

BAB III METODOLOGI PENELITIAN

Metode yang digunakan dalam penelitian ini adalah metode eksperimental komputasi, dengan melakukan pendekatan secara kuantitatif. pengecekan struktur elektronik dengan perhitungan DFT menggunakan *software Quantum ESPRESSO* dari *perovskite* LiBX_3 (B = Pb dan Sn; X = Br, Cl dan I).

3.1 Tempat Dan Waktu Penelitian

3.1.1 Tempat Penelitian

Penelitian ini dilaksanakan di Perpustakaan Fakultas Sains dan Teknologi, Prodi Fisika Fakultas Sains dan Teknologi dan Perpustakaan Universitas Islam Negeri Sumatera Utara. Penelitian ini dimulai pada bulan Desember sampai Mei tahun 2024.

3.1.2 Waktu Penelitian

Penelitian ini dilakukan pada semester genap TA. 2023/2024.

3.2 Alat dan Bahan Penelitian

3.2.1 Alat Penelitian

Personal komputer dengan kapabilitas *prosesor Intel(R) Core(TM) i3-6006U CPU @ 2.00GHz 1.99 GHz*, RAM 4,00 GB (3,88 GB usable), 64-bit *operating system, x64-based processor* yang dilengkapi dengan aplikasi perangkat lunak yaitu:

1. *Virtual Box*

Berfungsi untuk mengeksekusi sistem operasi *Quantum ESPRESSO (QE)* di dalam sistem operasi *Windows*.

2. *Quantum ESPRESSO (QE)* yang berbasis DFT

Berfungsi untuk mengolah *script* yang telah ditulis pada *Notepad++*.

3. *Notepad++*

Berfungsi untuk tempat menulis atau mengedit *script* di dalam sistem operasi *Windows*.

4. *Mousepad*

Berfungsi untuk tempat menulis atau mengedit *script* di dalam sistem operasi *Linux*.

5. *Gnuplot*

Berfungsi untuk membuat grafik *band structure*, DOS, dan PDOS.

6. *XcrySDen*

Berfungsi untuk visualisasi struktur kristal.

7. *Adobe Photoshop*

Berfungsi untuk menyatukan gambar grafik *band structure* dan DOS.

3.3 Diagram Alir

3.3.1 Tahap Pengecekan Sifat Elektronik

Tahap pengecekan sifat elektronik dari *perovskite* LiBX_3 (B=Pb dan Sn; X=Br, Cl dan I) dapat dilihat pada gambar diagram alir dibawah ini:



Gambar 3.1 Diagram Alir Pengecekan Sifat Elektronik dari *Perovskite* LiBX_3 (B = Pb dan Sn; X = Br, Cl dan I)

3.3.2 Pembuatan File Input

Quantum ESPRESSO adalah paket perangkat lunak untuk perhitungan struktur elektronik dan pemodelan materi berbasis teori fungsi kerapatan (DFT). Berikut ini adalah langkah-langkah untuk membuat file input untuk *Quantum ESPRESSO* menggunakan *Notepad++*:

1. Pastikan *Notepad++* sudah terpasang di komputer Anda. Jika belum, unduh dan instal dari situs resmi *Notepad++*.
2. Buka aplikasi *Notepad++*.
3. Buat file baru dengan memilih menu `File > New` atau tekan `Ctrl + N`.
4. Ketikkan konten file input sesuai dengan format yang diperlukan oleh *Quantum ESPRESSO*.
5. Setelah selesai menulis konten file input, simpan file tersebut dengan memilih menu `File > Save As...` atau tekan.
6. Beri nama file dengan ekstensi `.in`, misalnya `sample.in.`

3.3.2.1 Script LiPbI3.scf.in

Berikut adalah *Script* dari `LiPbI3.scf.in`:



```

~/LiPbI3/scf/LiPbI3.scf.in - Mousepad
File Edit Search View Document Help
%CONTROL
  calculation='scf',
  restart_mode='from_scratch',
  prefix='junaina2',
  pseudo_dir='../pseudo/',
  outdir='../tmp/',
/
%SYSTEM
 ibrav=1,
  a=5,
  nat=5,
  ntyp=3,
  ecutwfc=50.0,
  ecutrho=400.0,
/
%ELECTRONS
  mixing_beta=0.5,
  conv_thr=1d-8,
/
ATOMIC SPECIES
Li 6.941 Li.pbe-nt.fhi.UPF
Pb 207.200 Pb.pbe-nt.fhi.UPF
I 126.90447 I.pbe-nt.fhi.UPF
ATOMIC POSITIONS (crystal)
Pb 0.5 0.5 0.5
I 0.0 0.5 0.5
I 0.5 0.5 0.0
I 0.5 0.0 0.5
Li 0.0 0.0 0.0
K POINTS automatic
4 4 4 0 0 0
  
```

Gambar 3.2 *Script* `LiPbI3.scf.in`

1. Baris 1 `&control`: Blok ini mengatur parameter kontrol umum untuk perhitungan.
2. Baris 2 `calculation='scf'`,: Jenis perhitungan yang akan dilakukan, dalam hal ini SCF (self-consistent field).
3. Baris 3 `restart_mode='from_scratch'`,: Mode mulai perhitungan, di sini dimulai dari awal.
4. Baris 4 `prefix='sample'`,: Awalan untuk nama file yang dihasilkan.
5. Baris 5 `pseudo_dir='./pseudo/'`,: Direktori tempat file pseudo potensial berada.
6. Baris 6 `outdir='./output/'`,: Direktori tempat file output akan disimpan.
7. Baris 8 `&system`: Blok ini berisi parameter yang mendefinisikan sistem fisik yang akan dihitung.
8. Baris 9 `ibrav=1`,: Jenis kisi (bravais lattice), di sini adalah SC (Simple cubic).
9. Baris 10 `a=5`,: Parameter kisi pertama dalam satuan Bohr.
10. Baris 11 `nat=5`,: Jumlah atom dalam unit sel.
11. Baris 12 `ntyp=3`,: Jumlah jenis atom.
12. Baris 13 `ecutwfc=90.0`,: Energi cutoff untuk fungsi gelombang dalam satuan Rydberg.
13. Baris 14 `ecutrho=720.0`,: Energi cutoff untuk charge density dan potensial (dalam Ry)
14. Baris 16 `&electrons`: Blok ini mengatur parameter untuk perhitungan elektronik.
15. Baris 17 `conv_thr=1.0d-8`,: Ambang batas konvergensi energi.
16. Baris 19 `ATOMIC_SPECIES`: Blok ini mendefinisikan spesies atom yang digunakan dalam perhitungan.
17. Baris 20-22 `Li 6.941 Li.pbe-mt_fhi.UPF`,: Menunjukkan bahwa atom Litium (Li) dengan massa atom 6.941 menggunakan file pseudo potensial `Li.pbe-mt_fhi.UPF`. Begitu juga dengan baris 21 dan 22.

18. Baris 23 `ATOMIC_POSITIONS (crystal)`: Blok ini mendefinisikan posisi atom dalam unit sel dalam satuan lattice constant (alat).
19. Baris 24-28 Posisi atom.
20. Baris 29 `K_POINTS automatic`: Blok ini mendefinisikan grid *k-point* untuk sampling di ruang k secara otomatis.
21. Baris 30 `4 4 4 0 0 0`: Menunjukkan grid *k-point* 1x1x1 dengan shift (0,0,0).

3.3.3 Perhitungan *Self-Consistent Field* (SCF)

Berikut adalah langkah-langkah untuk melakukan perhitungan *Self-Consistent Field* (SCF) menggunakan *Quantum ESPRESSO*:

1. Buka perangkat lunak virtual box material apps. Setelah terbuka lalu buka Terminal.
2. dipastikan tempat kerja untuk menjalankan perintah *Quantum ESPRESSO* sudah tepat cara mengetik perintah `cd (change directory)` dan folder yang mau dituju (misalnya `cd Quantum Espresso:`, artinya pindah ke folder *Quantum ESPRESSO*) dalam penelitian ini penulis menyimpannya pada folder Home User.
3. Pastikan memiliki file *pseudopotensial* yang sesuai untuk elemen yang akan digunakan. File ini biasanya berformat `.UPF` dan dapat diunduh dari *Quantum ESPRESSO pseudopotential repository*.
4. Pastikan file input yang telah dibuat dengan menggunakan *Notepad ++* benar.
5. Buat direktori untuk menyimpan file *pseudopotensial* dan file *output*.
6. Pindahkan file *pseudopotensial* ke direktori `pseudo/`.
7. Buka terminal atau *command prompt*.
8. Navigasikan ke direktori tempat file input disimpan.
9. Jalankan perintah berikut untuk memulai perhitungan SCF: `pw.x < LiPbI3.scf.in > LiPbI3.scf.out`. `pw.x`: Eksekutabel untuk perhitungan PWscf (*Plane-Wave self-consistent field*) di *Quantum*

Espresso. `LiPbI3.scf.in`: File input yang telah buat.
`LiPbI3.scf.out`: File output di mana hasil perhitungan akan disimpan.

10. Setelah perhitungan selesai, buka file `LiPbI3.scf.out` untuk memeriksa hasilnya.
11. Periksa bagian akhir file untuk melihat apakah perhitungan telah konvergen.
12. Dalam file *output* tersebut berisi informasi energi total, konvergensi, dan rincian lainnya.
13. Diulang langkah-langkah 1-12 untuk `LiPbCl3`, `LiPbBr3`, `LiSnI3`, `LiSnCl3`, dan `LiSnBr3`.

3.3.4 Penentuan Energi *Cut-off* Optimal

Nilai energi *cutoff* optimal diperoleh dengan membuat *script* pada *Quantum ESPRESSO* dengan mengganti nilai `ecutwfc` dan membuat nilai variabel lain konstan. `ecutwfc` divariasikan dengan nilai 10, 20, 30, ... ,150. Program *dirunning* dengan *script* `$pw <sample.in> sample.out` pada terminal. Kemudian kita akan mengambil setiap energi total dari masing-masing `ecutwfc` dengan *script* `$ grep !` dan setelah itu dibuat grafik perbandingan nilai energi total dengan energi *cutoff* dan diperoleh nilai energi *cutoff* optimal pada grafik yang menunjukkan posisi *ground state*. Berikut adalah langkah-langkah untuk melakukan penentuan energi *cutoff* optimal:

1. Diulangi langkah 1 s/d 2 pada bagian 3.3.3 diatas
2. Dibuka `LiPbI3.ecut.in` dengan menggunakan perangkat lunak Notepad++.
3. Diganti `ecutwfc = 50` menjadi `ecutwfc = 20`.
4. Disimpan (*save as*) lembar kerja dengan nama `LiPbI3.ecut20.in`.
5. Kembali ke terminal ketik *script* `pw.x <LiPbI3.ecut20.in> LiPbI3.ecut20.out` kemudian enter. Pada folder Home user secara otomatis file `LiPbI3.ecut20.out` sudah ada di dalamnya. Tujuan kita adalah untuk mencari Energi total, akan membutuhkan

waktu dan tenaga untuk mencari energi total di *script* out tersebut, cukup jalankan perintah dengan mengetik di cygwin :grep ! LiPbI3.ecut20.out,maka akan tampil:

6. ! total energy = -217.79524917Ry, Sehingga pada tahap ini dapat kita simpulkan pada ecutwfc = 20 maka total energinya adalah -217.79524917Ry.
7. Diulangi langkah diatas untuk ecutwfc = 30, 40, ..., 150 untuk mendapatkan energi total masing-masing energi cutoff.
8. Dikumpulkan dalam ecutwfc dan energi totalnya pada lembar kerja notepad++. Datanya dapat dilihat pada Tabel 4.1 pada Bab 4.
9. Diulang langkah-langkah 1-8 untuk LiPbCl₃, LiPbBr₃, LiSnI₃, LiSnCl₃, dan LiSnBr₃.

3.3.4.1 Script LiPbI3.ecut20.in

Berikut adalah *Script* dari LiPbI3.ecut20.in:



```

~/LiPbI3/ecut/LiPbI3.ecut20.in - Mousepad
File Edit Search View Document Help
%CONTROL
  calculation='scf',
  restart_mode='from_scratch',
  prefix='junaina2',
  pseudo_dir='./pseudo/',
  outdir='./tmp/',
/
%SYSTEM
  lbrav=1,
  a=5,
  nat=5,
  ntyp=3,
  ecutwfc=20,
/
%ELECTRONS
  conv_thr=1d-8,
/
ATOMIC SPECIES
Li 6.941 Li.pbe-mt_fh1.UPF
Pb 207.200 Pb.pbe-mt_fh1.UPF
I 126.90447 I.pbe-mt_fh1.UPF
ATOMIC POSITIONS (crystal)
Pb 0.5 0.5 0.5
I 0.0 0.5 0.5
I 0.5 0.5 0.0
I 0.5 0.0 0.5
Li 0.0 0.0 0.0
K POINTS automatic
4 4 4 0 0 0
  
```

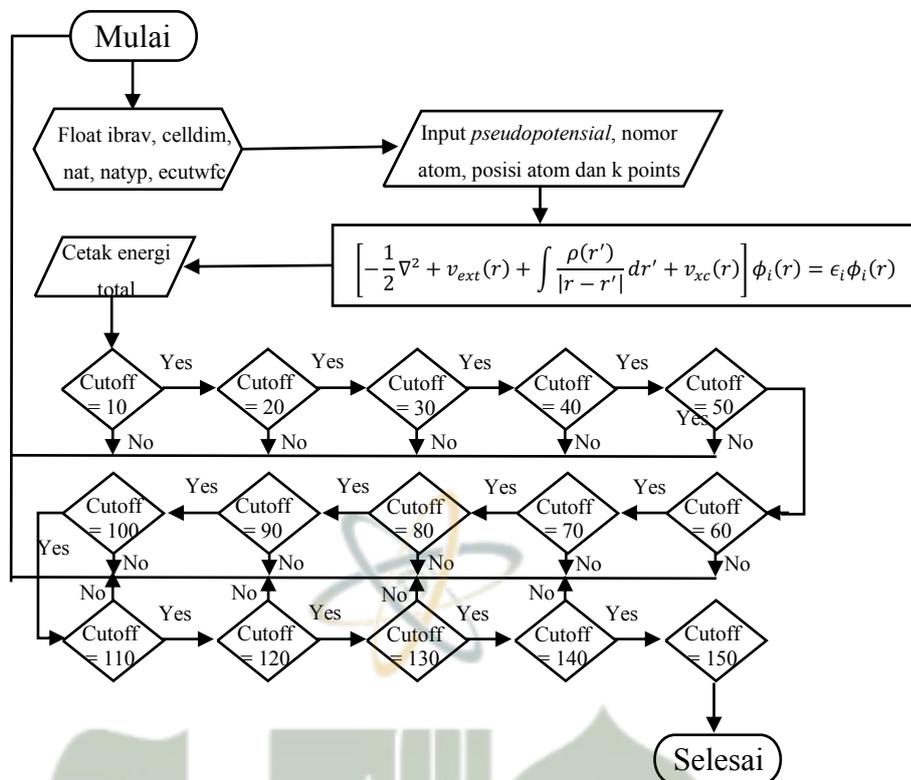
Gambar 3.3 *Script* LiPbI3.ecut20.in

1. Baris 1 &control: Blok ini mengatur parameter kontrol umum untuk perhitungan.
2. Baris 2 calculation='scf',: Jenis perhitungan yang akan dilakukan, dalam hal ini SCF (self-consistent field).

3. Baris 3 `restart_mode='from_scratch'`,: Mode mulai perhitungan, di sini dimulai dari awal.
4. Baris 4 `prefix='sample'`,: Awalan untuk nama file yang dihasilkan.
5. Baris 5 `pseudo_dir='./pseudo/'`,: Direktori tempat file pseudo potensial berada.
6. Baris 6 `outdir='./output/'`,: Direktori tempat file output akan disimpan.
7. Baris 8 `&system`: Blok ini berisi parameter yang mendefinisikan sistem fisik yang akan dihitung.
8. Baris 9 `ibrav=1`,: Jenis kisi (bravais lattice), di sini adalah SC (Simple cubic).
9. Baris 10 `a=5`,: Parameter kisi pertama dalam satuan Bohr.
10. Baris 11 `nat=5`,: Jumlah atom dalam unit sel.
11. Baris 12 `ntyp=3`,: Jumlah jenis atom.
12. Baris 13 `ecutwfc=20.0`,: Energi cutoff untuk fungsi gelombang dalam satuan Rydberg.
13. Baris 15 `&electrons`: Blok ini mengatur parameter untuk perhitungan elektronik.
14. Baris 16 `conv_thr=1.0d-8`,: Ambang batas konvergensi energi.
15. Baris 18 `ATOMIC_SPECIES`: Blok ini mendefinisikan spesies atom yang digunakan dalam perhitungan.
16. Baris 19-21 `Li 6.941 Li.pbe-mt_fhi.UPF`,: Menunjukkan bahwa atom Litium (Li) dengan massa atom 6.941 menggunakan file pseudo potensial `Li.pbe-mt_fhi.UPF`. Begitu juga dengan baris 21 dan 22.
17. Baris 22 `ATOMIC_POSITIONS (crystal)`: Blok ini mendefinisikan posisi atom dalam unit sel dalam satuan lattice constant (alat).
18. Baris 23-27 Posisi atom.
19. Baris 28 `K_POINTS automatic`: Blok ini mendefinisikan grid *k-point* untuk sampling di ruang k secara otomatis.
20. Baris 29 `4 4 4 0 0 0`: Menunjukkan grid *k-point* 4x4x4 dengan shift (0,0,0)

3.3.4.2 Diagram Alir Penentuan Energi *Cut-off* Optimal

Adapun diagram alir penentuan energi *cut-off* optimal sebagai berikut:



Gambar 3.4 Diagram Alir Penentuan Energi *Cut-off* optimal

3.3.5 Penentuan *K-Point* Optimal

Nilai *k-point* optimal diperoleh dengan membuat *script* pada *Notepad++* dengan mengganti nilai *k-point* dan membuat nilai variabel lain konstan. Nilai Energi *cut-off* dan *k-point* yang digunakan adalah nilai ketika energi optimal. Nilai *K_Point* divariasikan dengan nilai 1 1 1, 2 2 2, 3 3 3, 4 4 4, 5 5 5, 6 6 6, 7 7 7, 8 8 8 9 9 9, 14 14 14 . program *dirunning* dengan *script* `pw <Sampel.in>` `Sampel.out`. Dibuat grafik perbandingan nilai Energi Total dengan *k-point* dan diperoleh nilai Energi *k-point* optimal pada grafik yang menunjukkan posisi *ground state*. Berikut adalah langkah-langkah untuk melakukan penentuan *k-point* optimal:

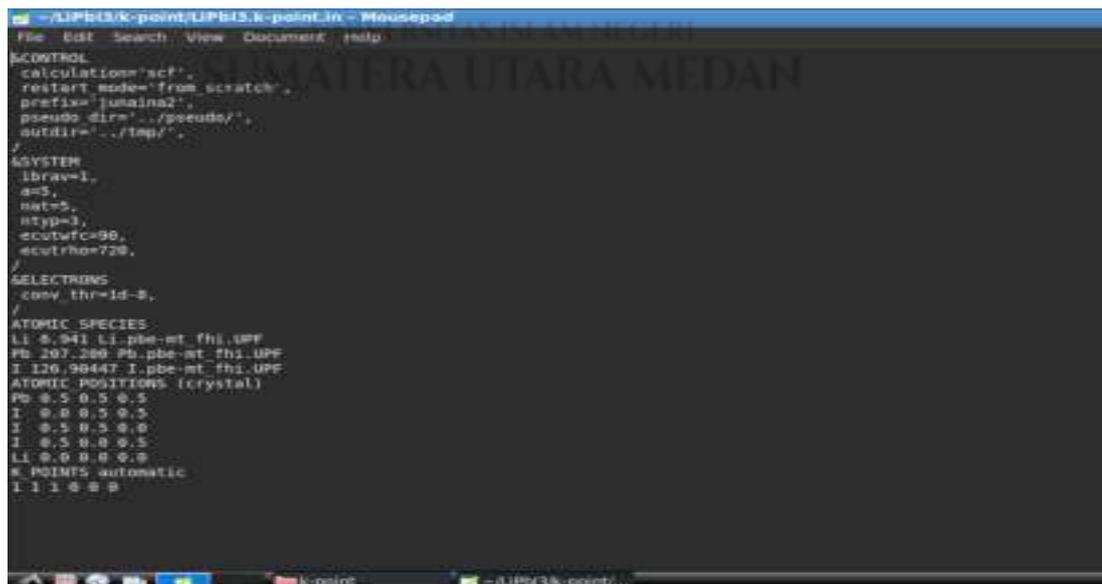
1. Diulangi langkah 1 s/d 2 pada bagian 3.3.3 diatas
2. Diganti `K_POINTS (automatic) 4 4 4 0 0 0` menjadi
3. `K_POINTS (automatic) 1 1 1 0 0 0`.
4. Disimpan (save as) lembar kerja dengan nama

LiPbI3.kpoint.in

5. Kembali ke terminal ketik `script pw < LiPbI3.kpoint.in > LiPbI3.kpoint.out` kemudian enter. Pada folder Home Usur secara otomatis file `LiPbI3.kpoint.out` sudah ada di dalamnya. Tujuan kita adalah untuk mencari Energi total, akan membutuhkan waktu dan tenaga untuk mencari energi total di `script out` tersebut, cukup jalankan perintah dengan mengetik di terminal `:grep ! LiPbI3.kpoint.out`, maka akan tampil:
 6. `! total energy = -219.75700020Ry`, Sehingga pada tahap ini dapat kita simpulkan pada `K_Point` atau `Nk = 1` maka total energinya adalah `-219.75700020Ry`.
 7. Diulangi langkah diatas untuk `K_Point = 1 1 1, 2 2 2, ..., 14 14 14` untuk mendapatkan energi total masing-masing `K_Point`.
 8. Dikumpulkan dalam `ecutwfc` dan energi totalnya pada lembar kerja Notepad++. Datanya dapat dilihat pada Tabel 4.2 pada Bab 4.
 9. Diulang langkah-langkah 1-8 untuk `LiPbCl3, LiPbBr3, LiSnI3, LiSnCl3, dan LiSnBr3`.

3.3.5.1 Script LiPbI3.kpoint.in

Berikut adalah *Script* dari `LiPbI3.kpoint.in`:



```

-ALPbI3/k-point/LiPbI3.k-point.in - Notepad++
File Edit Search View Document Help
SCRIPT
  calculation=scf
  restart_mode=from_scratch
  prefix=jumain2
  pseudo_dir=../pseudo/
  outdir=../tmp/
/
SYSTEM
 ibrav=1,
  a=5,
  nat=5,
  ntyp=3,
  ecutwfc=98,
  ecutrho=720,
/
ELECTRONS
  cony_thr=1d-8,
/
ATOMIC SPECIES
Li 6.941 Li_pbe-mt_fhi.UPF
Pb 207.200 Pb_pbe-mt_fhi.UPF
I 126.90447 I_pbe-mt_fhi.UPF
ATOMIC POSITIONS (crystal)
Pb 0.5 0.5 0.5
I 0.0 0.5 0.5
I 0.5 0.5 0.0
I 0.5 0.0 0.5
Li 0.0 0.0 0.0
K POINTS automatic
1 1 1 0 0 0
  
```

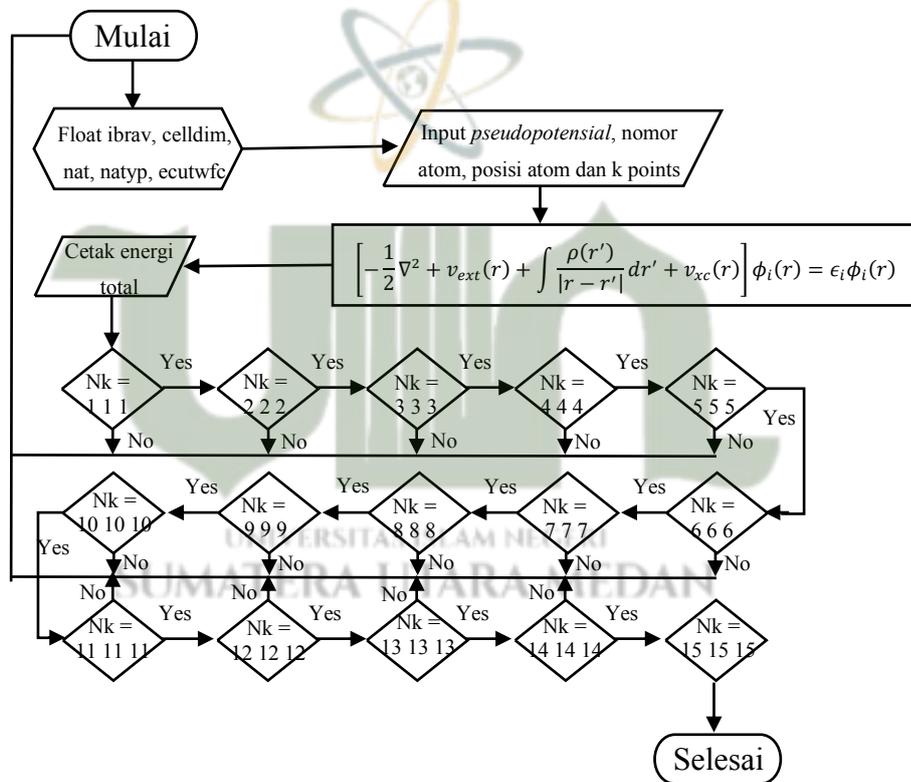
Gambar 3.5 *Script* `LiPbI3.kpoint.in`

1. Baris 1 `&control`: Blok ini mengatur parameter kontrol umum untuk perhitungan.
2. Baris 2 `calculation='scf'`,: Jenis perhitungan yang akan dilakukan, dalam hal ini SCF (self-consistent field).
3. Baris 3 `restart_mode='from_scratch'`,: Mode mulai perhitungan, di sini dimulai dari awal.
4. Baris 4 `prefix='sample'`,: Awalan untuk nama file yang dihasilkan.
5. Baris 5 `pseudo_dir='./pseudo/'`,: Direktori tempat file pseudo potensial berada.
6. Baris 6 `outdir='./output/'`,: Direktori tempat file output akan disimpan.
7. Baris 8 `&system`: Blok ini berisi parameter yang mendefinisikan sistem fisik yang akan dihitung.
8. Baris 9 `ibrav=1`,: Jenis kisi (bravais lattice), di sini adalah SC (Simple cubic).
9. Baris 10 `a=5`,: Parameter kisi pertama dalam satuan Bohr.
10. Baris 11 `nat=5`,: Jumlah atom dalam unit sel.
11. Baris 12 `ntyp=3`,: Jumlah jenis atom.
12. Baris 13 `ecutwfc=90.0`,: Energi cutoff untuk fungsi gelombang dalam satuan Rydberg.
13. Baris 14 `ecutrho=720.0`,: Energi cutoff untuk charge density dan potensial (dalam Ry)
14. Baris 16 `&electrons`: Blok ini mengatur parameter untuk perhitungan elektronik.
15. Baris 17 `conv_thr=1.0d-8`,: Ambang batas konvergensi energi.
16. Baris 19 `ATOMIC_SPECIES`: Blok ini mendefinisikan spesies atom yang digunakan dalam perhitungan.
17. Baris 20-22 `Li 6.941 Li.pbe-mt_fhi.UPF`,: Menunjukkan bahwa atom Litium (Li) dengan massa atom 6.941 menggunakan file pseudo potensial `Li.pbe-mt_fhi.UPF`. Begitu juga dengan baris 21 dan 22.

18. Baris 23 `ATOMIC_POSITIONS (crystal)`: Blok ini mendefinisikan posisi atom dalam unit sel dalam satuan lattice constant (alat).
19. Baris 24-28 Posisi atom.
20. Baris 29 `K_POINTS automatic`: Blok ini mendefinisikan grid *k-point* untuk sampling di ruang *k* secara otomatis.
21. Baris 30 `1 1 1 0 0 0`: Menunjukkan grid *k-point* 1x1x1 dengan shift (0,0,0).

3.3.5.2 Diagram Alir Penentuan *K-Point* Optimal

Adapun diagram alir penentuan energi cutoff optimal sebagai berikut:



Gambar 3.6 Diagram Alir Penentuan *K-Point* Optimal

3.3.6 Penentuan Penentuan *Vc-Relax*

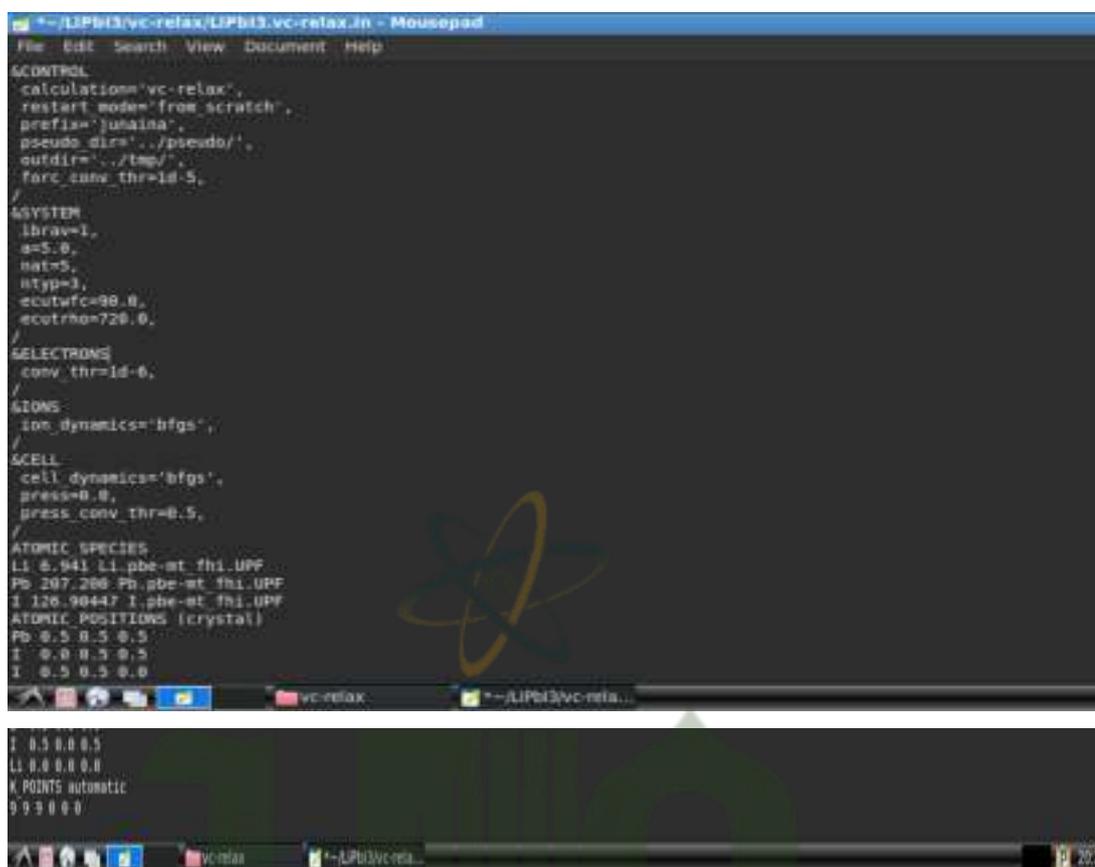
Nilai energi cell dim optimal diperoleh dengan membuat *script* pada *Quantum ESPRESSO* dengan mengganti nilai *a* dan membuat nilai variabel lain konstan. Nilai cell dim didapatkan dengan nilai 5, 6.318017795, dan

6.3207197648. Program *dirunning* dengan `$script pw <sampel.in> sampel.out`. Jika hasil posisi *Cell Parameters* perhitungan terakhir pada *output* sudah bernilai 1.00000 maka dikatakan bahwa nilai *a* sudah konvergen. Berikut adalah langkah-langkah untuk melakukan penentuan *vc-relax*:

1. Diulangi langkah 1 s/d 2 pada bagian 3.3.3 diatas
2. Diganti $a = 5$ menjadi $a = 6.31159435$.
3. Disimpan (save as) lembar kerja dengan nama `LiPbI3.vc-relax1.in`
4. Kembali ke perangkat lunak cygwin ketik `script pw <LiPbI3.vc-relax1.in> LiPbI3.vc-relax1.out` kemudian enter. Pada folder Home User secara otomatis file `LiPbI3.vc-relax1.out` sudah ada di dalamnya. Tujuan kita adalah untuk mencari nilai *a* (cell dm) yang konvergen. Dengan cara melihat hasil keluaran *output* dan mencari nilai posisi *Cell Parameters*, selanjutnya mengalikannya dengan nilai $a = 5$ dengan nilai posisi *Cell Parameters* bernilai 1.262318870 maka akan mendapatkan nilai 6.31159435.
5. Maka nilai 6.31159435 digunakan kembali untuk mencari nilai *a* yang konvergen.
6. Diulangi langkah diatas hingga mendapatkan nilai posisi *Cell Parameters* bernilai 1.000000. Dan akan mendapatkan nilai *a* yang konvergen.
7. Dikumpulkan `celldm(1)` dan energi totalnya pada lembar kerja Notepad++. Datanya dapat dilihat pada Tabel 4.3 pada Bab 4.
8. Diulang langkah-langkah 1-8 untuk LiPbCl_3 , LiPbBr_3 , LiSnI_3 , LiSnCl_3 , dan LiSnBr_3 .

3.3.6.1 Script LiPbI3.vc-relax.in

Berikut adalah *Script* dari LiPbI3.vc-relax.in:



```

File Edit Search View Document Help
~/LiPbI3/vc-relax/LiPbI3.vc-relax.in - Mousepad
$CONTROL
  calculation='vc-relax',
  restart_mode='from_scratch',
  prefix='junaina',
  pseudo_dir='./pseudo/',
  outdir='./tmp/',
  forc_conv_thr=1d-5,
/

$SYSTEM
 ibrav=1,
  a=5.0,
  nat=5,
  ntyp=3,
  ecutwfc=98.0,
  ecotrno=720.0,
/

$ELECTRONS
  conv_thr=1d-6,
/

$IONS
  ion_dynamics='bfgs',
/

$CELL
  cell_dynamics='bfgs',
  press=0.0,
  press_conv_thr=0.5,
/

ATOMIC SPECIES
Li 6.941 Li.pbe-rrt-fhi.UPF
Pb 207.209 Pb.pbe-rrt-fhi.UPF
I 126.90447 I.pbe-rrt-fhi.UPF
ATOMIC POSITIONS (crystal)
Pb 0.5 0.5 0.5
I 0.0 0.5 0.5
I 0.5 0.5 0.0
  
```

Gambar 3.7 *Script* LiPbI3.vc-relax.in

1. Baris 1 `&control`: Blok ini mengatur parameter kontrol umum untuk perhitungan.
2. Baris 2 `calculation='vc-relax'`: Jenis perhitungan yang akan dilakukan, dalam hal ini SCF (self-consistent field).
3. Baris 3 `restart_mode='from_scratch'`: Mode mulai perhitungan, di sini dimulai dari awal.
4. Baris 4 `prefix='sample'`: Awalan untuk nama file yang dihasilkan.
5. Baris 5 `pseudo_dir='./pseudo/'`: Direktori tempat file pseudo potensial berada.
6. Baris 6 `outdir='./output/'`: Direktori tempat file output akan disimpan.
7. Baris 7 `forc_conv_thr='1d-5'`: Toleransi konvergensi gaya untuk relaksasi ion dalam unit Ry/bohr.

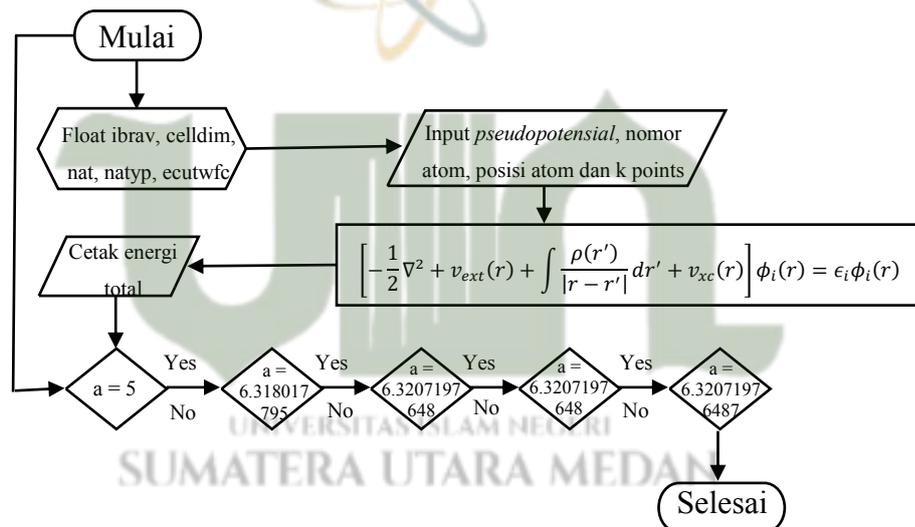
8. Baris 8 `&system`: Blok ini berisi parameter yang mendefinisikan sistem fisik yang akan dihitung.
9. Baris 9 `ibrav=1`,: Jenis kisi (bravais lattice), di sini adalah SC (Simple cubic).
10. Baris 10 `a=6.31159435`,: Parameter kisi pertama dalam satuan Bohr.
11. Baris 11 `nat=5`,: Jumlah atom dalam unit sel.
12. Baris 12 `ntyp=3`,: Jumlah jenis atom.
13. Baris 13 `ecutwfc=90.0`,: Energi cutoff untuk fungsi gelombang dalam satuan Rydberg.
14. Baris 14 `ecutrho=720.0`,: Energi cutoff untuk charge density dan potensial (dalam Ry).
15. Baris 16 `&electrons`: Blok ini mengatur parameter untuk perhitungan elektronik.
16. Baris 17 `mixing_beta=0.5`,: Faktor pencampuran untuk algoritma.
17. Baris 18 `conv_thr=1.0d-8`,: Ambang batas konvergensi energi.
18. Baris 21 `&IONS`. Bagian ini memulai blok parameter untuk perhitungan ionik.
19. Baris 22 `ion_dynamics='bfgs'`, Metode optimasi untuk dinamika ionik, di sini menggunakan algoritma BFGS.
20. Baris 24 `&CELL`. Bagian ini memulai blok parameter untuk perhitungan sel.
21. Baris 25 `cell_dynamics='bfgs'`, Metode optimasi untuk dinamika sel, juga menggunakan algoritma BFGS.
22. Baris 26 `press=0.0`, Tekanan target dalam unit kBar.
23. Baris 27 `press_conv_thr=0.5`, Toleransi konvergensi tekanan dalam unit kBar.
24. Baris 29 `ATOMIC_SPECIES`: Blok ini mendefinisikan spesies atom yang digunakan dalam perhitungan.
25. Baris 30-32 `Li 6.941 Li.pbe-mt_fhi.UPF`,: Menunjukkan bahwa atom Litium (Li) dengan massa atom 6.941 menggunakan file

pseudo potensial `Li.pbe-mt_fhi.UPF`. Begitu juga dengan baris 31 dan 32.

26. Baris 33 `ATOMIC_POSITIONS (crystal)`: Blok ini mendefinisikan posisi atom dalam unit sel dalam satuan lattice constant (alat).
27. Baris 34-38 Posisi atom.
28. Baris 39 `K_POINTS automatic`: Blok ini mendefinisikan grid *k-point* untuk sampling di ruang *k* secara otomatis.
29. Baris 40 `9 9 9 0 0 0`: Menunjukkan grid *k-point* 8x8x8 dengan shift (0,0,0).

3.3.6.2 Diagram Alir Penentuan *Vc-Relax*

Adapun diagram alir penentuan energi cutoff optimal sebagai berikut:



Gambar 3.8 Diagram Alir Penentuan *Vc-Relax*

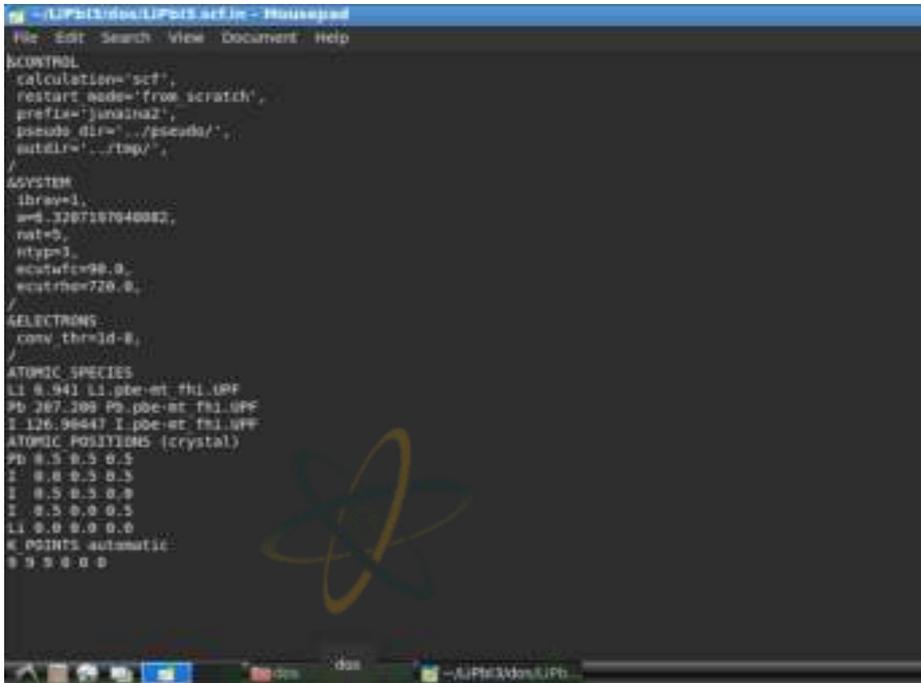
3.3.7. Perhitungan *Density of States* (DOS)

3.3.7.1 Perhitungan scf untuk DOS

Berikut adalah langkah-langkah untuk melakukan perhitungan scf untuk DOS:

1. Dibuka dan dibaca file sampel `LiSnI3.scf.in`.

- Dimasukkan nilai a , $ecutwc$, $nk1$, $nk2$, $nk3$ berdasarkan hasil diatas. Adapun *script* LiSnI3.scf.in untuk perhitungan DOS adalah sebagai berikut:



```

-:LiPbI3DosLiSnI3.scf.in - Notepad
File Edit Search View Document Help
!CONTROL
  calculation='scf',
  restart_mode='from_scratch',
  prefix='juna202',
  pseudo_dir='./pseudo/',
  outdir='./tmp/',
/

&SYSTEM
  nbands=1,
  a=1.287187048082,
  rmt=5,
  ntyp=1,
  ecutfc=98.0,
  ecutrho=720.0,
/

&ELECTRONS
  conv_thr=1d-8,
/

ATOMIC SPECIES
Li 0.941 11.0be-mt fh1.UPF
Pb 287.289 P0.pbe-mt fh1.UPF
I 126.96447 I.pbe-mt fh1.UPF
ATOMIC POSITIONS (crystal)
Pb 0.5 0.5 0.5
I 0.0 0.5 0.5
I 0.5 0.5 0.0
I 0.5 0.0 0.5
Li 0.0 0.0 0.0
K_POINTS automatic
9 9 9 0 0 0
  
```

Gambar 3.9 *Script* LiSnI3.scf.in untuk Perhitungan DOS

- Dijalankan perhitungan `scf $pw.x <LiPbI3.scf.in>`
LiPbI3.scf.out
- Diulang langkah-langkah 1-3 untuk LiPbCl₃, LiPbBr₃, LiSnI₃, LiSnCl₃, dan LiSnBr₃.

UNIVERSITAS ISLAM NEGERI
SUMATERA UTARA MEDAN

3.3.7.2 Perhitungan nscf untuk DOS

Berikut adalah langkah-langkah untuk melakukan perhitungan nscf untuk DOS:

- Dicopy LiPbI3.scf.in ke LiPbI3.nscf.in
- Diganti `calculation="nscf"`. Dan ganti `ecut`, a , dan k -point yang sudah konvergen.
- Ditentukan `occupations="tetrahedra"` dalam daftar nama &SYSTEM.
- Diubah `K_POINTS` dari "9 9 9 0 0 0" ke "12 12 12 0 0 0". Gunakan data pada langkah sebelumnya untuk melakukan

perhitungan non-SCF pada grid k -point yang lebih padat. Karena DOS memerlukan integrasi seluruh Zona Brillouin, kita menggunakan grid yang jauh lebih padat untuk non-SCF daripada SCF. Dalam hal ini, kita menggunakan metode tetrahedra, di mana Zona Brillouin dibagi menjadi tetrahedron kecil yang saling tidak tumpang tindih, dan kuantitas terintegrasi diasumsikan mengambil interpolasi linear energi untuk setiap tetrahedron. DOS yang diperoleh setara dengan jumlah k -point grid yang sangat besar (Hung dkk., 2022).

5. Diingat bahwa fungsi gelombang yang sama (seperti diperoleh pada perhitungan scf) telah digunakan, jadi `prefix` jangan diubah. Adapun `script` LiSnI3.scf.in untuk perhitungan DOS adalah sebagai berikut:

```

LiPbI3.nscf.in - Notepad
File Edit Search View Document Help
LiPbI3.nscf.in
CONTROL
calculation = nscf,
restart = never from_scratch,
prefix = jsmkna2,
pseudo_dir = ..../pseudo/,
outdir = ../tmp/,
/

SYSTEM
ibrav = 1,
a = 6.3207137640882,
nat = 5,
ntyp = 3,
ecutwfc = 98.0,
ecutrho = 720.0,
occupations = tetrahedra,
/

ELECTRONS
idm = 10,
/

ATOMIC SPECIES
Li 0.941 Li.pbe-ec.tbl.UPP
I 1.059 I.pbe-ec.tbl.UPP
Pb 2.000 Pb.pbe-ec.tbl.UPP
/

ATOMIC POSITIONS (crystal)
Pb 0.5 0.5 0.5
I 0.0 0.5 0.0
I 0.5 0.5 0.0
I 0.5 0.0 0.5
Li 0.0 0.0 0.0
/

K-POINTS automatic
12 12 12 0 0

```

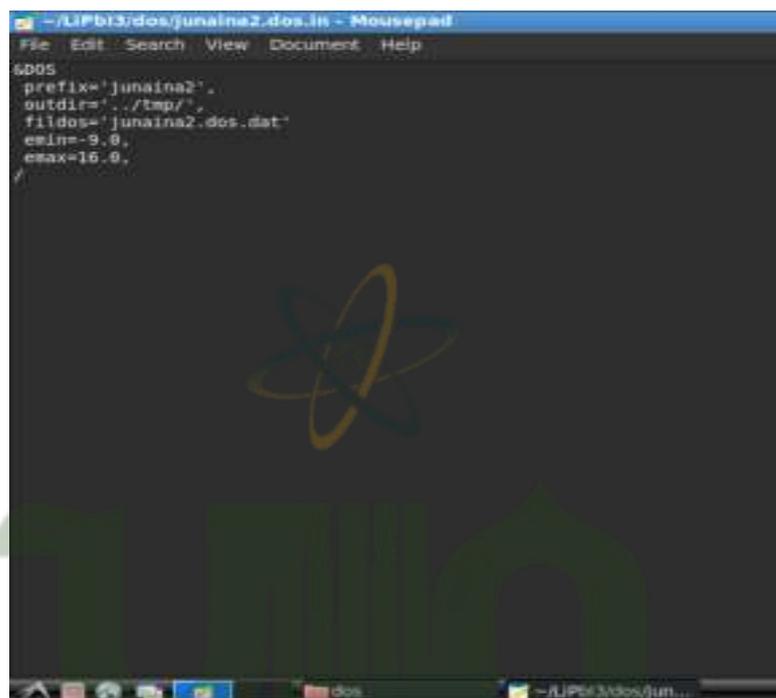
Gambar 3.10 *Script* LiPbI3.nscf.in untuk Perhitungan DOS

6. Dijalankan perhitungan `nscf $pw.x <liPbI3.nscf.in>`
`liPbI3.nscf.out`
7. Diulang langkah-langkah 1-6 untuk LiPbCl₃, LiPbBr₃, LiSnI₃, LiSnCl₃, dan LiSnBr₃.

3.3.7.3 Perhitungan DOS

Berikut adalah langkah-langkah untuk melakukan perhitungan DOS:

1. Dibuka file dos.in
2. Dipastikan bahwa `prefix` yang sama dengan perhitungan scf di atas.
3. Hasil DOS ditulis dalam fildos (`= "dos.dat"`). Adapun *Script* perhitungan dos.in adalah sebagai berikut:



```

-/JIPbI3/dos/junaina2.dos.in - Mousepad
File Edit Search View Document Help
$DOS
prefix='Junaina2'
outdir='./tmp/'
fildos='Junaina2.dos.dat'
emin=-9.0
emax=16.0
  
```

Gambar 3.11 *Script* Perhitungan dos.in

4. Dijalankan perintah perhitungan *density of states*: `$dos.x < liPbI3.dos.in > liPbI3.dos.out`
5. Kemudian dos.dat diplot dengan menggunakan perangkat lunak Gnuplot.
6. Diulang langkah-langkah 1-5 untuk LiPbCl_3 , LiPbBr_3 , LiSnI_3 , LiSnCl_3 , dan LiSnBr_3 .

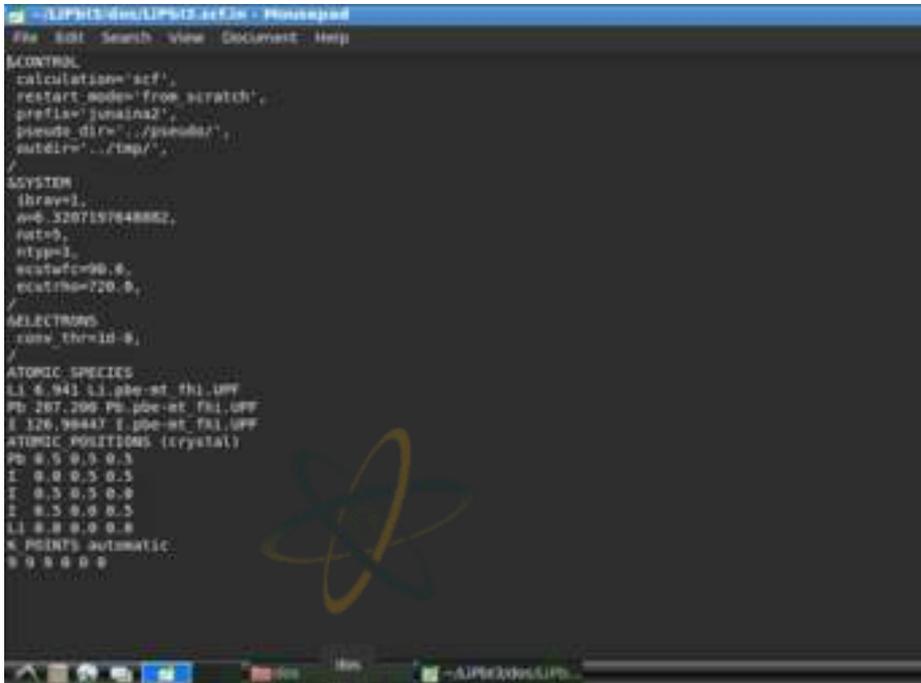
3.3.7 Perhitungan *Projected Density of States* (PDOS)

3.3.8.1 Perhitungan scf untuk PDOS

Berikut adalah langkah-langkah untuk melakukan perhitungan scf untuk PDOS:

1. Dibuka dan dibaca file sampel LiSnI_3 .scf.in.

- Dimasukkan nilai a , $ecutwc$, $nk1$, $nk2$, $nk3$ berdasarkan hasil diatas. Adapun *script* LiSnI3.scf.in untuk perhitungan PDOS adalah sebagai berikut:



```

--LiSnI3\in\LiSnI3.scf.in - Notepad
File Edit Search View Document Help
$CONTROL
calculation='scf',
restart_mode='from_scratch',
prefix='sumain2',
pseudo_dir='../pseudo2',
outdir='../tap/'

$SYSTEM
ibrav=1,
a=0.320757848862,
rtot=5,
ntyp=1,
ecutwfc=90.0,
ecutrho=720.0,

$ELECTRONS
csm_thr=1d-8,

$ATOMIC_SPECIES
Li 6.941 Li.pbe-nt.fhi.UPF
Pb 207.209 Pb.pbe-nt.fhi.UPF
I 126.90447 I.pbe-nt.fhi.UPF
$ATOMIC_POSITIONS (crystal)
Pb 0.5 0.5 0.5
I 0.0 0.5 0.5
I 0.5 0.5 0.0
I 0.5 0.0 0.5
Li 0.0 0.0 0.0
K_POINTS automatic
9 9 9 0 0 0

```

Gambar 3.12 *Script* LiSnI3.scf.in untuk Perhitungan PDOS

- Dijalankan perhitungan scf $\$pw.x$ <LiPbI3.scf.in>
LiPbI3.scf.out
- Diulang langkah-langkah 1-3 untuk LiPbCl₃, LiPbBr₃, LiSnI₃, LiSnCl₃, dan LiSnBr₃.

UNIVERSITAS ISLAM NEGERI
SUMATERA UTARA MEDAN

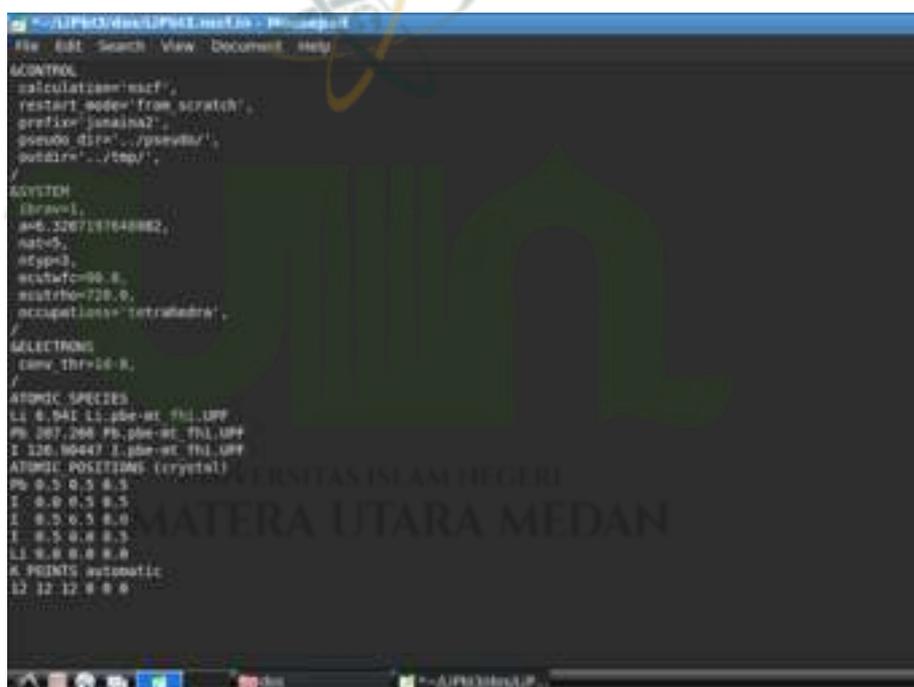
3.3.8.2 Perhitungan nscf untuk PDOS

Berikut adalah langkah-langkah untuk melakukan perhitungan nscf untuk PDOS:

- Dicopy LiPbI3.scf.in ke LiPbI.nscf.in
- Diganti `calculation="nscf"`. Dan ganti $ecut$, a , dan k -point yang sudah konvergen.
- Ditentukan `occupations="tetrahedra"` dalam daftar nama &SYSTEM.
- Diubah `K_POINTS` dari "9 9 9 0 0 0" ke "12 12 12 0 0 0". Gunakan data pada langkah sebelumnya untuk melakukan perhitungan

non-SCF pada grid *k-point* yang lebih padat. Karena DOS memerlukan integrasi seluruh Zona Brillouin, kita menggunakan grid yang jauh lebih padat untuk non-SCF daripada SCF. Dalam hal ini, kita menggunakan metode tetrahedra, di mana Zona Brillouin dibagi menjadi tetrahedron kecil yang saling tidak tumpang tindih, dan kuantitas terintegrasi diasumsikan mengambil interpolasi linear energi untuk setiap tetrahedron. DOS yang diperoleh setara dengan jumlah *k-point* grid yang sangat besar (Hung dkk., 2022).

- Diingat bahwa fungsi gelombang yang sama (seperti diperoleh pada perhitungan scf) telah digunakan, jadi prefix jangan diubah. Adapun *script* LiSnI3.nscf.in untuk perhitungan PDOS adalah sebagai berikut:



```

CONTROL
  calculation='nscf',
  restart_wd='from scratch',
  prefix='janaha2',
  pseudo_dir='./pseudos',
  outdir='./tmp',

SYSTEM
 ibrav=1,
  a=6.326713764882,
  b=6.326713764882,
  c=6.326713764882,
  alpha=90.0,
  beta=90.0,
  gamma=90.0,
  occupation='tetrahedra',

SELECTIONS
  davy_thr=1e-8,

ATOMIC SPECIES
Li  8.041  Li_pbe-wr_th.UPF
Pb  82.084  Pb_pbe-wr_th.UPF
I   53.004  I_pbe-wr_th.UPF
ATOMIC POSITIONS (crystal)
Pb  0.5  0.5  0.5
I   0.0  0.5  0.5
Li  0.5  0.5  0.0
I   0.5  0.0  0.5
Li  0.0  0.0  0.0
K POINTS automatic
12 12 12 0 0 0
  
```

Gambar 3.13 *Script* LiSnI3.nscf.in untuk Perhitungan PDOS

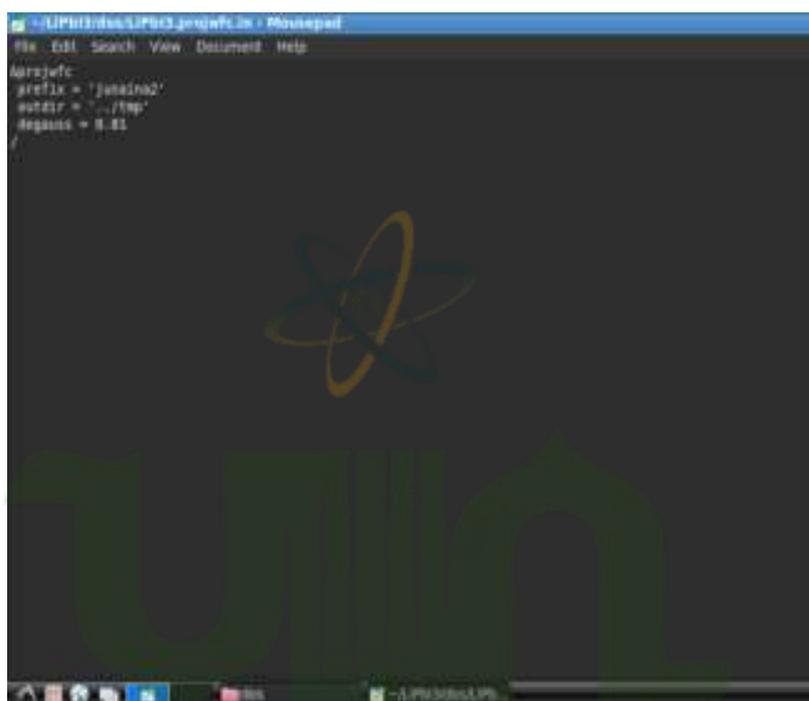
- Dijalankan perhitungan `nscf $pw.x <liPbI3.nscf.in>`
`liPbI3.nscf.out`
- Diulang langkah-langkah 1-6 untuk LiPbCl3, LiPbBr3, LiSnI3, LiSnCl3, dan LiSnBr3.

3.3.8.3 Perhitungan PDOS

Berikut adalah langkah-langkah untuk melakukan perhitungan PDOS:

1. Dibuka file `projwfc.in`
2. Dipastikan bahwa `prefix` yang sama dengan perhitungan `scf` di atas.
3. Hasil PDOS ditulis dalam fildos ("`liPbI3.projwfc.out`").

Adapun *script* perhitungan `projwfc.in` adalah sebagai berikut:



```

C:\PbI3\src\LiPbI3\projwfc.in - Notepad
File Edit Search View Document Help
projwfc
prefix = 'jvnlha2'
outdir = './tmp'
degauss = 0.01
  
```

Gambar 3.14 *Script* Perhitungan `projwfc.in`

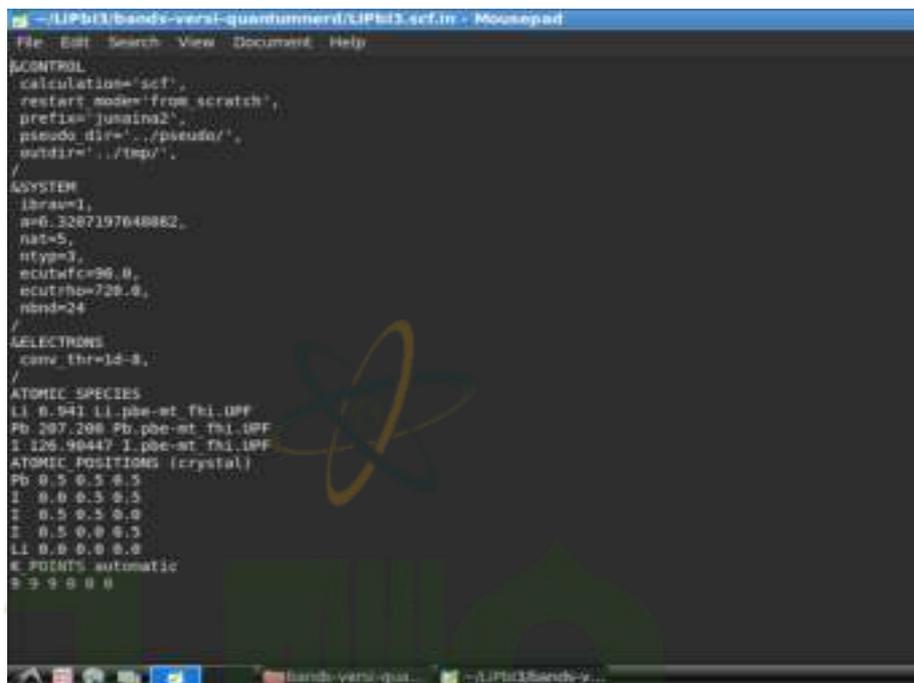
4. Dijalankan perintah perhitungan *density of states*: `$projwfc.x < liPbI3.projwfc.in > liPbI3.projwfc.out`
5. Kemudian beberapa keluaran dari `projwfc` diplot dengan menggunakan perangkat lunak Gnuplot.
6. Diulang langkah-langkah 1-5 untuk `LiPbCl3`, `LiPbBr3`, `LiSnI3`, `LiSnCl3`, dan `LiSnBr3`.

3.3.9 Perhitungan *Band Structure*

3.3.9.1 Perhitungan `scf` untuk *Band Structure*

Berikut adalah langkah-langkah untuk melakukan perhitungan `scf` untuk *band structure*:

1. Dibuka dan dibaca file sampel LiSnI3.scf.in.
2. Dimasukkan nilai a, ecutwc, nk1, nk2, nk3 berdasarkan hasil diatas.
3. Diganti jumlah bands untuk menambahkan beberapa states kosong di daftar nama &SYSTEM (nbnd = 24). Adapun *script* LiSnI3.scf.in untuk perhitungan *band structure* adalah sebagai berikut:



```

~/LiPbI3/bands-versi-quantum/~/LiPbI3.scf.in - Mousepad
File Edit Search View Document Help
%CONTROL
calculation='scf',
restart_mode='from scratch',
prefix='jurnaln2',
pseudo_dir='./pseudo/',
outdir='./tmp/',
/
&SYSTEM
ibrav=1,
a=6.3287197648862,
nat=5,
ntyp=3,
ecutwfc=96.0,
ecutrho=720.0,
nbnd=24
/
&ELECTRONS
conv_thr=1e-8,
/
ATOMIC SPECIES
Li 0.541 Li.pbe-ec_Tbi.UPF
Pb 207.296 Pb.pbe-ec_Tbi.UPF
I 126.90447 I.pbe-ec_Tbi.UPF
ATOMIC POSITIONS (crystal)
Pb 0.5 0.5 0.5
I 0.0 0.5 0.5
I 0.5 0.5 0.0
I 0.5 0.0 0.5
Li 0.0 0.0 0.0
K_POINTS automatic
3 3 3 0 0

```

Gambar 3.15 *Script* LiSnI3.scf.in untuk Perhitungan *Band Structure*

4. Dijalankan perhitungan `scf $pw.x <LiPbI3.scf.in>`
LiPbI3.scf.out
5. Diulang langkah-langkah 1-4 untuk LiPbCl₃, LiPbBr₃, LiSnI₃, LiSnCl₃, dan LiSnBr₃.

3.3.9.2 Perhitungan nscf untuk *Band Structure*

Berikut adalah langkah-langkah untuk melakukan perhitungan nscf untuk *band structure*:

1. Dickey LiPbI3.scf.in ke LiPbI3.nscf.in
2. Diganti `calculation="nscf"`. Dan ganti `ecut`, `a`, dan *k-point* yang sudah konvergen.
3. Ditetapkan `occupations="tetrahedra"` dalam daftar nama &SYSTEM.

4. Diubah `K_POINTS` dari “9 9 9 0 0 0” ke “12 12 12 0 0 0”. Gunakan data pada langkah sebelumnya untuk melakukan perhitungan non-SCF pada grid k -point yang lebih padat. Karena DOS memerlukan integrasi seluruh Zona Brillouin, kita menggunakan grid yang jauh lebih padat untuk non-SCF daripada SCF. Dalam hal ini, kita menggunakan metode tetrahedra, di mana Zona Brillouin dibagi menjadi tetrahedron kecil yang saling tidak tumpang tindih, dan kuantitas terintegrasi diasumsikan mengambil interpolasi linear energi untuk setiap tetrahedron. DOS yang diperoleh setara dengan jumlah k -point grid yang sangat besar (Hung dkk., 2022).
5. Diingat bahwa fungsi gelombang yang sama (seperti diperoleh pada perhitungan scf) telah digunakan, jadi `prefix` jangan diubah. `script` `LiSnI3.nscf.in` untuk perhitungan *band structure* adalah sebagai berikut:

```

--LiPbI3/bands-versi-quantumori/LiPbI3.nscf.in - Notepad
File Edit Search View Document Help
!CONTROL
calculation='nscf',
restart_mode='from_scratch',
prefix='junaini2',
pseudo_dir='./pseudo/',
outdir='./tmp/',
/
!SYSTEM
ibrav=1,
a=4.328719744862,
nat=5,
ntyp=3,
ecutwfc=96.0,
ecutrho=720.0,
occupations='tetrahedra',
/
!ELECTRONS
csmc_thr=1d-8,
/
!ATOMIC SPECIES
Li 8.941 Li.pbe-rr-fhi.UPF
Pb 207.204 Pb.pbe-rr-fhi.UPF
I 126.90447 I.pbe-rr-fhi.UPF
!ATOMIC POSITIONS (crystal)
Pb 0.5 0.5 0.5
I 0.0 0.5 0.5
I 0.5 0.5 0.0
I 0.5 0.0 0.5
Li 0.0 0.0 0.0
K_POINTS automatic
12 12 12 0 0 0
  
```

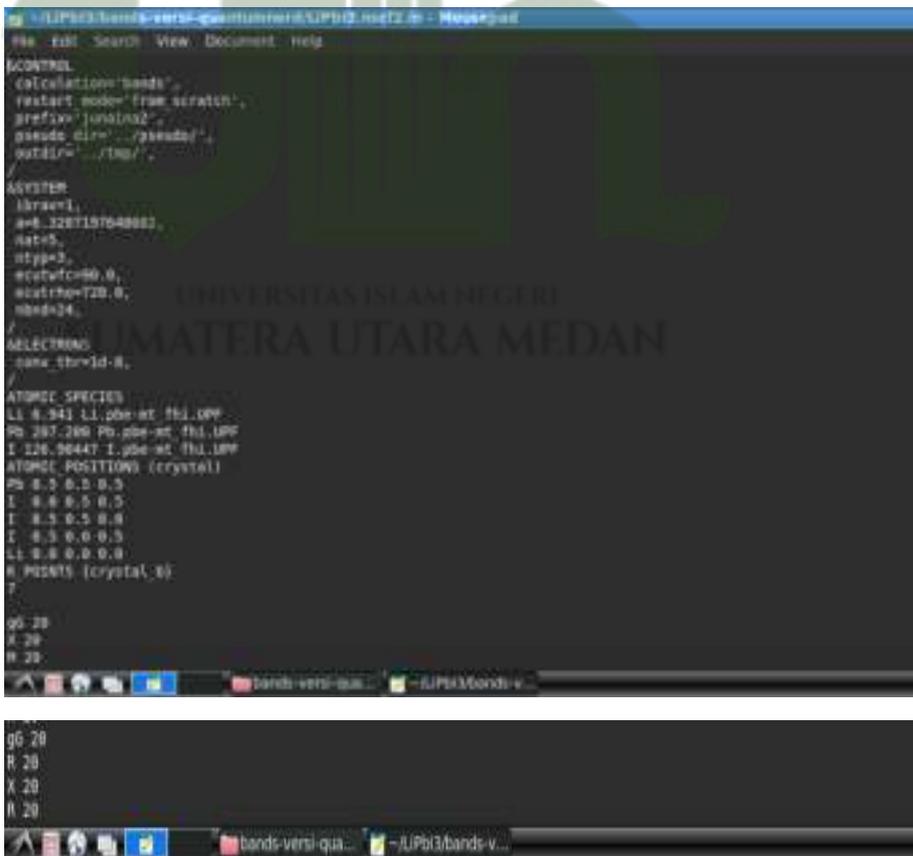
Gambar 3.16 *Script* `LiSnI3.nscf.in` untuk Perhitungan *Band Structure*

6. Dijalankan perhitungan `nscf $pw.x <liPbI3.nscf.in>`
`liPbI3.nscf.out`
7. Diulang langkah-langkah 1-3 untuk `LiPbCl3`, `LiPbBr3`, `LiSnI3`,

LiSnCl₃, dan LiSnBr₃.

3.3.9.3 Perhitungan nscf Kedua *Band Structure*

1. Dickey LiPbI₃.scf.in ke LiPbI₃.nscf2.in
2. Diganti calculation="bands". Dan ganti ecut, a, dan *k-point* yang sudah konvergen.
3. Ditetapkan nbnd=24 dalam daftar nama &SYSTEM.
4. Diubah K_POINTS (crystal_b) yang berisikan terdiri dari 7 titik yaitu Γ , X, M, Γ , R, X, dan R. Yang dituliskan dengan gG 20 X 20 M 20 gG 20 R 20 X 20 R 20 Ini dikarenakan kita akan menentukan titik untuk membuat grafik *band structure*
5. Diingat bahwa fungsi gelombang yang sama (seperti diperoleh pada perhitungan scf) telah digunakan, jadi prefix jangan diubah. Adapun *script* LiSnI₃.nscf2.in untuk perhitungan *band structure* adalah sebagai berikut:



```

~/LiPbI3/bands-versi-quantum/espresso/LiPbI3.nscf2.in - Hsaka@jail
File Edit Search View Document Help
$CONTROL
  calculation='bands'
  restart_mode='from_scratch'
  prefix='junaina2'
  pseudo_dir='./pseudo/'
  outdir='./tmp/'
/$SYSTEM
  kprae=1
  a=1.227197648821
  nat=5
  ntyp=3
  ecutfc=90.0
  ecuthf=720.0
  nbnd=24
/$ELECTRONS
  same_thrld=8
/$ATOMIC_SPECIES
  Li 6.941 Li.pbe-ec-3h1.0pp
  Pb 207.280 Pb.pbe-ec-3h1.0pp
  I 126.90447 I.pbe-ec-3h1.0pp
/$ATOMIC_POSITIONS (crystal)
  Pb 0.5 0.5 0.5
  I 0.0 0.5 0.5
  I 0.5 0.5 0.0
  I 0.5 0.0 0.5
  Li 0.0 0.0 0.0
/$K_POINTS (crystal_b)
  7
  gG 20
  X 20
  M 20
  gG 20
  R 20
  X 20
  R 20
  
```

Gambar 3.17 *Script* LiSnI₃.nscf2.in untuk Perhitungan *Band Structure*

6. Dijalankan perhitungan `scf $pw.x <LiPbI3.nscf2.in>`
`LiPbI3.nscf2.out`
7. Diulang langkah-langkah 1-6 untuk LiPbCl_3 , LiPbBr_3 , LiSnI_3 , LiSnCl_3 , dan LiSnBr_3

3.3.9.4 Perhitungan *Band Structure*

Berikut adalah langkah-langkah untuk melakukan perhitungan *bands structure*:

1. Dibuka `bands.in`
2. Dipastikan bahwa `prefix` yang sama dengan perhitungan `scf` di atas.
3. Hasil *bands structure* ditulis dalam fildos ("`liPbI3.bands`").

Adapun *Script* perhitungan `bands.in` adalah sebagai berikut:

```

LiPbI3.bands-ver3-quantum-espresso-5.1.0-1.fc15.x86_64 - Homegear
File Edit Search View Document Help
BANDS
prefix=../Dcp/
prefix=../snscf2
f1band=../snscf2.bands
f2band=../snscf2.bands
  
```

Gambar 3.18 *Script* Perhitugan `bands.in`

4. Dijalankan perintah perhitungan *density of states*: `$bands.x <`
`liPbI3.bands.in > liPbI3.bands.out`
5. Kemudian keluaran dari `bands.in` diplot dengan menggunakan perangkat lunak Gnuplot.
6. Diulang langkah-langkah 1-5 untuk LiPbCl_3 , LiPbBr_3 , LiSnI_3 , LiSnCl_3 , dan LiSnBr_3 .