C_1im][OTF]$, para $2 - 8\ \mu m^2$ e $10 - 20\ \mu m^2$, mas apenas um em $[C_2C_1im][NTf_2]$, nomeadamente para $10 - 20\ \mu m^2$. Claramente, este resultado é observado na Figura 4.1-b) pela maior uniformidade das gotículas e na Figura 4.1-d) pela heterogeneidade morfológica das gotículas, concluindo que o líquido iónico à base do anião $[OTF]$ possui duas ordens de coalescência. Esta observação permite-nos, ainda, inferir sobre a circularidade das gotículas. Estas, à superfície de ITO, apresentam-se mais circulares para o $[C_2C_1im][NTf_2]$, comparativamente com o $[C_2C_1im][OTF]$. No entanto, para este último, observa-se uma maior circularidade para gotículas mais pequenas do que para as gotículas maiores. De facto, a análise quantitativa da morfologia das gotículas corrobora estas análises observacionais. O $[C_2C_1im][NTf_2]$ apresenta uma área média de cobertura circular ($AMCC$) de 12% em comparação com os $5,4\%$, do mesmo parâmetro, para o $[C_2C_1im][OTF]$. A frequência modal das gotículas circulares (GMC) situa-se no grupo modal mais pequeno, $2 - 8\ \mu m^2$ para $[C_2C_1im][OTF]$ e $10 - 20\ \mu m^2$ para o $[C_2C_1im][NTf_2]$, tal como foi analisado qualitativamente. A área média das gotículas circulares ($AMGC$) situa-se em $5,2\ \mu m^2$ e

8,3 μm^2 para os líquidos iônicos à base de [OTF] e [NTf₂], respetivamente. A Tabela 4.1 resume a análise estatística efetuada para as imagens topográficas da Figura 4.1. A Figura 4.2 apresenta os histogramas das distribuições de tamanhos de gotículas, em 35 ML e 560 ML, para [C₂C₁im][NTf₂] e [C₂C₁im][OTF].

Tabela 4.1 - Valores da área média de cobertura (AMC, %), área média de gotícula (AMG, μm^2), grupo modal (GM, μm^2), área média de cobertura circular (AMCC, %), área média de gotícula circular (AMGC, μm^2) e grupo modal de gotículas circulares (GMC, μm^2) para os dois líquidos iónicos, [C₂C₁im][NTf₂] e [C₂C₁im][OTF], referentes às deposições de 35 ML e 560 ML em substratos de ITO; análise elaborada pelo software ImageJ. Adaptado de [256].

	AMC (%)	AMG (μm^2)	GM (μm^2)	AMCC (%)	AMGC (μm^2)	GMC (μm^2)
35 ML						
[C ₂ C ₁ im][OTF]	18	0,1	< 0,007	0,9	0,01	< 0,007
[C ₂ C ₁ im][NTf ₂]	36	0,3	< 0,007	0,7	0,01	< 0,007
560 ML						
[C ₂ C ₁ im][OTF]	45	16	2 – 8; 10 – 20	5,4	5,2	2 – 8
[C ₂ C ₁ im][NTf ₂]	46	17	10 – 20	12	8,3	10 – 20

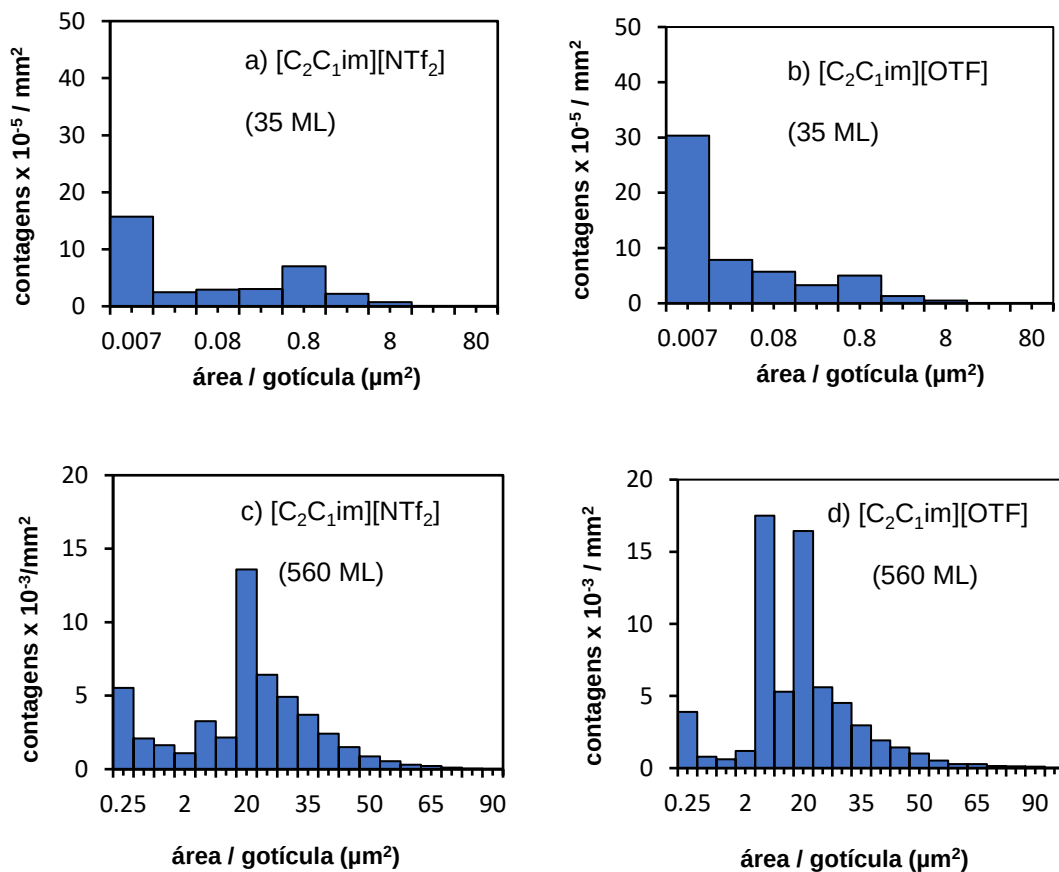


Figura 4.2 - Distribuição dos tamanhos das gotículas (histogramas) para 35 ML e 560 ML de [C₂C₁im][NTf₂] (a e c) e [C₂C₁im][OTF] (b e d). Adaptado de [256].

Por observação das imagens da Figura 4.1-b) e da Figura 4.1-d) visualiza-se uma maior intensidade do sinal no centro das gotículas para o $[C_2C_{1im}][NTf_2]$ do que para $[C_2C_{1im}][OTF]$. Esta observação permite traduzir que as gotículas de $[C_2C_{1im}][NTf_2]$ são mais altas do que as gotículas de $[C_2C_{1im}][OTF]$ possuindo uma distribuição do centro de massa mais afastada da superfície. Este resultado permite avaliar, de forma qualitativa, a elevada tensão interfacial entre o $[C_2C_{1im}][NTf_2]$ e o substrato de ITO, dado que os dois LIs possuem tensões superficiais muito próximas. [112] O facto de as gotículas serem mais altas pode-nos dar indicações, comparativas e indiretas, sobre o ângulo de contacto das gotículas. Impondo a condição de que a tensão interfacial sólido-vapor é igual nos dois sistemas e que as tensões superficiais líquido-vapor são muito próximas, pela equação de Young, vem a relação:

$$\frac{[\gamma_{s-l}]^p}{[\gamma_{s-l}]^t} \approx \frac{[\cos \theta]^t}{[\cos \theta]^p} \quad (4.1)$$

onde t representa o $[C_2C_{1im}][OTF]$ e p representa o $[C_2C_{1im}][NTf_2]$.

Desta forma, gotículas de $[C_2C_{1im}][NTf_2]$ apresentam um ângulo de contacto, θ , maior (gotas mais altas) do que $[C_2C_{1im}][OTF]$, e por sua vez, corrobora a maior tensão interfacial do $[C_2C_{1im}][NTf_2]$ com o substrato.

Os resultados provenientes dos estudos estatísticos permitem inferir que as gotículas nativas de ambos os LIs possuem um raio crítico de $r_{cr} \approx 0,04 \mu m$, para 35 ML. Com o aumento da massa depositada, para 560 ML, pode-se inferir o $r_{cr} \approx 1,7 - 3,6 \mu m$ ($[C_2C_{1im}][NTf_2]$) e $r_{cr} \approx 0,8 - 1,6 \mu m$ ($[C_2C_{1im}][OTF]$). Para este último, o raio crítico das gotículas da segunda ordem de coalescência situa-se em $r_{cr} \approx 1,7 - 3,6 \mu m$. O raio crítico, r_{cr} , é o raio máximo de gotícula na qual não se verificam variações para ordens de coalescência superiores. É calculado, fazendo a aproximação à área do círculo, de acordo com a área de gotícula pelo valor do GM, tal como é apresentado na equação seguinte:

$$r_{cr} \approx \sqrt{\frac{GM}{\pi}} \quad (4.2)$$

Assim sendo, em 560 ML, o $[C_2C_{1im}][OTF]$ apresenta dois raios críticos referentes às duas ordens de coalescência.

A razão pela análise estatística das gotículas circulares prende-se com o estudo das áreas de gotículas, suas comparações e evoluções, uma vez que estas estão relacionadas com as tensões superficiais/interfaciais e energia associada. A presença de uma gotícula circular (possui uma área de contacto com a superfície menor do que

uma gotícula com uma geometria não-circular) induz uma elevada tensão interfacial. Como já mencionado, a maioria das gotículas maiores de $[C_2C_1im][NTf_2]$ apresentam-se com geometria circular dado que o grupo modal coincide com o grupo modal das gotículas circulares. O mesmo não acontece com as gotículas de $[C_2C_1im][OTF]$, onde o grupo modal das gotículas circulares não coincide na totalidade com o grupo modal, mas refere a presença de gotículas circulares com áreas inferiores situadas na primeira ordem de coalescência. Estes diferentes comportamentos na morfologia das gotículas são explicados pelo balanço das contribuições cinéticas e termodinâmicas no processo de nucleação e crescimento.

Termodinamicamente, o estado mais estável será a presença de uma única gotícula no substrato de forma a minimizar a tensão superficial e interfacial. A mobilidade superficial (difusão superficial de agregados) é também um fator importante na dinâmica de formação das gotículas na superfície. A presença de gotículas para baixas e altas massas de deposição, tais como 35 ML e 560 ML, indica que o processo de deposição inicial apresenta um controlo cinético.

Para 35 ML, as gotículas apresentam-se com grupos modais iguais, mas o $[C_2C_1im][OTF]$ apresenta uma maior contribuição das gotículas circulares comparativamente ao líquido iónico à base do anião $[NTf_2]$. Esta contribuição das gotículas circulares, associada a uma maior tensão interfacial deste líquido iónico com o substrato, leva a um excesso de energia superficial. Esta, por sua vez, transfere-se para movimentos na superfície aumentando a mobilidade superficial do $[C_2C_1im][OTF]$ em ITO. Apesar de a área das gotículas circulares ser a mesma, a sua população é maior em $[C_2C_1im][OTF]$ do que em $[C_2C_1im][NTf_2]$. A elevada mobilidade superficial, associada ao excesso de energia superficial das gotículas de líquido iónico à base do anião $[OTF]$ permite que ocorram processos de colisão entre gotículas nativas. Em vez de coalescerem, dado a elevada mobilidade e a facilidade de uma gotícula perder a sua massa e até deformar-se para minimizar a tensão interfacial, leva à formação de gotículas pequenas. Desta forma, em média, ocorre o aparecimento de uma menor área de cobertura para o $[C_2C_1im][OTF]$, comparativamente ao $[C_2C_1im][NTf_2]$, que possui uma área de gotícula maior e uma área de cobertura maior. O facto de a tensão superficial do $[C_2C_1im][OTF]$ ser ligeiramente superior à do $[C_2C_1im][NTf_2]$ pode ser tida em consideração, embora os resultados experimentais evidenciem que, para maiores massas quantidade de massa depositada, o efeito da tensão interfacial tem maior predominância. Estes dados permitem avaliar a baixa mobilidade superficial do $[C_2C_1im][NTf_2]$.

Com o aumento da massa depositada, a mobilidade superficial continua com o mesmo comportamento para ambos os LIs. A presença de duas ordens de coalescência para o $[C_2C_1im][OTF]$ avalia a elevada mobilidade e fraca adesão deste líquido iónico em ITO.

Dado que os dois LIs preferem estar numa única gotícula, é possível estimar que o processo cinético do líquido iónico, $[C_2C_1im][OTF]$ é mais rápido do que o processo cinético de $[C_2C_1im][NTf_2]$, dada a presença das duas ordens de coalescência. O primeiro coalesce em segunda ordem mostrando o seu elevado dinamismo na superfície graças à sua mobilidade superficial, permitindo diminuir ainda mais a sua tensão interfacial com o aumento da área de cobertura com a superfície, deixando a geometria circular. Por outro lado, para o $[C_2C_1im][NTf_2]$, o seu processo cinético é lento uma vez que a menor área estagna no grupo modal circular, inferindo que a barreira de potencial associado ao processo de segunda ordem de coalescência, associado à fraca mobilidade superficial, é maior do que para o $[C_2C_1im][OTF]$.

As diferenças da dinâmica dos LIs na superfície são evidenciadas, mais uma vez, aquando do processo de tratamento de superfície pela utilização de plasma/bombardeamento de *clusters* AuPd com a finalidade da formação de um filme fino. As figuras seguintes refletem essa mesma dinâmica na formação do filme fino para ambos os LIs, em 35 ML (Figura 4.3) e 560 ML (Figura 4.4).

Pela observação da Figura 4.3, por comparação entre as imagens a) e b) verifica-se a presença de um filme fino e homogéneo de $[C_2C_1im][NTf_2]$. Por outro lado, o mesmo não se verifica para o $[C_2C_1im][OTF]$, por comparação entre as imagens c) e d). A diferente topografia do filme está associada às diferentes mobilidades superficiais e tensões interfaciais de ambos os LIs. Os processos de interação do plasma e dos *clusters* AuPd são altamente energéticos. A presença de um filme fino para $[C_2C_1im][NTf_2]$ confirma a elevada barreira energética que é necessário vencer para permitir a coalescência das gotículas. Ainda neste caso, pode-se observar a existência de micropartículas de AuPd na superfície do filme (pontos brancos) permitindo inferir sobre a total coalescência e espalhamento do LI na superfície provocando a formação do filme.

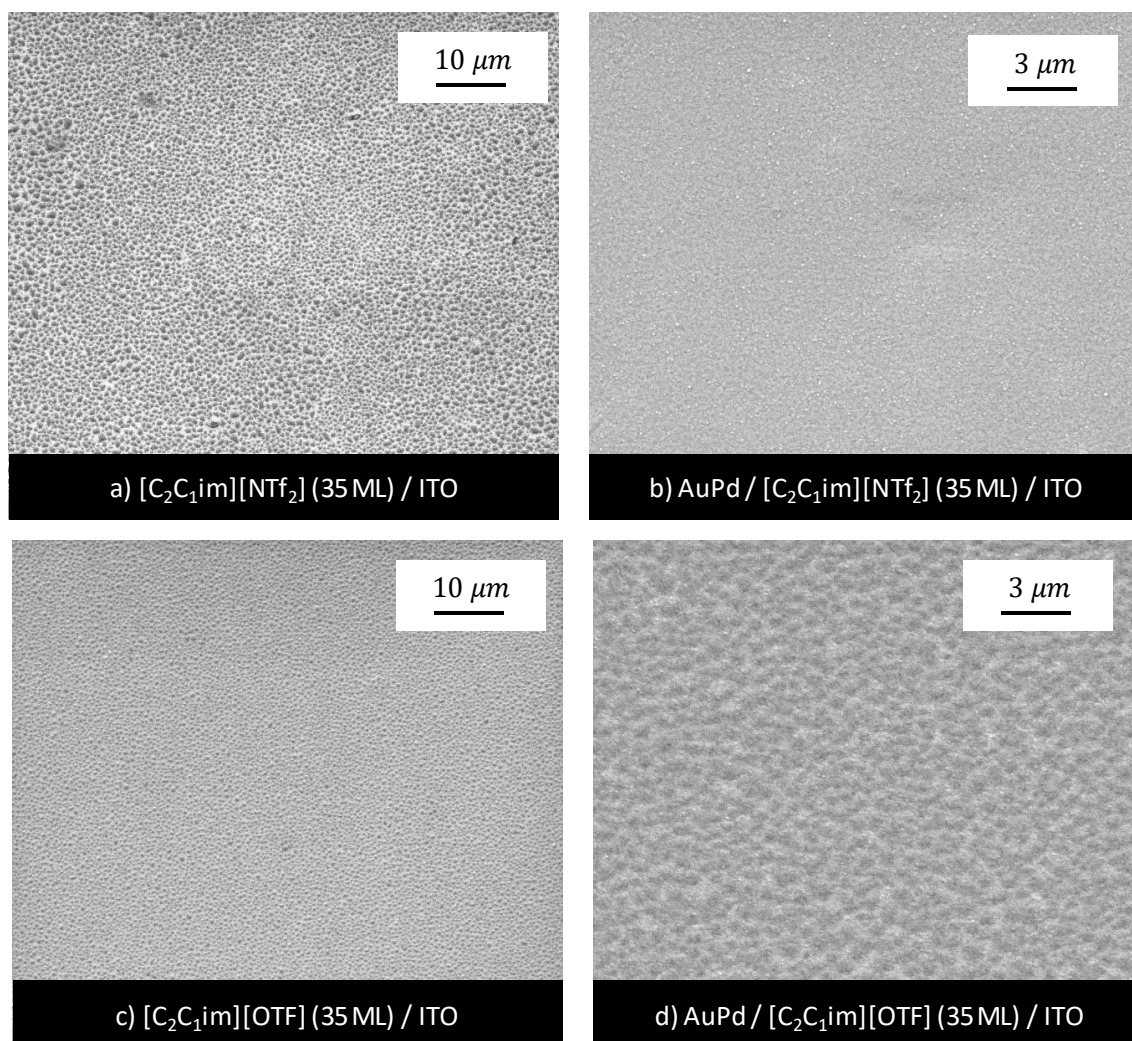


Figura 4.3 - Imagens topográficas de líquidos iônicos (LIs) depositados em ITO: morfologia do filme fino de $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ para 35 ML (a) e respetiva morfologia após tratamento de superfície por *sputtering*/deposição de Au/Pd (b); morfologia dos filmes finos de $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OTF}]$ para 35 ML (c) e respetiva morfologia após tratamento de superfície por *sputtering*/deposição de Au/Pd (d); Imagens adquiridas por microscopia eletrónica de varrimento (SEM) usando a deteção por eletrões secundários (SE); Imagens vistas de cima (3 000 X ((a) e (c)) e 10 000 X ((b) e (d))). Adaptado de [256].

Uma análise detalhada da Figura 4.3-d) permite observar a presença de pontos brancos sugerindo as micropartículas de AuPd e uma coalescência incompleta do $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OTF}]$. As figuras sugerem que as micropartículas se encontrem nas zonas intersticiais entre gotículas coalescidas. Esta observação sugere que a energia associada ao processo de plasma/bombardeamento de *clusters* de AuPd, contrariamente ao verificado para o líquido iónico à base de $[\text{NTf}_2]$, é transferida para as gotículas, mas estas possuem alguma energia em excesso que lhes permita ter mobilidade superficial, nos primeiros instantes do *sputtering*. Por outro lado, a área de cobertura do $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OTF}]$ é metade da área de cobertura de $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ e que pode ter um efeito de coalescência incompleta dado que possui maior área livre. O processo de coalescência ocorre com a deposição inicial do AuPd ao redor das gotículas

diminuindo a suas tensões interfaciais, mas como existe, em média, uma menor área de cobertura e menor área por gotícula comparativamente ao $[C_2C_1im][NTf_2]$, apenas ocorrem processos de primeira ordem de coalescência.

Efetuando o tratamento de plasma/bombardeamento de *clusters* AuPd para o sistema de 560 ML para ambos os LIs ((Figura 4.4-b) e Figura 4.4-d)), verificam-se importantes fenômenos. Com a energia do plasma a coalescência é permitida, mas a combinação do efeito do plasma e deposição de *clusters* de AuPd, leva às diferenças topográficas verificadas nas duas imagens. Nesta situação, as gotículas são maiores do que em 35 ML e, portanto, as suas interações com o plasma e *clusters* de AuPd são bastante mais complexas.

Relativamente ao $[C_2C_1im][NTf_2]$, a morfologia das estruturas rugosas revela uma orientação específica e um comportamento muito bem organizado estando de acordo com a baixa mobilidade superficial. Contrariamente, as estruturas rugosas são aleatoriamente distribuídas para o $[C_2C_1im][OTF]$ corroborando a elevada mobilidade superficial deste líquido iónico.

Nos dois casos, as estruturas rugosas têm um padrão que reflete a topografia do próprio substrato de ITO. Desta forma, infere-se acerca da mobilidade dos LIs, os quais tendem para os espaços confinados juntamente com as partículas de AuPd. Este argumento é justificado pela presença de aglomerados de Au resultado de um somatório de diferentes coalescências, num ponto comum.

Os *clusters* de AuPd são altamente energéticos e, maioritariamente, atingem poços de mínimo de potencial mais facilmente no substrato de ITO, levando a uma diminuição dos poços de mínimo de potencial acessíveis para as gotículas. Desta forma, o espalhamento torna-se a situação mais favorável (diminuição da tensão interfacial). As estruturas rugosas sugerem serem compostas por uma mistura de líquido iónico e partículas de AuPd.

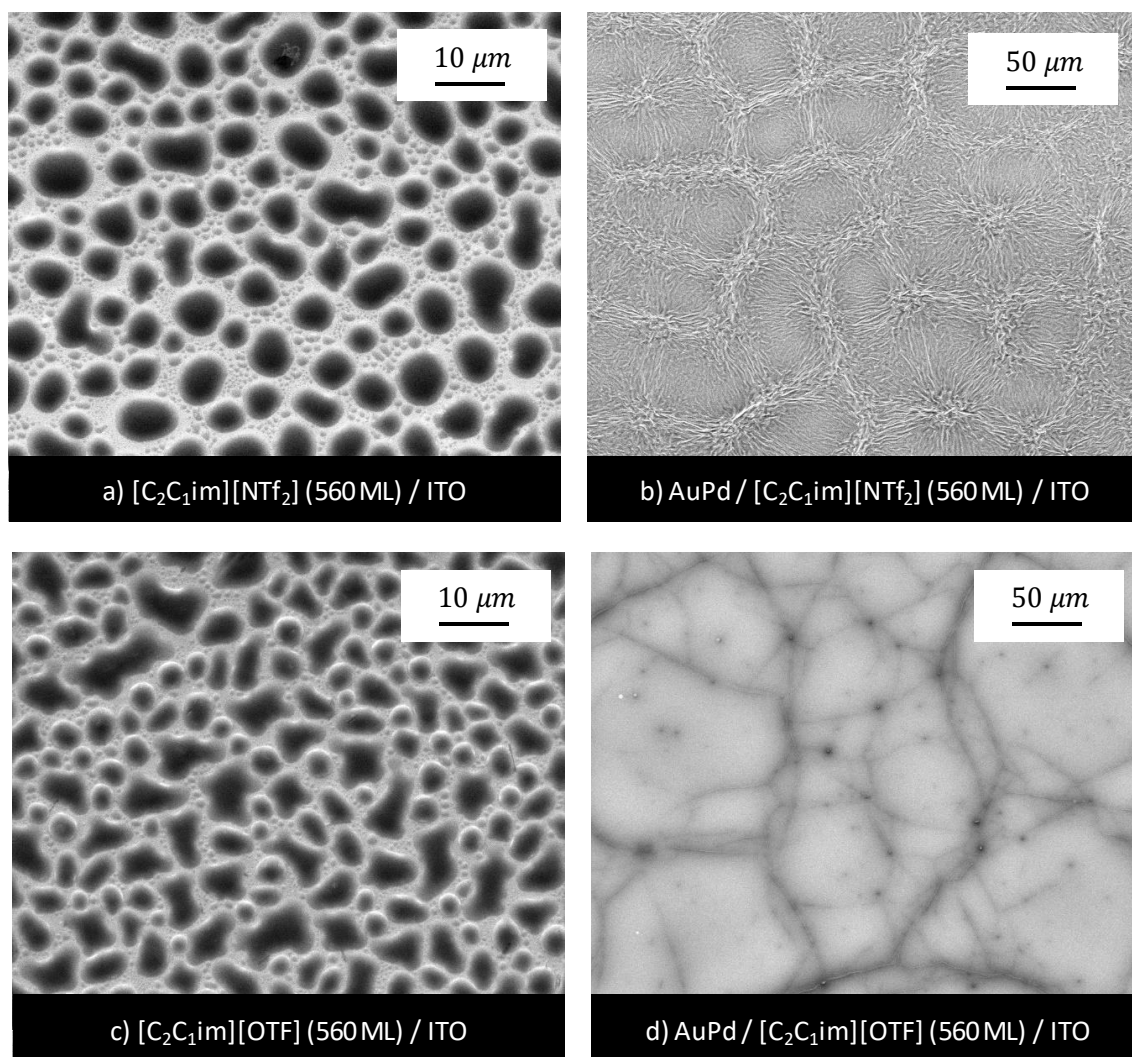


Figura 4.4 - Imagens topográficas líquidos iônicos (LIs) depositados em ITO; morfologia do filme fino de $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ para 560 ML (a) e respetiva morfologia após tratamento de superfície por *sputtering*/deposição de Au/Pd (b); morfologia do filme fino de $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OTF}]$ para 560 ML (c) e respetiva morfologia após tratamento de superfície por *sputtering*/deposição de Au/Pd (d). Imagens adquiridas por microscopia eletrónica de varrimento (SEM) usando a deteção por eletrões secundários (SE). Imagens vistas de cima (3 000 X ((a) e (c) e 500 X ((b) e (d))). Adaptado de [256].

Mais uma vez, o processo cinético domina. $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OTF}]$ adquire processos cineticamente mais dinâmicos na tentativa de procurar um novo poço de potencial mais favorável com o AuPd localizado, preferencialmente, nos interstícios do substrato. Contrariamente, $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ é caracterizado por um processo cineticamente mais lento e, associando a baixa mobilidade superficial, as gotículas não tomam uma dinâmica na procura de um novo poço de potencial, mas ficam sujeitas ao poço de mínimo de potencial mais favorável, provocando um “encavalitamento” de sucessivas coalescências provenientes de flutuações devidas à energia dissipada pelas transferências de momento durante as colisões dos *clusters* de AuPd com a superfície da gotícula. Devido ao fraco dinamismo do líquido iónico e aos possíveis fenómenos de difusão dos *clusters* de AuPd, as rugosidades que se formarão atingirão o poço de

potencial mais favorável. A técnica de *sputtering*, uma vez que é exercida um campo elétrico DC, pode induzir o fenómeno adicional de *electrowetting* [252]–[254] dado o espalhamento.

Todos os processos estudados e discutidos anteriormente demonstraram um processo de nucleação por ilhas (3D) para micro- e nanogotículas de $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ e $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$ em ITO. O estudo do efeito dos clusters de AuPd nos dois sistemas foi complementado pela deposição dos LIs em superfícies de AuPd, com o propósito de avaliar e interpretar a afinidade do líquido iónico para o filme de AuPd (Figura 4.5).

Foi verificado, inicialmente, um processo de nucleação e crescimento em camada-por-camada (2D) (Figura 4.5-região 2) e, depois por ilhas (3D) (Figura 4.5-região 1). O processo de nucleação e crescimento dos LIs em substratos de AuPd é caracterizado por um método misto (modelo S-K).

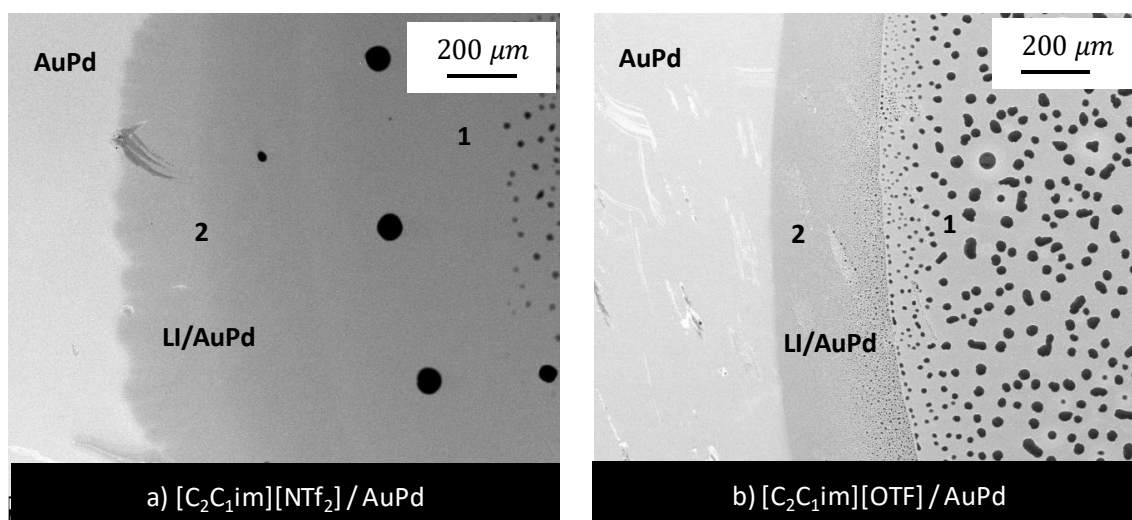


Figura 4.5 - Imagens topográficas de líquidos iónicos (LIs), $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ (a) e $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$ (b), depositados em superfícies de AuPd: representação das regiões 1 (elevada tensão interfacial líquido-líquido) e 2 (excelente molhabilidade). Imagens adquiridas por microscopia eletrónica de varrimento (SEM) usando a deteção por eletrões secundários (SE); Imagens vistas de cima (150 X). Adaptado de [256].

$[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ apresenta-se com maior afinidade ao AuPd do que o $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$. Na fronteira de deposição, o diâmetro de molhabilidade para o $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ sugere ser maior do que em $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$ como se apresenta, em termos comparativos, nas regiões numeradas a 2 na Figura 4.5, embora, para ambos os LIs e em toda a superfície, esteja presente um filme de líquido iónico coalescido e à sua superfície crescimento de gotículas devido à tensão interfacial líquido-líquido existente. Estudos teóricos reportam que a força de interação entre *clusters* de Pd_n decrescem com o aumento do raio aniónico, numa série de aniões $[\text{Cl}]$, $[\text{BF}_4]$ e $[\text{PF}_6]$ com o catião $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]$. [255] Os mesmos autores demonstraram que a interação entre monómero de Pd e o anião é um

fator dominante na determinação da força de ligação entre o átomo e os pares iônicos do líquido iónico. [255] Para o líquido iónico $[C_4C_1im][PF_6]$, não se verifica a interação do Pd pelo C e N do anel imidazólio (como se verificava apenas com o catião), mas sim pelo H ácido do anel imidazólio formando um complexo estável. [255] Já foi reportado por Rietzler *et al.* [94] que a razão do comportamento molhável dos LIs se deve à presença de Pd, uma vez que o Pd complexa o catião imidazólio, com a formação de carbenos. Reporta-se que mais facilmente o anião [OTF] interage por pontes de hidrogénio com o hidrogénio ácido do catião imidazólio da posição C2 (Figura 2.2). [180], [185] De acordo com os resultados de Zhao *et al.* [94] a força de interação do monómero de Pd é mais fraca pelo anião, levando o Pd a interagir pelo catião imidazólio. Como o anião $[NTf_2]$ é mais volumoso, a interação com o Pd com o hidrogénio da posição C2 torna-se difícil devido ao grande impedimento estérico do anião. No entanto, apesar de o anião [OTF] ser menos volumoso, este interage com o hidrogénio ácido do catião imidazólio, o que eleva (em comparação com $[C_2C_1im][NTf_2]$) a energia necessária para a complexação do Pd ao catião imidazólio levando à formação de complexos estáveis, carbenos. [94] Esta é a razão da diferença de afinidades dos LIs em superfícies contendo AuPd. A demonstração da grande afinidade dos LIs a AuPd (elevada adesão) é observado pela ausência de uma total coalescência tanto em $[C_2C_1im][NTf_2]$ (Figura 4.6-c)) como em $[C_2C_1im][OTF]$ após tratamento de superfície com plasma (Figura 4.6-d)).

Mais uma vez, o efeito do tratamento de superfície por plasma/bombardeamento de *clusters* AuPd permite, para além de provocar a coalescência de gotículas e a formação de um filme fino, inferir sobre a presença/ausência de estruturas rugosas e avaliar a tensão interfacial (Figura 4.6 e Figura 4.7).

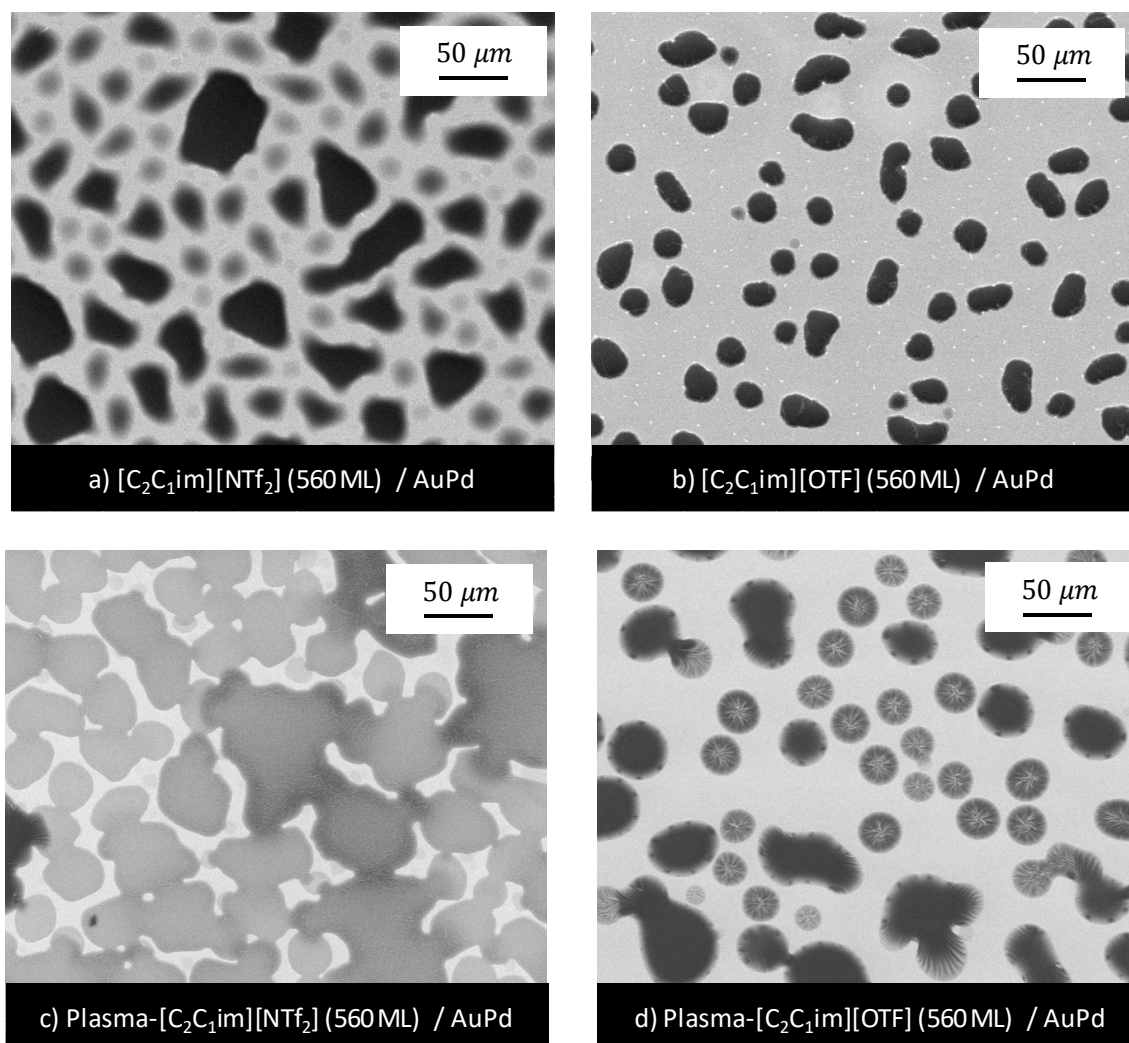


Figura 4.6 - Imagens topográficas de líquidos iônicos (LIs) depositados em superfícies de AuPd: morfologia dos filmes finos para 560 ML de $[C_2C_1im][NTf_2]$ (a) e 560 ML de $[C_2C_1im][OTF]$ (b); morfologia dos filmes finos após tratamento de superfície por plasma em $[C_2C_1im][NTf_2]$ (c) e $[C_2C_1im][OTF]$ (d). Imagens adquiridas por microscopia eletrónica de varrimento (SEM) usando a deteção por eletrões secundários (SE). Imagens vistas de cima (500 X). Adaptado de [256].

Nestes sistemas, os fenómenos de coalescência estão, maioritariamente, ausentes ((Figura 4.6-c) e Figura 4.6-d)) por aplicação do tratamento de superfície. Os *clusters* de AuPd permanecem à volta das gotículas. Apesar das gotículas possuírem uma elevada energia superficial (em ambos, a presença de gotículas infere sobre a elevada tensão interfacial líquido-líquido), esta sugere não ser suficiente para mover os *clusters* de AuPd e provocar uma total coalescência (elevada barreira de energia potencial), tal como sugere a Figura 4.7. Estes resultados não refletem, diretamente, a tensão superficial líquido-vapor, uma vez que as variações do substrato refletem mais a tensão interfacial líquido-substrato do que a tensão superficial líquido-vapor, que permanece a mesma em todos os sistemas estudados.

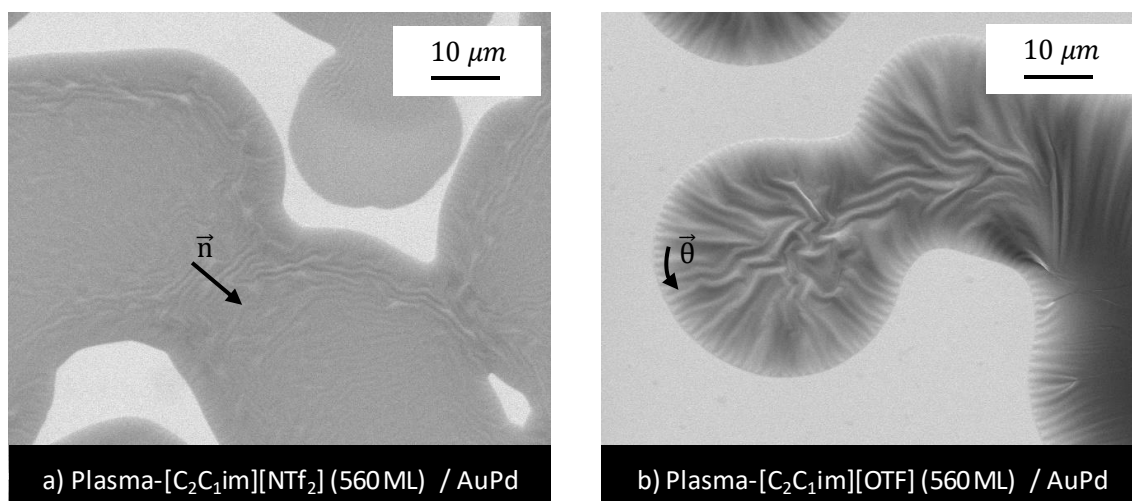


Figura 4.7 - Imagens topográficas de líquidos iônicos (LIs) depositados em superfícies de AuPd mostrando o detalhe do efeito do plasma: morfologia do filme fino após tratamento de superfície por plasma para 560 ML de [C₂C₁im][NTf₂] (a) e 560 ML de [C₂C₁im][OTF] (b). Imagens adquiridas por microscopia eletrônica de varrimento (SEM) usando a detecção por elétrons secundários (SE). Imagens vistas de cima (3 000 X). Adaptado de [256].

Os padrões rugosos (*wrinkles structures*) encontrados pela ação do plasma/bombardeamento de partículas de AuPd nos filmes de LIs em substratos de ITO e AuPd são resultado do efeito do *stress* da compressão do filme coalescido. Se o filme não estiver coalescido, as partículas bombardeadas tendem a deslocar-se à volta das gotículas levando à formação de micropartículas das partículas metálicas depositadas por *sputtering*. (Figura 4.3-b) e Figura 4.3-d)) [256] Este *stress* sugere ser resultado da meta-estabilidade do filme, de fenómenos de capilaridade ou mesmo do crescimento em espaços confinados. [256] Estas três fases podem encontrar-se quase simultaneamente dada a grande complexidade do sistema de *sputtering*. Estes padrões rugosos são tipicamente encontrados em deposições metálicas em substratos de materiais *soft* e são originados da instabilidade da superfície devido ao bombardeamento dos átomos na superfície do material pela técnica de *sputtering*. [178], [179], [257]–[259] A técnica de *sputtering* de magnetrão tem sido usada como meio para promover as instabilidades e a formação de estruturas rugosas controladas. [178], [179], [257] Os padrões são dependentes do fluxo do *sputtering* e da rigidez do substrato. [179] A exposição ao brilho do plasma pelo substrato induz uma modificação na superfície de materiais *softs*, dado que a radiação pode levar a aumento de temperatura durante o processo de pulverização, [258], [259] embora alguns autores reportam uma dependência insignificante da exposição do substrato ao brilho do plasma. [179] Neste trabalho, a influência do bombardeamento das partículas metálicas nos LIs, materiais *softs*, sugere ter um efeito dominante sob o brilho do plasma e o respetivo aumento da temperatura. [256] O plasma não é uniforme em toda a câmara de *sputtering* e esse aumento de temperatura pode não se verificar no material *soft*.

Como já foi interpretado, durante o *sputtering*, duas situações acontecem: *clusters* de AuPd depositam-se, inicialmente, na área livre de gotícula e de seguida, *clusters* de AuPd transferem o seu momento cinético proveniente das colisões prévias colidindo com as gotículas/filme de líquido iónico. A presença de aglomerados de partículas de AuPd na área livre do substrato permite a diminuição da tensão interfacial das gotículas levando ao seu espalhamento tal como foi discutido. Por outro lado, nos instantes seguintes do *sputtering*, dado que o espalhamento permite uma maior área, a área de colisão dos *clusters* aumenta. A transferência de momento com dissipação de energia permite um maior espalhamento da gotícula assim como um deslocamento das partículas de AuPd que se encontram na superfície da gotícula ou “mergulhadas” no meio. A acumulação destas partículas nos espaços confinados naturais dos substratos permitem, pelo fenómeno da capilaridade o enrugamento (ou “encavalitamento”) da superfície e que podem ser cada vez mais complexos se se aumentarem a sobreposição dos efeitos de capilaridade dos *clusters* existentes na superfície, nomeadamente os que se encontram nos espaços confinados e os que entretanto colidem (Figura 4.8 -b)). Por outro lado, a energia dissipada na colisão dos *clusters* pode originar um espalhamento total em toda a linha do espaço confinado. O efeito que os espaços confinados possuem é bastante importante. Embora não abordado neste trabalho de forma profunda, pode-se reparar que o vetor diretor do deslocamento da estrutura rugosa pode ser radial (Figura 4.7-a) ou Figura 4.8 -b) e d)) ou curvilíneo (Figura 4.7-b)) tal como reportado, também por Tovkach *et.al.* [260]

Estes estudos demonstram que a tensão interfacial entre os LIs e a superfície de AuPd é menor do que a tensão interfacial entre LIs e superfície de ITO.

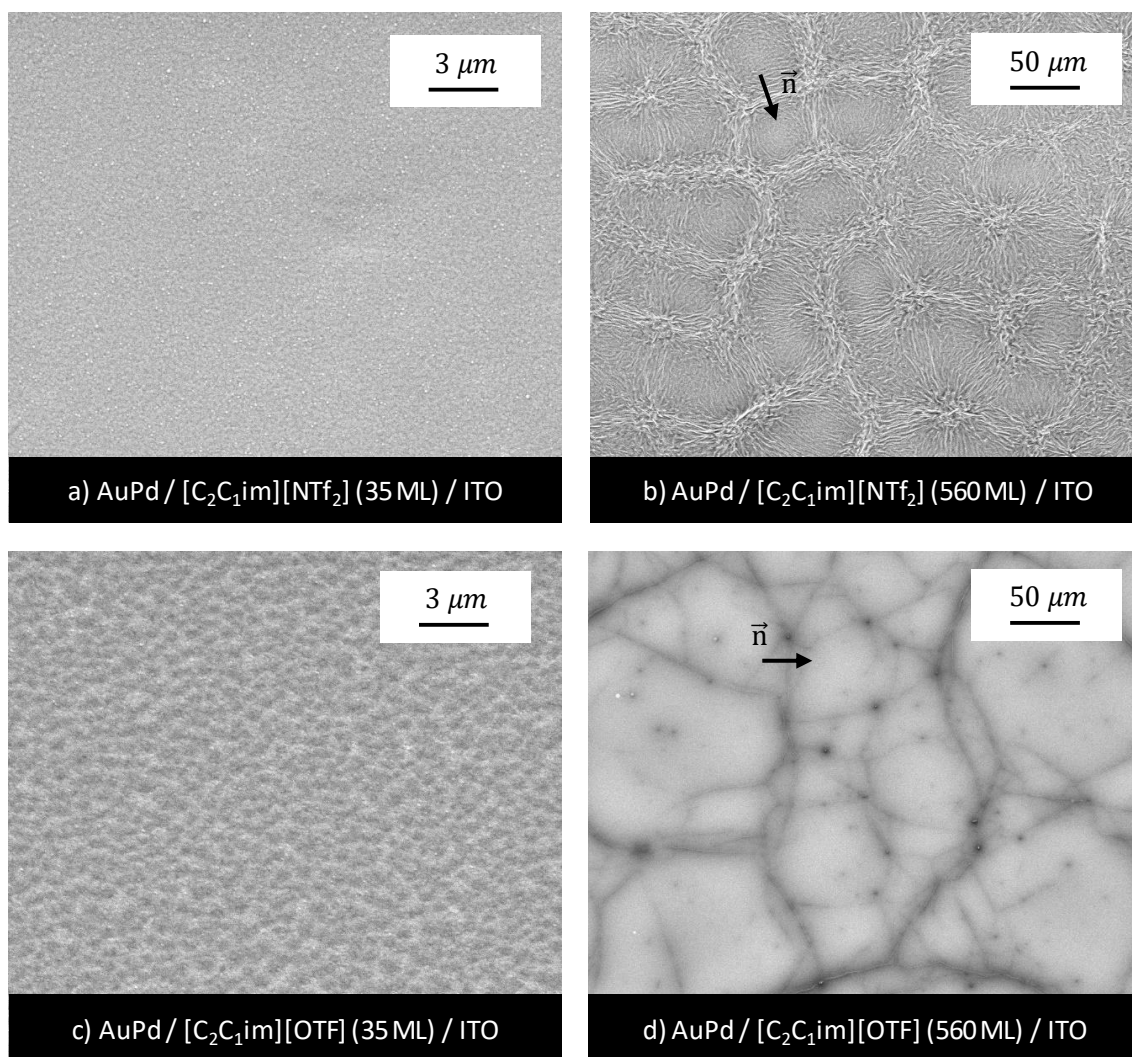


Figura 4.8 - Imagens topográficas de filmes de líquidos iônicos (LIs) após tratamento de superfície por plasma e AuPd: morfologia dos filmes para 35 ML de $[C_2C_1im][NTf_2]$ (a), 35 ML de $[C_2C_1im][OTF]$ (c), 560 ML de $[C_2C_1im][NTf_2]$ (b) e 560 ML de $[C_2C_1im][OTF]$ (d). Imagens adquiridas por microscopia eletrónica de varrimento (SEM) usando a detecção por eletrões secundários (SE). Imagens vistas de cima (10 000 X ((a) e (c)); 500 X ((b) e (d))). Adaptado de [256].

As avaliações das tensões interfaciais e mobilidade superficial, afinidade (adesão) e, mesmo, espalhamento (molhabilidade completa) indicia diferentes tipos de adsorção dos LIs na superfície dos substratos. Estes, como foi abordado na secção 2.2.2, podem ser denominados de adsorção física ou adsorção química. Desta forma, em AuPd os fenómenos de adsorção são predominantemente químicos, existindo a interação do Pd com o catião imidazólio levando à formação de carbenos provocando a molhabilidade completa dos LIs nos substratos. A adsorção química não permite, por questões energéticas, a mobilidade superficial. No entanto, em AuPd ocorrem dois fenómenos de adsorção. Num primeiro momento ocorre a adsorção química, dado o completo espalhamento dos LIs. A adsorção física ocorre, para instantes de tempo posteriores, na deposição dos LIs na camada molhável de líquido iónico. A mobilidade superficial é permitida aquando de uma adsorção física, onde dominam as interações de van der

Waals. Como já foi referido, a adsorção física não invalida a presença de adsorção química nos instantes superiores. Em ITO, a presença da primeira e segunda ordens de coalescência permite caracterizar a adsorção dos LIs, nos primeiros instantes, como física. Neste processo, os LIs nunca atingem a sua região mais estável e as moléculas não perdem a sua identidade, uma vez que são governados por processos cinéticos não fazendo quaisquer ligações químicas com o substrato. A adsorção química leva à perda de identidade das moléculas, o que acontece, por exemplo com a formação de carbenos na superfície de AuPd. Em ITO, as moléculas não perdem a sua identidade sugerindo que as suas interações com o substrato se fazem com interações de van der Waals ou por interações por pontes de hidrogénio.

4.2 Nucleação e crescimento de LIs em pentaceno (deposição sequencial)

Para se estudar as potencialidades da dinâmica dos LIs na superfície de ITO, explorou-se a nucleação e crescimento de filmes finos de pentaceno em micro- e nanogotículas de $[C_2C_1im][NTf_2]$ e $[C_2C_1im][OTF]$.

A dinâmica das gotículas de líquido iónico, nomeadamente a mobilidade superficial e as suas geometrias (forma e tamanho) são os parâmetros dominantes que afetam os modos de nucleação e crescimento do filme de pentaceno. Os modos de nucleação e crescimento do filme de pentaceno dependem do fenómeno de difusão superficial que, por sua vez, dependem da dinâmica das gotículas e podem ser avaliados, qualitativamente, pela presença/ausência de rugosidade, tal como se apresenta na Figura 4.9.

Observa-se uma maior rugosidade quando o filme fino de pentaceno se deposita em $[C_2C_1im][NTf_2]$ (Figura 4.9-a)), e uma baixa rugosidade do filme quando depositado em $[C_2C_1im][OTF]$ (Figura 4.9-b)).

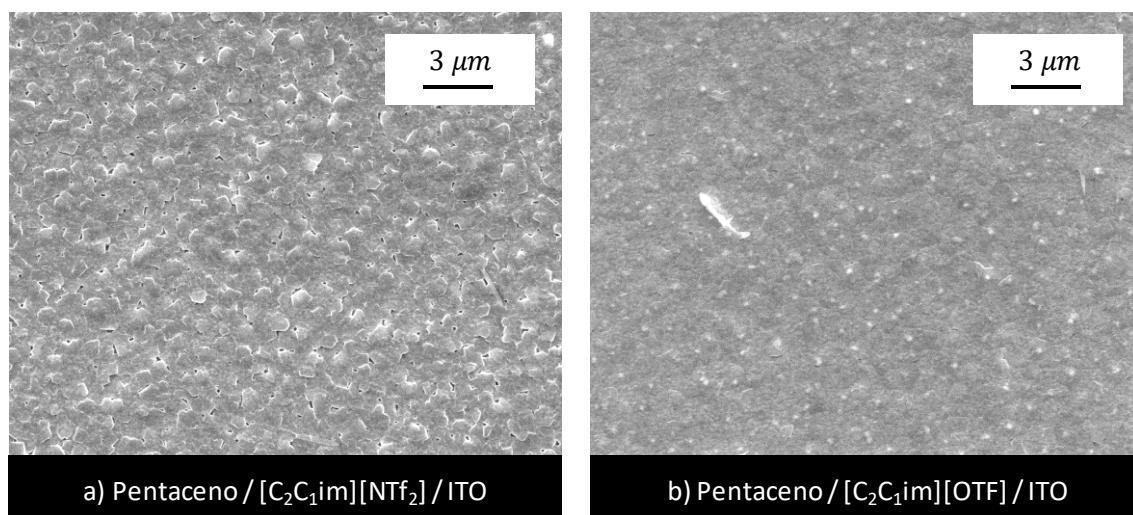


Figura 4.9 - Imagens topográficas de pentaceno (300 ML) depositado por PVD em superfícies de [C₂C₁im][NTf₂] (35 ML) (a) e [C₂C₁im][OTF] (35 ML) (b). Imagens adquiridas por microscopia eletrônica de varrimento (SEM) usando o detetor de elétrons secundários (SE). Imagens vistas de cima (10 000 X). Adaptado de [256].

Como já foi explorado, as gotículas de [C₂C₁im][NTf₂] apresentam baixa mobilidade superficial e, como consequência, ocorre a formação de gotículas mais altas e com maior circularidade. Desta forma, inicialmente, o mecanismo de nucleação e crescimento do filme de pentaceno é caracterizado por um crescimento por ilhas (3D) e é heterogêneo. Por outro lado, dada a maior mobilidade superficial de gotícula de [C₂C₁im][OTF], o processo de nucleação e crescimento do filme de pentaceno por ilhas (3D) torna-se mais homogêneo. Este resultado reflete, também, uma maior afinidade do [C₂C₁im][OTF] para o pentaceno. A grande homogeneidade ocorre devido à melhor interação que o pentaceno possui com [C₂C₁im][OTF] promovendo uma cobertura em toda a gotícula (tipo revestimento). Para tempos longos, o mecanismo de camada por camada (2D) é dominante, dado que as sobreposições orbitais π do pentaceno requerem uma nucleação e crescimento com o menor gasto de energia. Este processo de nucleação e crescimento é fortemente dependente do processo 3D uma vez que quanto mais homogêneo for, mais fácil e rápido se atinge o mínimo de poço de potencial pelo pentaceno e, conseqüentemente, mais homogêneo é o crescimento em 2D. A Figura 4.10 pretende representar esquematicamente a diferença de morfologia dos LIs nos substratos e seus efeitos na evolução temporal dos processos de nucleação e crescimento do pentaceno para cada líquido iônico.

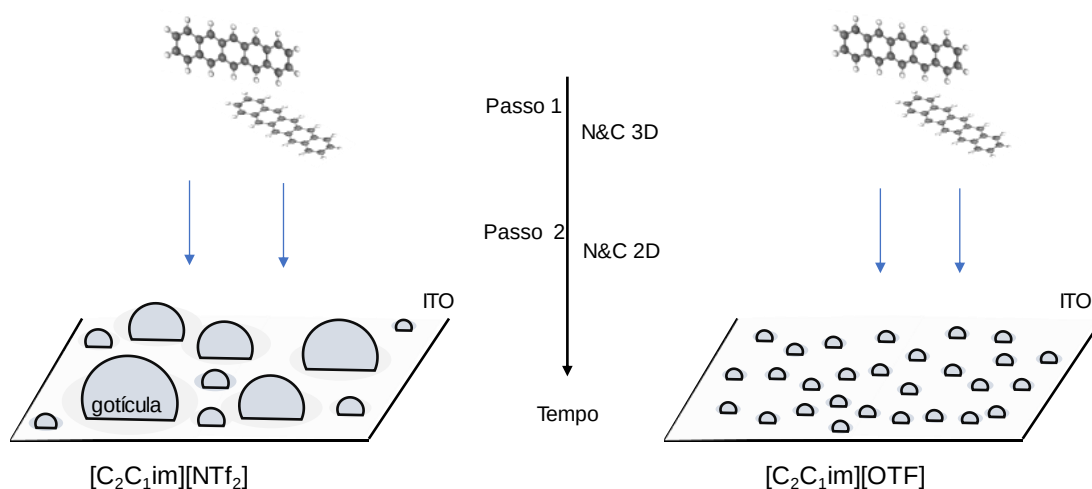


Figura 4.10 - Representação esquemática da morfologia da superfície de deposição do filme fino de pentaceno ([C₂C₁im][NTf₂] (35 ML, esquerda) e [C₂C₁im][OTF] (35 ML, direita) assim como a evolução dos processos de nucleação e crescimento (N&C) por ilhas (3D) e camada-por camada (2D). Adaptado de [256].

Adicionalmente, explorou-se a dinâmica dos LIs em pentaceno utilizando a metodologia de deposição sequencial (deposição de LIs sobre ITO revestido com um filme fino de pentaceno). Pela observação das imagens da Figura 4.11, a área de cobertura de [C₂C₁im][OTF] é muito maior do que [C₂C₁im][NTf₂], resultado da grande afinidade deste líquido iónico para com o pentaceno. Quantitativamente, as áreas de cobertura de [C₂C₁im][OTF] e [C₂C₁im][NTf₂] são 29 % e 11 %, respetivamente.

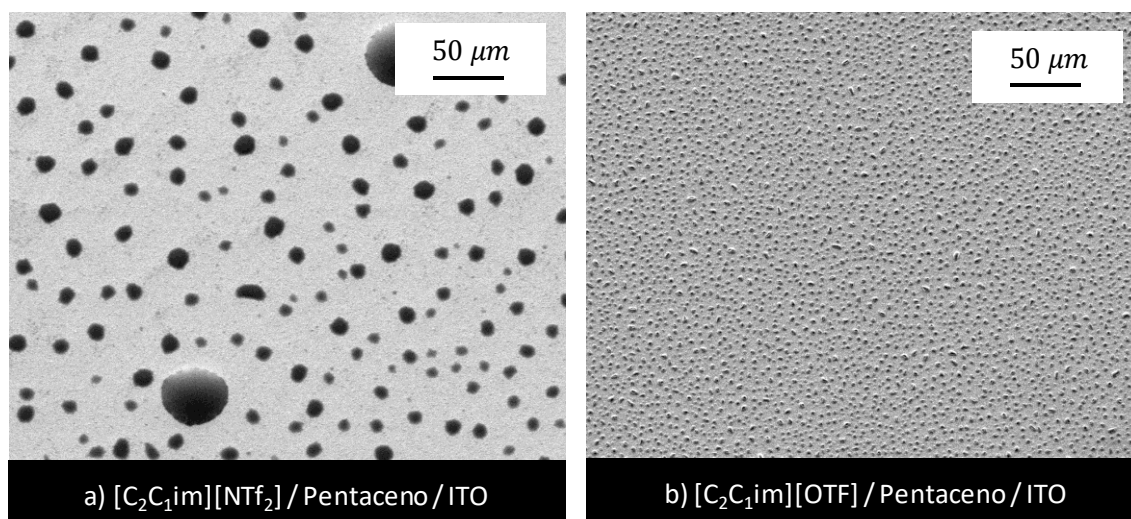


Figura 4.11 - Imagens topográficas de líquidos iónicos (LIs) depositados em filmes finos de pentaceno (250 nm): morfologia dos filmes finos de LIs para 190 ML de [C₂C₁im][NTf₂] (a) e para 190 ML de [C₂C₁im][OTF] (b). Imagens adquiridas por microscopia eletrónica de varrimento (SEM) usando o detetor de eletrões secundários. Imagens vistas de cima (500 X). Adaptado de [256].

A deposição por evaporação térmica sob pressão reduzida do líquido iónico à base de [NTf₂] em pentaceno leva à formação de um menor número de gotículas na superfície,

embora possuidoras de uma elevada área. Para o $[C_2C_{1im}][OTF]$, existe um maior número de gotículas, mas com áreas menores.

Estes resultados refletem a baixa mobilidade superficial do $[C_2C_{1im}][OTF]$ em substrato de pentaceno (maior adesão), de tal forma que a área livre mínima para promover a nucleação é claramente mais baixa para este líquido iónico. A diferença presente nos dois sistemas reside na natureza do anião e as interações anião-catião, catião-pentaceno e anião-pentaceno. [261] As interações pentaceno-anião são dominadas por interações de van der Waals e de coulomb. [261] Ainda se deve notar as fortes interações dos grupos sulfonatos e dióxido de enxofre para compostos aromáticos através de interações dispersivas [181], [182] assim como a orientação preferida dos grupos CF_3 para o vácuo. [105] Desta forma, o anião tende a orientar os grupos de dióxido de enxofre e sulfonatos junto da superfície causando um aumento das interações dispersivas. A presença de dois grupos de dióxido de enxofre, simétricos em $[NTf_2]$, leva à formação de duas regiões dispersivas muito mais intensas, com sobreposição da densidade dispersiva, aumentando a energia interfacial dispersiva e, conseqüente, aumento de área de gotícula. Comparativamente, a presença de apenas um grupo sulfonato permite uma região dispersiva bastante localizada, de tal forma que permite a existência de uma gotícula mais pequena.

De facto, estudos computacionais evidenciaram que a influência do anião $[NTf_2]$ em células unitárias de pentaceno é dada pela presença do oxigénio entre 0,4 – 0,5 nm em relação à superfície. [262] Extrapolando o resultado para $[C_2C_{1im}][OTF]$, as interações dispersivas muito mais localizadas faz em que, em termos comparativos, a tensão interfacial de $[C_2C_{1im}][OTF]$ seja menor em pentaceno, levando a uma baixa mobilidade superficial, refletindo-se numa elevada área de cobertura superficial por parte do $[C_2C_{1im}][OTF]$ em comparação com $[C_2C_{1im}][NTf_2]$. Esta discussão é diferente em substratos de ITO, onde a interação catião-anião é dominante. Considerando que a superfície de ITO é populada por espécies de $In(OH)_3$ e $InOOH$ [263], os LIs interagem com o substrato por interações OH-O. Com o aumento da monocamadas, a população acessível para promover a interação OH-O diminui (os poços de potencial diminuem), aumentando a difusão superficial dos líquidos iónicos.

Não se pode afirmar que o $[C_2C_{1im}][NTf_2]$ possui tensão interfacial elevada com a superfície de pentaceno, mas em termos comparativos, é superior à verificada em $[C_2C_{1im}][OTF]$. Este argumento é ainda suportado pela evidência das estruturas rugosas na Figura 4.12 após a presença do tratamento de superfície por plasma/bombardeamento de *clusters* de AuPd.

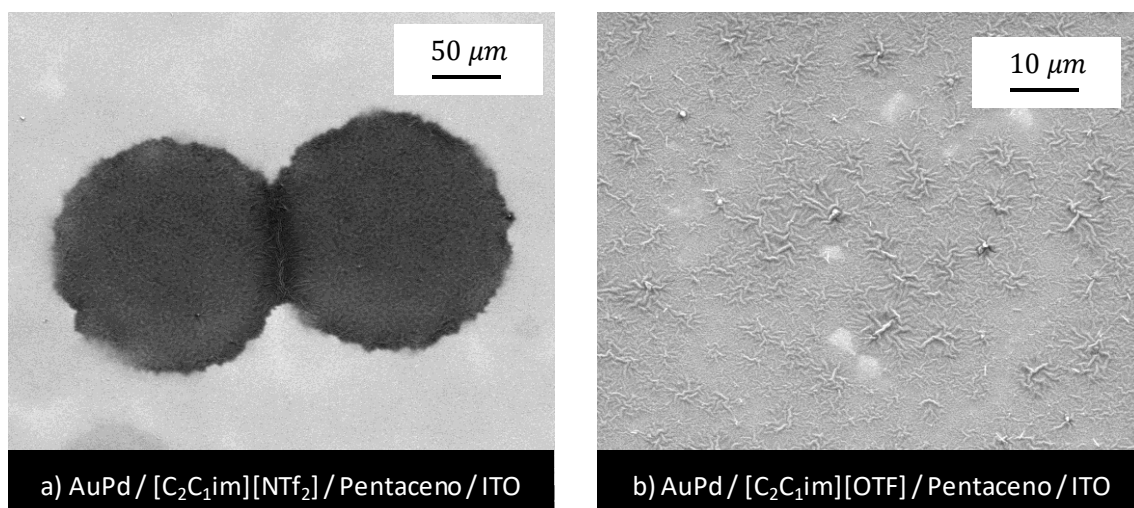


Figura 4.12 - Imagens topográficas de líquidos iônicos (190 ML) depositados em pentaceno (250 nm) resultantes do bombardeamento de partículas de AuPd/plasma sobre [C₂C₁im][NTf₂] (a) e [C₂C₁im][OTF] (b). Imagens adquiridas por microscopia eletrónica de varrimento (SEM) usando o detetor de eletrões secundários. Imagens vistas de cima (500 X (a) e 3 000 X (b)). Adaptado de [256].

Este tratamento permite evidenciar a mobilidade superficial de [C₂C₁im][OTF], a qual, claramente é reduzida na presença de pentaceno, resultado da forte interação entre líquido iónico e pentaceno. [C₂C₁im][OTF] encontra mais facilmente o poço de mínimo de potencial na superfície de pentaceno. Devido à reduzida área de cobertura de [C₂C₁im][NTf₂], o processo de coalescência leva à formação de um filme, mas não no seu todo.

Por observação da Figura 4.13-b) de [C₂C₁im][OTF], as gotículas apresentam-se geometricamente achatadas apesar da sua maior circularidade. Por outro lado, o [C₂C₁im][NTf₂] não evidencia achatamento. Este achatamento é localizado, maioritariamente, nas regiões centrais das gotículas e que pode ser devido à tensão de aceleração aplicada na amostra aquando das obtenções de imagens SEM.

De facto, alguns autores têm reportado, também, a deformação das gotículas de LIs pela depleção do catião aquando da aplicação de campos elétricos. De facto, nas obtenções de SEM, as tensões de aceleração foram de 10 keV.

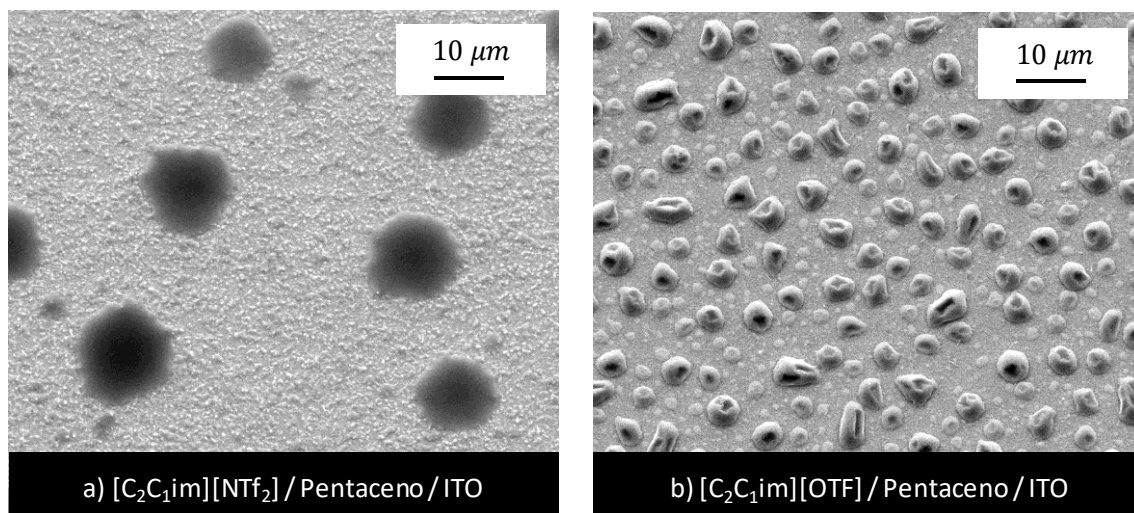


Figura 4.13 - Imagens topográficas, em pormenor, de líquidos iónicos (LIs) depositados em filmes finos de pentaceno (250 nm): morfologia do filme fino para 190 ML de $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ (a) e 190 ML de $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OTF}]$ (b). Imagens adquiridas por microscopia eletrónica de varrimento (SEM) usando o detetor de eletrões secundários. Imagens vistas de cima (3 000 X). Adaptado de [256].

4.3 Nanocompósitos de LIs e pentaceno (deposição simultânea)

Para os sistemas envolvendo LIs e pentaceno explorou-se ainda a estrutura, morfologia e dinâmica da superfície por deposição simultânea de ambos os materiais. A deposição simultânea de LIs com o semiconductor orgânico resulta na formação de nanoestruturas constituídas por camadas de pentaceno envolvendo gotículas de líquido iónico (Figura 4.14).

Estas estruturas apresentam-se, maioritariamente, mais esféricas para $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OTF}]$ (Figura 4.14-c) e Figura 4.14-d)) e, pela observação, evidencia-se que todas as gotículas na superfície estão totalmente cobertas com pentaceno (encapsulamento total), contrariamente ao que acontece com o sistema $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2] + \text{pentaceno}$ (Figura 4.14-a) e Figura 4.14-b)) em que o encapsulamento é parcial.

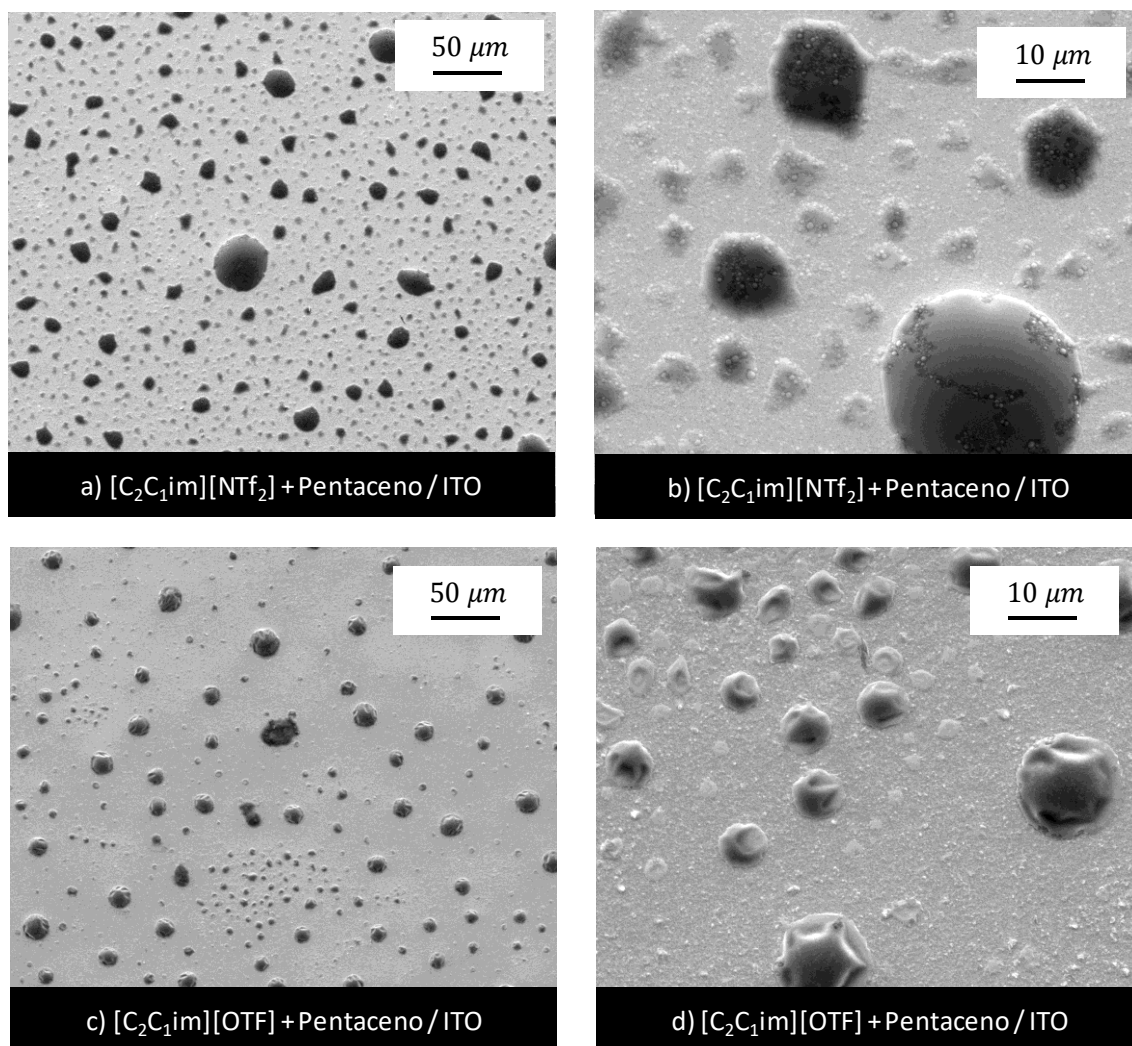


Figura 4.14 - Imagens topográficas de nanocompósitos de LIs e pentaceno preparados pela deposição simultânea: topografia de nanocompósitos de $[C_2C_1im][NTf_2]$ e pentaceno ((a) e (b)); topografia de nanocompósitos de $[C_2C_1im][OTf]$ e pentaceno ((c) e (d)). Imagens adquiridas por microscopia eletrónica de varrimento (SEM) usando o detetor de eletrões secundários. Imagens vistas de cima (500 X ((a) e (c)) e 3 000 X ((b) e (d))). Adaptado de [256].

Em ambos os casos, a morfologia da superfície é semelhante à encontrada na deposição de pentaceno com LIs, em deposição sequencial (Figura 4.9), o que sugere, por um lado, a não interação entre estes no livre percurso médio, em vácuo, e, por outro, a justificação de que as gotículas, em grande parte e nos primeiros instantes da deposição, chegaram primeiro ao substrato de ITO. No entanto, dado que esta deposição é simultânea e tendo em conta o fator geométrico do sistema de ThinFilmVD, não se invalida a deposição de LIs e pentaceno ao mesmo tempo no substrato, para instantes posteriores. Desta forma, estes resultados sugerem a presença de camadas intercaladas de LIs e pentaceno. Esta evidência experimental suporta a elevada afinidade entre $[C_2C_1im][OTf]$ e pentaceno e baixa afinidade entre $[C_2C_1im][NTf_2]$ e pentaceno.

Por aplicação do tratamento de superfície, uma total coalescência das gotículas é evidenciada dentro das nanoestruturas com a formação de estruturas rugosas no sistema de $[C_2C_1im][NTf_2]$ + pentaceno tal como observado na Figura 4.15-a). Apesar de ser fácil de avaliar, por observação, a presença de gotículas de $[C_2C_1im][NTf_2]$ envolvidas em camadas de pentaceno, o tratamento de superfície permite inferir sobre este confinamento formando uma delimitação constituída por uma combinação de pentaceno e *clusters* de AuPd. Por outro lado, a presença de gotículas de $[C_2C_1im][OTF]$ em camadas de pentaceno torna-se mais difícil de se observar na Figura 4.14-c) e Figura 4.14-d). Mais uma vez, o tratamento de superfície pelo *sputtering* é uma técnica importante para confirmar a presença de gotículas encapsuladas por camadas de pentaceno. Por observação, o *sputtering* causa o colapso das nanoestruturas e leva à formação de outras nanoestruturas tais como as apresentadas na Figura 4.15. O esquema para o mecanismo proposto está na Figura 4.16.

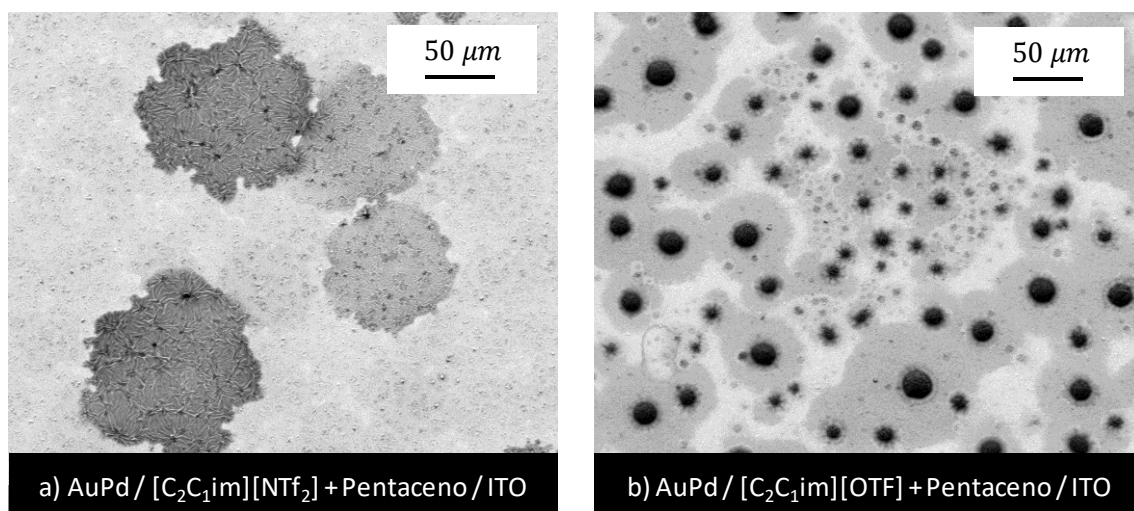


Figura 4.15 - Imagens topográficas de nanocompósitos de pentaceno com $[C_2C_1im][NTf_2]$ (a) e $[C_2C_1im][OTF]$ (b) após tratamento de superfície com plasma/bombardeamento de partículas de AuPd. Imagens adquiridas por microscopia eletrônica de varrimento (SEM) usando o detetor de elétrons secundários. Imagens vistas de cima (500 X). Adpt. [256].

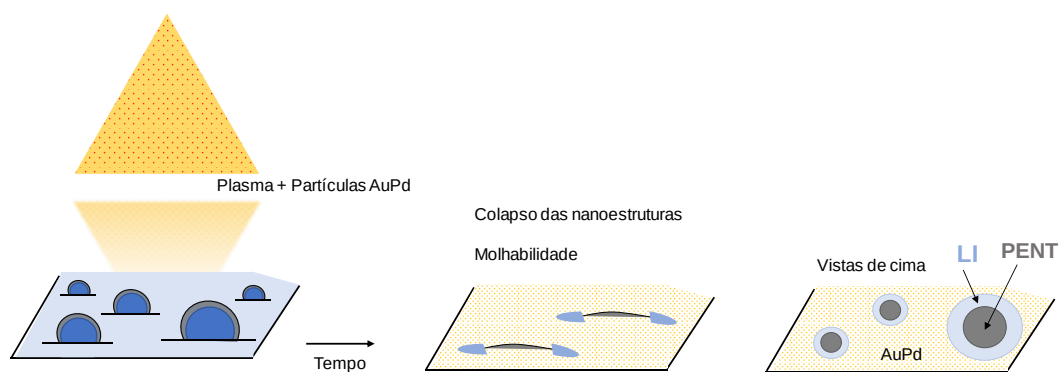


Figura 4.16 - Representação esquemática do colapso das nanoestruturas de pentaceno (PENT) e líquido iónico (LI) após tratamento de plasma + bombardeamento de *clusters* AuPd. Adaptado de [256]

Inicialmente, todas as micro-gotículas estão encapsuladas nas nanoestruturas de pentaceno. Progredindo com a deposição de *clusters* de AuPd pelo processo de tratamento de superfície, o colapso evidencia uma auréola com líquido iónico de $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{OTf}]$ coalescido à volta da camada de pentaceno (e AuPd) colapsada (Figura 4.15-b)). A presença de $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{OTf}]$ encapsulado é evidenciada por essa auréola, mostrando que o líquido iónico se moveu do interior para o exterior através do efeito da molhabilidade que o líquidos iónico adquiriu na presença de Pd (constituente dos *clusters* de AuPd).

A presença preferencial de Pd ao redor das nanoestruturas leva ao colapso permitindo um novo mínimo de potencial aos LIs em redor das gotículas. No entanto, a tensão interfacial é maior em $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{NTf}_2]$, possuindo uma energia necessária para transpor a barreira energética para permitir mover-se com os *clusters* de AuPd. Apesar de $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{OTf}]$ possuir baixa tensão interfacial, possui energia suficiente para quebrar a barreira de potencial para a molhabilidade com o movimento de *clusters* AuPd. Estes resultados sugerem que o processo cinético domina. Este é mais elevado para o sistema de $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{OTf}]$ + pentaceno do que para o sistema $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{NTf}_2]$ + pentaceno. Um processo cinético elevado não permite atingir um novo mínimo de energia potencial nas interações pentaceno-líquido iónico e, portanto, com energia suficiente para mover uma fração de *clusters* de AuPd. Daí a presença de AuPd + pentaceno na região central (zona mais escura (maior intensidade de sinal) da Figura 4.15-b)).

A presença de nanocompósitos para os dois LIs são verificados, sugerindo, nomeadamente, a promoção dos LIs como agentes para possíveis modificações da estrutura eletrónica de pentaceno em propriedades óticas. Para clarificar este ponto, o espectro de UV-Vis ($T = 298 \text{ K}$) foi obtido para as misturas de pentaceno e $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{NTf}_2]$, tal como é apresentado na Figura 4.17.

A presença do líquido iónico não afeta a absorção ótica, não apresentando qualquer deslocamento do espectro. O espectro de misturas, a diferentes valores de monocamadas, de pentaceno com o filme de líquido iónico ou com gotículas permanecem idênticos, não havendo mudança do hiato de energia situado em 1,77 eV nos filmes finos de pentaceno. Este resultado não evidencia dissolução do pentaceno em líquido iónico, o que sugere que os domínios nanoestruturais acessíveis para a dissolução são grandes o suficiente para se comportarem como a *bulk*.

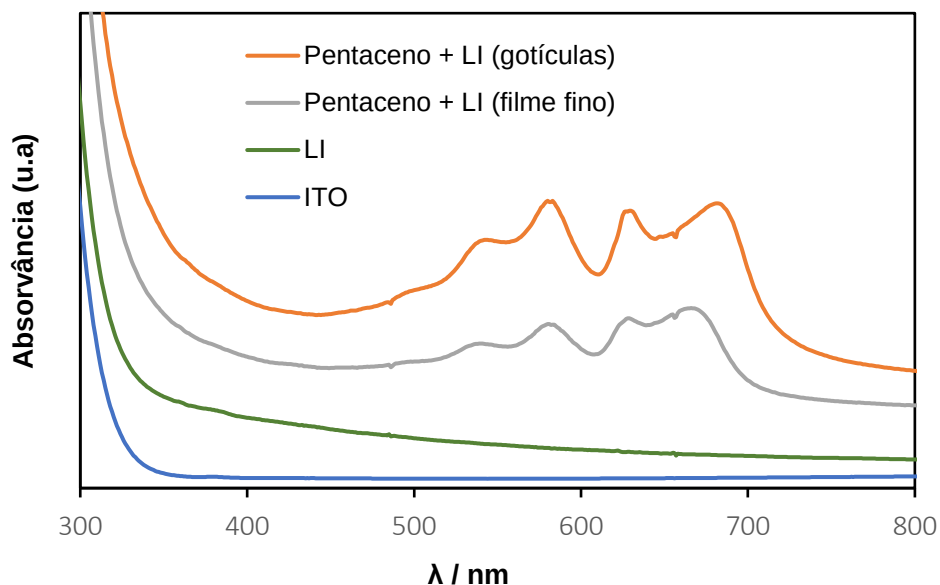


Figura 4.17 - Representação gráfica do espectro de UV-Vis, a $T = 298\text{ K}$, para os nanocompósitos de pentaceno e líquido iónico (LI), $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ (gotículas ou filme). Os espectros de absorção da superfície de ITO e da superfície do líquido iónico puro são apresentados para comparação. Adaptada de [256].

4.4 Nanoconfinamento de LIs em cristais de quartzo

Os resultados apresentados até ao momento mostraram uma tendência para a deslocação dos líquidos iónicos para os espaços confinados, quer pelo efeito do tratamento de plasma/bombardeamento de *clusters* AuPd, quer pela existência de encapsulamentos verificados em sistemas de pentaceno + líquido iónico.

De forma a explorar ainda mais este fenómeno de confinamento dos líquidos iónicos, estudou-se o confinamento em materiais inorgânicos, nomeadamente em metais tais como Au, Ag e liga de Al (99 %), que revestiam os cristais de quartzo. Estes foram utilizados como fontes naturais de espaços confinados, tal como foi apresentado na Figura 3.5, apresentando uma densidade de espaços confinados compreendidas entre $[1,1 - 2,3] \frac{\text{espaços}}{\mu\text{m}^2}$, tal como se apresenta a Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Indicação dos parâmetros físicos dos cristais relativos aos seus espaços confinados, nomeadamente, densidade de espaços confinados ($\frac{\text{espaços}}{\mu\text{m}^2}$) e área média dos espaços confinados (μm^2). Tratamento estatístico efetuado pelo software *ImageJ*.

Cristais de Quartzo		
Au	Ag	Al
Densidade de espaços confinados ($\frac{\text{espaços}}{\mu\text{m}^2}$)		
$1,115 \pm 0,003$	$1,589 \pm 0,002$	$2,253 \pm 0,001$
Área média dos espaços confinados (μm^2)		
$0,897 \pm 0,002$	$0,629 \pm 0,001$	$0,440 \pm 0,001$

Os LIs, quando depositados nestas superfícies tendem, inicialmente, para os espaços confinados presentes nos cristais, uma vez que estes representam quimicamente poços de energia potencial. Na superfície, as gotículas possuem uma superfície de interação XY. Quando situados em poços, a elevada energia, resultante de elevadas tensões interfaciais, pode ser minimizada com uma superfície de interação tridimensional nanométrica dadas as possíveis interações entre as paredes dos espaços confinados. De qualquer modo, esta discussão não invalida o facto da existência de dinamismo físico da gotícula fora do espaço confinado, determinado pelo comprimento de Stokes, dada a viscosidade da gotícula, e que pode promover efeitos nas propriedades mecânicas do ressonador.

Com o aumento da massa depositada de líquido iónico, os espaços confinados acessíveis estão preenchidos e, dessa forma, só resta às próximas gotículas formadas situarem-se na superfície ou coalescer com as gotículas que estão próximas dos espaços confinados. Este fenómeno/dinâmica dos LIs em espaços confinados já foi reportado por Santos *et al.* [199] em cristais de quartzo revestidas a Au para LIs à base do anião [NTf₂]. Neste estudo verificou-se também a evidência de confinamento para uma diferente anião, nomeadamente [OTF], mostrando que qualquer que seja o líquido iónico este tenderá para os espaços confinados existentes no substrato metálico.

Adicionalmente, explorou-se este resultado em outros dois cristais, nomeadamente Ag e Al. Para ambos os LIs, a dinâmica inicial dos LIs para os espaços confinados verifica-se. Algumas diferenças são verificadas nos dois LIs para os três cristais, relativamente às suas morfologias como se observa na Figura 4.18.

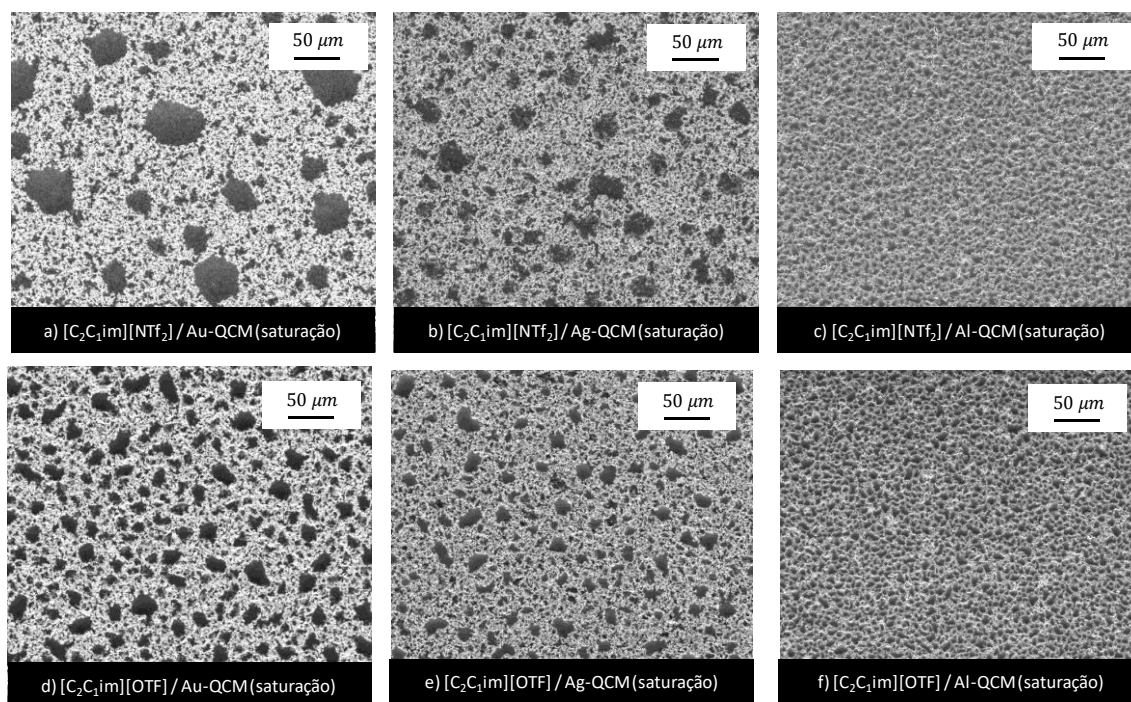


Figura 4.18 - Imagens topográficas de líquidos iônicos depositados nas superfícies dos cristais de quartzo, aquando da saturação dos cristais (limite de resposta da frequência do cristal): morfologia das gotículas e ocupação dos espaços confinados de $[C_2C_1im][NTf_2]$ em Au (a), Ag (b) e Al (c); morfologia das gotículas e ocupação dos espaços confinados de $[C_2C_1im][OTF]$ em Au (d), Ag (e) e Al (f). Imagens adquiridas por microscopia eletrónica de varrimento (SEM) usando o detetor de eletrões secundários (SE). Imagens vistas de cima (500 X).

É observado um maior número de gotículas de $[C_2C_1im][NTf_2]$ no substrato de Au possuindo um raio de gotícula (e uma área de gotícula) maior, comparativamente a $[C_2C_1im][OTF]$. Existe alguma heterogeneidade morfológica das gotículas de $[C_2C_1im][NTf_2]$, observando-se gotículas extremamente pequenas em espaços confinados. Esta heterogeneidade é diminuída para o $[C_2C_1im][OTF]$. No substrato de Ag, observa-se a presença de um maior número de gotículas para o $[C_2C_1im][OTF]$, assim como uma maior homogeneidade de gotículas na superfície, comparativamente ao $[C_2C_1im][NTf_2]$. Esta evidência experimental explica o maior raio médio de gotícula de $[C_2C_1im][OTF]$ tal como apresentado na Tabela 4.3. Embora seja mais difícil a avaliação observacional das gotículas dos dois LIs em Al, verifica-se pelo tratamento estatístico que o $[C_2C_1im][OTF]$ apresenta um raio médio de gotícula superior a $[C_2C_1im][NTf_2]$. Estas imagens topográficas demonstram um outro resultado que tem de ser considerado. As gotículas de $[C_2C_1im][OTF]$ apresentam-se mais escuras (maior intensidade de sinal) pela razão de serem mais altas do que o $[C_2C_1im][NTf_2]$. Esta evidência acontece em substratos de Au e Ag, embora não seja tão evidente em Al e que traz importantes indicações relativamente aos ângulos de contacto, θ .

Tabela 4.3 - Valores do raio médio de gotícula (m) para os dois líquidos iônicos nas três superfícies metálicas de revestimento dos cristais de quartzo.

Líquidos iónicos	Cristais de Quartzo		
	Au	Ag	Al
	raio médio de gotículas (m)		
[C ₂ C ₁ im][NTf ₂]	$(1,56 \pm 0,21) \times 10^{-6}$	$(2,86 \pm 1,42) \times 10^{-6}$	$(1,67 \pm 0,37) \times 10^{-6}$
[C ₂ C ₁ im][OTF]	$(1,51 \pm 0,17) \times 10^{-6}$	$(4,44 \pm 2,41) \times 10^{-6}$	$(1,94 \pm 0,50) \times 10^{-6}$

Para além dos fenómenos de confinamento dos líquidos iónicos, este comportamento dinâmico dos LIs nos cristais tem consequência na resposta do ressonador. Para ambos os LIs, existe uma perda de sensibilidade e repetibilidade aquando de uma carga de LI de ≈ 6 kHz (Au e Al) e $\approx 6,5$ kHz (Ag). Esta variação de frequência é denominada, neste trabalho, por frequência de saturação. Este mesmo efeito foi verificado por Santos et. al. [199] para LIs à base do anião [NTf₂] na série de [C_nC₁im]⁺ ($n = 2, 6, 8$) obtendo, também, uma frequência de saturação (carga de LI), $w_s \approx 6$ kHz, do cristal de quartzo revestido com Au. Esta frequência de saturação é equivalente nos três líquidos iónicos.

Os resultados concluem que a frequência de saturação é independente do líquido iónico usado. Diferentes aniões, para a mesma série de catião, possuem a mesma frequência de saturação. Esta evidência na frequência de saturação sugere que as gotículas possuem uma frequência de oscilação intrínseca e que, em contacto com uma superfície oscilante, tenderá a oscilar com uma determinada frequência. Quando a combinação linear de frequências de cada gotícula atingir uma determinada frequência, denominada frequência de saturação, w_s , esta irá sobrepor-se à frequência própria do ressonador, $f_o = 6$ MHz, traduzindo-se na perda de sensibilidade no cristal de quartzo.

Apesar de a frequência de saturação ser igual para os dois líquidos iónicos, as massas para as atingir são dependentes das densidades e áreas das cavidades. A Tabela 4.4 apresenta as massas depositadas dos líquidos iónicos nos cristais aquando da saturação do cristal. Uma vez que as massas lidas pelo cristal, na saturação, não eram fidedignas, foi feita uma extrapolação da massa depositada a $\Delta f = 3$ kHz (em todos os cristais) para a frequência de saturação de cada cristal, tomando o fluxo mássico constante ao longo da deposição.

Tabela 4.4 - Resultados das massas depositadas aquando atingida a saturação, m_d^{fs} , dos cristais de quartzo revestidos com Au, Ag e liga de alumínio, Al, por extrapolação, a fluxo constante, dos líquidos iónicos estudados, $[C_2C_1im][NTf_2]$ e $[C_2C_1im][OTF]$.

Cristais de Quartzo		
Au	Ag	Al
$[C_2C_1im][NTf_2] m_d^{fs} \text{ (ng. cm}^{-2}, \text{fluxo constante)}$		
74450	81480	73180
$[C_2C_1im][OTF] m_d^{fs} \text{ (ng. cm}^{-2}, \text{fluxo constante)}$		
81670	82190	73910

Em Ag e Al, a massa depositada de $[C_2C_1im][OTF]$ é bastante semelhante ao $[C_2C_1im][NTf_2]$, contrariamente ao que acontece em Au, onde a massa depositada de $[C_2C_1im][OTF]$ é bastante superior a $[C_2C_1im][NTf_2]$, sugerindo questões cinéticas nas ordens de coalescência uma vez que a área de gotícula é semelhante. Por outro lado, é importante reter que com o aumento da densidade de cavidades o comportamento dos líquidos iónicos é semelhante nomeadamente na massa por cavidade no regime da saturação (Tabela 4.5).

Tabela 4.5 - Resultados das massas depositadas por cavidade ($\frac{ng}{cavidade}$), e respetivas incertezas, dos LIs estudados nas três cristais de quartzo.

Cristais de Quartzo		
Au	Ag	Al
$[C_2C_1im][NTf_2] \left(\frac{ng}{cavidade}\right)$		
$(6,68 \pm 0,02) \times 10^{-4}$	$(5,13 \pm 0,02) \times 10^{-4}$	$(3,25 \pm 0,01) \times 10^{-4}$
$[C_2C_1im][OTF] \left(\frac{ng}{cavidade}\right)$		
$(7,32 \pm 0,02) \times 10^{-4}$	$(5,17 \pm 0,02) \times 10^{-4}$	$(3,28 \pm 0,01) \times 10^{-4}$

Estes resultados traduzem a dinâmica dos LIs na superfície e a localização preferencial para espaços confinados. Esta mesma dinâmica ajuda na determinação do volume por cavidade dos espaços confinados ($\frac{\mu m^3}{cavidade}$), obtido pela média do volume de cavidade de cada líquido iónico. De facto, este resultado está de acordo com o resultado da massa por cavidade, dado que para volumes por cavidade menores, a massa por cavidade é também menor. A Tabela 4.6 apresenta o resultado do volume de cavidade ($\frac{\mu m^3}{cavidade}$) e incertezas associadas.

Tabela 4.6 - Resultado do volume por cavidade ($\frac{\mu\text{m}^3}{\text{cavidade}}$), e respetivas incertezas, dos espaços confinados presentes nas três superfícies metálicas dos cristais de quartzo.

Cristais de Quartzo		
Au	Ag	Al
Volume por cavidade ($\frac{\mu\text{m}^3}{\text{cavidade}}$)		
(0,48 $\pm$ 0,04)	(0,35 $\pm$ 0,02)	(0,22 $\pm$ 0,01)

4.4.1. Modelo de oscilação de uma gotícula de líquido iónico

De forma a justificar a existência das frequências de saturação verificadas acima para os três cristais, estudou-se um modelo de vibração fundamental de uma gotícula sob ação de uma força externa. A tese deste modelo tem por base que a combinação linear de todas as frequências fundamentais das gotículas, w , na superfície, resultava na existência das frequências de saturação (carga de LI), w_s .

Este modelo é construído considerando uma pequena vibração de uma fonte externa que provoca uma deformação na gotícula, tal como apresentado por Celestini e Kofman. [264] Esta deformação está relacionada com o deslocamento, dx , do centro de massa da gotícula e da variação, $\delta\theta$, do ângulo de contacto tal como ilustra a Figura 4.19-a). Considerando valores de viscosidade elevados para os líquidos iónicos, a determinação da frequência fundamental das gotículas mais pequenas pode ser limitada pelo efeito de ângulos “fantasma” provocado pelo ângulo $\theta \pm \delta\theta$. A frequência fundamental de uma gotícula, w é apresentada pela seguinte equação: [264]

$$w = \sqrt{\frac{6 \gamma_{l-v} h(\theta)}{\rho (1 - \cos \theta) (2 + \cos \theta)}} r_g^{-\frac{3}{2}} \quad (4.3)$$

onde γ_{l-v} representa a tensão superficial líquido-vapor, $h(\theta)$ é uma função que depende da geometria da gotícula, das limitações nas rotações livres de gotícula pelos ângulos de contacto e que é independente do tipo de material (equação A.2.1), ρ é a massa volumica do líquido, θ é o ângulo de contacto e r_g é o raio de gotícula.

O momento cinético produzido na gotícula pela força externa aplicada pelo substrato difunde-se a uma distância denominada de comprimento de Stokes, δ . A presença deste parâmetro permite a determinação de um ângulo efetivo, θ_{ef} , tal como se ilustra na Figura 4.19-b). Numa aproximação de primeira ordem e no limite em que $\frac{\delta}{r_g \sin(\theta)} \ll 1$, a determinação de um ângulo efetivo, θ_{ef} , é apresentado da seguinte forma:

$$\theta_{ef} = \theta - \frac{\delta}{r_g \sin(\theta)} \quad (4.4)$$

Esta equação é introduzida na equação 4.3, pela substituição de θ por θ_{ef} .

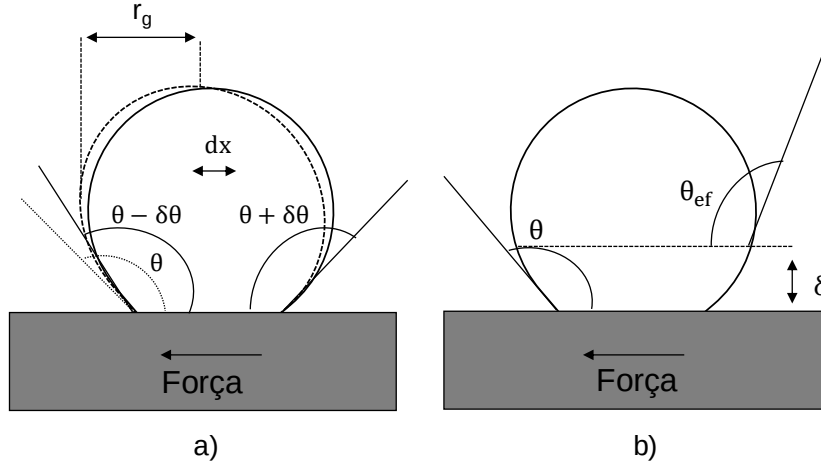


Figura 4.19 - Representação esquemática da deformação de uma gotícula pela aplicação de uma força externa, com a presença do deslocamento do centro de massa, dx , e do ângulo de contacto, a); Representação esquemática do ângulo efetivo associado ao comprimento de Stokes, b). Ilustrações adaptadas de. [264]

Esta abordagem pelos autores é simplista não abordando o efeito da dinâmica de gotículas com espaços confinados. Desta forma, tornou-se necessário a modificação do modelo proposto com a introdução de um fator, β , denominado de grau de enchimento correspondendo à razão entre o número de gotículas na superfície e o número dos espaços confinados. Desta forma, propõe-se a equação seguinte:

$$w_s = C \left(\sqrt{\frac{6 \gamma_{1-v} h(\theta)}{\rho (1 - \cos \theta) (2 + \cos \theta)}} r_g^{-\frac{3}{2}} \right)^{\left(1 - \frac{1}{\beta}\right)} \quad \beta > 1 \quad (4.5)$$

onde C representa uma constante que depende do substrato.

Para este modelo, algumas considerações têm de ser admitidas:

- As diferenças dos ângulos de contacto para cada líquido iónico, nos cristais, foram avaliadas pela existência de gotículas mais escuras/mais claras (maior/menor intensidade de sinal);
- Com o aumento da massa depositada de LI, aumenta o ângulo de contacto, diminuindo a frequência fundamental de cada gotícula;
- A frequência de saturação, sendo uma combinação linear de frequências fundamentais, é dependente do grau de enchimento;

- O grau de enchimento é definido como a razão entre o número de gotículas na superfície e o número de espaços confinados;
- Construção de uma malha quadrada, com um determinado comprimento, que permita responder aos deslocamentos máximos do centro de massa da gotícula.

Esta última consideração foi introduzida na constante C. De forma a aumentar a resposta aos deslocamentos máximos do centro de massa da gotícula reduziu-se, teoricamente, e com ajuda de um artefacto matemático, a superfície de contacto da gotícula numa malha. Esta malha permitirá a contabilização de gotículas que estão muito próximas dos espaços confinados (ou mesmo com uma porção de gotícula nos espaços confinados). A movimentação para os espaços confinados está dependente da afinidade e interação químico-física que ocorre na superfície do cristal. A Tabela 4.7 apresenta o valor de β para cada líquido iónico em cada cristal da microbalança de cristal de quartzo.

Tabela 4.7 - Valores de β (razão entre a contagem de gotículas de superfície e contagem de espaços confinados) de cada líquido iónico para cada metal que reveste o cristal de quartzo.

Cristais de Quartzo		
Au	Ag	Al
	[C ₂ C ₁ im][NTf ₂]	
7,2	5,2	0,99
	[C ₂ C ₁ im][OTF]	
6,0	5,7	0,43

Nestes estudos determinou-se a expressão da constante C. Esta é expressa na seguinte forma:

$$C = \frac{1}{10^n \beta} \quad (4.6)$$

onde o valor de 10^n caracteriza, de forma abstrata, as dimensões da malha. O valor de n varia de acordo com o valor de β .

$$n = \begin{cases} 3, & 0 \leq \beta < 1 \\ 1, & 1 \leq \beta < 6 \\ 2, & \beta \geq 6 \end{cases} \quad (4.7)$$

A constante C (Tabela 4.8) está, dessa forma, relacionada com o tipo de substrato e com a maior/menor interação do líquido iónico com o substrato.

Tabela 4.8 - Valores da constante C para cada líquido iónico em cada cristal de quartzo.

Cristais de Quartzo		
Au	Ag	Al
	[C ₂ C ₁ im][NTf ₂]	
0,0014	0,019	0,0010
	[C ₂ C ₁ im][OTF]	
0,0017	0,017	0,0023

De notar que a equação 4.5 pode, a menos da constante C e no limite em que existe apenas uma única gotícula (somatório infinito de todas as gotículas na superfície, $\beta \rightarrow \infty$), resumir-se à equação 4.3.

A aplicação deste modelo foi feita variando o ângulo de contacto entre $[10^\circ - 180^\circ]$ e, para cada ângulo, determinar a w_s (equação 4.5) de acordo com o valor de β para cada líquido iónico, em cada substrato. Os gráficos que traduzem este modelo são complexos (Figura A.2.1, Figura A.2.2 e Figura A.2.3) requerendo uma análise muito atenta usando as considerações acima descritas. Teoricamente, este modelo espera que para ângulos de contacto mais pequenos, a frequência diminuirá porque o centro de massa da gotícula está mais próximo da superfície. No entanto, para ângulos de contacto maiores, a frequência aumentará uma vez que o centro de massa da gotícula está mais afastado em relação à superfície. A evidência dos ângulos de contacto foi verificada, qualitativamente pela Figura 4.18. Gotículas mais escuras (maior intensidade de sinal) apresentam um ângulo de contacto maior em comparação com as gotículas mais claras (menor intensidade de sinal). Experimentalmente, verificou-se que a variação de frequência se situava no Au e Al, a 6 kHz e na Ag, a 6,5 kHz. Uma vez que estas frequências foram caracterizadas como a frequência total das gotículas que afetam negativamente as propriedades mecânicas do ressonador, verificou-se pelo modelo, e comprovou-se qualitativamente pela Figura 4.18, os ângulos de contacto. Os ângulos de contacto apresentam-se na Tabela 4.9

Tabela 4.9 - Indicação dos valores dos ângulos de contacto determinados pela equação 4.5 para os dois LIs nos três cristais de quartzo estudados.

Cristais de Quartzo		
Au	Ag	Al
	[C ₂ C ₁ im][NTf ₂]	
15 °	< 10 °	74 °
	[C ₂ C ₁ im][OTF]	
72 °	120 °	158 °

O ângulo de contacto aumenta para o [C₂C₁im][NTf₂] entre os cristais de Au e Al, sendo evidenciada, por observação comparativa entre os dois cristais pela Figura 4.18, gotículas com muito menor intensidade de sinal (menor altura) e mais espalháveis no cristal de Au. Em Al, o [C₂C₁im][NTf₂] evidencia gotículas morfologicamente semelhantes com as de [C₂C₁im][OTF] em Au. Daí o ângulo de contacto bastante próximo. Contrariamente, as gotículas de [C₂C₁im][OTF] apresentam-se com uma maior intensidade de sinal (mais altas) em comparação com o [C₂C₁im][NTf₂], justificando os valores dos ângulos de contacto mais altos em Au. No entanto, por observação da Figura 4.18 repara-se que as gotículas de [C₂C₁im][OTF] são mais altas (maior intensidade de sinal) em Ag, comprovando experimentalmente o valor do ângulo de contacto apresentado na superfície deste cristal. Para [C₂C₁im][NTf₂], a equação não permite fazer a leitura do valor do ângulo de contacto, uma vez que ultrapassa o limite de determinação da equação dado que, por observação, o líquido iónico apresenta molhabilidade com um ângulo de contacto inferior a 10 °. Nos cristais de alumínio, os dois LIs tendem a ser muito semelhantes, com gotículas muito altas (maior intensidade de sinal), mas com uma observação mais cuidada repara-se que as gotículas de [C₂C₁im][NTf₂] apresentam uma região lateral com menor intensidade de sinal (espalhamento) do que as gotículas de [C₂C₁im][OTF], que por sua vez apresenta gotículas morfologicamente semelhantes às descritas em Ag. Ainda em Al, o número de gotículas de líquido iónico é bastante superior ao verificado nos outros metais. Isto deve-se às interações da superfície do alumínio oxidado com os oxigénios dos aniões. Desta forma, dada a flexibilidade do anião [NTf₂], as gotículas de [C₂C₁im][NTf₂] tendem a adotar uma morfologia mais espalhável do que o líquido iónico à base do anião [OTF]. Robert Carper et al. reportaram que o anião [NTf₂] impedia muitos catiões de interagir diretamente com a superfície de Al-O. [265] No entanto, muitos destes catiões possuíam uma cadeia longa, nomeadamente, o catião [C₁₀C₁im]. [265] Estes resultados sugerem que com um catião de cadeia curta, a interação catião-Al-O se pode verificar. Desta forma, a tensão interfacial aumenta devido à sobreposição de interações catião-anião,

catião-Al-O e anião-Al-O. Esta tensão interfacial obrigaria a uma maior mobilidade superficial, o que não se verifica nestes resultados, uma vez que os espaços confinados estão presentes em maior quantidade e existe menor massa depositada, em comparação com os outros cristais. Desta forma, as gotículas tendem a deslocar-se para os espaços confinados promovendo a fraca mobilidade superficial. Em Ag é evidenciado a presença de um menor número de gotículas, estando de acordo com a elevada mobilidade superficial dos LIs neste substrato. [266] Foi já reportado que para um grande número de monocamadas depositadas de líquido iónico, $[C_1C_{1im}][NTf_2]$, em Au, a orientação molecular tende a ser aleatória, mas com o aumento da cadeia alquílica do catião, essa aleatoriedade deixa de ser verificada. [106] Estes resultados sugerem que a orientação dos pares iónicos do $[C_2C_{1im}][NTf_2]$ e $[C_2C_{1im}][OTF]$ não é aleatória. A presença de gotículas mais *flat* do $[C_2C_{1im}][NTf_2]$ em comparação com o $[C_2C_{1im}][OTF]$ (Tabela 4.9) acontece devido à presença de uma barreira energética na passagem de gotícula para gotícula *flat*. Esta é mais baixa para $[C_2C_{1im}][NTf_2]$. Richard Foulston et al. reportaram que a energia de ativação pode ser estimada segundo a equação de Coulomb (atração e repulsão) de acordo com o movimento dos dipolos produzidos pelos pares iónicos dentro das gotículas. [267] Esta equação depende do raio dos aniões e dos catiões, que é relacionado com um anião mais/menos volumoso. No entanto, esta abordagem é simplista num conceito de esferas rígidas e não engloba a interação do líquido iónico com o substrato. [267]

Este modelo apresentado para a contribuição da dinâmica dos LIs nos espaços confinados ajusta-se bem para os cristais de quartzo revestidos com Au (exceto para $[C_2C_{1im}][NTf_2]$), Ag e Al, embora no último caso o expoente $(1 - \frac{1}{\beta})$ desaparece dado que $\beta < 1$. A presença de um parâmetro referente à tensão interfacial seria um próximo passo, assim como determinar os ângulos de contacto numa série de família dos LIs de forma também a validar/rejeitar este modelo proposto.

Nos seus estudos, Celestini e Kofman deduziram o fator de qualidade, Q. [264] Este seria da forma:

$$Q \propto r_g^{\frac{1}{4}} \quad (4.8)$$

Ora, aplicando este resultado aos dois LIs nos cristais de quartzo resulta a Tabela 4.10.

Tabela 4.10 - Indicação dos valores do fator de qualidade, Q ($m^{\frac{1}{4}}$), para os dois LIs nos três cristais de quartzo revestidos com Au, Ag ou Al.

Cristais de Quartzo		
Au	Ag	Al
	[C ₂ C ₁ im][NTf ₂]	
$3,53 \times 10^{-2}$	$4,11 \times 10^{-2}$	$3,59 \times 10^{-2}$
	[C ₂ C ₁ im][OTF]	
$3,50 \times 10^{-2}$	$4,59 \times 10^{-2}$	$3,73 \times 10^{-2}$

Todos estes valores de Q correspondem a um amortecimento forte no ressonador, uma vez que $Q \ll 1$. Desta forma, este modelo contradiz o modelo de Kanazawa [198], que centra a sua metodologia em líquidos com amortecimentos fracos ($Q \gg 1$). Torna-se necessário modificá-lo, o que será feito na secção seguinte.

4.4.2. Correção ao modelo de Kanazawa

A sensibilidade de um cristal de quartzo é fortemente dependente do parâmetro de stokes, uma vez que este apenas é sensível à massa depositada até $\frac{\delta}{2}$. No entanto, fatores como a rugosidade superficial, pressão hidrostática ou condutividade do líquido podem afetar a resposta do ressonador. Os LIs são líquidos com elevada condutividade elétrica, o que afeta fortemente a resposta de frequência de um ressonador. Para além disso, como se mostrou na secção anterior, a perda de sensibilidade do cristal acontece devido à sobreposição de frequências: a frequência do cristal e a frequência das gotículas de líquido iónico. As frequências de saturação do cristal são o limite de sensibilidade do cristal para frequências sobrepostas. Porém, este resultado não invalida que o cristal de quartzo continue a oscilar.

A sensibilidade da deposição da massa, C_f numa microbalança de cristal de quartzo está relacionada com a velocidade superficial, v_s . Este perfil de velocidade pode ser descrito com uma função gaussiana com origem no centro do eléctrodo [268], [269], expressa da seguinte forma:

$$v_s(r, \theta, t) = v_c e^{\left((a-b) \cos(\theta)^2 - a\right) \frac{r^2}{r_e^2}} \cos(\omega t) \quad (4.9)$$

onde v_c é a velocidade no centro do eléctrodo, a e b são constantes da QCM, r é a posição radial, r_e é o raio do eléctrodo e ωt representa a fase da oscilação. Para um QCM planar, a dependência angular pode ser desprezada. [253] tomando $a \approx b$, fazendo a velocidade superficial variar apenas de forma radial pela seguinte expressão:

$$v_s(r, t) \approx v_c e^{-a \frac{r^2}{r_e^2}} \cos(\omega t) \quad (4.10)$$

onde o valor de a é reportado como aproximadamente 1 ($a \approx 1$). [270] Desta forma, fazendo a média de v_s^2 , o parâmetro da sensibilidade da deposição de massa é encontrado pela equação seguinte:

$$C_f(r) = C_f \frac{2a}{\pi r_e^2} e^{-2a \frac{r^2}{r_e^2}} \quad (4.11)$$

Por integração deste termo em coordenadas cilíndricas, vem que:

$$\Delta f = -f_0^{\frac{3}{2}} \frac{(\rho_l \eta_l)^{\frac{1}{2}}}{(\pi \rho_q \mu_q)^{\frac{1}{2}}} (1 - e^{-2a \frac{r^2}{r_e^2}}) \quad (4.12)$$

Esta equação no limite em que $r \rightarrow \infty$, resume-se à equação de Kanazawa. [198] No entanto, dado que este modelo não engloba o efeito da dinâmica dos LIS com os espaços confinados e uma vez que o raio das gotículas é bastante inferior ao raio do eletrodo, a equação 4.12 foi modificada e expressa da seguinte forma:

$$\Delta f = -f_0^{\frac{3}{2}} \frac{(\rho_l \eta_l)^{\frac{1}{2}}}{(\pi \rho_q \mu_q)^{\frac{1}{2}}} (1 - e^{-2a \frac{\beta^n r^2}{m r_e^2}}) \quad (4.13)$$

onde n e m são constantes.

Como foi abordado, tomando $\frac{r}{r_e} \ll 1$, a equação 4.13 pode, ainda, ser expressa da seguinte forma:

$$\Delta f \approx -f_0^{\frac{3}{2}} \frac{(\rho_l \eta_l)^{\frac{1}{2}}}{(\pi \rho_q \mu_q)^{\frac{1}{2}}} (2a \frac{\beta^n r^2}{m r_e^2}) \quad (4.14)$$

A construção deste modelo e sua validação teve por base a Δf obtida pelos dados experimentais obtidos pela deposição. Otimizou-se os valores das constantes n e m e a dependência/independência do grau de enchimento, β . Para cada iteração de Δf , determinou-se o raio da gotícula. Representou-se, graficamente, a frequência do ressonador ao longo da deposição em função do raio da gotícula determinada pelo modelo da equação 4.14. As constantes n e m otimizadas encontram-se na Tabela 4.11.

Tabela 4.11 - Valores de n e m encontrados para os dois LIs e para os três cristais de quartzo, por otimização, pela equação 4.14.

Cristais de Quartzo			
Constantes	Au	Ag	Al
$[C_2C_{1im}][NTf_2]$			
n	5	5	12
m	2	2	10^{-4}
$[C_2C_{1im}][OTF]$			
n	6	5	2
m	5	5	$3,5 \times 10^{-5}$

Por consequência deste modelo, representou-se e estudou-se a evolução temporal do raio da gotícula. Relativamente ao substrato de Au (Figura 4.20), observa-se graficamente para os dois LIs, mínimos relativos que sugerem indicar a presença da primeira ordem de coalescência (1ª O.C.) e da segunda ordem de coalescência (2ª O.C.). O máximo (correspondente à saturação) é atingido no raio médio. Este máximo é previsto pela análise do cristal saturado no software *ImageJ* com a determinação do raio médio de gotícula. A interpretação das curvas dos LIs nos três metais tem por base a ocupação dos espaços confinados dos cristais e a questões cinéticas associadas a ordens de coalescência superiores. Dada a ocupação dos espaços confinados, a energia de ativação para ordens superiores é elevada levando o sistema a adotar uma situação cineticamente favorável no raio médio. Apenas as gotículas recém-formadas coalescem com gotículas maiores (mas com raio inferior ao raio da saturação). Desta forma, a média dos raios das gotículas estabiliza. Isto acontece para o $[C_2C_{1im}][NTf_2]$ e $[C_2C_{1im}][OTF]$ em Au (Figura 4.20) e $[C_2C_{1im}][OTF]$ em Ag (Figura 4.21) e Al (Figura 4.22). O facto de não ser evidenciado, tal como nas outras situações, ordens de coalescência nas curvas de $[C_2C_{1im}][NTf_2]$ em Ag e Al (Figura 4.21 e Figura 4.22) sugere que os espaços confinados possuem uma enorme influência na estabilização. À medida que o líquido iónico é depositado, este aloja-se nos espaços confinados promovendo uma rápida estabilização do raio de gotícula. Esta influência é validada pela fraca mobilidade superficial do $[C_2C_{1im}][NTf_2]$ em Al sugerida pelo maior número de gotículas na superfície deste substrato, tal como foi discutido na secção anterior.

Cineticamente, é mais rápido o aparecimento da 1ª O.C. para o $[C_2C_{1im}][OTF]$ do que para o $[C_2C_{1im}][NTf_2]$. Por sua vez, a região relativa à 2ª O.C. prolonga-se no tempo para o $[C_2C_{1im}][OTF]$, relacionável com a evidência de uma maior massa de deposição para atingir a saturação, tal como apresentado em Tabela 4.4. Esta diferenciação

cinética provoca alguma aleatoriedade na geometria das gotículas tal como pode ser observado, por comparação entre a Figura 4.18-a) e Figura 4.18-d).

Relativamente ao substrato de Ag não se observam graficamente a presença de raios críticos relativos às ordens de coalescência (Figura 4.21). Este fenómeno pode sugerir um processo cineticamente rápido de tal forma que à medida que se vai aumentando o raio da aglomeração de gotículas nativas, estas irão formar, simultânea e uniformemente, primeiras e segundas ordens de coalescência. A estabilização da curva é determinada pelo aumento da barreira energética para as ordens de coalescência superiores, dado que ocorre o enchimento total dos LIs nos espaços confinados. Este processo acontece para o $[C_2C_1im][NTf_2]$ em Ag e no substrato de Al (Figura 4.22). Para o $[C_2C_1im][OTF]$, no substrato de Ag, verifica-se um raio crítico, muito ténue, referente à 2ª O.C. A dinâmica na coalescência é claramente mais rápida nos primeiros momentos da deposição, seguindo-se uma fase mais lenta no processo de nucleação e crescimento. Para o $[C_2C_1im][NTf_2]$, o processo é claramente mais rápido no substrato de Al, contrariamente ao que acontece com o substrato de Ag. A evolução temporal do raio de gotícula em Au está representado na Figura 4.20.

De notar que estes modelos apresentados são propostas de discussão e que, como tal, podem ainda ser dependentes de outras variáveis. Por exemplo, a discussão efetuada sobre a representação gráfica do raio da gotícula em função do tempo de deposição (Figura 4.20, Figura 4.21 e Figura 4.22) pode ser dependente do fluxo de deposição. Os modelos apresentados podem ainda ser dependentes da tensão interfacial, da energia de interação entre os LIs e o substrato que não está a ser atendida e que pode ser objeto de estudo futuramente. No entanto, estes modelos apresentam e explicam a dinâmica deste LIs nestes substratos e o conseqüente efeito nas propriedades mecânicas destes materiais piezoelétricos.

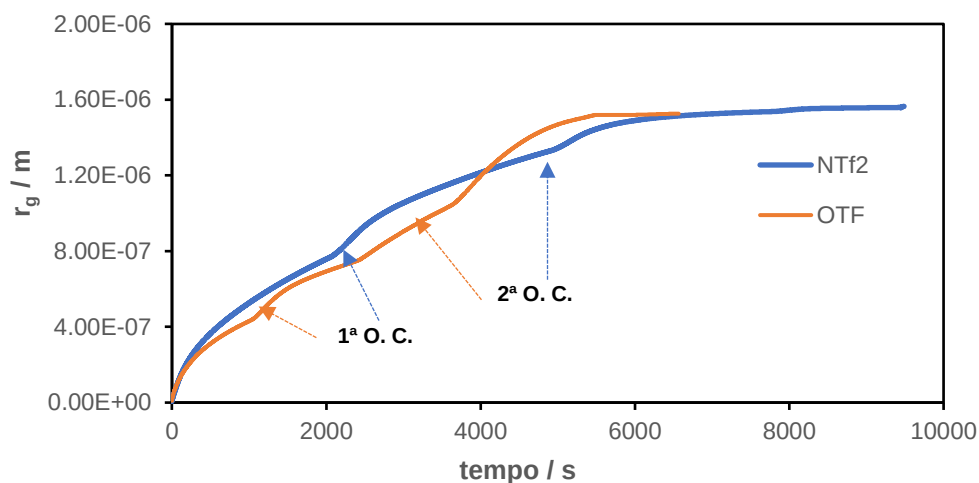


Figura 4.20 - Representação gráfica da evolução temporal do raio de gotícula determinado pelo modelo corrigido de Kanazawa no substrato da microbalança de cristal de quartzo revestido com Au. 1ª O.C. corresponde a primeira ordem de coalescência e 2ª O.C. corresponde a segunda ordem de coalescência

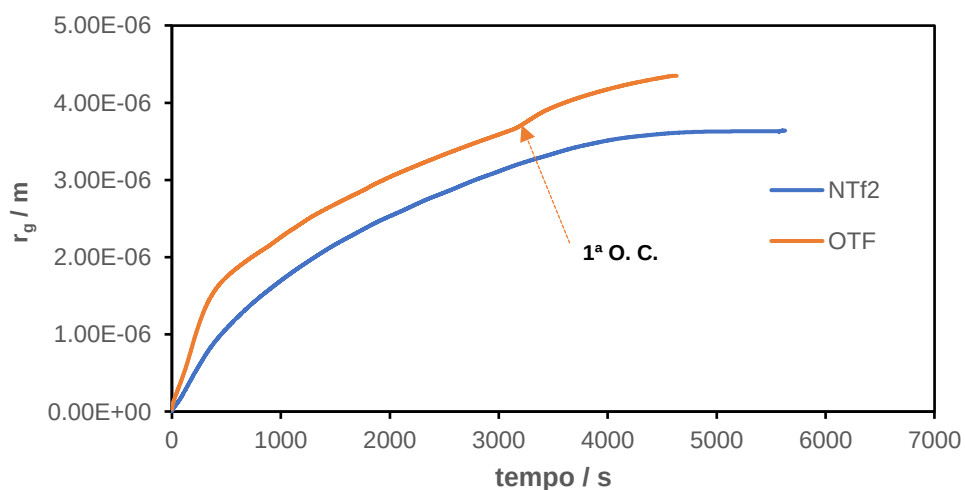


Figura 4.21 - Representação gráfica da evolução temporal do raio de gotícula determinado pelo modelo corrigido de Kanazawa no substrato da microbalança de cristal de quartzo revestido com Ag. 1ª O.C. corresponde a primeira ordem de coalescência

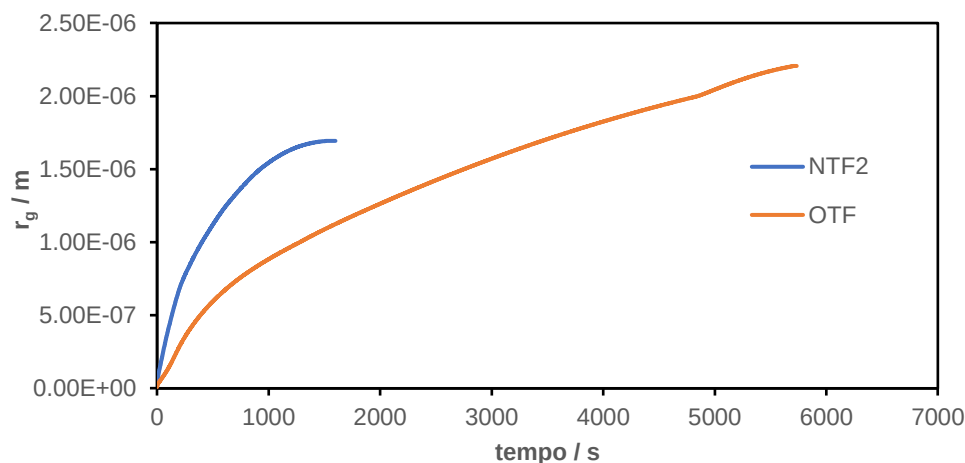


Figura 4.22 - Representação gráfica da evolução temporal do raio de gotícula determinado pelo modelo corrigido de Kanazawa no substrato da microbalança de cristal de quartzo revestido com Al.

4.5 Nanoconfinamento de LIs em PAHs

Tal como foi observado na Figura 3.7 na secção do procedimento experimental, os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs) são semicondutores orgânicos com características únicas relativamente à presença natural de espaços confinados quando depositados sob a forma de filmes finos cristalinos. Desta forma, foram utilizados neste trabalho como uma matriz para o estudo da dinâmica dos LIs e localização preferencial em espaços confinados.

Os PAHs foram produzidos por PVD, onde o fluxo molar foi regulado através de resultados experimentais de pressões de vapor de PAHs determinados, anteriormente, no grupo de investigação. Todos os filmes são cristalinos e termicamente estáveis dada a presença de grãos com tamanho variável, que ajudavam à existência dos espaços confinados. O tamanho do grão vai variando inversamente com o aumento da aromaticidade dos PAHs estudados.

Os líquidos iónicos, aquando da deposição em filmes finos de PAHs, tendem a movimentar-se para espaços confinados e estes são os locais preferenciais dos LIs na sua dinâmica superficial. Comparando superfícies de PAHs sem espaços confinados, como é exemplo um filme bastante fino e homogéneo de tetraceno, com superfícies com espaços confinados naturais (restantes PAHs), um menor número (ou mesmo ausência) de gotículas dos dois LIs nas superfícies com espaços confinados é verificado, mostrando a movimentação preferencial dos LIs para os interstícios e fronteiras de grão (espaços confinados naturais), tal como sugere a Figura 4.23. É importante referir que todas as deposições foram realizadas nas mesmas condições. A quantidade de líquido iónico depositado, 20 ML para ambos os LIs, foi utilizado como o limite na qual o

enchimento dos espaços confinados é total, obrigando à presença de gotículas na superfície.

No entanto, a afinidade dos LIs para com a superfície é um parâmetro importante na mobilidade para os espaços confinados. Com uma elevada afinidade, a mobilidade superficial é mais baixa (maior adesão), mesmo em superfície inclinadas devido, principalmente, à presença de interações dispersivas entre o grupo sulfonato “-SO₃” presente no anião [OTF] e o grupo dióxido de enxofre “-SO₂” presente no anião [NTf₂] com os anéis aromáticos dos PAHs. [181], [182] Observa-se a presença de gotículas de [C₂C₁im][OTF] à superfície de um filme espesso de pentaceno ($\approx 1\ \mu\text{m}$) [256], nomeadamente nas “cabeleiras”, possíveis de serem observadas com um elevado zoom da Figura 4.23 -b).

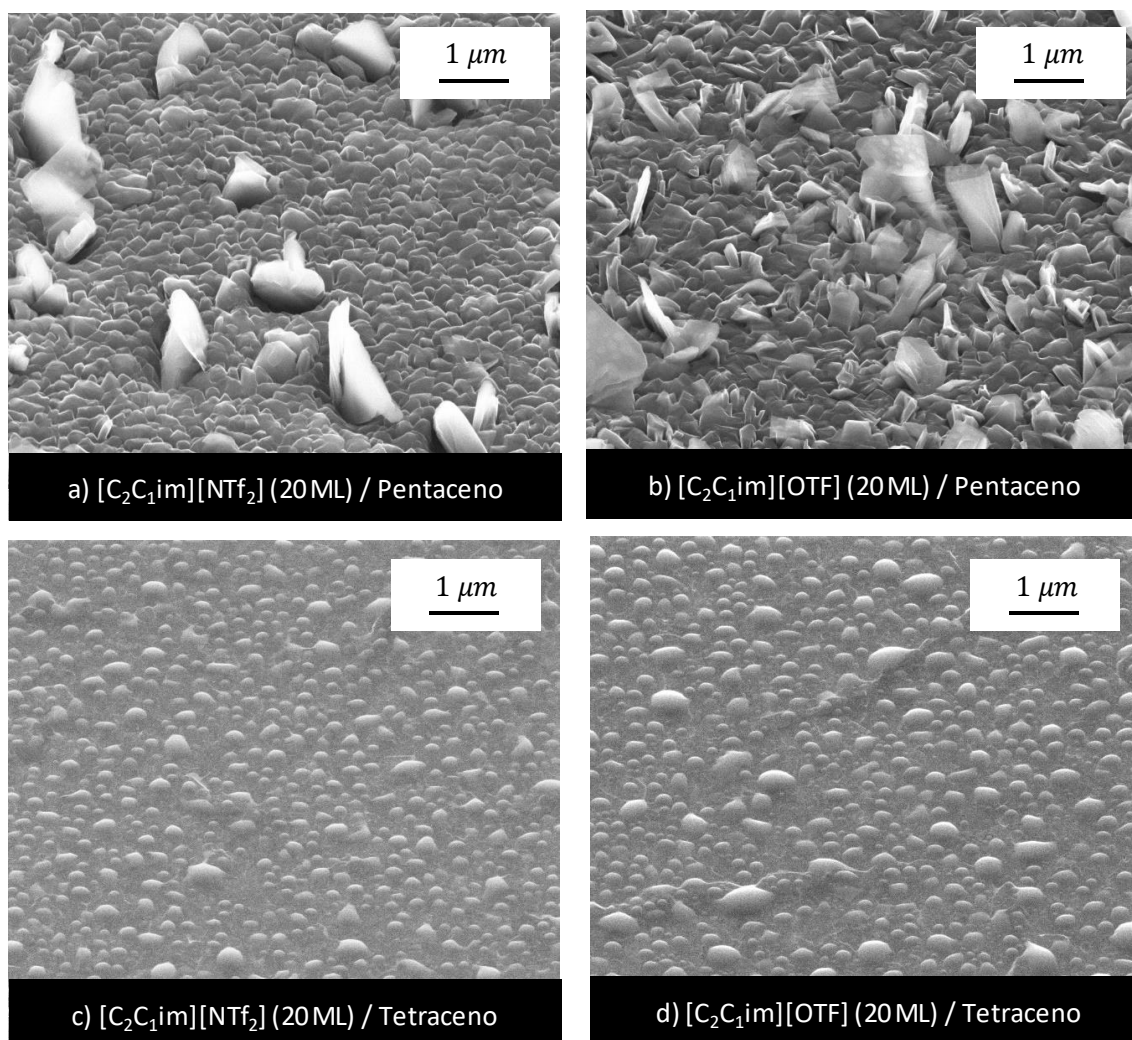


Figura 4.23 - Imagens topográficas de líquidos iônicos (LIs) depositados em superfícies de pentaceno (filme fino de espessura $\approx 1\ \mu\text{m}$) e tetraceno (filme fino de espessura inferior a 200 nm); morfologia de micro- e nanogotículas de LIs e ocupação dos espaços confinados em pentaceno para 20 ML de [C₂C₁im][NTf₂] (a) e 20 ML de [C₂C₁im][OTF] (b); morfologia de micro- e nanogotículas de LIs em tetraceno para 20 ML de [C₂C₁im][NTf₂] (c) e 20 ML de [C₂C₁im][OTF] (d). Imagens adquiridas por microscopia eletrónica de varrimento (SEM) usando o detetor por eletrões secundários (SE). Imagens laterais, vista a 45 ° (25 000 X).

A localização preferencial de gotículas de LIs nos espaços confinados da superfície de filmes orgânicos foi evidenciada para substratos revestidos com perileno, benzo[ghi]perileno e coroneno, como pode ser observado pela Figura 4.24. Filmes destes PAHs, com espessura de $\approx 1 \mu\text{m}$, foram depositados por PVD em ITO.

Comparando as imagens para os dois LIs, um reduzido número de gotículas de $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ pode ser experimentalmente visualizado em todas as superfícies, o que permite concluir sobre a localização preferencial de LIs à base do anião $[\text{NTf}_2]$ em espaços confinados. Contrariamente, nas mesmas condições experimentais, $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OTF}]$ apresenta um maior número de gotículas visíveis à superfície, sugerindo uma maior adesão, menor difusão superficial dos aglomerados e, conseqüentemente, menor quantidade de líquido iónico nos espaços confinados dos filmes dos PAHs. O facto do anião $[\text{NTf}_2]$ ser mais largo e flexível agrava a sobreposição de densidade de interação dispersiva. [256], [271], [272] O anião $[\text{OTF}]$ é mais pequeno e rígido do que o $[\text{NTf}_2]$. [271], [272] O anião $[\text{OTF}]$ promove interações, por meio dispersivo, mais intensas com hidrocarbonetos aromáticos. [256], [271], [272] Durgesh Wagle et al. reportaram que o anião $[\text{NTf}_2]$ à base do catião imidazólio, nomeadamente o $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]$, possuía as interações menos favoráveis (em termos de ΔG , energia livre de adsorção) para os seis PAHs que estudaram, onde se encontrava o perileno e o coroneno. [273] Estes resultados validam, de forma comparativa, a maior mobilidade superficial do $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ na superfície dos filmes finos dos PAHs, promovendo a localização preferencial das gotículas de $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ para os espaços confinados.

A análise morfológica permite concluir que a área livre mínima para promover a nucleação (ALMN) é maior e dominante para o $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OTF}]$, dado que existe uma maior adesão deste líquido iónico através do anião $[\text{OTF}]$ aos hidrocarbonetos aromáticos. [256], [271], [272] Para uma ALMN elevada, as gotículas tendem a ficar na superfície e, dada a baixa mobilidade superficial (grande afinidade) um menor número de gotículas tenderá para os espaços confinados. Para uma ALMN mais pequena, ocorre movimentos das gotículas para os espaços confinados.

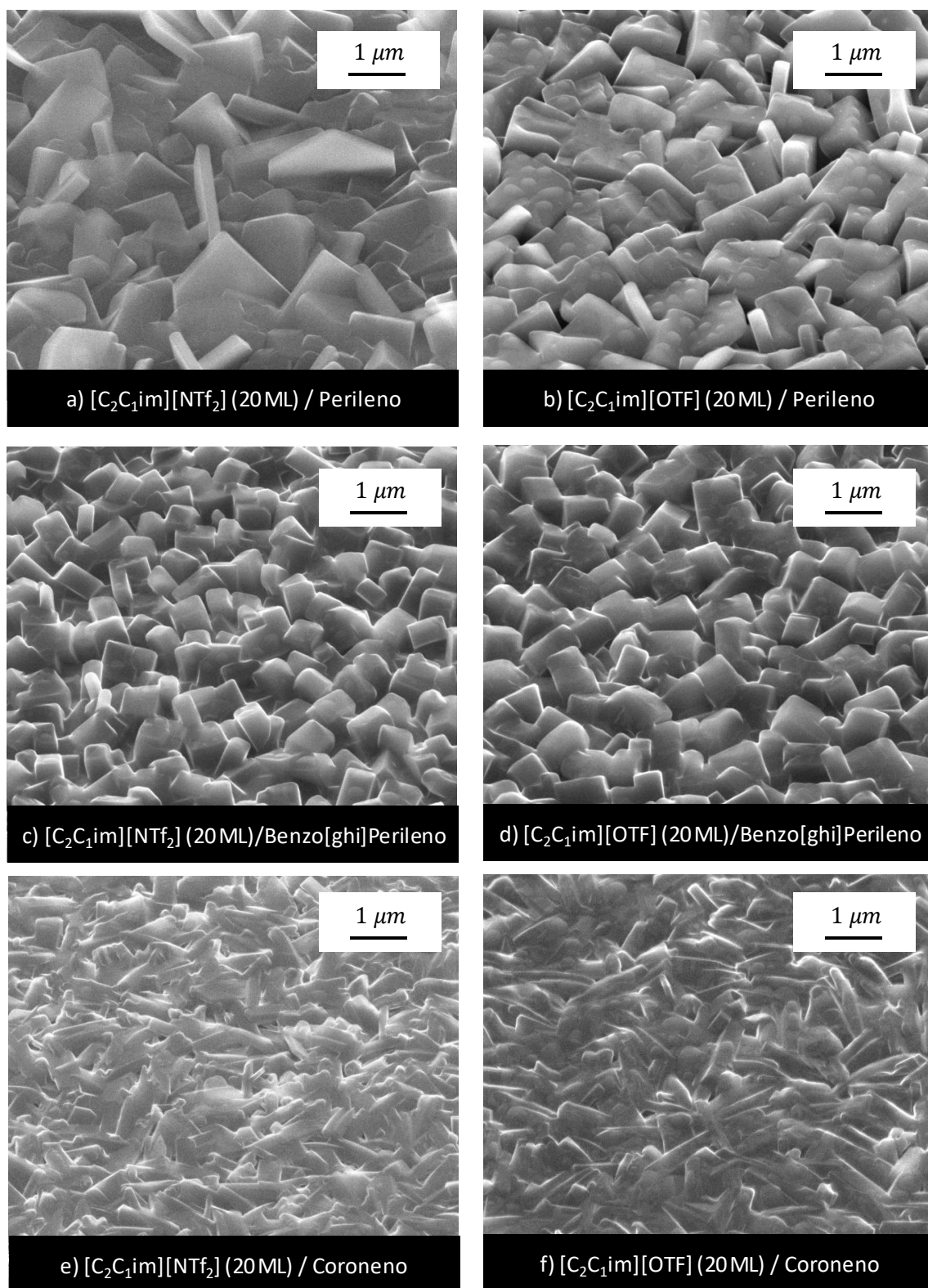


Figura 4.24 - Imagens topográficas de líquidos iônicos (LIs) depositados em superfícies de perileno, benzo[ghi]perileno e coroneno: morfologia de micro- e nanogotículas de LIs e ocupação dos espaços confinados para 20 ML de $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ em perileno (a), benzo[ghi]perileno (c) e coroneno (e); morfologia de micro- e nanogotículas de LIs e ocupação dos espaços confinados para 20 ML de $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$ em perileno (b), benzo[ghi]perileno (d) e coroneno (f). Imagens adquiridas por microscopia eletrônica de varrimento (SEM) usando o detetor por eletrões secundários (SE). Imagens laterais, vista a 45° (25 000 X).

Estes resultados permitem afirmar sobre a menor adesão do $[C_2C_1im][NTf_2]$ para o perileno, benzo[ghi]perileno e coroneno, para além do pentaceno, já discutido, em comparação com a maior adesão do $[C_2C_1im][OTF]$ para as mesmas superfícies, onde neste último a área livre mínima para nucleação é dominante para o deslocamento de gotículas para os espaços confinados. [256]

5. Conclusão

A motivação e os objetivos propostos para esta dissertação foram atingidos, provando-se a dinâmica de líquidos iónicos (LIs) em superfícies com/sem espaços confinados. As técnicas de deposição física a vapor (PVD) utilizadas foram a evaporação térmica sob pressão reduzida utilizando a metodologia de efusão de Knudsen, e a deposição por pulverização catódica (*sputtering*). Estas técnicas apresentaram uma elevada reprodutibilidade na formação de filmes, o que permitiu avaliar as propriedades superficiais/interfaciais de líquidos iónicos nos substratos. O *sputtering* permitiu ainda avaliar a dinâmica superficial dos LIs e a formação de filmes finos a partir da coalescência de micro- e nanogotículas.

A deposição de micro- e nanogotículas dos dois LIs foi explorada em diferentes superfícies verificando-se que a distribuição de tamanhos, forma, geometria e áreas ocupadas das gotículas formadas dependem das tensões superficiais/interfaciais, do balanço entre os estados termodinâmico e cinético do sistema e da natureza do anião constituinte do líquido iónico. Em ITO, a deposição de $[C_2C_1im][OTf]$ leva a uma elevada difusão superficial das gotículas, indicando que, neste substrato, as interações catião-anião são mais intensas do que as interações do líquido iónico com a superfície, comparativamente ao $[C_2C_1im][NTf_2]$. Com o aumento do número de monocamadas depositadas de líquido iónico, a distribuição de tamanhos é heterogénea, resultante do estado cinético dominante do sistema, permitindo o aparecimento de duas ordens de coalescência para $[C_2C_1im][OTf]$ e apenas uma ordem de coalescência para $[C_2C_1im][NTf_2]$. O *sputtering* permitiu corroborar a elevada difusão superficial de $[C_2C_1im][OTf]$ na superfície de ITO levando à formação de um filme com topografia heterogénea, comparativamente à topografia homogénea verificada para o $[C_2C_1im][NTf_2]$. Com aumento da quantidade de massa depositada e após tratamento de superfície, estruturas rugosas foram observadas à superfície dos filmes de LIs. Estas estruturas são explicadas pela complexa interação dos *clusters* de AuPd bombardeados e do plasma em sistemas de não-equilíbrio juntando a isso os fenómenos de capilaridade nos espaços confinados. Estes efeitos do *sputtering* (plasma e deposição de espécies metálicas) podem estar a ser praticados simultaneamente. A presença de AuPd induz a molhabilidade dos líquidos iónicos nos substratos, verificando-se um processo de nucleação e crescimento em camada-por camada mais intenso para $[C_2C_1im][NTf_2]$ do que do $[C_2C_1im][OTf]$, e, posteriormente uma nucleação e crescimento por ilhas. A boa adesão e molhabilidade de ambos os LIs em filmes de AuPd são explicadas pela afinidade entre o catião imidazólio e o paládio (formação de

carbenos, complexos estáveis). Adicionalmente, observou-se nesses sistemas a presença das estruturas rugosas pela ação do plasma/bombardeamento de AuPd, o qual comprovou também a grande adesão do líquido iónico à superfície de AuPd.

A dinâmica superficial dos LIs foi ainda investigada em hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs). Inicialmente, estudos semelhantes aos realizados em ITO foram realizados em filmes finos de pentaceno. Nestes sistemas, a área livre mínima para permitir a nucleação é inferior para o $[C_2C_{1im}][OTf]$ do que para o $[C_2C_{1im}][NTf_2]$, resultante da baixa mobilidade superficial do $[C_2C_{1im}][OTf]$ em pentaceno devido às interações dispersivas do grupo sulfonato com o meio aromático. A deposição de pentaceno em substratos contendo gotículas de líquido iónico é dependente da forma, geometria e difusão superficial das próprias gotículas. Um filme de pentaceno com baixa rugosidade/topografia heterogénea é verificada aquando da sua deposição em $[C_2C_{1im}][OTf]$, dada a grande afinidade deste líquido iónico para com o pentaceno, contrariamente ao que se verifica em $[C_2C_{1im}][NTf_2]$. Um modelo de nucleação e crescimento de filmes de pentaceno em líquidos iónicos foi proposto. Inicialmente, ocorre uma nucleação e crescimento por ilhas (3D) e, para tempos mais longos, o mecanismo de camada-por-camada (típico de filmes finos de pentaceno evaporados sob pressão reduzida) é dominante, mas dependente do processo anterior 3D. As deposições simultâneas de líquido iónico e pentaceno permitiram explorar e racionalizar a formação de nanoestruturas (nanocompósitos) de pentaceno + líquido iónico, ou seja, nano-confinamento de líquido iónico em pentaceno. Este confinamento é total para o $[C_2C_{1im}][OTf]$ e parcial para o $[C_2C_{1im}][NTf_2]$, resultante das diferentes afinidades dos dois LIs para o pentaceno. A formação destas nanoestruturas foi reprodutível e caracteriza-se pela presença de gotículas de LIs envolvidas em camadas de pentaceno. Este confinamento foi validado pelo *sputtering* e mostrou-se que as características óticas do pentaceno, nomeadamente o hiato de energia, se mantêm com a presença de líquido iónico, sugerindo que os domínios fásicos das nanoestruturas apresentadas têm um comportamento semelhante aos da fase *bulk*, com importantes implicações no campo de investigação em optoelectrónica.

A localização preferencial de líquidos iónicos em espaços confinados foi explorada em cristais de quartzo revestidas com Au, Ag e Al, e em PAHs, como tetraceno, perileno, benzo[ghi]perileno e coroneno. Em sistemas como os cristais de quartzo, a dinâmica superficial para os espaços confinados tem influência nas respostas mecânicas dos ressonadores. Os dois líquidos iónicos induziam, sistematicamente, uma perda de sensibilidade do ressonador com uma frequência de 6 MHz, aquando a deposição de uma carga entre 6 – 7 kHz de LI. Esta evidência experimental é explicada pela presença

de oscilação das gotículas. Desta forma, foi desenvolvido um modelo de frequência de oscilação da gotícula para cada um dos líquidos iónicos estudados nos três metais que revestem os cristais de quartzo, mostrando que a frequência de saturação correspondia à frequência total das gotículas individuais. Este modelo permitiu determinar os ângulos de contacto, que foram avaliados pelas observações das imagens de SEM, pelo modo de ES, onde as gotículas mais escuras (maior intensidade de sinal) possuem ângulos de contacto maiores e gotículas mais claras (menor intensidade de sinal) possuem ângulos de contacto menores. Com este resultado conclui-se que o fator de qualidade era bastante inferior à unidade, o que contradizia o modelo Kanazawa, onde se propôs uma correção ao mesmo enaltecendo o efeito dos espaços confinados. Adicionalmente, foi representado, graficamente, a evolução temporal do raio da gotícula, descrevendo as primeiras e segundas ordens de coalescência. Apesar de estes modelos descreverem bem os líquidos iónicos estudados, não são introduzidos neles os efeitos de tensão interfacial ou constantes de interação entre o líquido iónico e o substrato. Neste seguimento, seria útil perceber a resposta deste modelo para uma família de líquidos iónicos. No entanto, este modelo apresenta-se limitador quando a molhabilidade dos LIs é elevada, nomeadamente, para ângulos de contacto inferiores a 10° . Relativamente à evolução temporal do raio de gotícula, é importante referir que este pode ser sensível a pequenas variações do fluxo mássico da deposição.

Concluiu-se que a dinâmica para os espaços confinados pelos LIs nos restantes PAHs é dependente da menor ou maior adesão e da área mínima livre para promover a nucleação. Nas superfícies de perileno, benzo[ghi]perileno e coroneno, não se evidenciavam gotículas de $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ dada a sua dinâmica para os espaços confinados. Contrariamente, para o $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$, verificou-se que a área livre mínima para promover a nucleação (ALMN) é dominante, uma vez que com uma ALMN reduzida, as gotículas tendem para os espaços confinados enquanto que para uma ALMN elevada ocorre a presença de gotículas na superfície. Estes resultados mostram a grande adesão do $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}]$ resultado das intensas interações dispersivas entre o anião $[\text{OTf}]$ (mais pequeno e rígido) pelo grupo sulfonato e os hidrocarbonetos aromáticos. A menor adesão de $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ para os compostos aromáticos é resultado das fracas interações dispersivas do anião $[\text{NTf}_2]$ pelos grupos dos dióxidos de enxofre com os hidrocarbonetos aromáticos. Desta forma, uma maior mobilidade superficial é encontrada na interface de $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ -PAHs promovendo a localização preferencial das gotículas do $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ para os espaços confinados localizados nas fronteiras dos grãos. O facto de o líquido iónico se localizar nas fronteiras dos grãos é excelente do ponto de vista da aplicação destes materiais em dispositivos

optoelectrónicos. Este resultado tem enorme importância. A dinâmica dos LIs para os espaços confinados é verificada comparando a dinâmica dos LIs em substratos rugosos contendo cavidades naturais e com substratos sem espaços confinados, como encontrado para um filme fino de tetraceno e em ITO, onde as gotículas se distribuem em toda a sua superfície. O enchimento dos espaços confinados é favorecido pela utilização de LIs com menor adesão e com interações menos favoráveis para compostos aromáticos.

De facto, esta dissertação revelou que a dinâmica superficial dos LIs é um campo de investigação promissor no compromisso da interpretação das suas dinâmicas em espaços confinados.

6. Perspetivas Futuras

Os resultados obtidos nesta dissertação permitiram perspetivar futuras investigações relativamente ao confinamento dos líquidos iónicos. Estudar deposições simultâneas destes mesmos líquidos iónicos com os outros PAHs tais como tetraceno, perileno, benzo[ghi]perileno e coroneno para entender a topografia e morfologia pode ser um possível trajeto de investigação. Desta forma, seria possível responder à questão: será que é possível voltar a confinar os líquidos iónicos como o que se verificou com os sistemas de deposição simultânea entre os LIs e pentaceno? Estes estudos poderão ser realizados para LIs de cadeia curta e com regiões altamente polares, mas o objetivo seria completar o estudo da dinâmica superficial dos pares catião-anião, utilizando LIs de cadeia longa (aumentando os domínios apolares), e o efeito destes na topografia e morfologia dos filmes/nanocompósitos.

Paralelamente, no campo da energia sustentável e desenvolvimento de células solares fotovoltaicas eficientes, os estudos de confinamento de LIs têm-se centrado em perovskitas pela avaliação do efeito dos LIs na sua estabilidade e na eficiência. Desta forma, um estudo futuro estaria projetado na aplicação do confinamento dos LIs em filmes finos de perovskitas, recorrendo a metodologias de deposição física a vapor a partir de várias fontes de deposição (deposição simultânea). Neste caso, os líquidos iónicos seriam de cadeia curta ou cadeia longa com variações do anião ou do catião. Dada a localização preferencial dos LIs em espaços confinados, a possibilidade das nanogotículas de LIs serem incorporadas nos defeitos estruturais/fronteiras de grão dos filmes de perovskita é uma perspetiva de investigação estimulante que poderá aumentar a estabilidade operacional da célula solar e evitar fenómenos de degradação.

Referências

- [1] S. Zhang, J. Zhang, Y. Zhang, and Y. Deng, "Nanoconfined Ionic Liquids," *Chem. Rev.*, vol. 117, no. 10, pp. 6755–6833, 2017.
- [2] W. Xu, E. I. Cooper, and C. A. Angell, "Ionic liquids: Ion mobilities, glass temperatures, and fragilities," *J. Phys. Chem. B*, vol. 107, no. 25, pp. 6170–6178, 2003.
- [3] M. J. Earle *et al.*, "The distillation and volatility of ionic liquids," *Nature*, vol. 439, no. 7078, pp. 831–834, 2006.
- [4] J. M. S. S. Esperança, J. N. C. Lopes, M. Tariq, L. M. N. B. F. Santos, J. W. Magee, and L. P. N. Rebelo, "Volatility of aprotic ionic liquids- A review," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 55, no. 1, pp. 3–12, 2010.
- [5] A. Triolo, O. Russina, H. J. Bleif, and E. Di Cola, "Nanoscale segregation in room temperature ionic liquids," *J. Phys. Chem. B*, vol. 111, no. 18, pp. 4641–4644, 2007.
- [6] J. N. A. Canongia Lopes and A. A. H. Pádua, "Nanostructural organization in ionic liquids," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 7, pp. 3330–3335, 2006.
- [7] L. Gontrani, O. Russina, F. Lo Celso, R. Caminiti, G. Annat, and A. Triolo, "Liquid structure of trihexyltetradecylphosphonium chloride at ambient temperature: An x-ray scattering and simulation study," *J. Phys. Chem. B*, vol. 113, no. 27, pp. 9235–9240, 2009.
- [8] T. Pott and P. Méléard, "New insight into the nanostructure of ionic liquids: A small angle X-ray scattering (SAXS) study on liquid tri-alkyl-methyl-ammonium bis(trifluoromethanesulfonyl)amides and their mixtures," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, no. 26, pp. 5469–5475, 2009.
- [9] A. Triolo, O. Russina, B. Fazio, G. B. Appetecchi, M. Carewska, and S. Passerini, "Nanoscale organization in piperidinium-based room temperature ionic liquids," *J. Chem. Phys.*, vol. 130, no. 16, 2009.
- [10] C. S. Santos, H. V. R. Annapureddy, N. S. Murthy, H. K. Kashyap, E. W. Castner, and C. J. Margulis, "Temperature-dependent structure of methyltributylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide: X ray scattering and simulations," *J. Chem. Phys.*, vol. 134, no. 6, 2011.

- [11] D. Xiao *et al.*, "Effect of cation symmetry and alkyl chain length on the structure and intermolecular dynamics of 1,3-dialkylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl) amide ionic liquids," *J. Phys. Chem. B*, vol. 113, no. 18, pp. 6426–6433, 2009.
- [12] O. Russina and A. Triolo, "New experimental evidence supporting the mesoscopic segregation model in room temperature ionic liquids," *Faraday Discuss.*, vol. 154, pp. 97–109, 2012.
- [13] O. Russina *et al.*, "Morphology and intermolecular dynamics of 1-Alkyl-3-methylimidazolium bis{(trifluoromethane)sulfonyl}amide ionic liquids: Structural and dynamic evidence of nanoscale segregation," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 21, p. 424121, 2009.
- [14] A. Triolo, O. Russina, B. Fazio, R. Triolo, and E. Di Cola, "Morphology of 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate room temperature ionic liquids," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 457, no. 4–6, pp. 362–365, 2008.
- [15] L. M. N. B. F. Santos *et al.*, "Ionic liquids: First direct determination of their cohesive energy," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, no. 2, pp. 284–285, 2007.
- [16] A. S. M. C. Rodrigues and L. M. N. B. F. Santos, "Nanostructuring Effect on the Thermal Behavior of Ionic Liquids," *ChemPhysChem*, vol. 17, no. 10, pp. 1512–1517, 2016.
- [17] D. Matulis, "Thermodynamics of the hydrophobic effect. III. Condensation and aggregation of alkanes, alcohols, and alkylamines," *Biophys. Chem.*, vol. 93, no. 1, pp. 67–82, 2001.
- [18] M. A. A. Rocha *et al.*, "High-accuracy vapor pressure data of the extended [CnC1im][Ntf2] ionic liquid series: Trend changes and structural shifts," *J. Phys. Chem. B*, vol. 115, no. 37, pp. 10919–10926, 2011.
- [19] A. Balducci, W. A. Henderson, M. Mastragostino, S. Passerini, P. Simon, and F. Soavi, "Cycling stability of a hybrid activated carbon//poly(3-methylthiophene) supercapacitor with N-butyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide ionic liquid as electrolyte," *Electrochim. Acta*, vol. 50, no. 11, pp. 2233–2237, 2005.
- [20] M. Gorlov and L. Kloo, "Ionic liquid electrolytes for dye-sensitized solar cells," *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, no. 20, pp. 2655–2666, 2008.

- [21] S. Menne, T. Vogl, and A. Balducci, "Lithium coordination in protic ionic liquids," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 12, pp. 5485–5489, 2014.
- [22] A. Rehman and X. Zeng, "Ionic liquids as green solvents and electrolytes for robust chemical sensor development," *Acc. Chem. Res.*, vol. 45, no. 10, pp. 1667–1677, 2012.
- [23] H. Sakaebe, H. Matsumoto, and K. Tatsumi, "Discharge-charge properties of Li/LiCoO₂ cell using room temperature ionic liquids (RTILs) based on quaternary ammonium cation - Effect of the structure," *J. Power Sources*, vol. 146, no. 1–2, pp. 693–697, 2005.
- [24] A. Balducci *et al.*, "High temperature carbon-carbon supercapacitor using ionic liquid as electrolyte," *J. Power Sources*, vol. 165, no. 2, pp. 922–927, 2007.
- [25] H. Sakaebe and H. Matsumoto, "N-methyl-N-propylpiperidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (PP13-TFSI) - Novel electrolyte base for Li battery," *Electrochem. commun.*, vol. 5, no. 7, pp. 594–598, 2003.
- [26] C. Cadena, J. L. Anthony, J. K. Shah, T. I. Morrow, J. F. Brennecke, and E. J. Maginn, "Why is CO₂ so Soluble in Imidazolium-Based Ionic Liquids?," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 16, pp. 5300–5308, 2004.
- [27] L. A. Blanchard, Z. Gu, and J. F. Brennecke, "High-pressure phase behavior of ionic liquid/CO₂ systems," *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, no. 12, pp. 2437–2444, 2001.
- [28] T. Yoshida *et al.*, "Electrodeposition of inorganic/organic hybrid thin films," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 19, no. 1, pp. 17–43, 2009.
- [29] F. Xiao, C. Hangarter, B. Yoo, Y. Rheem, K. H. Lee, and N. V. Myung, "Recent progress in electrodeposition of thermoelectric thin films and nanostructures," *Electrochim. Acta*, vol. 53, no. 28, pp. 8103–8117, 2008.
- [30] C. P. Chan, H. Lam, and C. Surya, "Preparation of Cu₂ZnSnS₄ films by electrodeposition using ionic liquids," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 94, no. 2, pp. 207–211, 2010.
- [31] J. Park, J. Lee, and C. K. Lee, "Synthesis of lithium thin film by electrodeposition from ionic liquid," *Appl. Mech. Mater.*, vol. 217–219, no. November 2012, pp. 1049–1052, 2012.
- [32] A. C. Rastogi and N. R. Janardhana, "Properties of CuSbS₂ thin films

- electrodeposited from ionic liquids as p-type absorber for photovoltaic solar cells,” *Thin Solid Films*, vol. 565, pp. 285–292, 2014.
- [33] T. Tsuda and C. L. Hussey, “Electrodeposition of photocatalytic AlInSb semiconductor alloys in the Lewis acidic aluminum chloride-1-ethyl-3-methylimidazolium chloride room-temperature ionic liquid,” *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 18, pp. 6220–6225, 2008.
- [34] Y. Chen, C. Davoisne, J. M. Tarascon, and C. Guéry, “Growth of single-crystal copper sulfide thin films via electrodeposition in ionic liquid media for lithium ion batteries,” *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 12, pp. 5295–5299, 2012.
- [35] F. Endres, “On the electrodeposition of tantalum from three different ionic liquids with the bis(trifluoromethyl sulfonyl) amide anion,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 12, no. 8, pp. 1648–1648, 2010.
- [36] M. A. Néouze, J. Le Bideau, and A. Vioux, “Versatile heat resistant solid electrolytes with performances of liquid electrolytes,” *Prog. Solid State Chem.*, vol. 33, no. 2–4 SPEC. ISS., pp. 217–222, 2005.
- [37] L. J. Cote, F. Kim, and J. Huang, “Langmuir-blodgett assembly of graphite oxide single layers,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 3, pp. 1043–1049, 2009.
- [38] D. K. Schwartz, “Langmuir-Blodgett film structure,” *Surf. Sci. Rep.*, vol. 27, no. 7–8, pp. 245–334, 1997.
- [39] P. G. de Gennes, “Deposition of Langmuir-Blodgett layers,” *Colloid Polym. Sci.*, vol. 264, no. 5, pp. 463–465, 1986.
- [40] J. H. Lee, K. H. Ko, and B. O. Park, “Electrical and optical properties of ZnO transparent conducting films by the sol-gel method,” *J. Cryst. Growth*, vol. 247, no. 1–2, pp. 119–125, 2003.
- [41] J. H. Lee and B. O. Park, “Transparent conducting ZnO:Al, In and Sn thin films deposited by the sol-gel method,” *Thin Solid Films*, vol. 426, no. 1–2, pp. 94–99, 2003.
- [42] Z. Li, Y. Xiao, W. Xue, Q. Yang, and C. Zhong, “Ionic Liquid/Metal-Organic Framework Composites for H₂S Removal from Natural Gas: A Computational Exploration,” 2015.
- [43] M. P. Singh, R. K. Singh, and S. Chandra, “Studies on imidazolium-based ionic liquids having a large anion confined in a nanoporous silica gel matrix,” *J. Phys.*

- Chem. B*, vol. 115, no. 23, pp. 7505–7514, 2011.
- [44] Y. Wang, C. Li, X. Guo, and G. Wu, “The influence of silica nanoparticles on ionic liquid behavior: A clear difference between adsorption and confinement,” *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 14, no. 10, pp. 21045–21052, 2013.
- [45] A. K. Gupta, M. P. Singh, R. K. Singh, and S. Chandra, “Low density ionogels obtained by rapid gellification of tetraethyl orthosilane assisted by ionic liquids,” *Dalt. Trans.*, vol. 41, no. 20, pp. 6263–6271, 2012.
- [46] M. Nayeri *et al.*, “The role of the ionic liquid C6C1ImTFSI in the sol-gel synthesis of silica studied using in situ SAXS and Raman spectroscopy,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 15, pp. 9841–9848, 2015.
- [47] E. R. Cooper, C. D. Andrews, P. S. Wheatley, P. B. Webb, P. Wormald, and R. E. Morris, “Ionic liquids and eutectic mixtures as solvent and template in synthesis of zeolite analogues,” *Nature*, vol. 430, no. 7003, pp. 1012–1016, 2004.
- [48] M. Purica, E. Budianu, E. Rusu, M. Danila, and R. Gavrilă, “Optical and structural investigation of ZnO thin films prepared by chemical vapor deposition (CVD),” *Thin Solid Films*, vol. 403–404, pp. 485–488, 2002.
- [49] P. S. Bakshi, R. Gusain, and O. P. Khatri, “Microtribological properties of a spin-coated thin film of 1-butyl-3-(propyltrimethoxysilane)imidazolium bis(mandelato)borate ionic liquid,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 82, pp. 78296–78302, 2016.
- [50] R. Gusain *et al.*, “Self-assembled thin film of imidazolium ionic liquid on a silicon surface: Low friction and remarkable wear-resistivity,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 364, pp. 878–885, 2016.
- [51] M. Shahiduzzaman *et al.*, “Viscosity effect of ionic liquid-assisted controlled growth of CH₃NH₃PbI₃ nanoparticle-based planar perovskite solar cells,” *Org. Electron.*, vol. 48, pp. 147–153, 2017.
- [52] M. Shahiduzzaman, K. Yamamoto, Y. Furumoto, T. Kuwabara, K. Takahashi, and T. Taima, “Ionic liquid-assisted growth of methylammonium lead iodide spherical nanoparticles by a simple spin-coating method and photovoltaic properties of perovskite solar cells,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 95, pp. 77495–77500, 2015.
- [53] I. Mukherjee, S. Mukherjee, B. Naskar, S. Ghosh, and S. P. Moulik, “Amphiphilic behavior of two phosphonium based ionic liquids,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol.

395, no. 1, pp. 135–144, 2013.

- [54] B. Dong, N. Li, L. Zheng, L. Yu, and T. Inoue, “Surface adsorption and micelle formation of surface active ionic liquids in aqueous solution,” *Langmuir*, vol. 23, no. 8, pp. 4178–4182, 2007.
- [55] K. Shimizu, J. N. Canongia Lopes, and A. M. P. S. Gonçalves Da Silva, “Ionic Liquid Films at the Water-Air Interface: Langmuir Isotherms of Tetra-alkylphosphonium-Based Ionic Liquids,” *Langmuir*, vol. 31, no. 30, pp. 8371–8378, 2015.
- [56] V. K. Sharma and R. Mukhopadhyay, “Deciphering interactions of ionic liquids with biomembrane,” *Biophys. Rev.*, vol. 10, no. 3, pp. 721–734, 2018.
- [57] A. M. P. S. Gonçalves Da Silva, “Interaction of Hydrophobic Ionic Liquids with Lipids in Langmuir Monolayers,” *Langmuir*, vol. 34, no. 13, pp. 3797–3805, 2018.
- [58] K. Ueno, K. Hata, T. Katakabe, M. Kondoh, and M. Watanabe, “Nanocomposite ion gels based on silica nanoparticles and an ionic liquid: Ionic transport, viscoelastic properties, and microstructure,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 112, no. 30, pp. 9013–9019, 2008.
- [59] S. Werner, N. Szesni, M. Kaiser, M. Haumann, and P. Wasserscheid, “A scalable preparation method for silp and scill ionic liquid thin-film materials,” *Chem. Eng. Technol.*, vol. 35, no. 11, pp. 1962–1967, 2012.
- [60] S. J. Pan, W. T. Tsai, and I. W. Sun, “Electrodeposition of Al-Zn on Magnesium alloy from ZnCl₂ -containing ionic liquids,” *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 13, no. 9, pp. 69–71, 2010.
- [61] J. M. Yang, S. P. Gou, and I. W. Sun, “Single-step large-scale and template-free electrochemical growth of Ni-Zn alloy filament arrays from a zinc chloride based ionic liquid,” *Chem. Commun.*, vol. 46, no. 15, pp. 2686–2688, 2010.
- [62] S. Dai, Y. H. Ju, H. J. Gao, J. S. Lin, S. J. Pennycook, and C. E. Barnes, “Preparation of silica aerogel using ionic liquids as solvents,” *Chem. Commun.*, no. 3, pp. 243–244, 2000.
- [63] Y. Zhou and M. Antonietti, “A Series of Highly Ordered, Super-Microporous, Lamellar Silicas Prepared by Nanocasting with Ionic Liquids,” *Chem. Mater.*, vol. 16, no. 3, pp. 544–550, 2004.
- [64] B. Lee, H. Luo, C. Y. Yuan, J. S. Lin, and S. Dai, “Synthesis and characterization

- of organic–inorganic hybrid mesoporous silica materials with new templates,” *Chem. Commun.*, vol. 4, no. 2, pp. 240–241, 2004.
- [65] S. Uhlenbrock, “Chemical vapor deposition methods utilizing ionic liquids,” US6998152 (B2) [online], 2002.
- [66] E. J. M. Filipe *et al.*, “Crystalline-like structures and multilayering in Langmuir films of ionic liquids at the air-water interface,” *Chem. Commun.*, vol. 52, no. 32, pp. 5585–5588, 2016.
- [67] D. Magalhães e Silva, T. Ribeiro, L. C. Branco, R. Colaço, A. Gonçalves da Silva, and B. Saramago, “Hydrophobic ionic liquids at liquid and solid interfaces,” *Tribol. Int.*, vol. 129, no. June 2018, pp. 459–467, 2019.
- [68] Y. H. Chiu and R. A. Dressler, *Ionic liquids for space propulsion*, vol. 975, no. 8. 2007.
- [69] F. Rietzler, M. Piermaier, A. Deyko, H. P. Steinrück, and F. Maier, “Electrospray ionization deposition of ultrathin ionic liquid films: [C 8C1Im]Cl and [C8C1Im][Tf 2N] on Au(111),” *Langmuir*, vol. 30, no. 4, pp. 1063–1071, 2014.
- [70] P. Lozano and M. Martínez-Sánchez, “Ionic liquid ion sources: Suppression of electrochemical reactions using voltage alternation,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 280, no. 1, pp. 149–154, 2004.
- [71] M. Gamero-Gastano and V. Hruby, “Electrospray as a source of nanoparticles for efficient colloid thrusters,” *J. Propuls. Power*, vol. 17, no. 5, pp. 977–987, 2001.
- [72] J. C. S. Costa, A. Mendes, and L. M. N. B. F. Santos, “Morphology of Imidazolium-Based Ionic Liquids as Deposited by Vapor Deposition: Micro-/Nanodroplets and Thin Films,” *ChemPhysChem*, pp. 2123–2127, 2016.
- [73] J. C. S. Costa, A. F. S. M. G. Coelho, A. Mendes, and L. M. N. B. F. Santos, “Nucleation and growth of microdroplets of ionic liquids deposited by physical vapor method onto different surfaces,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 428, pp. 242–249, 2018.
- [74] S. Wegner and C. Janiak, “Metal Nanoparticles in Ionic Liquids,” *Top Curr Chem*, vol. 375, no. 65, pp. 1–32, 2017.
- [75] L. Calabria *et al.*, “Confined naked gold nanoparticles in ionic liquid films,” *Nanoscale*, vol. 9, no. 47, pp. 18753–18758, 2017.
- [76] Y. Takeyama, S. Maruyama, and Y. Matsumoto, “Development of compact CW-

- IR laser deposition system for high-throughput growth of organic single crystals,” *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 12, no. 5, p. 054210, 2011.
- [77] J. Yamaguchi *et al.*, “Combinatorial Pulsed Laser Deposition of Pentacene Films for Field Effect Devices,” *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 25, no. 1, pp. 334–338, 2004.
- [78] S. Maruyama *et al.*, “Molecular beam deposition of nanoscale ionic liquids in ultrahigh vacuum,” *ACS Nano*, vol. 4, no. 10, pp. 5946–5952, 2010.
- [79] R. Krpoun, K. L. Smith, J. P. W. Stark, and H. R. Shea, “Tailoring the hydraulic impedance of out-of-plane micromachined electrospray sources with integrated electrodes,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 16, 2009.
- [80] M. S. Alexander, J. Stark, K. L. Smith, B. Stevens, and B. Kent, “Electrospray performance of microfabricated colloid thruster arrays,” *J. Propuls. Power*, vol. 22, no. 3, pp. 620–627, 2006.
- [81] S. A. Mirkhani, F. Gharagheizi, P. Ilani-Kashkouli, and N. Farahani, “An accurate model for the prediction of the glass transition temperature of ammonium based ionic liquids: A QSPR approach,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 324, pp. 50–63, 2012.
- [82] S. M. Mousavisafavi, F. Gharagheizi, S. A. Mirkhani, and J. Akbari, “A predictive quantitative structure-property relationship for glass transition temperature of 1,3-dialkyl imidazolium ionic liquids: Part 2. the nonlinear approach,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 111, no. 2, pp. 1639–1648, 2013.
- [83] F. Yan, S. Xia, Q. Wang, Q. Shang, and P. Ma, “Predicting the glass transition temperature of ionic liquids by the quantitative structure property relationship method using a topological index,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 358, pp. 166–171, 2013.
- [84] F. Gharagheizi, M. H. Keshavarz, P. Ilani-Kashkouli, N. Farahani, and K. Tumba, “A group contribution method for estimation of glass-transition temperature of 1,3-dialkylimidazolium ionic liquids,” *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 114, no. 3, pp. 1363–1382, 2013.
- [85] K. Mokadem, M. Korichi, and K. Tumba, “An enhanced group-interaction contribution method for the prediction of glass transition temperature of ionic liquids,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 425, pp. 259–268, 2016.
- [86] T. Nishida, Y. Tashiro, and M. Yamamoto, “Physical and electrochemical

- properties of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate for electrolyte,” *J. Fluor. Chem.*, vol. 120, no. 2, pp. 135–141, 2003.
- [87] A. Noda, K. Hayamizu, and M. Watanabe, “Pulsed-gradient spin-echo ^1H and ^{19}F NMR ionic diffusion coefficient, viscosity, and ionic conductivity of non-chloroaluminate room-temperature ionic liquids,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, no. 20, pp. 4603–4610, 2001.
- [88] H. Matsumoto, M. Yanagida, K. Tanimoto, M. Nomura, Y. Kitagawa, and Y. Miyazaki, “Highly conductive room temperature molten salts based on small trimethylalkylammonium cations and bis(trifluoromethylsulfonyl)imide,” *Chem. Lett.*, no. 8, pp. 922–923, 2000.
- [89] Q. S. Liu, M. Yang, P. F. Yan, X. M. Liu, Z. C. Tan, and U. Welz-Biermann, “Density and surface tension of ionic liquids $[\text{Cnpy}][\text{NTf}_2]$ ($n = 2, 4, 5$),” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 55, no. 11, pp. 4928–4930, 2010.
- [90] A. F. and A. T. Ronald Gobel, “Tuning the phase behavior of ionic liquids in organically functionalized silica ionogels,” *Dalt. Trans.*, vol. 39, no. 2, pp. 603–611, 2010.
- [91] M. Villanueva, J. J. Parajó, P. B. Sánchez, J. García, and J. Salgado, “Liquid range temperature of ionic liquids as potential working fluids for absorption heat pumps,” *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 91, pp. 127–135, 2015.
- [92] H. F. D. Almeida *et al.*, “Cation alkyl side chain length and symmetry effects on the surface tension of ionic liquids,” *Langmuir*, vol. 30, no. 22, pp. 6408–6418, 2014.
- [93] S. Chowdhury, R. S. Mohan, and J. L. Scott, “Reactivity of ionic liquids,” *Tetrahedron*, vol. 63, no. 11, pp. 2363–2389, 2007.
- [94] F. Rietzler, B. May, H. P. Steinrück, and F. Maier, “Switching adsorption and growth behavior of ultrathin $[\text{C}_2\text{C}_1\text{Im}][\text{OTf}]$ films on Au(111) by Pd deposition,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 18, no. 36, pp. 25143–25150, 2016.
- [95] J. C. S. Costa, J. Azevedo, J. P. Araújo, L. M. N. B. F. Santos, and A. Mendes, “High purity and crystalline thin films of methylammonium lead iodide perovskites by a vapor deposition approach,” *Thin Solid Films*, vol. 664, pp. 12–18, 2018.
- [96] T. Ala-Nissila, R. Ferrando, and S. C. Ying, “Collective and single particle diffusion on surfaces,” *Adv. Phys.*, vol. 51, no. 3, pp. 949–1078, 2002.

- [97] and G. E. T. R. Ferrando, R. Spadacini, "Kramers problem in periodic potentials: Jump rate and jump lengths," *Phys. Rev. E*, vol. 48, no. 4, pp. 2437–2451, 1993.
- [98] J. R. Sangoro *et al.*, "Diffusion in ionic liquids: The interplay between molecular structure and dynamics," *Soft Matter*, vol. 7, no. 5, pp. 1678–1681, 2011.
- [99] A. W. Taylor, P. Licence, and A. P. Abbott, "Non-classical diffusion in ionic liquids," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, no. 21, pp. 10147–10154, 2011.
- [100] O. Y. Fajardo, S. DI Lecce, and F. Bresme, "Molecular dynamics simulation of imidazolium C:nMIM-BF₄ ionic liquids using a coarse grained force-field," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 22, no. 3, pp. 1682–1692, 2020.
- [101] J. E. Greene, "Thin Film Nucleation, Growth, and Microstructural Evolution: An Atomic Scale View," in *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings (Third Edition)*, Third Edit., Elsevier Ltd., 2010, pp. 554–620.
- [102] K. N. T. J. W. M. L. C. Feldman, *Electronic thin film science: for electrical engineers and materials scientists*. 1992.
- [103] Haitao Yu Brendan P. Dyett Sachini Kadaoluwa Pathirannahalage Miaosi Li Calum J. Drummond Tamar L. Greaves, "Formation of Surface Protic Ionic Liquid Nanodroplets for Nanofabrication," *Adv. Mater. interfaces*, vol. 7, no. 4, p. 1901647, 2020.
- [104] T. Cremer *et al.*, "Physical vapor deposition of [EMIM][Tf₂N]: A new approach to the modification of surface properties with ultrathin ionic liquid films," *ChemPhysChem*, vol. 9, no. 15, pp. 2185–2190, 2008.
- [105] F. Rietzler, J. Nagengast, H. P. Steinrück, and F. Maier, "Interface of Ionic Liquids and Carbon: Ultrathin [C1C1Im][Tf₂N] Films on Graphite and Graphene," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 50, pp. 28068–28076, 2015.
- [106] T. Cremer, M. Stark, A. Deyko, H. P. Steinrück, and F. Maier, "Liquid/solid interface of ultrathin ionic liquid films: [C 1C1Im][Tf₂N] and [C8C 1Im][Tf₂N] on Au(111)," *Langmuir*, vol. 27, no. 7, pp. 3662–3671, 2011.
- [107] C. Kolbeck *et al.*, "Influence of different anions on the surface composition of ionic liquids studied using ARXPS," *J. Phys. Chem. B*, vol. 113, no. 25, pp. 8682–8688, 2009.
- [108] H. F. D. Almeida, A. R. R. Teles, J. A. Lopes-Da-Silva, M. G. Freire, and J. A. P. Coutinho, "Influence of the anion on the surface tension of 1-ethyl-3-

- methylimidazolium-based ionic liquids,” *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 54, pp. 49–54, 2012.
- [109] A. Luís *et al.*, “Influence of Nanosegregation on the Surface Tension of Fluorinated Ionic Liquids,” *Langmuir*, vol. 32, no. 24, pp. 6130–6139, 2016.
- [110] R. Osada, T. Hoshino, K. Okada, Y. Ohmasa, and M. Yao, “Surface tension of room temperature ionic liquids measured by dynamic light scattering,” *J. Chem. Phys.*, vol. 130, no. 18, 2009.
- [111] V. Halka, R. Tsekov, and W. Freyland, “Peculiarity of the liquid/vapour interface of an ionic liquid: Study of surface tension and viscoelasticity of liquid BMImPF6 at various temperatures,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 7, no. 9, pp. 2038–2043, 2005.
- [112] G. S. and J. W. W. Martino, J. Fernandez de la Mora, Y. Yoshida, “Surface tension measurements of highly conducting ionic liquids,” *Green Chem.*, vol. 8, pp. 390–397, 2006.
- [113] P. Kilaru, G. A. Baker, and P. Scovazzo, “Density and surface tension measurements of imidazolium-, quaternary phosphonium-, and ammonium-based room-temperature ionic liquids: Data and correlations,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 52, no. 6, pp. 2306–2314, 2007.
- [114] J. Klomfar, M. Součková, and J. Pátek, “Surface tension measurements with validated accuracy for four 1-alkyl-3-methylimidazolium based ionic liquids,” *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 42, no. 3, pp. 323–329, 2010.
- [115] L. P. N. Rebelo, J. N. C. Lopes, J. M. S. S. Esperança, and E. Filipe, “On the critical temperature, normal boiling point, and vapor pressure of ionic liquids,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 13, pp. 6040–6043, 2005.
- [116] I. B. Malham, P. Letellier, and M. Turmine, “Evidence of a phase transition in water- 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and water-1-butyl-2,3-dimethylimidazolium tetrafluoroborate mixtures at 298 K: Determination of the surface thermal coefficient, $b_{T,P}$,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 29, pp. 14212–14214, 2006.
- [117] F. Geng *et al.*, “Micelle formation of long-chain imidazolium ionic liquids in aqueous solution measured by isothermal titration microcalorimetry,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 55, no. 1, pp. 147–151, 2010.

- [118] J. Łuczak, C. Jungnickel, I. Łcka, S. Stolte, and J. Hupka, "Antimicrobial and surface activity of 1-alkyl-3-methylimidazolium derivatives," *Green Chem.*, vol. 12, no. 4, pp. 593–601, 2010.
- [119] L. Gaillon, J. Sirieix-Plenet, and P. Letellier, "Volumetric study of binary solvent mixtures constituted by amphiphilic ionic liquids at room temperature (1-alkyl-3-methylimidazolium bromide) and water," *J. Solution Chem.*, vol. 33, no. 11, pp. 1333–1347, 2004.
- [120] B. Dong, X. Zhao, L. Zheng, J. Zhang, N. Li, and T. Inoue, "Aggregation behavior of long-chain imidazolium ionic liquids in aqueous solution: Micellization and characterization of micelle microenvironment," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 317, no. 1–3, pp. 666–672, 2008.
- [121] L. P. N. R. and A. L. Marijana Blesic, Maria Helena Marques, Natalia V. Plechkova, Kenneth R. Seddon, "Self-aggregation of ionic liquids: micelle formation in aqueous solution," *Green Chem.*, vol. 9, no. 5, pp. 481–490, 2007.
- [122] R. L. Gardas, R. Ge, N. A. Manan, D. W. Rooney, and C. Hardacre, "Interfacial tensions of imidazolium-based ionic liquids with water and n-alkanes," *Fluid Phase Equilib.*, vol. 294, no. 1–2, pp. 139–147, 2010.
- [123] U. Domańska and M. Królikowska, "Effect of temperature and composition on the surface tension and thermodynamic properties of binary mixtures of 1-butyl-3-methylimidazolium thiocyanate with alcohols," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 348, no. 2, pp. 661–667, 2010.
- [124] X. J. Zhang, J. Y. Wang, and Y. Q. Hu, "Interfacial tension of n -alkane and ionic liquid systems," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 55, no. 11, pp. 4687–4690, 2010.
- [125] U. Domańska, A. Pobudkowska, and M. Rogalski, "Surface tension of binary mixtures of imidazolium and ammonium based ionic liquids with alcohols, or water: Cation, anion effect," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 322, no. 1, pp. 342–350, 2008.
- [126] J. B. B. Megan D. Mulroe, Bernadeta R. Srijanto, S. Farzad Ahmadi, C. Patrick Collier, "Tuning Superhydrophobic Nanostructures To Enhance Jumping-Droplet Condensation," *ACS Nano*, vol. 11, no. 8, pp. 8499–8510, 2017.
- [127] T. Vander Hoogerstraete, B. Onghena, and K. Binnemans, "Homogeneous liquid-liquid extraction of metal ions with a functionalized ionic liquid," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 4, no. 10, pp. 1659–1663, 2013.

- [128] J. G. Huddleston, H. D. Willauer, R. P. Swatloski, A. E. Visser, and R. D. Rogers, "Room temperature ionic liquids as novel media for 'clean' liquid-liquid extraction," *Chem. Commun.*, no. 16, pp. 1765–1766, 1998.
- [129] G. T. Wei, Z. Yang, and C. J. Chen, "Room temperature ionic liquid as a novel medium for liquid/liquid extraction of metal ions," *Anal. Chim. Acta*, vol. 488, no. 2, pp. 183–192, 2003.
- [130] L. Liu, D. Sun, F. Li, S. Ma, and Z. Tan, "Enantioselective liquid-liquid extraction of valine enantiomers in the aqueous two-phase system formed by the cholinium amino acid ionic liquid copper complexes and salt," *J. Mol. Liq.*, vol. 294, p. 111599, 2019.
- [131] Y. Shi, F., Zhang, Q., Li, D., and Deng, "Silica-gel-confined ionic liquids: a new attempt for the development of supported nanoliquid catalysis," *Chem. Eur. J.*, vol. 11, pp. 5279–5288, 2005.
- [132] P. et al. Neouze, M.A., Le Bideau, J., Gaveau, "Ionogels, new materials arising from the confinement of ionic liquids within silica-derived networks.," *Chem. Mater.*, vol. 18, pp. 3931–3936, 2006.
- [133] S. Gupta, A.K., Verma, Y.L., Singh, R.K., and Chandra, "Studies on an ionic liquid confined in silica nanopores: change T_g and evidence of organic-inorganic linkage at the pore wall surface.," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, pp. 1530–1539, 2014.
- [134] A. Wang, Y.L. and Laaksonen, "interfacial structure and orientation of confined ionic liquids on charged quartz surfaces," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, pp. 23329–23339, 2014.
- [135] M. M. and K. K. Kazuhide Ueno, Motohiro Kasuya, Masayoshi Watanabe, "Resonance shear measurement of nanoconfined ionic liquids," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 12, pp. 4066–4071, 2010.
- [136] S. Chen, S., Wu, G., Sha, M., and Huang, "Transition of ionic liquid bmim PF₆ from liquid to high-melting-point crystal when confined in multiwalled carbon nanotubes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, pp. 2416–2417, 2007.
- [137] R. Futamura *et al.*, "Partial breaking of the Coulombic ordering of ionic liquids confined in carbon nanopores," *Nat. Mater.*, vol. 16, no. 12, pp. 1225–1232, 2017.
- [138] and A. L. Kun Dong, Guohui Zhou, Xiaomin Liu, Xiaoqian Yao, Suojiang Zhang, "Structural evidence for the ordered crystallites of ionic liquid in confined carbon

- nanotubes,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 23, pp. 10013–10020, 2009.
- [139] F. R. Singh, R., Monk, J., and Hung, “A computational study of the behavior of the ionic liquid BMIM+ PF6- confined inside multiwalled carbon nanotubes,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 114, pp. 15478–15485, 2010.
- [140] V. V. Ohba, T., Hata, K., and Chaban, “Nanocrystallization of imidazolium ionic liquids in carbon nanotubes,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 119, pp. 28424–28429, 2015.
- [141] and H. S. Shimou Chen, Keita Kobayashi, Yasumitsu Miyata, Naoki Imazu, Takeshi Saito, Ryo Kitaura, “Morphology and melting behavior of ionic liquids inside single-walled carbon nanotubes,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 41, pp. 14850–14856, 2009.
- [142] S. M. Chathoth, E. Mamontov, S. Dai, X. Wang, P. F. Fulvio, and D. J. Wesolowski, “Fast diffusion in a room temperature ionic liquid confined in mesoporous carbon,” *Epl*, vol. 97, no. 6, 2012.
- [143] El Hassane LahrarAnouar BelhboubPatrice Simon and Céline Merlet, “Ionic Liquids under Confinement: From Systematic Variations of the Ion and Pore Sizes toward an Understanding of the Structure and Dynamics in Complex Porous Carbons,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, no. 1, pp. 1789–1798, 2020.
- [144] W. H. Park, H.S., Choi, Y.S., Jung, Y.M. and Hong, “Intermolecular interaction-induced hierarchical transformation in 1D nanohybrids: analysis of conformational changes by 2D correlation spectroscopy,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, pp. 845–852, 2008.
- [145] Y. Uchida, T. Matsumoto, T. Akita, and N. Nishiyama, “Ion conductive properties in ionic liquid crystalline phases confined in a porous membrane,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, no. 24, pp. 6144–6147, 2015.
- [146] M. Neouze, M.A. and Litschauer, “Confinement of 1-butyl-3-methylimidazolium nitrate in metallic silver,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 112, pp. 16721–16725, 2008.
- [147] T. F. Esterle, D. Sun, M. R. Roberts, P. N. Bartlett, and J. R. Owen, “Evidence for enhanced capacitance and restricted motion of an ionic liquid confined in 2 nm diameter Pt mesopores,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, no. 11, pp. 3872–3881, 2012.
- [148] D. J. V. A. Dos Santos and M. N. D. S. Cordeiro, “Effect of replacing [NTf2] by

- [PF6] anion on the [BMIm][NTf2] ionic liquid confined by gold,” *Mol. Simul.*, vol. 41, no. February, pp. 455–462, 2015.
- [149] Y. Liu, Y. Wang, and J. Li, “Molecular dynamics study of confined ionic liquids in Au nanopore,” *Ionics (Kiel)*, vol. 22, no. 9, pp. 1681–1686, 2016.
- [150] Y. et al. Li, Z., Wang, W., Chen, “Constructing efficient ion nanochannels in alkaline anion exchange membranes by in-situ assembly of poly(ionic liquid) in metal-organic frameworks,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, pp. 2340–2348, 2016.
- [151] Y. Ban *et al.*, “Confinement of Ionic Liquids in Nanocages: Tailoring the Molecular Sieving Properties of ZIF-8 for Membrane-Based CO₂ Capture,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 54, no. 51, pp. 15483–15487, 2015.
- [152] M. Han *et al.*, “Efficient confinement of ionic liquids in MIL-100(Fe) frameworks by the ‘impregnation-reaction-encapsulation’ strategy for biodiesel production,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 43, pp. 37110–37117, 2016.
- [153] N. A. Khan, Z. Hasan, and S. H. Jhung, “Ionic liquid@MIL-101 prepared via the ship-in-bottle technique: Remarkable adsorbents for the removal of benzothiophene from liquid fuel,” *Chem. Commun.*, vol. 52, no. 12, pp. 2561–2564, 2016.
- [154] Y. Chen, Z. Hu, K. M. Gupta, and J. Jiang, “Ionic liquid/metal-organic framework composite for CO₂ capture: A computational investigation,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 44, pp. 21736–21742, 2011.
- [155] S. Bai *et al.*, “Planar perovskite solar cells with long-term stability using ionic liquid additives,” *Nature*, vol. 571, no. 7764, pp. 245–250, 2019.
- [156] A. K. Tripathi, Y. L. Verma, and R. K. Singh, “Thermal, electrical and structural studies on ionic liquid confined in ordered mesoporous MCM-41,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 47, pp. 23809–23820, 2015.
- [157] S. Chen *et al.*, “Unravelling the role of the compressed gas on melting point of liquid confined in nanospace,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 3, no. 8, pp. 1052–1055, 2012.
- [158] W. Shi and D. R. Luebke, “Enhanced gas absorption in the ionic liquid 1-n-hexyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)amide ([hmim][Tf₂N]) confined in silica slit pores: A molecular simulation study,” *Langmuir*, vol. 29, no. 18, pp. 5563–5572, 2013.

- [159] Y. Zuo, Y. Zhang, R. Huang, and Y. Min, "The effect of nanoconfinement on the glass transition temperature of ionic liquids," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 21, no. 1, pp. 22–25, 2019.
- [160] H. Akbarzadeh, M. Abbaspour, S. Salemi, and S. Abdollahzadeh, "Investigation of the melting of ionic liquid [emim][PF₆] confined inside carbon nanotubes using molecular dynamics simulations," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 5, pp. 3868–3874, 2015.
- [161] S. Thürmer, Y. Kobayashi, T. Ohba, and H. Kanoh, "Pore-size dependent effects on structure and vibrations of 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate in nanoporous carbon," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 636, pp. 129–133, 2015.
- [162] Y. L. Verma and R. K. Singh, "Conformational States of Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide in Bulk and Confined Silica Nanopores Probed by Crystallization Kinetics Study," *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 43, pp. 24381–24392, 2015.
- [163] K. Fujie and H. Kitagawa, "Ionic liquid transported into metal-organic frameworks," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 307, pp. 382–390, 2016.
- [164] F. S. and Y. D. Juan Zhang, Qinghua Zhang, Xueli Li, Shimin Liu, Yubo Ma, "Nanocomposites of ionic liquids confined in mesoporous silica gels: preparation, characterization and performance," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 12, pp. 1971–1981, 2010.
- [165] J. Im, S. D. Cho, M. H. Kim, Y. M. Jung, H. S. Kim, and H. S. Park, "Anomalous thermal transition and crystallization of ionic liquids confined in graphene multilayers," *Chem. Commun.*, vol. 48, no. 14, pp. 2015–2017, 2012.
- [166] K. S. Han, X. Wang, S. Dai, and E. W. Hagaman, "Distribution of 1-butyl-3-methylimidazolium bistrifluoromethylsulfonimide in mesoporous silica as a function of pore filling," *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 30, pp. 15754–15762, 2013.
- [167] Y. L. Verma, M. P. Singh, and R. K. Singh, "Effect of ultrasonic irradiation on preparation and properties of ionogels," *J. Nanomater.*, vol. 2012, no. iv, 2012.
- [168] P. Huang, J. A. Latham, D. R. Macfarlane, P. C. Howlett, and M. Forsyth, "A review of ionic liquid surface film formation on Mg and its alloys for improved corrosion performance," *Electrochim. Acta*, vol. 110, pp. 501–510, 2013.
- [169] M. Forsyth, P. C. Howlett, S. K. Tan, D. R. MacFarlane, and N. Birbilis, "An ionic

- liquid surface treatment for corrosion protection of magnesium alloy AZ31,” *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 9, no. 11, pp. 52–55, 2006.
- [170] C. Ye, W. Liu, Y. Chen, and L. Yu, “Room-temperature ionic liquids: A novel versatile lubricant,” *Chem. Commun.*, vol. 21, pp. 2244–2245, 2001.
- [171] B. S. Phillips and J. S. Zabinski, “Ionic liquid lubrication effects on ceramics in a water environment,” *Tribol. Lett.*, vol. 17, no. 3, pp. 533–541, 2004.
- [172] D. Dorjnamjin, M. Ariunaa, and Y. K. Shim, “Synthesis of silver nanoparticles using hydroxyl functionalized ionic liquids and their antimicrobial activity,” *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 9, no. 5, pp. 807–819, 2008.
- [173] K. I. Okazaki, T. Kiyama, K. Hirahara, N. Tanaka, S. Kuwabata, and T. Torimoto, “Single-step synthesis of gold-silver alloy nanoparticles in ionic liquids by a sputter deposition technique,” *Chem. Commun.*, no. 6, pp. 691–693, 2008.
- [174] K. I. Okazaki, T. Kiyama, T. Suzuki, S. Kuwabata, and T. Torimoto, “Thermally induced self-assembly of gold nanoparticles sputter-deposited in ionic liquids on highly ordered pyrolytic graphite surfaces,” *Chem. Lett.*, vol. 38, no. 4, pp. 330–331, 2009.
- [175] K. S. Kim, D. Dembereinyamba, and H. Lee, “Size-selective synthesis of gold and platinum nanoparticles using novel thiol-functionalized ionic liquids,” *Langmuir*, vol. 20, no. 3, pp. 556–560, 2004.
- [176] J. J. and F. E. M. Brettholle, O. Hoff, L. Klarhofer, S. Mathes, W. Maus-Friedrichs, S. Zein El Abedin, S. Krischok, “Plasma electrochemistry in ionic liquids: deposition of copper nanoparticles,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 12, no. 8, pp. 1750–1755, 2010.
- [177] K. Richter, A. Birkner, and A. V. Mudring, “Stabilizer-free metal nanoparticles and metal-metal oxide nanocomposites with long-term stability prepared by physical vapor deposition into ionic liquids,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 49, no. 13, pp. 2431–2435, 2010.
- [178] S. Yang, K. Khare, and P. C. Lin, “Harnessing surface wrinkle patterns in soft matter,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 20, no. 16, pp. 2550–2564, 2010.
- [179] S. Yu, Y. Sun, S. Li, and Y. Ni, “Harnessing fold-to-wrinkle transition and hierarchical wrinkling on soft material surfaces by regulating substrate stiffness and sputtering flux,” *Soft Matter*, vol. 14, no. 32, pp. 6745–6755, 2018.

- [180] O. Höfft, S. Bahr, and V. Kempter, "Investigations with infrared spectroscopy on films of the ionic liquid [EMIM]Tf₂N," *Langmuir*, vol. 24, no. 20, pp. 11562–11566, 2008.
- [181] L. J. Andrews and R. M. Keefer, "The Interaction of Sulfur Dioxide with Aromatic Substances," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 73, no. 9, pp. 4169–4172, 1951.
- [182] S. L. C. Moors, X. Deraet, G. Van Assche, P. Geerlings, and F. De Proft, "Aromatic sulfonation with sulfur trioxide: mechanism and kinetic model," *Chem. Sci.*, vol. 8, no. 1, pp. 680–688, 2016.
- [183] D. H. Zaitsau, K. Fumino, V. N. Emel'Yanenko, A. V. Yermalayeu, R. Ludwig, and S. P. Verevkin, "Structure-property relationships in ionic liquids: A study of the anion dependence in vaporization enthalpies of imidazolium-based ionic liquids," *ChemPhysChem*, vol. 13, no. 7, pp. 1868–1876, 2012.
- [184] M. A. A. Rocha *et al.*, "High-accuracy vapor pressure data of the extended [CnC 1im][Ntf₂] ionic liquid series: Trend changes and structural shifts," *J. Phys. Chem. B*, vol. 115, no. 37, pp. 10919–10926, 2011.
- [185] S. A. Katsyuba *et al.*, "How strong is hydrogen bonding in ionic liquids? Combined x-ray crystallographic, infrared/Raman spectroscopic, and density functional theory study," *J. Phys. Chem. B*, vol. 117, no. 30, pp. 9094–9105, 2013.
- [186] M. Tariq, M. G. Freire, B. Saramago, J. A. P. Coutinho, J. N. C. Lopes, and L. P. N. Rebelo, "Surface tension of ionic liquids and ionic liquid solutions," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, no. 2, pp. 829–868, 2012.
- [187] J. H. Park, C. Buurma, S. Sivananthan, R. Kodama, W. Gao, and T. A. Gessert, "The effect of post-annealing on Indium Tin Oxide thin films by magnetron sputtering method," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 307, pp. 388–392, 2014.
- [188] J. H. W. De Wit, "Structural aspects and defect chemistry in In₂O₃," *J. Solid State Chem.*, vol. 20, no. 2, pp. 143–148, 1977.
- [189] J. H. W. De Wit, J. Van Der Bom, and J. F. De Groot, "The thermoelectric power in In₂O₃," *J. Solid State Chem.*, vol. 25, no. 1, pp. 101–105, 1978.
- [190] H. Köstlin, R. Jost, and W. Lems, "Optical and electrical properties of doped In₂O₃ films," *Phys. Status Solidi*, vol. 29, no. 1, pp. 87–93, 1975.
- [191] P. A. Cox, W. R. Flavell, and R. G. Egddell, "Solid-state and surface chemistry of Sn-doped In₂O₃ ceramics," *J. Solid State Chem.*, vol. 68, no. 2, pp. 340–350,

1987.

- [192] W. S. Jahng, A. H. Francis, H. Moon, J. I. Nanos, and M. D. Curtis, "Is indium tin oxide a suitable electrode in organic solar cells? Photovoltaic properties of interfaces in organic p/n junction photodiodes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 9, 2006.
- [193] E. J. Guo, H. Guo, H. Lu, K. Jin, M. He, and G. Yang, "Structure and characteristics of ultrathin indium tin oxide films," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, no. 1, pp. 98–100, 2011.
- [194] K. Y. Pan, L. Da Lin, L. W. Chang, and H. C. Shih, "Studies on the optoelectronic properties of the thermally evaporated tin-doped indium oxide nanostructures," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 273, pp. 12–18, 2013.
- [195] G. Sauerbrey, "Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung," *Zeitschrift für Phys.*, vol. 155, no. 2, pp. 206–222, 1959.
- [196] P. J. Lamas-Ardisana and A. Costa-García, "Behaviour of the series resonant frequency in electrolyte solutions," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 115, no. 2, pp. 567–574, 2006.
- [197] P. Mark Flowers, Sebastian Kossek, "Nanoscience Instruments," *Quartz Crystal Microbalance (QCM)*, 2020. .
- [198] K. Keiji Kanazawa and J. G. Gordon, "The oscillation frequency of a quartz resonator in contact with liquid," *Anal. Chim. Acta*, vol. 175, no. C, pp. 99–105, 1985.
- [199] L. M. N. B. F. Santos *et al.*, "Development of the Knudsen effusion methodology for vapour pressure measurements of low volatile liquids and solids based on a quartz crystal microbalance," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 126, pp. 171–186, 2018.
- [200] J. N. L. & R. P. S. O. Baek, R. A. Field, M. E. Goldstone, P. W. Kirk, "A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Sources, fate and behavior," *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 60, pp. 279–300, 1991.
- [201] C. A. Menzie, B. B. Potocki, and S. Joseph, "Exposure to Carcinogenic PAHs in The Environment," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 26, no. 7, pp. 1278–1284, 1992.
- [202] C. Aumaitre and J. F. Morin, "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons as Potential Building Blocks for Organic Solar Cells," *Chem. Rec.*, vol. 19, no. 6, pp. 1142–1154, 2019.

- [203] M. Kitamura and Y. Arakawa, "Pentacene-based organic field-effect transistors," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 20, no. 18, 2008.
- [204] F. J. Meyer zu Heringdorf, M. C. Reuter, and R. M. Tromp, "Growth dynamics of pentacene thin films," *Nature*, vol. 412, no. 6846, pp. 517–520, 2001.
- [205] A. Di Carlo, F. Piacenza, A. Bolognesi, B. Stadlober, and H. Maresch, "Influence of grain sizes on the mobility of organic thin-film transistors," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, no. 26, pp. 1–3, 2005.
- [206] D. Knipp, R. A. Street, A. Völkel, and J. Ho, "Pentacene thin film transistors on inorganic dielectrics: Morphology, structural properties, and electronic transport," *J. Appl. Phys.*, vol. 93, no. 1, pp. 347–355, 2003.
- [207] M. Shtein, J. Mapel, J. B. Benziger, and S. R. Forrest, "Effects of film morphology and gate dielectric surface preparation on the electrical characteristics of organic-vapor-phase-deposited pentacene thin-film transistors," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, no. 2, pp. 268–270, 2002.
- [208] R. B. Campbell, J. M. Robertson, and J. Trotter, "The crystal and molecular structure of pentacene," *Acta Crystallogr.*, vol. 14, no. 7, pp. 705–711, 1961.
- [209] H. Offenbacher *et al.*, "Orbital tomography: Molecular band maps, momentum maps and the imaging of real space orbitals of adsorbed molecules," *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, vol. 204, pp. 92–101, 2015.
- [210] S. Berkebile *et al.*, "Electronic band structure of pentacene: An experimental and theoretical study," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 77, no. 11, pp. 1–5, 2008.
- [211] H. Kakuta *et al.*, "Electronic structures of the highest occupied molecular orbital bands of a pentacene ultrathin film," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 98, no. 24, 2007.
- [212] P. Parisse, S. Picozzi, M. Passacantando, and L. Ottaviano, "Experiments and theory on pentacene in the thin film phase: structural, electronic, transport properties, and gas response to oxygen, nitrogen, and ambient air," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 23, pp. 8316–8321, 2007.
- [213] J. M. Robertson, V. C. Sinclair, and J. Trotter, "The crystal and molecular structure of tetracene," *Acta Crystallogr.*, vol. 14, no. 7, pp. 697–704, 1961.
- [214] D. J. Gundlach, J. A. Nichols, L. Zhou, and T. N. Jackson, "Thin-film transistors based on well-ordered thermally evaporated naphthacene films," *Appl. Phys. Lett.*,

vol. 80, no. 16, pp. 2925–2927, 2002.

- [215] Z. Rang *et al.*, “Hydrostatic-pressure dependence of the photoconductivity of single-crystal pentacene and tetracene,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, no. 17, pp. 2731–2733, 2001.
- [216] T. Zhu *et al.*, “Highly mobile charge-transfer excitons in two-dimensional WS₂/tetracene heterostructures,” *Sci. Adv.*, vol. 4, no. 1, pp. 1–9, 2018.
- [217] S. Soubatch, I. Kröger, C. Kumpf, and F. S. Tautz, “Structure and growth of tetracene on Ag(111),” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 84, no. 19, pp. 1–16, 2011.
- [218] J. Shi and X. R. Qin, “Nucleation and growth of tetracene films on silicon oxide,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 78, no. 11, pp. 3–8, 2008.
- [219] J. Shi, D.-T. Jiang, J. R. Dutcher, and X.-R. Qin, “Thickness-dependent mobility in tetracene thin-film field-effect-transistors,” *J. Vac. Sci. Technol. B, Nanotechnol. Microelectron. Mater. Process. Meas. Phenom.*, vol. 33, no. 5, p. 050604, 2015.
- [220] A. Tersigni, J. Shi, D. T. Jiang, and X. R. Qin, “Structure of tetracene films on hydrogen-passivated Si(001) studied via STM, AFM, and NEXAFS,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 74, no. 20, pp. 1–9, 2006.
- [221] A. G. Macedo *et al.*, “Perylene derivatives for solar cells and energy harvesting: a review of materials, challenges and advances,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 30, no. 17, pp. 15803–15824, 2019.
- [222] M. Beigmohamadi *et al.*, “Structure and morphology of perylene films grown on different substrates,” *J. Appl. Phys.*, vol. 104, no. 1, pp. 1–6, 2008.
- [223] E. Hussain *et al.*, “Benzo[ghi]perylene & coronene as ratiometric reversible optical oxygen nano-sensors,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 287, no. January, pp. 27–34, 2019.
- [224] E. Hussain *et al.*, “Benzo[ghi]perylene and coronene as ratiometric fluorescence probes for the selective sensing of nitroaromatic explosives,” *Talanta*, vol. 207, no. August 2019, p. 120316, 2020.
- [225] W. Karcher, *Spectral Atlas of Polycyclic Aromatic Compounds: Including Data on Physico-Chemical Properties, Occurrence and Biological Activity*. 2013.
- [226] and N. C. B. Chen Santillan Wang, Konrad Thürmer, Scott Skeen, “When do hydrocarbons dewet metal surfaces? The case of coronene on Cu(111),” *Surf.*

Sci., vol. 700, p. 121603, 2020.

- [227] T. Huempfer, F. Sojka, R. Forker, and T. Fritz, "Growth of coronene on (100)- and (111)-surfaces of fcc-crystals," *Surf. Sci.*, vol. 639, pp. 80–88, 2015.
- [228] Y. J. Dappe, M. Andersen, R. Balog, L. Hornekær, and X. Bouju, "Adsorption and STM imaging of polycyclic aromatic hydrocarbons on graphene," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 91, no. 4, pp. 1–8, 2015.
- [229] M. Lackinger, S. Griessl, W. M. Heckl, and M. Hietschold, "STM and STS of coronene on HOPG(0001) in UHV - Adsorption of the smallest possible graphite flakes on graphite," *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 374, no. 4, pp. 685–687, 2002.
- [230] J. D. Thrower *et al.*, "Interaction between coronene and graphite from temperature-programmed desorption and DFT-vdW calculations: Importance of entropic effects and insights into graphite interlayer binding," *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 26, pp. 13520–13529, 2013.
- [231] S. Uemura, M. Sakata, I. Taniguchi, C. Hirayama, and M. Kunitake, "In situ observation of coronene epitaxial adlayers on Au(1 1 1) surfaces prepared by the transfer of Langmuir films," *Thin Solid Films*, vol. 409, no. 2, pp. 206–210, 2002.
- [232] M. Lackinger, S. Griessl, W. M. Heckl, and M. Hietschold, "Coronene on Ag(111) investigated by LEED and STM in UHV," *J. Phys. Chem. B*, vol. 106, no. 17, pp. 4482–4485, 2002.
- [233] J. Martínez-Blanco, A. Mascaraque, Y. S. Dedkov, and K. Horn, "Ge(001) as a template for long-range assembly of π -stacked coronene rows," *Langmuir*, vol. 28, no. 8, pp. 3840–3844, 2012.
- [234] J. Martínez-Blanco, B. Walter, A. Mascaraque, and K. Horn, "Long-range order in an organic overlayer induced by surface reconstruction: Coronene on Ge(111)," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 22, pp. 11699–11703, 2014.
- [235] S. Manzetti, "Chemical and electronic properties of polycyclic aromatic hydrocarbons: a review.," in *Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Chemistry, Occurrence and Health Issues*, 2011, pp. 1–28.
- [236] J. Aihara, "Aromatic Sextets and Aromaticity in Benzenoid Hydrocarbons," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 50, no. 8, pp. 2010–2012, 1977.
- [237] M. Knudsen, "Die Molekularströmung der Gase durch Öffnungen und die Effusion," *Ann. Phys.*, vol. 333, no. 5, pp. 999–1016, 1909.

- [238] M. Knudsen, "Die Gesetze der Molekularströmung und der inneren Reibungsströmung der Gase durch Röhren," *Ann. Phys.*, vol. 333, no. 1, pp. 75–130, 1909.
- [239] M. Knudsen, "Experimentelle Bestimmung des Druckes gesättigter Quecksilberdämpfe bei 0° und höheren Temperaturen," *Ann. Phys.*, vol. 334, no. 6, pp. 179–193, 1909.
- [240] L. M. N. B. F. Santos *et al.*, "New Knudsen effusion apparatus with simultaneous gravimetric and quartz crystal microbalance mass loss detection," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 43, no. 6, pp. 834–843, 2011.
- [241] L. M. N. B. F. S. Manuel A.V.Ribeiro da Silva, Manuel J.S.Monte, "The design, construction, and testing of a new Knudsen effusion apparatus," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 38, no. 6, pp. 778–787, 2006.
- [242] S. Dushman, *Scientific Foundations of Vacuum Technique (John Wiley & Sons, New York)*. 1962.
- [243] E. Kaisersberger, W. Hädrich, and W.-D. Emmerich, "Measurement of low vapour pressures according to the Knudsen effusion method," *Thermochim. Acta*, vol. 95, pp. 331–336, 1985.
- [244] J. C. S. Costa, R. M. Rocha, I. C. M. Vaz, M. C. Torres, A. Mendes, and L. M. N. B. F. Santos, "Description and test of a new multilayer thin film vapor deposition apparatus for organic semiconductor materials," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 60, no. 12, pp. 3776–3791, 2015.
- [245] B. K. S. Arunkumar P., Kuanr S.K., "Thin Film: Deposition, Growth Aspects, and Characterization.," in *Thin Film Structures in Energy Applications*, 2015, pp. 1–49.
- [246] V. Oja and E. M. Suuberg, "Vapor pressures and enthalpies of sublimation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their derivatives vahur," *J. Chem. Eng. Data*, vol. 43, no. 3, pp. 486–492, 1998.
- [247] J. Fu and E. M. Suuberg, "Solid vapor pressure for five heavy PAHs via the Knudsen effusion method," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 43, no. 11, pp. 1660–1665, 2011.
- [248] G. K. Wehner, "Sputtering of metal single crystals by ion bombardment [2]," *J. Appl. Phys.*, vol. 26, no. 8, pp. 1056–1057, 1955.
- [249] P. Sigmund, "Theory of Sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and

- Polycrystalline Targets,” *Phys. Rev.*, vol. 184, no. 2, pp. 383–416, 1969.
- [250] Y. Yamamura and H. Tawara, “Energy dependence of ion-induced sputtering yields from monatomic solids at normal incidence,” *At. Data Nucl. Data Tables*, vol. 62, no. 2, pp. 149–253, 1996.
- [251] J. E. Mahan and A. Vantomme, “A simplified collisional model of sputtering in the linear cascade regime,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 15, no. 4, pp. 1976–1989, 1997.
- [252] H. Liu and L. Jiang, “Wettability by Ionic Liquids,” *Small*, vol. 12, no. 1, pp. 9–15, 2016.
- [253] S. Millefiorini, A. H. Tkaczyk, R. Sedev, J. Efthimiadis, and J. Ralston, “Electrowetting of ionic liquids,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, no. 9, pp. 3098–3101, 2006.
- [254] H. L. Ricks-Laskoski and A. W. Snow, “Synthesis and electric field actuation of an ionic liquid polymer,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, no. 38, pp. 12402–12403, 2006.
- [255] S. Zhao, Y. Ren, W. Lu, J. Wang, and W. Yin, “A theoretical investigation of the interaction between small Pd particles and 1-butyl-3-methyl imidazolium ionic liquids with Cl⁻, BF₄⁻ and PF₆⁻ anions,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, no. 38, pp. 13444–13451, 2012.
- [256] R. M. Campos *et al.*, “Morphology, Structure, and Dynamics of Pentacene Thin Films and Their Nanocomposites with [C2C1im][NTf2] and [C2C1im][OTF] Ionic Liquids,” *ChemPhysChem*, vol. 21, pp. 1814–1825, 2020.
- [257] P. Zhang, D. Yang, Z. Li, and H. Ma, “Controlled wrinkle formation via bubble inflation strain engineering,” *Soft Matter*, vol. 6, no. 18, pp. 4580–4584, 2010.
- [258] S. Yu, Y. Sun, Y. Ni, X. Zhang, and H. Zhou, “Controlled Formation of Surface Patterns in Metal Films Deposited on Elasticity-Gradient PDMS Substrates,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 8, pp. 5706–5714, 2016.
- [259] Z. jun Zhao, J. ho Yang, and S. hu Park, “Step-and-repeat stamping method for the generation of large-area microscale wrinkle patterns,” *J. Mech. Sci. Technol.*, vol. 31, no. 4, pp. 1893–1898, 2017.
- [260] O. Tovkach, J. Chen, M. M. Ripp, T. Zhang, J. D. Paulsen, and B. Davidovitch, “Mesoscale structure of wrinkle patterns and defect-proliferated liquid crystalline phases,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 117, no. 8, pp. 3838–3843, 2020.

- [261] I. B. H. Prastiawan *et al.*, “Molecular interactions between pentacene and imidazolium ionic liquids: A molecular dynamics study,” *Chem. Lett.*, vol. 47, no. 9, pp. 1154–1157, 2018.
- [262] Y. Yokota *et al.*, “Microscopic properties of ionic liquid/organic semiconductor interfaces revealed by molecular dynamics simulations,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 20, no. 18, pp. 13075–13083, 2018.
- [263] C. Donley *et al.*, “Characterization of indium-tin oxide interfaces using X-ray photoelectron spectroscopy and redox processes of a chemisorbed probe molecule: Effect of surface pretreatment conditions,” *Langmuir*, vol. 18, no. 2, pp. 450–457, 2002.
- [264] F. Celestini and R. Kofman, “Vibration of submillimeter-size supported droplets,” *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.*, vol. 73, no. 4, pp. 1–6, 2006.
- [265] W. R. Carper, P. G. Wahlbeck, and N. S. Nooruddin, “Semi-Empirical Molecular Modeling of Ionic Liquid Tribology: Ionic Liquid – Aluminum Oxide Surface Interactions,” *Tribol Lett*, pp. 163–168, 2011.
- [266] M. Lexow *et al.*, “Time-dependent changes in the growth of ultrathin ionic liquid films on Ag(111),” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 20, no. 18, pp. 12929–12938, 2018.
- [267] R. Foulston, S. Gangopadhyay, C. Chiutu, P. Moriarty, and R. G. Jones, “Mono- and multi-layer adsorption of an ionic liquid on Au(110),” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 14, no. 17, pp. 6054–6066, 2012.
- [268] P. J. Cumpson and M. P. Seah, “The quartz crystal microbalance; radial/polar dependence of mass sensitivity both on and off the electrodes,” *Meas. Sci. Technol.*, vol. 1, no. 7, pp. 544–555, 1990.
- [269] J. Bácskai, G. Láng, and G. Inzelt, “Quartz crystal microbalance response of polymer films with uneven thickness coated on electrodes,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 319, no. 1–2, pp. 55–69, 1991.
- [270] Z. Lin and M. D. Ward, “The Role of Longitudinal Waves in Quartz Crystal Microbalance Applications in Liquids,” *Anal. Chem*, vol. 67, no. 4, pp. 685–693, 1995.
- [271] M. S. Calado, Z. Petrovski, M. S. Manic, V. Najdanovic-Visak, E. A. Macedo, and Z. P. Visak, “Liquid-liquid equilibria of imidazolium ionic liquids having bistriflamide

or triflate anions with aromatic non-polar and polar compounds,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 337, pp. 67–72, 2013.

- [272] M. Blesic, J. N. Canongia Lopes, A. A. H. Pádua, K. Shimizu, M. F. Costa Gomes, and L. P. N. Rebelo, “Phase equilibria in ionic liquid-aromatic compound mixtures, including benzene fluorination effects,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 113, no. 21, pp. 7631–7636, 2009.
- [273] D. Wagle, G. Kamath, and G. A. Baker, “Elucidating interactions between ionic liquids and polycyclic aromatic hydrocarbons by quantum chemical calculations,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 9, pp. 4521–4532, 2013.

A. Anexos

A.1 Publicações Científicas e Apresentações Orais

Publicações Científicas: R. M. Campos *et al.*, “Morphology, Structure, and Dynamics of Pentacene Thin Films and their Nanocomposites with [C₂C₁im][NTf₂] and [C₂C₁im][OTF] Ionic Liquids,” *ChemPhysChem*, vol. 21, pp. 1814-1825, 2020.

Apresentações Orais: R. M. Campos, J. C. S. Costa, L. M. N. B. F. Santos, “Space-Confined Physical Vapor Deposition of Ionic Liquids”, Investigação Jovem da Universidade do Porto (IJUP) 2020, Porto, Portugal

A.2 Frequência de Oscilação de Gotícula de Líquido Iônico

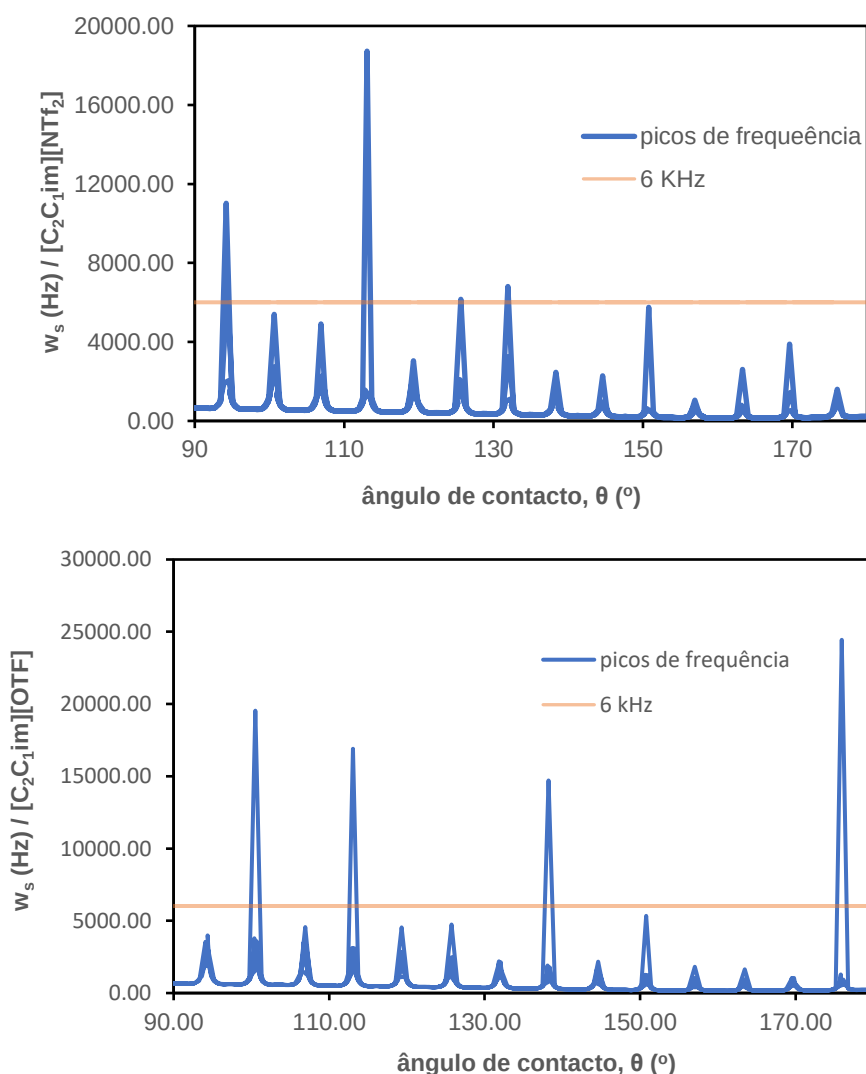


Figura A.2.1 - Representação da frequência de gotícula de líquido iônico em função do ângulo de contacto para o cristal de Au [C₂C₁im][NTf₂] (em cima) e [C₂C₁im][OTF] (em baixo). Referência da variação de frequência de 6 kHz.

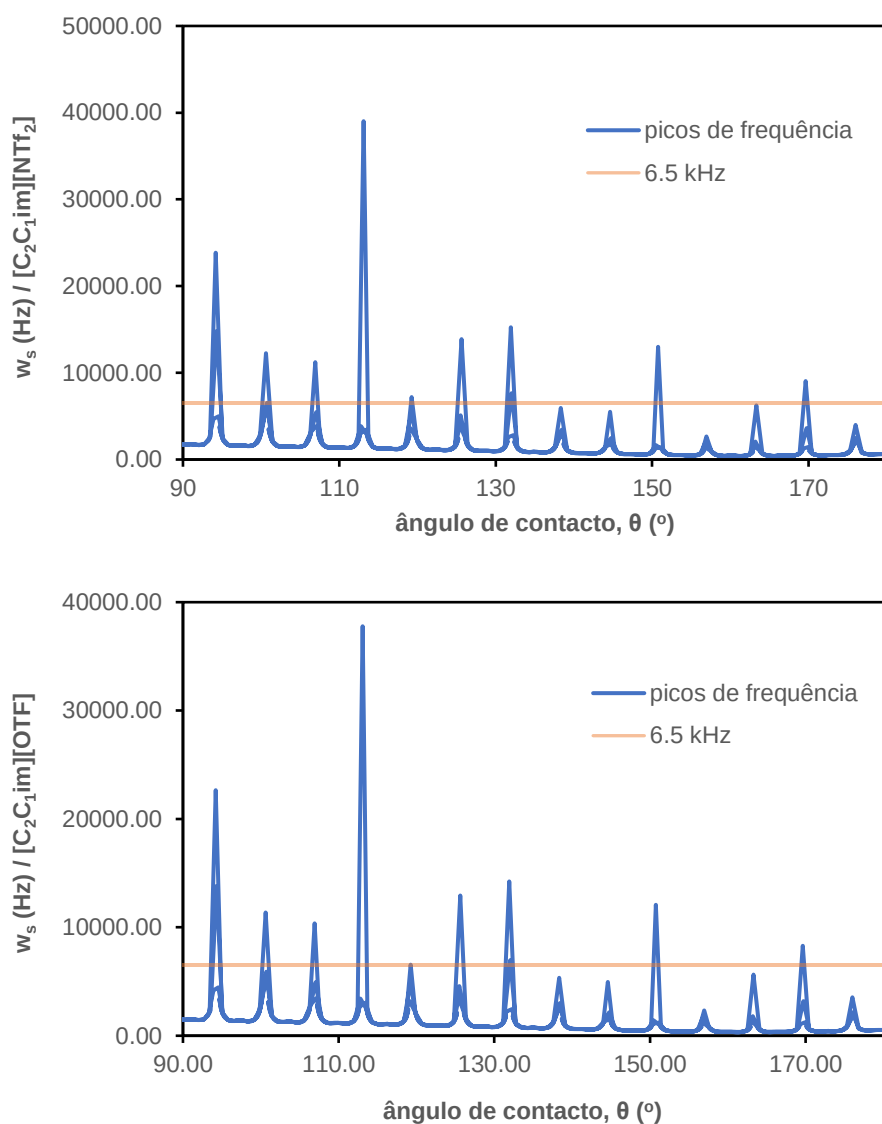


Figura A.2.2 - Representação da frequência de gotícula de líquido iónico em função do ângulo de contacto para o cristal de Ag $[C_2C_1im][NTf_2]$ (em cima) e $[C_2C_1im][OTF]$ (em baixo). Referência da variação de frequência de 6.5 kHz.

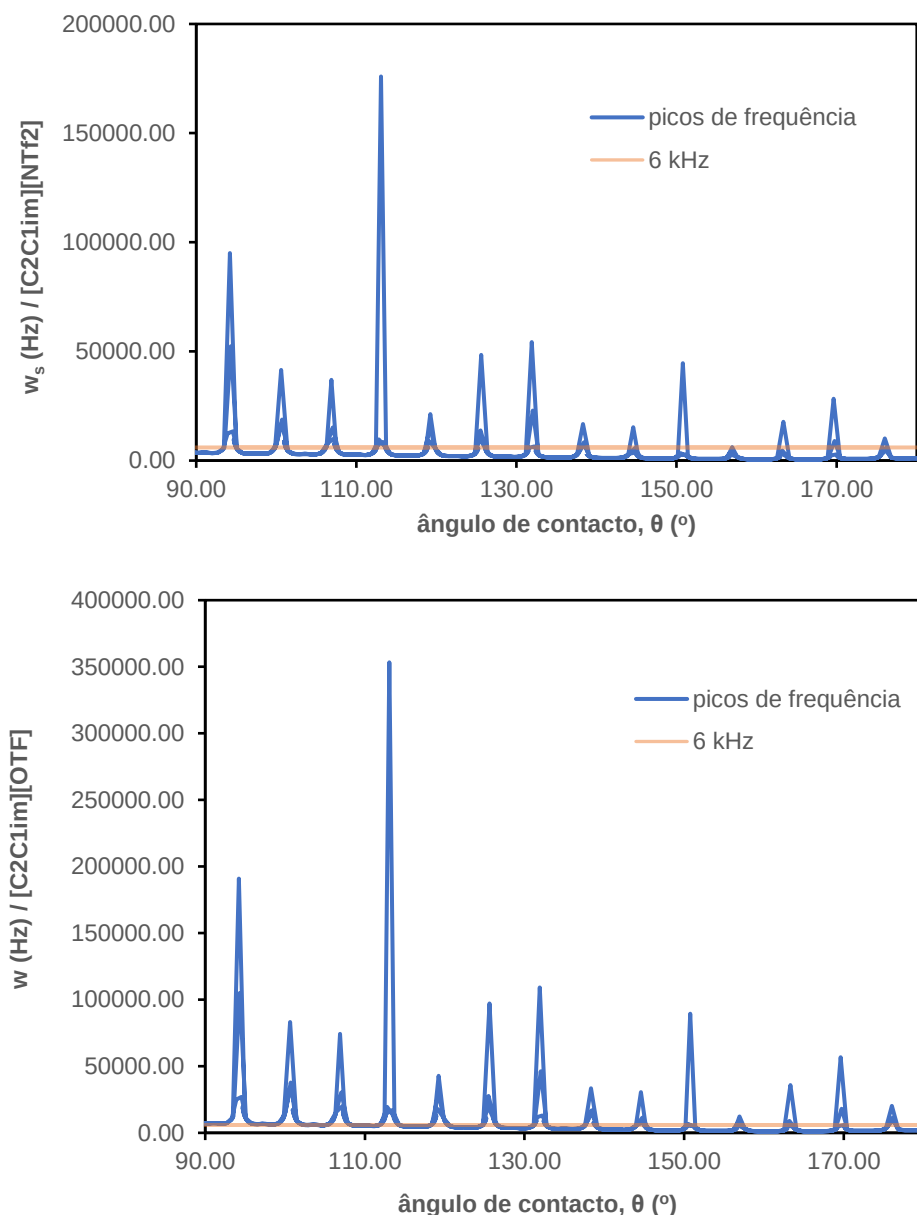


Figura A.2.3 - Representação da frequência de gotícula de líquido iónico em função do ângulo de contacto para o cristal de Al [C₂C₁im][NTf₂] (em cima) e [C₂C₁im][OTF] (em baixo). Referência da variação de frequência de 6 kHz.

A função $h(\theta)$ é independente do material e foi determinada por Celestini e Kofman. [264] É expressa pela seguinte equação:

$$h(\theta) = 0,000165 \theta^2 - 0,0539 \theta + 4,42 \quad (r^2 = 0,996) \quad (\text{A.2.2})$$

onde θ representa o ângulo de contacto compreendido entre $[90 - 180]^\circ$.