

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE HÁFNIO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE FILMES FINOS DE DISSULFETO DE MOLIBDÊNIO (MoS_2)

L. C. FELIX, lucas.campos.felix@outlook.com¹

D. R. FERNANDES¹

I. A. D. SANTOS¹

P. C. DA SILVA NETO¹

M. V. L. BARBOSA¹

R. HUBLER²

A. H. DA SILVA JUNIOR³

E. K. TENTARDINI¹

¹Laboratório de Filmes Finos, Universidade Federal de Sergipe, Av. Marechal Rondon, s/n - Jd. Rosa Elze, São Cristóvão - SE, Brasil 49100-000

²Laboratório de Materiais e Nanociência, Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Av. Ipiranga, 6681 - Partenon, Porto Alegre - RS, Brasil, 90619-900

³Laboratório de Implantação Iônica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Avenida Bento Gonçalves, 9500 - Agronomia, Porto Alegre - RS, 90650-970

Resumo: Filmes finos de MoS_2 codepositado com certos metais de transição apresentam excelentes propriedades lubrificantes. No entanto, os efeitos da adição de Hf em filmes finos deste material ainda não é bem conhecida. Desta forma, filmes finos de MoS_2 com a adição de Hf foram depositados por magnetron sputtering com o objetivo de investigar a influência da adição deste metal de transição na microestrutura, e dureza do lubrificante sólido. Para tanto, após a deposição, os filmes finos de MoS_2 -Hf foram caracterizados por RBS, DRX e ensaios de nanodureza. Análises de RBS apontaram que os filmes depositados continham 19,5 e 24,5% de Hf em sua composição. De acordo com resultados de DRX, verificou-se que nessas concentrações o metal de transição possivelmente não interfere na estrutura cristalina do MoS_2 , e o Hf possivelmente substitui Mo na rede do MoS_2 . Ensaios de nanodureza demonstraram que a medida que a concentração de Hf aumenta, há uma diminuição nos valores de dureza dos revestimentos, de maneira que a amostra com 19,5% de Hf apresentou dureza de 11,4 GPa e a amostra com 24,5% de Hf obteve 10,2 GPa.

Palavras-chave: filme fino, MoS_2 dopado com Hf, Propriedades mecânicas.

1. INTRODUÇÃO

Filmes finos de dissulfeto de molibdênio atuam como lubrificante sólido e são largamente utilizados industrialmente devido as suas excelentes características lubrificantes em ambientes de vácuo (PANITZ, 1988; DING, 2010; BANERJEE, 2014; SERPINI, 2017; STUPP, 1981). Por outro lado, filmes de MoS_2 se degradam em ambiente atmosférico, causando um aumento do seu coeficiente de atrito e redução na sua vida em desgaste (RENEVIER, 2000; SIMMONDS, 2000). Este efeito é atribuído a reação do MoS_2 com H_2O , produzindo MoO_3 e H_2S (VIERNEUSEL, 2013).

MoO_3 é um material macio formado por cristalitos em formato de agulha que se clivam facilmente, o que justifica a piora das propriedades tribológicas dos filmes de MoS_2 oxidados (PANITZ, 1988).

Numerosos estudos (SPALVINS, 1984; SIMMONDS, 2000; RENEVIER, 2000; EFEUGLU, 2008; LIU, 2013; STUPP, 1981; DING, 2010) mostram que as propriedades tribológicas e a resistência a oxidação do MoS_2 em ambientes que contem umidade pode ser significativamente melhorada com a co-deposição deste material juntamente com metais como Ti, Zr, Cr, W, Nb, Ni, Ta, Au. No entanto, não puderam ser encontrados relatos na literatura dos efeitos da adição de háfnio (Hf) em filmes finos de MoS_2 . Por outro lado, sabe-se que o Hf forma óxidos com elevadas propriedades mecânicas (WANG, 1992) e pode contribuir na melhoria das propriedades destes filmes, ampliando seu campo de aplicação. Desta forma, este trabalho tem o objetivo de avaliar os efeitos da adição de Hf nas propriedades mecânicas de filmes finos de MoS_2 depositados por magnetron sputtering.

2. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

As deposições foram realizadas por *magnetron sputtering*, utilizando o equipamento AJA Orion 5-HV, com o uso de dois alvos independentes, Hf e MoS₂, operando nos modos corrente contínua e radiofrequência, respectivamente. A Tabela 1 mostra os parâmetros mantidos constantes durante as deposições.

Tabela 1–Parâmetros mantidos constantes durante as deposições.

Potência no alvo MoS₂	150 W
Fluxo de Ar	20 sccm
Pressão de base da câmara	1x10 ⁻⁵ Pa
Pressão de trabalho	4x10 ⁻¹ Pa

Aplicando-se as potências efetivas de 7 W e 10 W no alvo ligado a fonte DC foram depositados filmes contendo menor concentração (MoS₂+Hf_1) e maior concentração (MoS₂+Hf_2) de Hf, respectivamente, perfazendo um total de cinco amostras em cada condição. Foram depositados filmes contendo apenas MoS₂ e apenas Hf para servirem como referência.

As Amostras destinadas a análise de *Rutherford Backscattering Spectroscopy* (RBS) foram depositadas sobre substratos de polietileno (PE) enquanto que as amostras analisadas por difração de raios-x e nanodureza foram depositados sobre substrato de Si monocristalino.

A composição química e espessura das amostras foram determinadas por RBS, utilizando o equipamento 3 MV Tandetron, geometria IBM, com partículas de He⁺ aceleradas com energia de 2 MeV, o ângulo de detecção foi de 165° e resolução de 12 keV. Os dados experimentais foram confrontados com simulações realizadas com auxílio do software *Rump*. Em seguida as amostras foram analisadas por DRX, com varredura 2 θ de 10° a 80°, passo de 0,02°, velocidade de 2°/min, e ângulo de incidência rasante de 5°, no equipamento LabX XRD-6000 da Shimadzu. Foi utilizada radiação Cu-K α de $\lambda = 1,54$ Å, tensão de 40 kV e corrente de 30 mA.

As análises de nanodureza foram realizadas em um nanodurômetro Fisherscope HV 100, com indentador Berkovich, utilizando carga de 10 mN, seguindo a norma ISO 14577.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 1, referente a análises de RBS na condição MoS₂+Hf_2, exemplifica o comportamento típico das análises de RBS realizados nos filmes finos após a deposição, onde pode ser feita a comparação entre os dados experimentais e simulados.

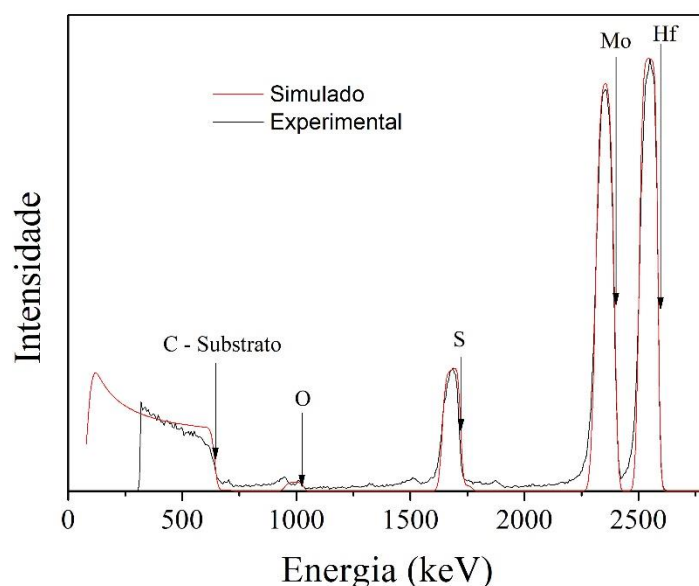


Figura 1 - Resultados das análises de RBS da condição MoS₂+Hf_2.

Nota-se na Figura 1 a semelhança entre os dados experimentais e as simulações, que indica a validade dos resultados. É possível notar também a presença de pequena quantidade de oxigênio residual.

A Tabela 2 apresenta os resultados de espessura e composição química obtidos por RBS dos filmes depositados nas diversas condições.

Tabela 2 – Resultados de espessura e composição química e dos filmes analisados por RBS.

Condição	Concentração MoS ₂ (%at)	Concentração Hf (%at)	Espessura (nm)
MoS ₂	100	-	110
Hf	-	100	83
MoS ₂ +Hf_1	80,5	19,5	150
MoS ₂ +Hf_2	75,5	24,5	160

Os resultados das análises de RBS apontam uma composição de 19,5%at de Hf nas amostras depositadas na condição MoS₂+Hf_1 e 24,5%at Hf para as amostras depositadas na condição MoS₂+Hf_2, como mostrado na Tabela 2.

A Figura 2 apresenta os padrões de difração de raios-X para os filmes depositados nas condições MoS₂ puro, MoS₂+Hf_1 e MoS₂+Hf_2.

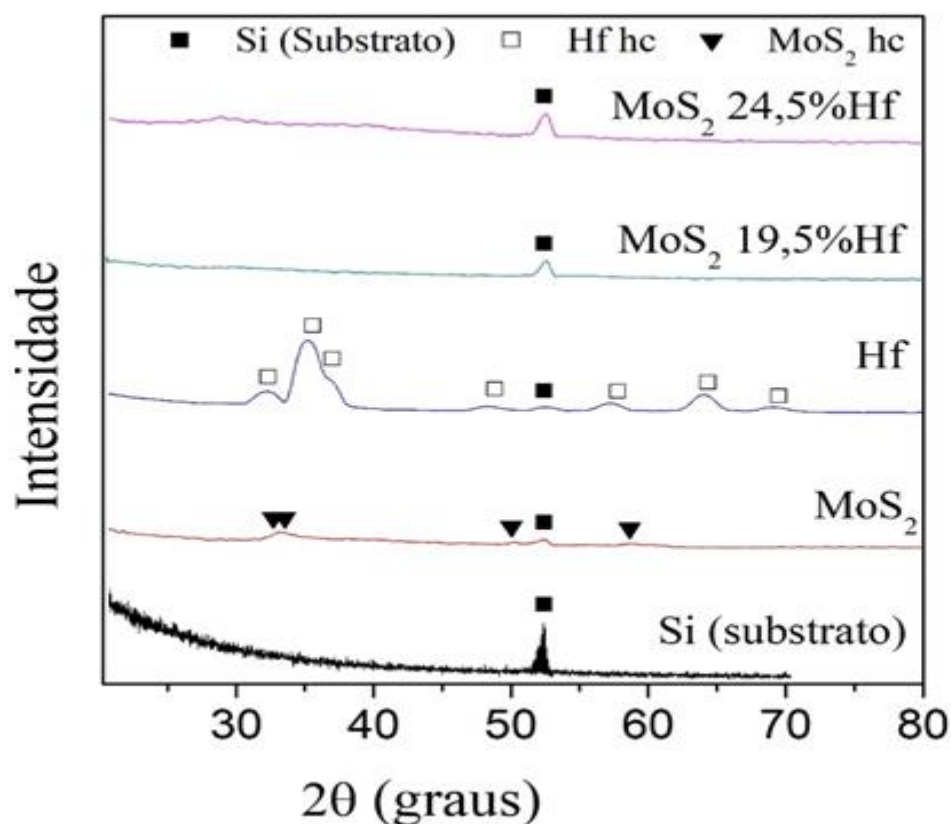


Figura 2 - Padrões de difração de raios-X do substrato e dos filmes depositados nas condições MoS₂ puro, Hf puro, MoS₂+Hf_1 e MoS₂+Hf_2.

Os picos do MoS₂ foram identificados como correspondentes a estrutura hexagonal deste material (PDF37-1492), enquanto que os picos referentes ao Hf correspondem a estrutura hexagonal deste material (PDF 38-1478). Ao analisar a Figura 2 percebe-se que os picos referentes ao MoS₂ e ao Hf não estão presentes nos filmes que contém os dois materiais. Esse comportamento indica que tanto o Hf com o MoS₂ podem estar alterando a estrutura cristalina um do outro, resultando em uma estrutura final amorfa. Esse fenômeno foi verificado anteriormente em filmes de TiAlN, onde quando se deposita um filme com a composição Ti_{0,25}Al_{0,25}N_{0,50} o filme é amorfo, com maior concentração de titânio se obtém os padrões de DRX do TiN e com mais alumínio, se observa os picos de AlN (BUJAK, 2003; CHAKRABATTI, 2002).

A Figura 3 mostra os resultados de nanodureza dos filmes nas condições MoS₂, Hf, MoS₂+Hf_1 e MoS₂+Hf_2.

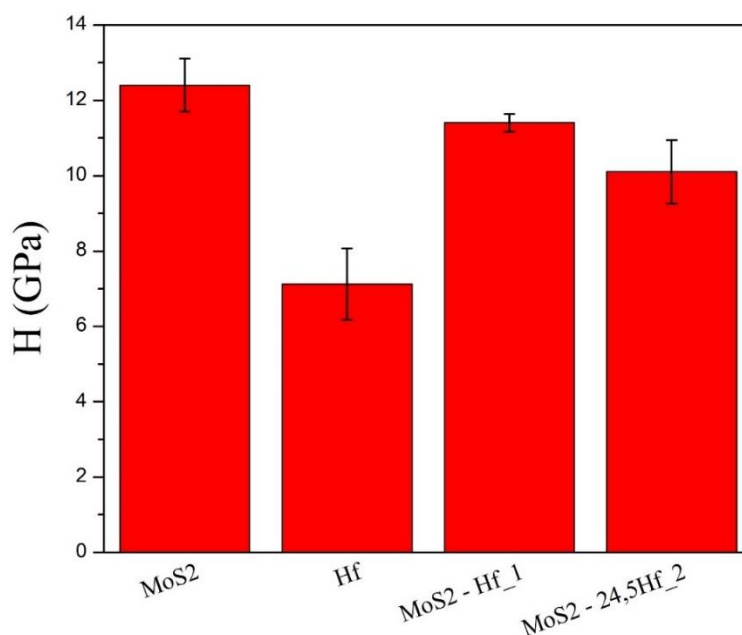


Figura 3—Resultado de nanodureza das amostras MoS₂, Hf, MoS₂+Hf₁ e MoS₂+Hf₂.

Na Figura 3 percebe-se que as amostras contendo os dois materiais apresentaram dureza intermediária aos materiais puros, seguindo a regra da mistura, o que reforça a ideia da não ocorrência de uma nova fase com o aumento do Hf, como aponta os resultados de DRX. A proximidade dos resultados de dureza nas condições MoS₂+Hf₁ e MoS₂+Hf₂ e dispersão dos resultados podem pôr em dúvida se há diferença significativas nestes resultados, contudo, análise de variância realizada revelou haver diferença significativa entre a dureza das amostras contendo apenas MoS₂, apenas Hf e nas condições MoS₂+Hf₁ e MoS₂+Hf₂.

4. CONCLUSÕES

Os filmes finos puderam ser depositados de forma satisfatória pela técnica utilizada e os parâmetros de deposição escolhidos permitiram a deposição de filmes contendo 19,5 %at e 24,5%at de Hf.

Os resultados indicam que a co-deposição de Hf nos níveis estudados não impede a formação da fase do MoS₂ e que o Hf aparentemente não apresenta fase própria.

O aumento na concentração de Hf promove uma redução na dureza dos filmes. Este efeito indica que os filmes seguem a regra da mistura e reforça a ideia da formação apenas da fase do MoS₂.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES e ao CNPQ.

6. REFERÊNCIAS

BANERJEE, T., CHATTOPADHYAY, A. K. “Structural, mechanical and tribological properties of WS₂ -Ti Composites coating with and without hard under layer of TiN” **Surface and coating Technology**, v. 258, pp. 849-860, 2014.

Bujaka, J., Walkowicza, J., Kusińskib, J. “Influence of the nitrogen pressure on the structure and properties of (Ti,Al)N coatings deposited by cathodic vacuum arc PVD process”. **Surface and Coatings Technology**, v. 181-180, pp. 150-157, 2004.

DING, X. Z., ZENG, X. T., HE, X. Y. et al. “Tribological properties of Cr- and Ti-doped MoS₂ composite coating under different humidity atmosphere”. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, pp. 224-331, 2010.

EFEOLU, I., BARAN, O., FATIH, Y. et al. “Tribological characteristics of MoS₂-Nb solid lubricant film in different tribo-test conditions”. **Surface and Coatings Technology**, v. 203, pp. 766-770, 2008.

LIU, X., MA, G. J., SUN, G. et al. "MoS₂-Ta composite coating on steel by d.c. magnetron sputtering". **Vacuum**, v. 89, pp. 203-208, 2013.

PANITZ, J. K. G. POPE, L. E. LYONS, J. E. STALEY, D. J. "The tribological properties of MoS₂ coatings in vacuum, low relative humidity, and high relative humidity environments" **J. Vac. Sci. Technol. A** 6 (3) 1988.

RENEVIER, N. M., FOX, V. C., TEER, D. G., HAMPSHIRE, J. "Coating characteristics and tribological properties of sputter-deposited MoS₂/metal composite coatings deposited by closed field unbalanced magnetron sputter ion plating". **Surface and Coating Technology**, v. 12, pp. 24-37, 2000.

SERPINI, E., ROTA, A. BALESTRAZZI, A. MARCHETTO, D. "The role of humidity and oxygen on MoS₂ thin films deposited by RF PVD magnetron sputtering" **Surface and coating Technology**, v. 319, pp. 345-352, 2017.

SIMMONDS, M. C., SAVAN, A., PLUGER, E., et al. "Mechanical and tribological performance of MoS₂ co-sputtered composites". **Surface and Coatings Technology**, v. 126, pp. 15-24, 2000.

STUPP, B. C. "Synergistic effect of metal co-sputtered with MoS₂" **Metallurgical and Protective Coating**, v. 84 pp. 257-266, 1981.

VIERNEUSEL, B., SCHNEIDER, T., TREMMEL, S. et al. "Humidity resistant MoS₂ coatings deposited by unbalanced magnetron sputtering" **Surface and Coatings Technology**, v. 235, pp. 97-107, 2013.

WANG, J. "Hafnia and hafnia-toughened ceramics" **Journal of Materials Science**, V

7. RESPONSABILIDADE AUTORAL

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste trabalho

EFFECT OF ADDITION HAFNIUM ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF MOS₂ THIN FILMS

L. C. FELIX, lucas.campos.felix@outlook.com¹

D. R. FERNANDES¹

I. A. D. SANTOS¹

P. C. DA SILVA NETO¹

M. V. L. BARBOSA¹

R. HUBLER²

A. H. DA SILVA JUNIOR³

E. K. TENTARDINI¹

¹Thin Films Laboratory, Federal University of Sergipe, Marechal Rondon Avenue, São Cristóvão - SE, 49100-000, Brazil

²Materials and Nanoscience Laboratory, Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul, 6681 Ipiranga Avenue, Porto Alegre - RS, 90619-900, Brazil

³Ionic Implantation Laboratory, Federal University of Rio Grande do Sul, 9500 Bento Gonçalves Avenue, Porto Alegre - RS, 90650-970, Brazil

Abstract. *Fine films of MoS₂ codeposited with certain metals of transition present excellent lubricating properties. However, the effects of Hf addition on thin films of this material is not yet well known. In this way, thin films of MoS₂ with the addition of Hf were deposited by magnetron sputtering in order to investigate the influence of the addition of this transition metal on the microstructure, and hardness of the solid lubricant. To that end, after the deposition, the MoS₂-Hf thin films were characterized by RBS, DRX and nanohardness tests. The RBS analysis showed that the deposited films contained 19.5 and 24.5% Hf in their composition. According to XRD results, it has been found that at such concentrations the transition metal possibly does not interfere with the crystalline structure of MoS₂, and Hf possibly replaces Mo in the MoS₂ lattice. Nanohardness tests have shown that as the concentration of Hf increases, there is a decrease in the hardness values of the coatings, so that the 19.5% Hf sample had a hardness of about 11.4 GPa whereas the sample with 24, 5% Hf gave 10.2 GPa.*

Keywords: *Thin Film, MoS₂ doped with Hf, Mechanical Properties.*