

KONFIGURASI FASA KOBALT (Co) DAN KARAKTERISTIK MAGNETORESISTANCE PADA PADUAN GRANULAR Co-C PASCA MILLING ENERGI TINGGI

S. Purwanto dan E. Sukirman

Pusat Sains dan Teknologi Bahan Maju (PSTBM) - BATAN
Kawasan Puspiptek, Serpong 15413, Tangerang Selatan
E-mail: setyo_p@batan.go.id

Diterima: 13 September 2016 Diperbaiki: 13 Desember 2016 Disetujui: 23 Desember 2016

ABSTRAK

KONFIGURASI FASA KOBALT (Co) DAN KARAKTERISASI MAGNETORESISTANCE PADA PADUAN GRANULAR Co-C PASCA MILLING ENERGI TINGGI. Paduan granular Co-C dengan komposisi Co:C adalah 36:64 telah dibuat dengan teknik *milling* energi tinggi selama masing-masing 4,5;12 dan 20 jam. Kemudian sampel dikarakterisasi dengan teknik *X-Ray Diffractometer (XRD)* yang menggunakan sumber $\text{CuK}\alpha$. Selanjutnya sampel tersebut juga diukur sifat kurva histeresisnya dengan *Vibrating Sample Magnetometer (VSM)*. Sifat nisbah *magnetoresistance (MR)* diukur dengan teknik *Four Point Probe (FPP)*. Analisis profil *XRD* menunjukkan bahwa pada sampel pasca *milling* 4,5 dan 12 jam terdapat fasa α -Carbon, Co-HCP dan C-FCC. Adapun pada kurva *magnetoresistance* sampel-sampel tersebut menunjukkan kecenderungan positif. Sebaliknya pada sampel Co-C pasca *milling* 20jam diketahui adanya fasa baru yaitu Co_3O_4 , selain fasa C, Co-HCP, Co-FCC dengan kecenderungan kurva *MR* berubah menjadi negatif.

Kata kunci: Konfigurasi fasa Co, Magnetoresistance, Paduan granular, *Milling Energy Tinggi*

ABSTRACT

CONFIGURATION OF Co PHASE AND MAGNETORESISTANCE PROPERTIES IN HIGH ENERGY MILLED Co-C GRANULAR COMPOUNDS. The Co-C granular compounds which composition of Co: C was 36:34 prepared using high energy milling (HEM) process for 4.5, 12 and 20 h. The samples were characterized using X-Ray Diffraction with $\text{CuK}\alpha$ radiation. Subsequently, the magnetic hysteresis loop of the samples was measured by a Vibrating Sample Magnetometer (VSM). The magnetoresistance (MR) was measured by standar *Four Point Probe (FPP)*. The of XRD analyses show that α -Carbon, Co-HCP and C-FCC phases existed for the samples of 4.5 and 12 hours milling. Furthermore, the magnoresistance curves show positive trend for the sampples. On the other hand, Co_3O_4 phase beside of C, Co-HCP, Co-FCC phases existed with negative trend for magnoresistance curve for the samples of 20 hours milling.

Keywords: Co phase configuration, Magnetoresistance, Granular compound, High Energy Milling

PENDAHULUAN

Penelitian dan pengembangan paduan bahan berbasis granular Kobalt (Co) seperti Co-Al [1], Co-Cu [2] telah banyak dilakukan, termasuk Co-C₆₀ [3]. Hal ini karena sistem paduan tersebut memiliki sifat *Giant Magnetoresistance (GMR)*. Fenomena GMR dapat dimanfaatkan untuk berbagai aplikasi seperti untuk sensor magnetik, pembaca data kerapatan tinggi dan penyimpan data magnetik [4] termasuk untuk aplikasi biomedis [5]. Fenomena magnetoresistance pada paduan

granular dapat terjadi pada saat partikel atau granular magnetik pada skala nano diselimuti oleh bahan non magnetik.

Co secara alamiah memiliki struktur alotropi, yakni fasa *Hexagonal Closed Packed (HCP)* pada suhu ruang dan fasa *Face Centered Cubic (FCC)* pada suhu T 695 K. Namun demikian fasa Co-FCC dapat juga diketemukan pada suhu ruang ketika Co memiliki ukuran kristalit yang sangat halus. Fasa Co-HCP berubah menjadi Co-FCC

dengan proses penggerusan menggunakan Milling energi tinggi [6,7]. Pada studi ini sifat *magnetoresistance* pada paduan komposit Co-C granular yang dibuat dengan komposisi Co:C adalah 36:64. Hipotesis yang digunakan adalah ketika fraksi Co-FCC di dalam paduan granular Co-C bertambah maka akan terjadi perubahan sifat nisbah *magnetoresistance* dari paduan. Tujuan penelitian ini adalah untuk memastikan peranan konfigurasi fasa-fasa kobalt yang muncul dalam proses *milling* yang dikaitkan dengan evolusi sifat *magnetoresistance* paduan granular Co-C.

METODE PERCOBAAN

Preparasi diawali dengan menimbang berat bahan kobalt (Co) dan karbon (C) sesuai dengan komposisi paduan Co : C adalah 36:64. Paduan granular magnetik Co-C ini selanjutnya disintesis dengan teknik *High Energy Milling* (HEM). Total berat sampel yang dimilling adalah 20 gram. Pada percobaan ini (lima) bola SS dengan berat masing-masing bola sekitar 7-8 gram. Sehingga perbandingan berat bola SS dibanding berat cuplikan menjadi 1.8:1. Lamanya waktu *milling* adalah 4,5;12, dan 20 jam sehingga jumlah sampel menjadi 3 jenis cuplikan. Kurva histeresis dari cuplikan diukur dengan *Vibrating Sample Magnetometer* (VSM). Sifat *magnetoresistance* (MR) diukur dengan teknik *Four Point Probe* (FPP) dimana rasio MR didefinisikan sebagai $DR/R_0 = (R_H - R_0)/R_0$.

Analisis fasa pada ketiga jenis cuplikan dilakukan pada profil difraksi sina-X dengan metode Le Bail menggunakan software FullProf.. Eksperimen difraksi sinar-X dilakukan dengan Philips X-Ray Diffractometer, jenis PW170. Data intensitas sinar-X dari setiap poin dilakukan pada suhu ruang dengan sumber radiasi CuK_{α} untuk sudut 2θ dari 35° hingga 55° dengan *step size* 0.020° . Semua eksperimen tersebut di atas dilakukan di Laboratorium Bidang Sains Bahan Maju - BATAN.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Analisis Pola Difraksi Sinar-X

Analisis keberadaan fasa pada pola difraksi ketiga jenis cuplikan yang diukur dengan teknik difraksi sinar-X dilakukan dengan menggunakan metode Le Bail. Parameter pencocokan untuk pola difraksi yang diperoleh disajikan pada Tabel 1-4. Fasa-fasa yang dianalisis adalah fasa unsur karbon (C), fasa Co-HCP, fasa Co-FCC dan fasa Co_3O_4 . Hasil pencocokan ditabulasi pada Tabel 5. Namun demikian fasa Co_3O_4 yang merupakan fasa yang bersifat antiferomagnetik [8] tidak dapat disimulasi dengan baik. Perlu dilakukan pengukuran XRD dengan sumber Co atau pengukuran dengan teknik difraksi neutron karena berkas neutron dapat berinteraksi dengan momen magnet kobalt (Co).

Tabel 1. Fraksi koordinat atom (x_j, y_j, z_j) dan faktor okupansi (g_j) untuk fasa C. Parameter kisi: $a = b = 2,47 \text{ \AA}$, $c = 6,79 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^{\circ}$, $\gamma = 120^{\circ}$.

Atom	Faktor okupansi		Fraksi koordinat atom		
	g_j	x_j	y_j	z_j	
C (1)	0,1667	0,0	0,0	0,0	
C (2)	0,1667	0,3333	0,6667	0,005	

Tabel 2. Fraksi koordinat atom (x_j, y_j, z_j) dan faktor okupansi (g_j) untuk fasa hcp-Co. Parameter kisi : Parameter kisi: $a = b = 2,5071 \text{ \AA}$, $c = 4,0686 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^{\circ}$, $\gamma = 120^{\circ}$.

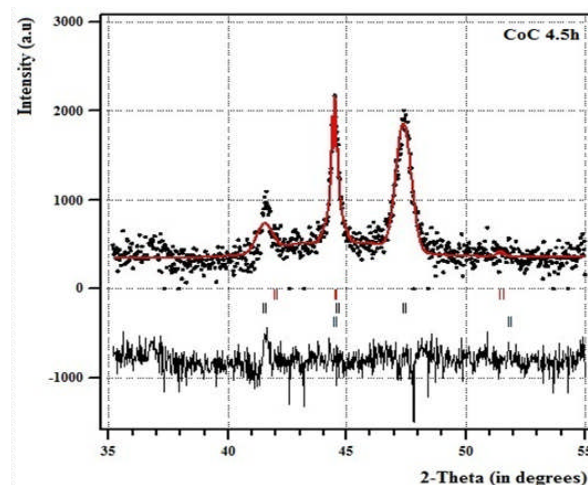
Atom	Faktor okupansi		Fraksi koordinat atom		
	g_j	x_j	y_j	z_j	
Co	0,0833	0,3333	0,6667	0,25	

Tabel 3. Fraksi koordinat atom (x_j, y_j, z_j) dan faktor okupansi (g_j) untuk fasa fcc-Co. Parameter kisi: $a = b = c = 3,548 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$.

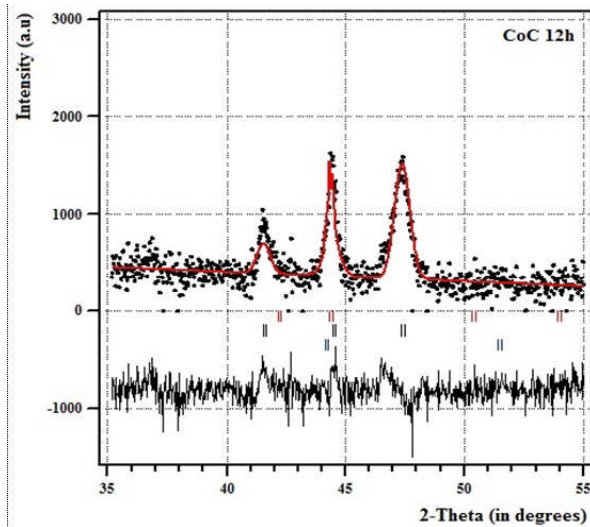
Atom	Faktor okupansi		Fraksi koordinat atom		
	g_j	x_j	y_j	z_j	
Co	0,0208	0,0	0,0	0,0	

Tabel 4. Fraksi koordinat atom (x_j, y_j, z_j) dan faktor okupansi (g_j) untuk fasa Co_3O_4 . Parameter kisi: $a = b = c = 8,0968 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$.

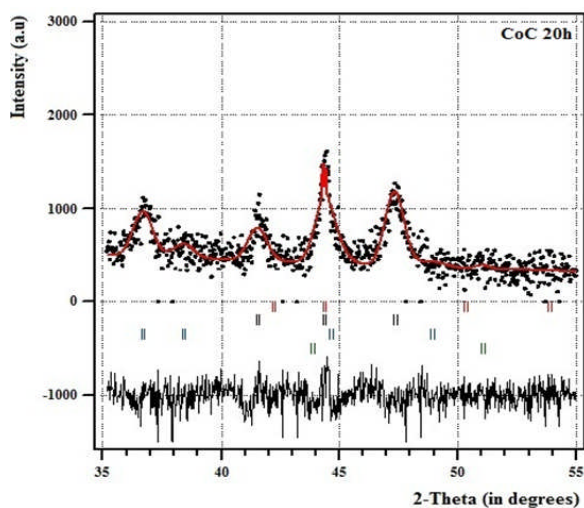
Atom	Faktor okupansi		Fraksi koordinat atom		
	g_j	x_j	y_j	z_j	
Co (1)	1,0	0,125	0,125	0,125	
Co (2)	1,0	0,5	0,5	0,5	
O	1,0	0,263	0,263	0,263	



Gambar 1. Pola difraksi hasil analisis dengan mencocokkan fasa C, Co-HCP, Co-FCC berturut-turut posisi puncak-puncaknya ditunjukkan dengan garis-garis pendek vertikal di bawah gambar profil pola difraksi.



Gambar 2. Pola difraksi hasil analisis dengan mencocokkan fasa C, Co-HCP, Co-FCC berturut-turut posisi puncak-puncaknya ditunjukkan dengan garis-garis pendek vertikal di bawah gambar profil pola difraksi.



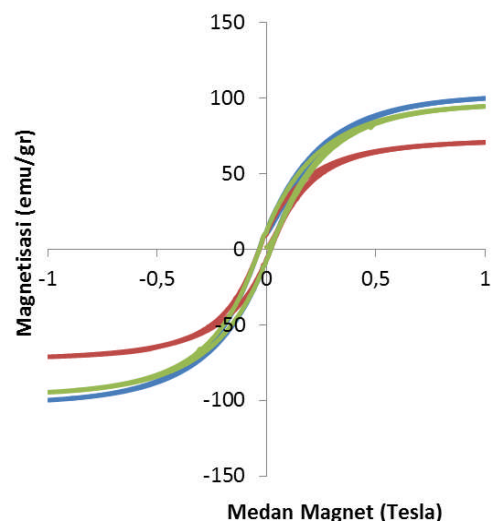
Gambar 3. Pola difraksi hasil analisis dengan mencocokkan fasa C, Co-HCP, Co-FCC dan Co₃O₄ berturut-turut posisi puncak-puncaknya ditunjukkan dengan garis-garis pendek vertikal di bawah gambar profil pola difraksi.

Tabel 5. Konfigurasi fasa pada paduan Co-C pasca milling

Waktu milling (jam)	Fraksi volume Co-HCP (%)	Fraksi volume Co-FCC (%)	Fraksi volume Co ₃ O ₄ (%)	Fraksi volume Karbon (C) (%)
4,5	22.21	43.98	Tidak dapat diamati	33.61
12,0	22.15	44.66	Tidak dapat diamati	33.87
20,0	22.20	45.56	Tidak dapat dihitung	33.92

Kurva Histerisis M-H

Sifat magnet suatu bahan dapat diketahui dari kurva histerisis M-H. Dari Gambar 4 dapat diketahui bahwa proses milling menyebabkan perubahan sifat



Gambar 4. Kurva histerisis M-H cuplikan Co-C pasca milling 4,5jam (garis biru), 12 jam (hijau) dan 20 jam (garis merah).

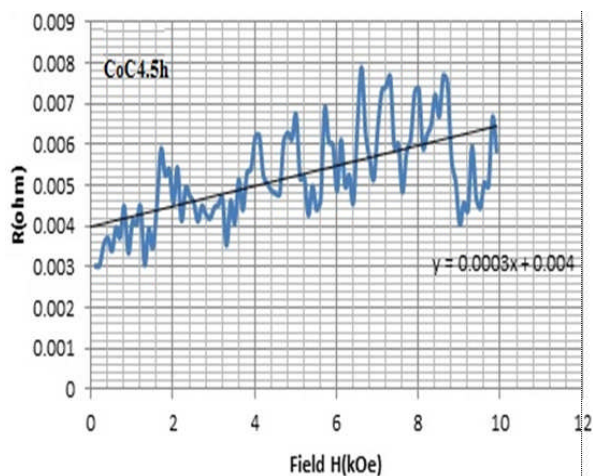
magnet bahan dikarenakan perubahan fraksi fasa bahan yang dikandungnya.

Diketahui dari penelitian sebelumnya bahwa bahan Co bubuk murni sebelum dimilling memiliki nilai magnetisasi jenuh sekitar 120 emu/gram. Magnetisasi jenuh, Ms pada paduan Co₃₆C₆₄ setelah proses milling 4,5 jam, 12 jam dan 20 jam masing-masing 99,4 emu/gram, 94,2 emu/gram dan 70,6 emu/gram. Lamanya proses milling dari 4,5 jam menuju 12 jam hanya dapat mengubah fasa Co-HCP menjadi Co-FCC kurang dari satu persen. Fasa Co₃O₄ muncul setelah paduan dimilling selama 20 jam. Keberadaan fasa Co₃O₄ yang bersifat antiferomagnetik ternyata mengurangi nilai magnetisasi jenuh, Ms namun nilai koersivitas magnet tidak berubah.

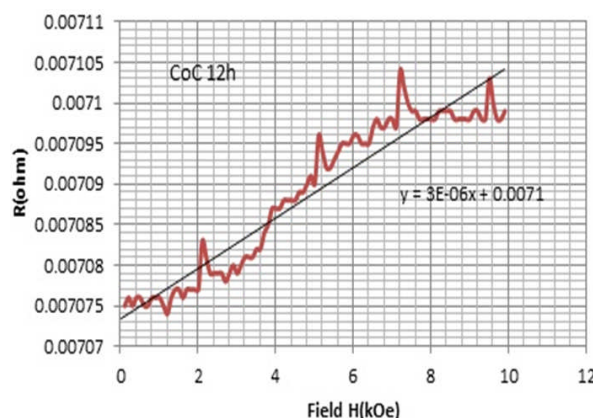
Magnetisasi Kurva Magnetoresistance R-H

Pengukuran nilai nisbah *magnetoresistance* diukur pada cuplikan pelet hasil *cold pressing* dengan metode Four point probe (FPP). Fenomena positif magnetoresistance (PMR) teramati pada cuplikan granular Co-C pasca milling 4,5 jam dengan nilai nisbah MR sebesar +38% pada medan magnet Ha=0,8 kOe seperti diperlihatkan pada Gambar 5. Nilai nisbah ini relatif lebih tinggi dibandingkan dengan Co-C film tipis seperti dilaporkan oleh Hsu *et al* [9], bahkan terhadap Co-ZnO nano film[10-11]. Karakter kurva yang berfluktuasi disebabkan oleh permukaan cuplikan yang masih kasar. Namun kecenderungan pengukuran menunjukkan nilai nisbah MR bersifat positif. Namun demikian nilai MR untuk cuplikan Co-C pasca milling 12 jam menurun menjadi hanya +0.4% seiring adanya perubahan fasa Co-HCP menjadi Co-FCC, seperti diperlihatkan pada Gambar 6.

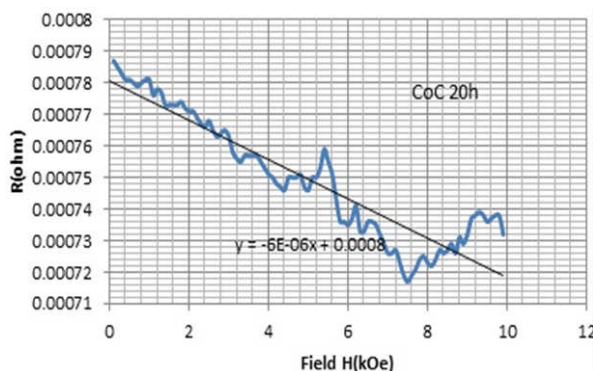
Gambar 7 memperlihatkan kecenderungan nilai nisbah *magnetoresistance* berubah menjadi Negatif MR (NMR) untuk cuplikan Co-C pasca milling 20jam sebesar



Gambar 5. Kurva Magnetoresistance untuk cuplikan Co-C pasca milling 4.5 jam. Nisbah MR sekitar +38%.



Gambar 6. Kurva Magnetoresistance untuk cuplikan Co-C pasca milling 12 jam. Nisbah MR sekitar +0.4%.



Gambar 7. Kurva Magnetoresistance untuk cuplikan Co-C pasca milling 20 jam. Nisbah MR sekitar -8%.

-8.0%. Evolusi nilai nisbah dari PMR menjadi NMR ini diduga akibat kontribusi fasa antiferomagnetik Co_3O_4 , mengingat konfigurasi fasa Co-HCP dan Co-FCC hanya berubah sedikit dari 22,21% : 43,98% volume menjadi 22,20% : 45,56% volume. Fenomena evolusi magnetoresistance pada sistem ini muncul akibat konfigurasi fasa Co di dalam matrik Carbon juga teramati pada granular film Co/C seperti dilaporkan oleh Fan et al [12-13]. Eksistensi fasa Co_3O_4 juga dikonfirmasi dengan

teknik Raman spektroskopi[14]. Keberadaan konfigurasi oktahedral site $\text{Co}^{3+} [A_{1g}]$ merepresentasikan fasa Co_3O_4 yang semakin dominan terhadap konfigurasi tetrahedral site $\text{Co}^{2+} [F_{2g}(1)]$ untuk cuplikan pasca milling 20 jam.

KESIMPULAN

Konfigurasi fasa fasa di dalam sistem CoC pasca milling 4,5 jam - 20 jam berpengaruh terhadap sifat magnetik khususnya terhadap evolusi *magnetoresistance* dari Positif Magnetoresistance (PMR) menjadi Negatif Magnetoresistance(NMR). Keberadaan fasa Co_3O_4 selain perubahan fasa Co-HCP ke Co-FCC diketahui berperan besar terhadap evolusi kompetisi sifat GMR pada sistem ini. Studi lebih lanjut dengan Teknik hamburan neutron resolusi tinggi (HRPD) layak untuk dilakukan untuk menganalisa keberadaan fasa Co_3O_4 secara lebih akurat.

UCAPAN TERIMAKASIH

Penelitian ini merupakan bahagian dari PKPP 2012 yang didanai oleh KNRT Ristek. Penulis utama mengucapkan terimakasih kepada PU PKPP 2012 Sdr Drs Yunasfi M.Eng atas kesempatan yang diberikan. Para penulis mengucapkan terimakasih kepada Sdr Drs. Bambang Sugeng, MT untuk pengukuran pola difraksi dengan teknik XRD, Sdr Dra. Mujamilah, M.Sc untuk pengukuran dengan VSM dan Sdr Dr. Wisnu A.A untuk pengukuran *magnetoresistance*.

DAFTAR ACUAN

- [1]. S. Mulyaningsih, S. Purwanto, W. A. Adi, dan Mujamilah. "Pengaruh Milling Terhadap Struktur, Fasa dan Sifat Magnetik Sistem Komposit Co-Al." Jurnal Sains Materi Indonesia Edisi Khusus, pp. 290-294, 2006.
- [2]. J. Bran, M. Jean, R. Lardé, and J. M. Le Breton. "Atomic Scale Characterization And Magneto-Transport Properties Of Mechanically Milled Cu-Co Type Alloys." The Journal of Physical Chemistry C, vol. 116, no. 42, pp. 22552-22560, 2012.
- [3]. S. Sakai, K. Yakushiji, S. Mitani, I. Sugai, K. Takanashi, H. Naramoto, P. V. Avramov, V. Lavrentiev, K. Narumi, and Y. Maeda. "Magnetic and Magnetotransport Properties in Nanogranular Co/C60-Co Film with High Magnetoresistance." Materials Transactions. vol. 48, no. 4, pp. 754-758, 2007.
- [4]. A. Younis, D. Chu, X. Lin, J. Lee, and S. Li. "Bipolar Resistive Switching in p-Type CO_3O_4 Nanosheets Prepared By Electrochemical Deposition." Nanoscale Res. Lett., vol. 8, no. 1, pp. 36, 2013.
- [5]. J. Feng, Y. Q. Wang, F. Q. Li, H. P. Shi, and X. Chen. "Detection Of Magnetic Microbeads And Ferrofluid With Giant Magnetoresistance Sensors."

- Journal of Physics: Conference Series. vol. 263, pp. 012002, 2011.
- [6]. J. Sort, J. Nogues, S. Surinach and M.D. Baro. "Microstructural Aspects Of The Hcp-Fcc Allotropic Phase Transformation Induced in Cobalt by Ball Milling." *Philos. Mag.*, vol. 83, no. 4, pp. 439-455, 2003.
- [7]. A. S. Bolokang, M. J. Pasha, D. E. Motaung, and S. Bhero. "Effect of Mechanical Milling and Cold Pressing on Co Powder." *J. Metall.*, vol. 2012, pp. 1-7, 2012.
- [8]. S. R. Gawali, S. Pandit, and J. Pant. "Magnetic Properties of Co_3O_4 Nanoparticles." vol. 6, no. 3, pp. 2178-2180, 2014.
- [9]. H. S. Hsu, P. Y. Chung, J. H. Zhang, S. J. Sun, H. Chou, H. C. Su, C. H. Lee, J. Chen, and J. C. A. Huang. "Observation Of Bias-Dependent Low Field Positive Magneto-Resistance in Co-doped Amorphous Carbon Films." *Appl. Phys. Lett.*, vol. 97, no. 3, pp. 2010-2012, 2010.
- [10]. X. Li, L. Cheng, Y. Wang, Y. Gao, Z. Quan, X. Qin, H. J. Blythe, G. A. Gehring, and X. Xu. "The Magnetoresistance of Nanostructured Co-ZnO Films with ZnO Buffer-Layers." *Materials Sciences and Applications*, vol. 5, pp. 996-1003, 2014.
- [11]. Z.-Y. Quan, L. Zhang, W. Liu, H. Zeng, and X.-H. Xu. "Resistivity Dependence Of Magneto resistance in Co/ZnO Films." *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 9, no. 1, p. 6, 2014.
- [12]. Z. W. Fan, P. Li, E. Y. Jiang, and H. L. Bai. "High Spin Polarization Induced By The Interface Hybridization in Co/C Composite Films." *Carbon* vol. 50, pp. 4470-4475, 2012.
- [13]. Z. W. Fan, P. Li, E. Y. Jiang, and H. L. Bai. "Evolution Of Magnetoresistance Mechanisms in Granular Co/C Films With Different Conduction Regimes." *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 46, no. 6. p. 065002, 2013.
- [14]. A. Tembre, J. Hénocque, and M. Clin. "Infrared and Raman Spectroscopic Study of Carbon-Cobalt Composites." *International Journal of Spectroscopy*, vol. 2011, Article ID 186471, 6 pages, 2011.