

Penentuan Ukuran Kristal Menggunakan Formula Scherrer, Williamson-Hull Plot, dan Ukuran Partikel dengan SEM

Determining Crystallite Size Using Scherrer Formula, Williamson-Hull Plot, and Particle Size with SEM

M. Sumadiyasa¹, I B. S. Manuaba²

^{1,2}Department of Physics, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Udayana University
Kampus Bukit Jimbaran, Badung, Bali Indonesia 80361

sumadiyasa@unud.ac.id; ibsmanuaba@gmail.com

Abstrak – Telah ditentukan ukuran kristal dengan teknik XRD menggunakan persamaan Scherrer dan metode Williamson-Hull Plot. Ukuran partikel ditentukan dengan SEM menggunakan software Image-J. Untuk tujuan tersebut, telah disintesis sampel campuran fase $Gd_{0,95}La_{0,05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$. Dari hasil perhitungan, diperoleh ukuran kristal dalam orde nanometer, akan tetapi, ukuran kristal yang dihasilkan dari persamaan Scherrer dan Scherrer Termodifikasi berbeda yaitu masing-masing 63,1675 nm dan 67,0005 nm. Hasil perhitungan ukuran kristal dengan persamaan Scherrer secara langsung maupun termodifikasi sangat berbeda dengan hasil dari metode Williamson-Hull Plot (97,3040 nm). Sementara itu, hasil dari metode Williamson-Hull Plot dan SEM menunjukkan nilai yang hampir sama (98,7297nm).

Kata kunci: ukuran kristal, ukuran partikel, persamaan Scherrer, metode Williamson-Hull Plot, Scherrer Termodifikasi

Abstract – It has been determined the crystallite size by XRD technique using Scherrer equation and Williamson-Hull Plot method. While the particle size is determined by SEM using Image-J software. For this purpose, synthesized samples of compound $Gd_{0,95}La_{0,05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ phase. From the calculation results, obtained the crystallite size in nanometers order, however the crystallite size resulting from the Scherrer equations and Scherrer Modified is different, i.e. 63.1675 nm and 67.0005 nm. The results of the crystallite size calculation by the scherrer equation directly and modified differed from that of the Williamson-Hull Plot method (97,3040 nm). Meanwhile, the results of the Williamson-Hull Plot methods and SEM show almost the same value (98.7297nm).

Key words: crystallite size, particle size, Scherrer equation, Williamson-Hull Plot method, Modified Scherrer

I. PENDAHULUAN

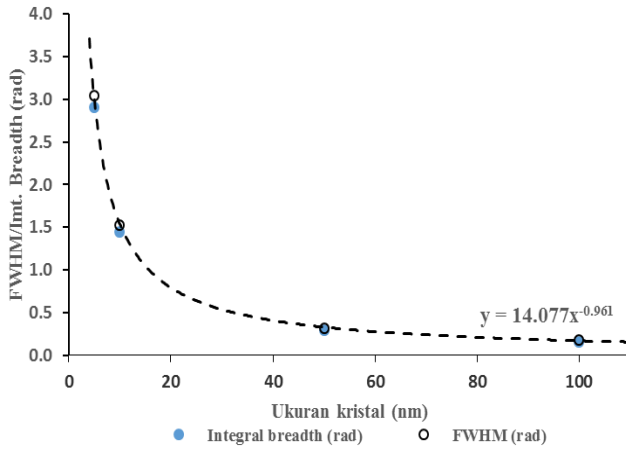
Nanopartikel menunjukkan sifat yang berbeda dengan sifat partikel tersebut jika dalam bentuk *bulk* [1]. Nanopartikel logam memiliki sifat fisika yang berbeda dari logam dalam bentuk *bulk*, misalnya memiliki titik leleh yang lebih rendah, luas permukaan spesifik yang lebih besar, serta sifat optik khusus. Meskipun material dalam skala *bulk* maupun nanopartikel terbuat dari atom yang sama, tetapi kedua material tersebut akan memperlihatkan warna koloid yang berbeda pada skala nano. Secara umum, ukuran nanopartikel adalah antara 1 - 100 nm [2]. Bagaimana partikel dalam skala nano dapat diukur?

Salah satu cara untuk mengukur partikel dalam orde nanometer adalah dengan teknik difraksi sinar-X. Teknik ini sering digunakan dalam penelitian, terutama untuk menentukan berbagai parameter fisika dari material seperti struktur kristal, strain, komposisi fase, struktur unit sel, cacat kristal dan ukuran kristal, bahkan susunan atom-atom di dalam material amorf seperti polimer. Dalam teknik

difraksi sinar-X sering menggunakan sampel dalam bentuk bubuk terutama dalam mengkarakterisasi struktur kristalografi, ukuran kristal (ukuran butir) dan orientasi kristal.

Luas puncak/kurva dari suatu difraksi sinar-X dipengaruhi oleh ukuran kristal sebagaimana diperlihatkan oleh formula Scherrer [3]. Hubungan ini ditunjukkan oleh nilai $FWHM/Integral\ Breadth$ terhadap ukuran kristal terutama dalam ukuran orde nanometer, seperti diperlihatkan pada Gambar 1.

Gambar 1 memperlihatkan hubungan antara ukuran partikel terhadap $FWHM$ dan $Integral\ Breadth$. Hal ini mengindikasikan bahwa profil kurva suatu puncak difraksi akan melebar terutama untuk ukuran kristal apabila ukuran partikel kurang dari 100 nm. Puncak-puncak difraksi pada spektra difraksi menunjukkan pelebaran (perluasan) karena ukuran dan regangan partikel [5]. Lebar puncak difraksi dapat digunakan untuk memperkirakan ukuran rata-rata partikel.



Gambar 1. Hubungan antara FWHM (*Full Width at Half Maximum*) terhadap ukuran kristal dan *Integral Breadth* suatu puncak difraksi dalam skala nanometer [4].

Dalam artikel ini dideskripsikan metode menentukan ukuran kristal (*crystallite size*) dari data hasil karakterisasi XRD. Untuk tujuan tersebut digunakan formula Scherrer secara langsung dan “Scherrer Termodifikasi”, serta metode Williamson-Hull Plot. Sementara untuk menentukan ukuran partikel dari sampel yang sama digunakan metode karakterisasi SEM.

II. LANDASAN TEORI

Secara garis besar yang berkontribusi terhadap pelebaran puncak (kurva) difraksi adalah faktor pelebaran *instrument* (*Instrumental Breadth*) dan pelebaran sampel (*specimen broadening*). Tanpa memperhatikan perluasan instrumentasinya, pelebaran suatu puncak difraksi dari pelebaran sampel dapat berasal dari akibat ukuran kristal dan microstrain (strain kisi akibat perpindahan unit sel di sekitar posisi normalnya [4, 5]). Dari data karakterisasi XRD, ukuran kristal dapat diperkirakan dengan menggunakan formula Scherrer [2, 5],

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \tag{1}$$

dimana λ = panjang gelombang sinar-X yang digunakan, dan θ = sudut difraksi, K = adalah konstanta yang besarnya tergantung pada faktor bentuk kristal, bidang (hkl) difraksi, dan definisi besaran β yang digunakan, apakah sebagai *Full Width at Half Maximum* (FWHM) atau *Integral Breadth* dari puncak. Nilai K sebenarnya bervariasi dari 0,62 sampai 2,08. Nilai yang umumnya digunakan untuk K adalah: 0,94 jika β adalah FWHM dan 0,89 untuk Integral Breadth [2, 4]. Dari persamaan 1 dapat diamati bahwa lebar puncak bervariasi dengan sudut 2θ dalam bentuk $\cos(\theta)$.

Lebar puncak difraksi juga dipengaruhi oleh mikrostrain (strain kisi), yaitu efek dari perpindahan suatu unit sel di sekitar posisi normalnya. Ini sering dihasilkan oleh beberapa faktor antara lain [4]: (1) Distorsi kisi yang tidak seragam, yang dapat diakibatkan oleh tegangan permukaan *nanocrystal*, morfologi bentuk kristal, dan pengotor interstisial. (2) Dislokasi, (3) Perbatasan domain antar fase, yang mana terbentuk pada saat penyusunan struktur material yang mengalami gangguan transformasi penyusunan. Kontribusi mikrostrain terhadap pelebaran FWHM dan Integral Breadth pada puncak difraksi diungkapkan dalam bentuk persamaan (2) [4-7].

$$\beta_c(2\theta) = C\varepsilon \frac{\sin \theta}{\cos \theta} \tag{2}$$

Dimana ε =strain (perubahan ukuran yang terjadi dibagi ukuran semula) dan C = konstanta.

III. METODA EKSPERIMEN

Untuk melakukan analisis ukuran kristal pada eksperimen ini digunakan data hasil karakterisasi XRD dari sampel campuran $Gd_{0,95}La_{0,05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$. Sampel disintesis sebagaimana dilakukan pada penelitian sebelumnya [8]. Sampel berbentuk pelet dikarakterisasi dengan Diffractometer XPERT-PRO dan SEM-AMETEX Hasil pengukuran XRD dianalisis dengan software Match-3.

3.1 Menentukan Ukuran Kristal dengan Formula Scherer dan “Scherrer Termodifikasi”

Untuk menentukan ukuran kristal, dilakukan perhitungan dengan formula Scherrer persamaan 1, dengan mendefinisikan besaran β sebagai FWHM dan konstanta K dipilih 0,94. Dalam eksperimen ini dilakukan perhitungan pada setiap bidang *hkl* dari puncak-puncak difraksi yang sesuai dengan fase $Gd_{0,95}La_{0,05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$. Dengan demikian diperoleh sejumlah N ukuran kristal sesuai dengan bidang *hkl* yang terukur.

Hasil perhitungan selanjutnya dibuat gambar distribusi ukuran kristal dalam bentuk diagram batang dengan software Origin-8. Diagram yang dihasilkan dianalisis dengan pendekatan Gaussian sehingga diperoleh ukuran kristal rata-rata. Sebagai pembandingan, dihitung juga ukuran kristal rata-rata $= \sum x_i / N$ dari seluruh data ukuran kristal x_i hasil perhitungan.

Untuk metode Scherrer Termodifikasi, kedua suku (suku bagian kanan dan kirinya) dari formula Scherrer pada persamaan 1 diambil nilai logaritmanya sehingga diperoleh persamaan (3) [9].

$$\ln(\beta) = \ln\left(\frac{K\lambda}{D}\right) + \ln\left(\frac{1}{\cos(\theta)}\right) \tag{3}$$

Dari persamaan 3 dapat dibuat grafik antara $\ln(\beta)\ln(1/\cos(\theta))$. Karena $\ln(\beta)$ terhadap $\ln(1/\cos(\theta))$ menunjukkan hubungan linier maka dapat dilakukan pendekatan *Least Squares Fit to straight line* dengan formula sebagaimana diberikan pada Apendik. Dengan demikian diperoleh persamaan garis lurus $y = y_0 + mx$ dengan standar error untuk y_0 dan m masing-masing Δy_0 dan Δm . Dari persamaan garis lurus tersebut diperoleh perpotongan pada $y_0 = \ln(K\lambda/D)$ atau

$$D = K\lambda \cdot \exp(-y_0) \quad (4)$$

Jika nilai K dan λ diketahui maka ukuran kristal D dapat dihitung.

3.2 Menentukan Ukuran Kristal dengan Metode Plot Williamson-Hull

Jika perluasan profil adalah murni karena ukuran kristal dan *strain* kisi (tidak ada *Instrument Broadening*), maka $\beta^2 = \beta_c^2 + \beta_s^2$ atau $\beta = \beta_c + \beta_s$ dimana β_c adalah lebar kurva yang dihasilkan dari ukuran kristal, dan β_s adalah kurva yang melebar karena *strain* kisi. Dengan demikian diperoleh persamaan (5) [5, 9].

$$\beta \cos(\theta) = \frac{K\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin(\theta) \quad (5)$$

Dengan memilih β adalah FWHM, maka persamaan (5) memperlihatkan hubungan linier antara $\text{FWHM} \cdot \cos(\theta)$ dan $\sin(\theta)$. Oleh karena itu, grafik hubungan antara $y = \text{FWHM} \cdot \cos(\theta)$ terhadap $x = \sin(\theta)$ dapat dilakukan pendekatan *Least Squares Fit to straight line*. Dengan demikian diperoleh persamaan garis lurus dengan gradien $m = 4\varepsilon$ dan perpotongan pada sumbu y pada $y_0 = (K\lambda)/D$, atau

$$D = \frac{K\lambda}{y_0} \quad (6)$$

Dengan demikian nilai ukuran kristal D dan *strain* ε dapat dihitung.

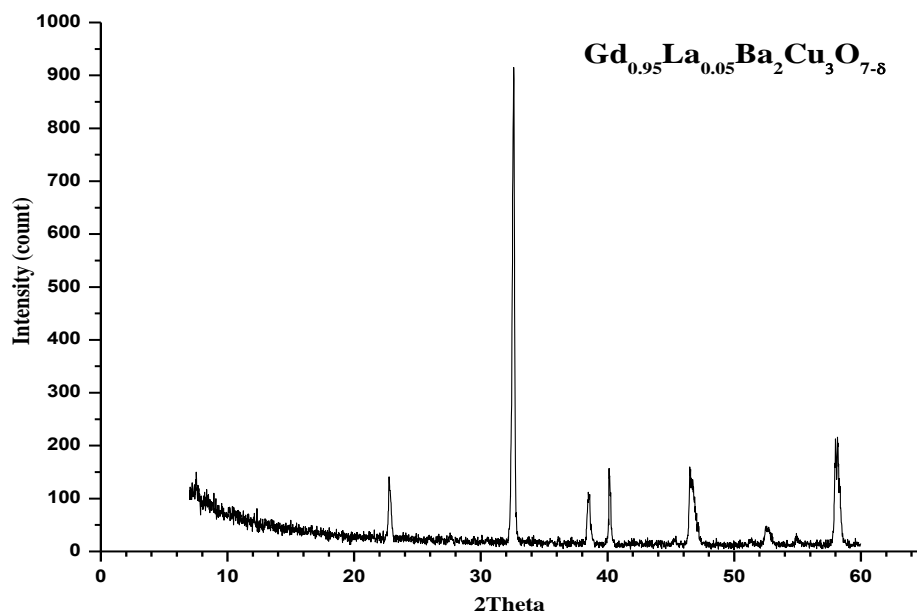
3.3 Menentukan Ukuran Partikel dengan SEM

Dari karakterisasi SEM diperoleh mikrograf, yang memperlihatkan morfologi permukaan sampel sehingga dapat teramati bentuk dan ukuran partikel (butiran). Dengan memperhatikan skala pada mikrograf dapat diketahui ukuran partikelnya. Ukuran partikel ditentukan dengan menggunakan software ImageJ sehingga diperoleh sejumlah N data ukuran partikel. Dengan software Origin-8 dibuat distribusi ukuran partikel dalam bentuk diagram batang. Diagram dianalisis dengan pendekatan Gaussian sehingga diperoleh nilai ukuran partikel. Dalam menentukan ukuran partikel, juga dilakukan perhitungan rata-rata ukuran partikel dari seluruh titik x_i data ukuran partikel secara langsung dengan persamaan $\sum x_i/N$.

4. HASIL

4.1 Hasil XRD

Gambar 2 memperlihatkan pola spektrum difraksi sinar-X dari sampel fase $\text{Gd}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Hasil *Search-Match* dengan software Match 3 dengan menggunakan referensi $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{GdO}_7$ dari *COD (Crystallography Open Database) Entry 96-153-9606*, diperoleh fraksi volume sebesar 73,7%. Puncak-puncak difraksi yang sesuai (*match*) diperlihatkan pada Tabel 1.



Gambar 2. Pola difraksi XRD dari sampel senyawa $\text{Gd}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

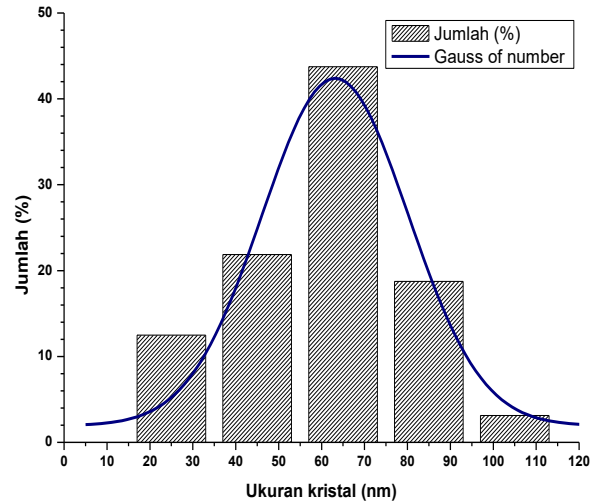
Tabel 1. Puncak-Puncak Difraksi XRD dari sampel senyawa $Gd_{0,95}La_{0,05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$.

No.	2theta (°)	d (Å)	I/I0	FWHM (°)	hkl
1	7,55	11,7051	26,50	0,1200	001
2	22,79	3,8996	121,76	0,1570	003
3	23,13	3,8429	6,25	0,1200	010
4	24,08	3,6923	19,53	0,1200	101
5	24,45	3,6379	14,83	0,1200	011
6	27,46	3,2450	19,93	0,1200	102
7	27,72	3,2156	18,32	0,1200	012
8	32,47	2,7552	537,96	0,1200	103
9	32,58	2,7461	10,0	0,1639	013
10	32,81	2,7273	51,12	0,1200	110
11	36,29	2,4732	0,08	0,1200	112
12	38,48	2,3374	107,90	0,1994	005
13	38,75	2,3218	21,57	0,0782	014
14	40,27	2,2378	52,89	0,1200	113
15	45,24	2,0026	11,84	0,2400	105
16	45,39	1,9967	15,07	0,2400	015
17	46,53	1,9502	194,95	0,1618	006
18	46,76	1,9410	124,60	0,1424	200
19	47,30	1,9201	11,57	0,1200	201
20	47,42	1,9156	16,52	0,1223	020
21	48,07	1,8912	11,72	0,1160	021
22	51,39	1,7766	12,20	0,2800	115
23	52,39	1,7450	24,94	0,1200	106
24	52,52	1,7411	42,59	0,3058	203
25	52,65	1,7370	30,25	0,1200	210
26	53,18	1,7211	6,70	0,1200	023
27	53,31	1,7171	6,42	0,1200	120
28	54,88	1,6716	23,12	0,2203	007
29	55,25	1,6613	12,59	0,2800	212
30	58,01	1,5885	249,57	0,1465	116
31	58,22	1,5834	166,71	0,1476	213
32	58,58	1,5745	13,83	0,1200	123

4.2 Ukuran Kristal dengan Formula Scherer dan “Scherrer Termodifikasi”

Telah dihitung ukuran kristal dengan menggunakan persamaan 1 dengan FWHM dari puncak-puncak difraksi sinar-X pada Tabel 1. Hasil perhitungan untuk seluruh puncak difraksi diperoleh distribusi ukuran kristal seperti yang ditunjukkan oleh diagram batang pada Gambar 3. Dengan menganalisis diagram menggunakan pendekatan Gauss, diperoleh kurva seperti tampak pada Gambar 3 dan data-data yang diperoleh diperlihatkan pada Tabel 2. Dari tabel tersebut

diperoleh nilai X_c (nilai pusat simetri dari kurva) yang merepresentasikan ukuran kristal, yaitu $D_{Sch} = 63,1675 \pm 2,4316$ nm. Sementara hasil perhitungan secara langsung dari seluruh data diperoleh rata-rata ukuran kristal yaitu $D_{hkl\ ave} = 64,0555 \pm 3,3254$ nm.



Gambar 3. Distribusi ukuran kristal. Kurva dibuat dengan pendekatan fungsi Gauss.

Tabel 2. Hasil analisis kurva Gauss pada Gambar 3.

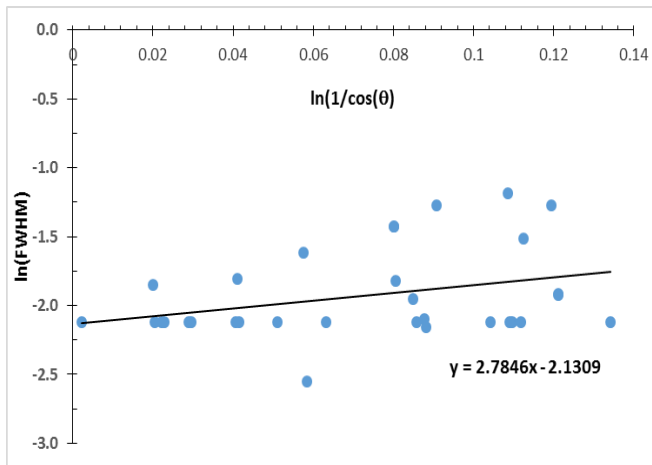
$$y = y_0 + (A / (w \cdot \sqrt{\pi/2})) \cdot \exp(-((x - x_c) / w)^2)$$

Parameter	Value	Standard Error
y_0	1,94907	3,1069
x_c	63,16754	2,43162
w	34,07416	5,74262
A	1727,158	346,5778
σ	17,03708	
FWHM	40,11926	
R-Square	40,44333	

Sementara itu, dari data Tabel 1, dengan metode persamaan “Scherrer Termodifikasi” (persamaan (3)) diperoleh grafik seperti ditunjukkan pada Gambar 4. Garis lurus pada Gambar 4 diperoleh dengan melakukan *Least Squares Fit to straight line* dengan mendefinisikan $y = \ln(\beta)$ dan $x = \ln(1/\cos(\theta))$. Diperoleh persamaan linier berikut.

$$y = 2,7846x - 2,1309.$$

Dengan demikian diperoleh titik potong pada sumbu y, yaitu $y_0 = -2,1309$. Dengan persamaan (4), yaitu $D = K\lambda \cdot \exp(-y_0)$ maka ukuran kristal dapat dihitung, hasilnya adalah $D = 67,0005 \pm 0,0215$ nm.



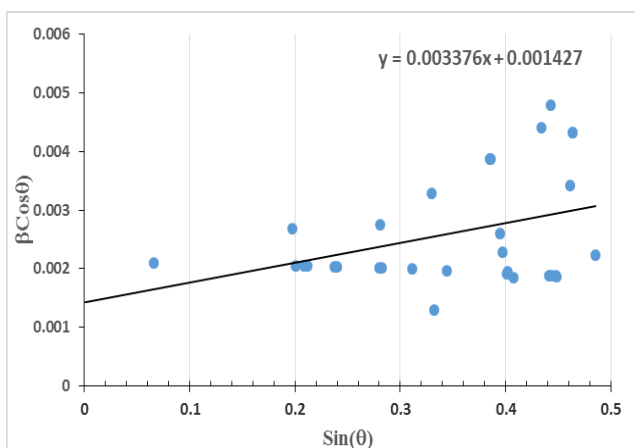
Gambar 4. Grafik ln(FWHM) terhadap ln(1/cos(θ)).

4.3 Ukuran Kristal dengan Metoda Williamson-Hull Plot.

Dengan memperhatikan persamaan (5) dan dengan data XRD pada Tabel 1 dibuat grafik $\beta\cos(\theta)$ terhadap $\sin(\theta)$, hasilnya seperti ditunjukkan pada Gambar 5. Dari definisi $y = \beta\cos(\theta)$ dan $x = \sin(\theta)$, dengan melakukan *Least Squares Fit to straight line* diperoleh persamaan garis

$$y = 0,003376x + 0,001427$$

Dari titik potong garis pada sumbu y dan gradiennya, masing-masing dapat dihitung ukuran kristal dan faktor strain, hasilnya masing-masing adalah $D = 97,3040 \pm 0,1510$ nm dan $\epsilon = 8,44\% \pm 3,96\%$.

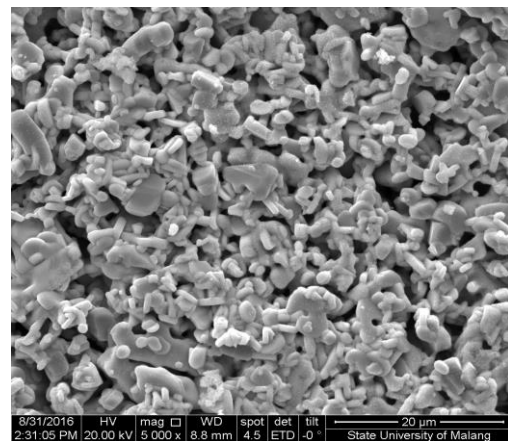


Gambar 5. Grafik hubungan antara $\beta\cos(\theta)$ dan $\sin(\theta)$.

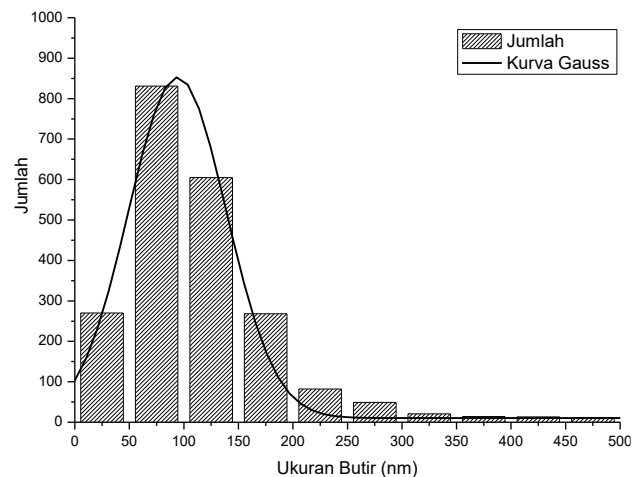
4.4 Ukuran Partikel dari Karakterisasi SEM

Gambar 6 memperlihatkan gambar morfologi sampel hasil sintesis fase $Gd_{0,95}La_{0,05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$. Tampak sampel terdiri atas butiran-butiran dengan ukuran kurang dari $10 \mu m$. Butiran berbentuk memanjang posisi tidak teratur dan dengan ukuran

tidak sama. Dengan menggunakan software Image-J diperoleh distribusi ukuran partikel seperti tampak pada Gambar 7. Dengan menggunakan pendekatan kurva Gauss diperoleh data seperti ditunjukkan pada Tabel 3. Diperoleh bahwa nilai pusat simetri kurva sebagai representasi dari rata-rata ukuran butiran, yaitu $D = 94,1097 \pm 2,4687$ nm. Hasil perhitungan rata-rata secara langsung dari seluruh titik data diperoleh, $D = 98,7297 \pm 2,2735$ nm.



Gambar 6. Hasil karakterisasi SEM dari sampel senyawa $Gd_{0,95}La_{0,05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$.



Gambar 7. Distribusi ukuran butiran dari gambar SEM Gambar 6. Kurva pada gambar diperoleh dengan pendekatan Gauss

Tabel 3. Data hasil analisis Gauss pada Gambar 7.

Parameter	Nilai	Std error
Y0	10,36874	10,39016
Xc	94,10966	2,4687
w	89,70143	5,03693
A	94707,45	5110,884
sigma	44,85071	
FWHM	105,6154	
Heigh	842,4126	

5. PEMBAHASAN

Dari data karakterisasi XRD, dengan melakukan perhitungan menggunakan persamaan Scherrer diperoleh ukuran kristal rata-rata, $D_{Sch} = 63,1675 \pm 2,4316$ nm. Hasil ini mendekati hasil perhitungan rata-rata langsung dari seluruh titik data, yaitu $D_{hkl\ ave} = 64,0555 \pm 3,3254$ nm. Sedangkan dengan metode grafis, dengan persamaan Scherrer Termodifikasi diperoleh ukuran kristal rata-rata $D = 67,0005 \pm 0,0215$ nm. Dari hasil tersebut tampak terdapat perbedaan sekitar ~6%, meskipun keduanya menggunakan rumus dasar yang sama. Perbedaan tersebut terjadi karena penggunaan pendekatan distribusi Gauss pada Gambar 3 yang pada dasarnya adalah memberikan probabilitas tertinggi (yang paling mungkin) dari ukuran kristal. Sedangkan *Least Squares Fit to straight line* pada Gambar 4 adalah memberikan nilai rata-rata dari keseluruhan data ukuran kristal. Dengan demikian penggunaan Scherrer Termodifikasi memberikan ukuran kristal yang lebih akurat.

Dalam perhitungan ukuran kristal dengan melibatkan faktor *strain* dalam Metode Plot Williamson-Hull memberikan ukuran kristal $D = 97,3040 \pm 0,1510$ nm. Nilai tersebut lebih besar dari pada yang diberikan oleh persamaan Scherrer maupun persamaan Scherrer Termodifikasi. Hal ini mengindikasikan adanya faktor lain yang berpengaruh terhadap puncak/kurva pada spektra difraksi.

Semakin kuatnya *strain* mengakibatkan bertambah lebarnya puncak-puncak difraksi sehingga bertambahnya *mikrostrain* kisi dan mengakibatkan berkurangnya ukuran kristal [7]. Oleh karena itu, faktor *strain* $\varepsilon = 8,44\% \pm 3,96\%$ seharusnya memberikan efek pelebaran terhadap kurva difraksi dan mengakibatkan semakin kecilnya ukuran kristal yang terukur. Dengan memperhatikan hasil *search-match* yang menghasilkan fraksi volume dari fase $Gd_{0,95}La_{0,05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ adalah 73,7%, hal ini menunjukkan adanya fase lain, sampel bersifat polikristal. Besarnya ukuran kristal yang diperoleh mengindikasikan bahwa fase lain yang terbentuk adalah kristal dengan ukuran kristal yang lebih besar dari ukuran kristal fase $Gd_{0,95}La_{0,05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ yang terbentuk.

Hal tersebut konsisten dengan hasil pengukuran SEM pada Gambar 7 yang memberikan ukuran partikel sebesar $D = 94,10966 \pm 2,4687$ nm, dan dari perhitungan secara langsung dari seluruh data yaitu ukuran butiran rata-rata yaitu $D = 98,7297 \pm 2,2751$ nm. Nilai ini hampir sama dengan nilai hasil pengukuran dengan metode grafis Plot Williamson-Hull pada Gambar 5, yang melibatkan faktor *strain*.

Ini menunjukkan bahwa kecilnya efek dari *strain* terhadap pelebaran kurva puncak difraksi.

Perlu dipahami bahwa dalam skala *bulk*, ukuran partikel tidak identik dengan ukuran kristal. Kristal adalah bagian dari *grain*, sedangkan *grain* adalah bagian dari pada partikel, sehingga ukuran kristal < butiran (*grain*) < partikel. Dalam skala nanometer (kurang dari 100 nm), pada material kristal berdomain tunggal, ukuran kristal (*crystallite size*) adalah sama dengan ukuran *grain* dan hampir sama dengan ukuran partikel (*particle size*) [10].

6. KESIMPULAN

Sampel yang diperoleh adalah bersifat polikristal, terdapat 26,3% fase lain yaitu selain fase $Gd_{0,95}La_{0,05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$. Hasil pengukuran ukuran kristal dengan menggunakan keempat metode memberikan hasil yang berbeda. Pengukuran dengan persamaan Scherrer dan Scherrer Termodifikasi memberikan hasil yang lebih kecil dari pada menggunakan metode grafis Williamson-Hull Plot dan SEM. Hasil pengukuran dengan metode Williamson-Hull Plot dan SEM lebih merepresentasikan ukuran kristal/butiran secara keseluruhan di dalam sampel. Sedangkan hasil pengukuran dengan persamaan Scherrer dan Scherrer Termodifikasi lebih merepresentasikan ukuran kristal dari fase tertentu saja (fase tunggal), dalam hal ini fase $Gd_{0,95}La_{0,05}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$.

APENDIKS

Dalam eksperimen, sering diperlukan untuk menentukan fungsi $y=f(x)$, yang menggambarkan relasi/hubungan antara kedua variabel yang diukur dari suatu gambar grafik. Bagaimana harus membuat garis (kurva) yang sesuai dengan titik-titik data dalam gambar tersebut? Untuk data dengan kecenderungan membentuk garis lurus $y = y_0 + mx$ dapat dilakukan dengan metode *Least Squares Fit to straight line*.

Jika N adalah jumlah pengukuran, x_i adalah variabel bebas ke-i, dan y_i adalah variabel terikat dari variabel bebas x_i , maka untuk menentukan titik potong y_0 dan gradient m dilakukan langkah-langkah perhitungan sebagai berikut. Pertama dihitung [11],

$$S_{xx} = \sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{N} \quad (A1)$$

$$S_{yy} = \sum y_i^2 - \frac{(\sum y_i)^2}{N} \quad (A2)$$

$$S_{xy} = \sum x_i y_i - \frac{\sum x_i \sum y_i}{N} \quad (A3)$$

Dari persamaan A1 dan A3 dapat dihitung gradien m:

$$m = \frac{S_{xy}}{S_{xx}} \quad (\text{A4})$$

dan titik potong y_0 :

$$y_0 = \frac{\sum y_i}{N} - m \frac{\sum x_i}{N} \quad (\text{A5})$$

Selanjutnya, dengan persamaan A1, A2 dan A4 diperoleh,

$$S_y = \sqrt{\frac{S_{yy} - m^2 S_{xx}}{N - 2}} \quad (\text{A6})$$

Standar error untuk gradien m dihitung dengan persamaan:

$$\Delta m = \sqrt{\frac{S_y^2}{S_{xx}}} \quad (\text{A7})$$

Sedangkan standar error untuk y_0 dihitung dengan persamaan:

$$\Delta y_0 = \sqrt{\frac{S_y^2}{N - (\sum x_i)^2 / \sum x_i^2}} \quad (\text{A8})$$

Koefisien determinasinya dihitung dengan persamaan

$$R^2 = \frac{(N \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i)^2}{\sqrt{(N \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2)(N \sum y_i^2 - (\sum y_i)^2)}}$$

PUSTAKA

- [1] Rao CNR, Kulkarni GU, Thomas PJ, et al. Size-Dependent Chemistry: Properties of Nanocrystals. *Chem A Eur J*, vol. 8, 2002, pp. 28.
- [2] Satoshi Horikoshi and Nick Serpone, *Microwaves in Nanoparticle Synthesis*, First Edition. Edited by Satoshi Horikoshi and Nick Serpone, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013, Chap. 1.
- [3] Harold P. Klug, Leroy E. Alexander, *X-Ray Diffraction Properties*, New York, John Wiley & Son Inc., 1962, Chap. 9.
- [4] Scott A Speakman, *Estimating Crystallite Size Using XRD*, MIT Center for Materials Science and Engineering. <http://prism.mit.edu/XRAY/oldsite/CrystalSizeAnalysis.pdf>
- [5] V. S. Vinila, Reenu Jacob, Anusha Mony, Harikrishnan G. Nair, Sheelakumari Issac, Sam Rajan, Anitha S. Nair, D. J. Satheesh1, Jayakumari Isac, Ceramic Nanocrystalline Superconductor Gadolinium Barium Copper Oxide (GdBaCuO) at Different Treating Temperatures, *Journal of Crystallization Process and Technology*, vol. 4, 2014, pp. 168-176. <http://dx.doi.org/10.4236/jcpt.2014.43021>
- [6] S. Dinilchenko, O. Kukhareno, C. Moseke, I. Protsenko, L. Sukhodub and B. Sulkio-Cleff, "Determine Bone Mineral Crystallite Size and Lattice Strain from Diffraction Line Broadening," *Research and Technology Crystal*, vol. 37, no. 11, 2002, pp. 1234-1240.
- [7] S. Gencalp Irizalp, N. Saklakoglu, Laser Peening of Metallic Materials, *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering Comprehensive Materials Finishing*, vol. 1, 2017, pp. 408-440. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.09160-8>.
- [8] Made Sumadiyasa, I. Gusti Agung Putra Adnyana, Nyoman Wendri, Putu Suardana, Synthesis and Characterization of GLBCO-123 Phase: $Gd_{1-x}L_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($x = 0.0 - 0.5$), *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 2017, vol. 5, pp. 49 - 57. <http://www.scirp.org/journal/msce>
- [9] Ahmad Monshi, Mohammad Reza Foughi, Mohammad Reza Monshi, Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD, *World Journal of Nano Science and Engineering*, vol. 2, 2012, pp. 154 - 160. <http://dx.doi.org/10.4236/wjnse.2012.23020>.
- [10] Qing Li, Christina W. Kartikowati, Shinji Horie, Takashi Ogi, Toru Iwaki & Kikuo Okuyama, Correlation between particle size/domain structure and magnetic properties of highly crystalline Fe_3O_4 nanoparticles, *Scientific Reports*, vol. 7: 9894, 2017, pp.- 7. <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-017-09897-5>.
- [11] Douglas A. Skoog, James J. Leary, Principles of Instrumental Analysis, 4th edition, Saunders College Publisher, New York, 1992, pp. 985.