

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL CALLAO

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICA

ESCUELA PROFESIONAL DE FÍSICA



**“CÁLCULO DE BANDAS DE ENERGÍA DE LA
PEROVSKITA DE YODURO DE PLOMO DE
METILAMONIO ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$)”**

TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE
LICENCIADO EN FÍSICA

AUTOR: JHON JHONATHAN PEÑALVA SANCHEZ

ASESOR: DR. PABLO GUILLERMO GONZALES
ORMEÑO

LÍNEA DE INVESTIGACIÓN: CIENCIA DE MATERIALES

Callao, 2023

PERÚ

INFORMACIÓN BÁSICA

FACULTAD: Ciencias Naturales y Matemática.

UNIDAD DE INVESTIGACIÓN: Unidad de Investigación de la Facultad de Ciencias Naturales y Matemática.

TÍTULO: “Cálculo de bandas de energía de la perovskita de Yoduro de Plomo de Metilamonio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$)”.

AUTOR: Jhon Jhonathan Peñalva Sanchez

<https://orcid.org/0000-0001-9877-8854>

46395293

ASESOR: Dr. Pablo Guillermo Gonzales Ormeño

<https://orcid.org/0000-0002-7736-7789>

07390656

LUGAR DE EJECUCIÓN: Esta tesis se desarrolló en casa bajo un ambiente adecuado de estudio y con las herramientas necesarias para su ejecución.

UNIDAD DE ANÁLISIS: La perovskita de Yoduro de Plomo de Metilamonio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) con estructura ortorrómbica.

TIPO/ENFOQUE/DISEÑO DE INVESTIGACIÓN: Investigación básica/Enfoque mixto/Diseño descriptivo.

TEMA OCDE: Física de la materia condensada.



CONSTANCIA N° 38-2023-UI-FCNM

El Director de la Unidad de Investigación de la Facultad de Ciencias Naturales y Matemática de la Universidad Nacional del Callao, que suscribe; hace constar que el señor:

JHON JHONATHAN PEÑALVA SANCHEZ

Ha obtenido un resultado del 6% como producto del Análisis de Urkund realizado a su Trabajo de Tesis titulado: "CÁLCULO DE BANDAS DE ENERGÍA DE LA PEROVSKITA DE YODURO DE PLOMO DE METILAMONIO (CH₃NH₃PbI₃)".

Se expide la presente a solicitud del interesado para los fines pertinentes.

Bellavista, 10 de octubre 2023.

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL CALLAO
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICA
UNIDAD DE INVESTIGACIÓN



Dr. WHUALKER ENRIQUE LOZANO BARTRA
DIRECTOR

Document Information

Analyzed document	CÁLCULO DE BANDAS DE ENERGÍA DE LA PEROVSKITA DE YODURO DE PLOMO DE METILAMONIO (CH ₃ NH ₃ Inf inal de TESIS.pdf (D175398453))
Submitted	10/6/2023 5:13:00 PM
Submitted by	FCNM
Submitter email	investigacion.fcnm@unac.pe
Similarity	6%
Analysis address	investigacion.fcnm.unac@analysis.urkund.com

Sources included in the report

URL: https://flex.phys.tohoku.ac.jp/QE/workshop_QE_2016/DFT-hands-on-nguyen.pdf
Fetched: 10/6/2023 5:14:00 PM



ACTA DE SUSTENTACION DE TESIS

En el Callao, en el aula FCNM4A07 (cuarto piso) de la Facultad de Ciencias Naturales y Matemática de la Universidad Nacional del Callao, sito en la Av. Juan Pablo II N° 306, Bellavista, siendo las 11:20 a.m. del día martes veinticinco de julio del año dos mil veintitrés, se reunieron, a fin de proceder en primer término al acto de instalación, el Jurado Evaluador de Tesis presentado por el Bachiller JHON JHONATHAN PEÑALVA SANCHEZ, titulado: "CÁLCULO DE BANDAS DE ENERGÍA DE LA PEROVSKITA DE YODURO DE PLOMO DE METILAMONIO ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$)"; Jurado asistente que está integrado por los siguientes docentes de la Facultad de Ciencias Naturales y Matemática de la Universidad Nacional del Callao:

Dr. TORIBIO SAAVEDRA, Richard Saúl : Presidente
Mg. REBAZA WU, María Natalia : Vocal
Mg. ALTAMIZA CHÁVEZ, Gustavo Alberto : Secretario
Dr. SÁNCHEZ ORTIZ, Jesús Félix : Suplente

Luego de la instalación, el Secretario del Jurado dio lectura de la Resolución Decanal N° 021-2023-D-FCNM que designa a los miembros del Jurado Evaluador de Tesis, por la modalidad de tesis sin ciclo de tesis.

Se dio inicio a la sustentación de la Tesis de acuerdo a lo normado por el Art.78º del Reglamento de Grados y Títulos de la Universidad Nacional del Callao, aprobado por Resolución N° 150-2023-CU de fecha 15 de junio del año 2023.

Culminado el acto de sustentación, los señores miembros del Jurado asistente proceden a formular las preguntas al indicado Bachiller, las mismas que fueron absueltas.

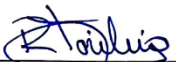
Luego de la deliberación en privado del Jurado asistente y después de calificar la Tesis referido líneas arriba, se ACORDÓ CALIFICAR la sustentación realizada por el Bachiller JHON JHONATHAN PEÑALVA SANCHEZ, para optar el Título Profesional de Licenciado en Física, según la puntuación cuantitativa y cualitativa que a continuación se indica:

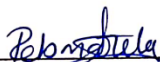
Calificación cuantitativa	Calificación cualitativa
18	DIECIOCHO

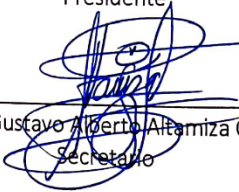
Finalmente, se procedió a leer en público el acta de sustentación redactada por el Secretario del Jurado de Tesis.

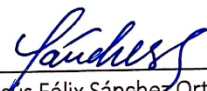
Siendo las 12:45 p.m. del día veinticinco de julio del año dos mil veintitrés, el Señor Presidente del Jurado de Tesis dio por concluido el acto de sustentación de tesis.

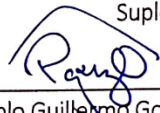
En señal de conformidad con lo actuado, se levanta la presente acta con las siguientes firmas:



Dr. Richard Saúl Toribio Saavedra
Presidente


Mg. María Natalia Rebaza Wu
Vocal


Mg. Gustavo Alberto Altamiza Chávez
Secretario


Dr. Jesús Félix Sánchez Ortiz
Suplente


Dr. Pablo Guillermo Gonzales Ormeño
Asesor



DEDICATORIA:

La presente tesis va dedicada a mi familia por el apoyo, motivación y comprensión que me brindaron durante el desarrollo de esta investigación.

AGRADECIMIENTO:

Me gustaría expresar mi gratitud al Dr. Pablo Guillermo Gonzales Ormeño y a los integrantes del Centro de Investigación de Física Básica y Aplicada por el apoyo, la orientación y la exigencia debida en el desarrollo y finalización de esta tesis.

ÍNDICE

RESUMEN	13
ABSTRACT	14
INTRODUCCIÓN	15
I. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	17
1.1 Descripción de la realidad problemática	17
1.2 Formulación del problema	17
1.2.1 Problema general.....	17
1.2.2 Problema específico.....	17
1.3 Objetivos	18
1.3.1 Objetivo general	18
1.3.2 Objetivos específicos	18
1.4 Justificación	18
1.5 Delimitantes de la investigación	19
1.5.1 Delimitación teórica	19
1.5.2 Delimitación temporal	19
1.5.3 Delimitación espacial	19
II. MARCO TEÓRICO	21
2.1 Antecedentes	21
2.1.1 Internacional.....	21
2.1.2 Nacional.....	23
2.2 Bases teóricas	24
2.2.1 Perovskita.....	24
2.2.2 Estructura cristalina ortorrómbica de la perovskita de Yoduro de Plomo de Metilamonio	25
2.2.3 Comportamiento semiconductor de la perovskita ortorrómbica del sistema $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	26
2.3 Marco conceptual	27
2.3.1 Programa <i>Quantum Espresso</i>	27
2.3.2 Archivo de entrada y el proceso de optimización en <i>Quantum Espresso</i>	30
2.3.3 Teoría funcional de densidad.....	36
2.4 Definición de términos básicos	46
2.4.1 Bandas de energía	46
III. HIPÓTESIS Y VARIABLES	48

3.1 Hipótesis	48
3.1.1 Operacionalización de variable.....	48
IV. METODOLOGÍA DEL PROYECTO	50
4.1 Diseño metodológico	50
4.2 Método de investigación	50
4.3 Población y muestra	50
4.4 Lugar de estudio y periodo desarrollado	51
4.5 Técnicas e instrumentos para la recolección de la información	51
4.5.1 Análisis sistemático de la revisión de la literatura	51
4.5.2 Técnica y análisis computacional	51
4.6 Análisis y procesamiento de datos	52
4.7 Aspectos éticos en la investigación	52
V. RESULTADOS	53
5.1 Resultados descriptivos	53
5.1.1 Estructura cristalina ortorrómbica de la perovskita de Yoduro de Plomo de Metilamonio	53
5.1.2 <i>Quantum Espresso</i> : Proceso de optimización de los parámetros y la estructura cristalina	57
5.1.3 Densidad de estados total y parcial de la estructura cristalina ortorrómbica del sistema $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	62
5.1.4 Estructura de las bandas de energía y banda prohibida del sistema $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	66
5.2 Resultados inferenciales	71
5.3 Otro tipo de resultados estadísticos, de acuerdo a la naturaleza del problema y la hipótesis.	71
VI. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	72
6.1 Contrastación y demostración de la hipótesis con los resultados	72
6.2 Contrastación de los resultados con otros estudios similares	73
6.3 Responsabilidad ética de acuerdo a los reglamentos vigentes	75
VII. CONCLUSIONES	76
VIII.RECOMENDACIONES	77
IX. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78
ANEXOS	86

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Variables de investigación y sus definiciones e indicadores	49
Tabla 2 Información de la estructura cristalina inicial, los parámetros de red y las posiciones atómicas.....	54
Tabla 3 Estructura cristalina inicial y final (optimizada) del sistema $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$	61
Tabla 4 Camino de simetría a lo largo de la estructura cristalina en su espacio recíproco de la ZB	68
Tabla 5 Comparación del valor de la banda prohibida obtenido y los valores de la banda prohibida reportados en la literatura científica.....	75
Tabla 6 Matriz de consistencia de la metodología de investigación	86

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Estructura perovskita ABX_3 para el tipo orgánica (híbrida) y óxido	25
Figura 2 Estructura cristalina ortorrómbica del sistema $CH_3NH_3PbI_3$	26
Figura 3 Diagrama esquemático del ciclo auto consistente en el cálculo de energía total del sistema en Quantum Espresso	29
Figura 4 Procesos para el cálculo y acceso a la información en Quantum Espresso	31
Figura 5 Archivo de entrada con la información de la estructura cristalina del Silicio, como ejemplo, para los cálculos de energías.....	32
Figura 6 Procedimientos para la optimización y los cálculos en Quantum Espresso	35
Figura 7 Visualización del pseudopotencial y pseudofunción	45
Figura 8 Visualización de la formación de las bandas de energía para una estructura cristalina del Silicio.	47
Figura 9 Estructura cristalina ortorrómbica del sistema $CH_3NH_3PbI_3$	56
Figura 10 Convergencia de los parámetros y la estructura cristalina.....	60
Figura 11 Densidad de estados total y parcial.....	65
Figura 12 Estructura cristalina del sistema $CH_3NH_3PbI_3$ y su primera ZB mediante el programa Xcrysden.....	67
Figura 13 Bandas de energía del sistema $CH_3NH_3PbI_3$	70

RESUMEN

La perovskita de Yoduro de Plomo de Metilamonio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) es un material de gran interés en el campo de la tecnología por sus amplias aplicaciones en dispositivos como celdas solares, baterías y celdas de combustible. La diversa aplicabilidad de este material es debido a su propiedad electrónica, la cual se fundamenta por sus bandas de energía.

Esta tesis tiene como objetivo determinar el comportamiento semiconductor de la estructura cristalina ortorrómbica del sistema $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ por medio de su formación de bandas de energía. La metodología de investigación consistió en conocer la estructura cristalina del sistema en estudio y el uso del programa *Quantum Espresso*, la cual permitió obtener las bandas de energía del sistema a través de la densidad de estados y la estructura de bandas de energía.

Los resultados demuestran que la densidad de estados total y parcial del sistema $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ permitieron identificar los orbitales que conforman las bandas de energía (bandas de valencia y conducción), siendo los más relevantes los orbitales del Yodo ($5p$) que conforman la parte superior de la banda de valencia y los orbitales del Plomo ($6p$) y Yodo ($5p$) que conforman la parte inferior de la banda de conducción. Por otro lado, en la estructura de las bandas de energía del sistema $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ se observó la formación de las bandas de energías a lo largo del camino de simetría ($G \rightarrow X \rightarrow S \rightarrow Y \rightarrow G \rightarrow Z \rightarrow U \rightarrow R \rightarrow T \rightarrow Z$) de la Zona de Brillouin (ZB), la banda prohibida directa (E_g) con un valor de 1.51 eV y su ubicación entre la banda máxima de valencia y la banda mínima de conducción en el punto G de la ZB.

Finalmente, el estudio de la estructura cristalina ortorrómbica del sistema $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ presenta un comportamiento semiconductor por la formación de su banda de valencia, banda de conducción y su valor de banda prohibida. Por lo tanto, este sistema puede remplazar a otros semiconductores que están siendo utilizados en distintos dispositivos tecnológicos.

ABSTRACT

Methylammonium Lead Iodide ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) perovskite is a material of great interest in the field of technology due to its wide applications in devices such as solar cells, batteries and fuel cells. The diverse applicability of this material is due to its electronic property, which is based on its energy bands.

This thesis aims to determine the semiconductor behavior of the orthorhombic crystalline structure of the $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ system through its formation of energy bands. The research methodology consisted of knowing the crystalline structure of the system under study and the use of the *Quantum Espresso* program, which allowed obtaining the energy bands of the system through the density of states and the structure of energy bands.

The results show that the total and partial density of states of the $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ system allowed us to identify the orbitals that make up the energy bands (valence and conduction bands), the most relevant being the Iodine (I-5p) orbitals that make up the upper part of the valence band and the Lead Pb(6p) and Iodine I(5p) orbitals that make up the lower part of the conduction band. On the other hand, in the structure of the energy bands of the $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ system, the formation of energy bands along the symmetry path ($G \rightarrow X \rightarrow S \rightarrow Y \rightarrow G \rightarrow Z \rightarrow U \rightarrow R \rightarrow T \rightarrow Z$) of the Brillouin Zone (ZB), the direct band gap (E_g) with a value of 1.51 eV and its location between the maximum valence band and the minimum conduction band at point G of the ZB.

Finally, the study of the orthorhombic crystalline structure of the $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ system presents a semiconductor behavior due to the formation of its valence band, conduction band and its bandgap value. Therefore, this system can replace other semiconductors that are being used in different technological devices.

INTRODUCCIÓN

Es conocido que la ciencia de los materiales permite innovar en la fabricación de nuevos materiales a nivel estructural con mejores propiedades de los ya existentes en el mercado industrial. Una de las estructuras recién investigadas como las perovskitas tienen un gran interés en la investigación debido a su estabilidad estructural y a sus amplias aplicaciones que presentan (Kumar *et al.*, 2020; Kostopoulou *et al.*, 2019). Por lo cual, el estudio de la perovskita es un campo actual de investigación que parten desde sus síntesis hasta el estudio de sus propiedades (Zhang *et al.*, 2021).

Las perovskitas tienen la forma (ABX_3) y pueden presentar un comportamiento aislante, semiconductor, conductor o superconductor. Esto permite a las perovskitas tener muchas aplicaciones como productor de hidrógeno, capacitor, dieléctrico, memorias magnéticas y otras aplicaciones (Camilo de Souza y Muccillo, 2010). Debido a todo ello, las perovskitas son consideradas materiales avanzados y han sido publicados en revistas especializadas (Niloy *et al.*, 2020; Godara *et al.*, 2014; Targhi *et al.*, 2018; Hossain *et al.*, 2020).

Los estudios experimentales en este material se basan en los métodos de síntesis (Atta *et al.*, 2016) y el análisis de sus propiedades morfológicas, estructurales, magnéticas, ópticas y otras (Godara *et al.*, 2014). De acuerdo con las investigaciones teóricas, el método de primeros principios fundamentado en la teoría funcional de densidad es la base de estas investigaciones para determinar las propiedades magnéticas, electrónicas y ópticas que este material presenta (Datta y Jana, 2020).

Existen muchos materiales del tipo perovskita siendo uno más resaltantes que otros en razón de sus eficientes propiedades y aplicaciones (Bhalla *et al.*, 2000). Entre estas perovskitas, se tiene al Yoduro de Plomo de Metilamonio ($CH_3NH_3PbI_3$), el cual ha sido reportado en la literatura como material semiconductor con amplias aplicaciones tecnológicas en celdas solares,

descomposición del agua, baterías y otras aplicaciones (J. Liu *et al.*, 2016; Xu *et al.*, 2015; Li *et al.*, 2020; Sánchez *et al.*, 2017).

Respecto a lo descrito, esta tesis tiene como propósito determinar de forma teórica el comportamiento semiconductor de la estructura cristalina ortorrómbica de la perovskita de Yoduro de Plomo de Metilamonio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) mediante sus bandas de energía, las cuales serán obtenidas utilizando el programa *Quantum Espresso* (Scandolo *et al.*, 2005). Dicho programa está basado en la teoría funcional de densidad (Wierzbowska y Majewski, 2011) para el cálculo de la energía total y las bandas de energías del sistema en la que se utiliza la estructura cristalina del material, los pseudopotenciales y un conjunto de ondas planas para representar la interacción electrón-ion de los átomos presentes en la estructura (Pickett, 1989).

I. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

1.1 Descripción de la realidad problemática

En la literatura científica, las perovskitas son materiales avanzados y sintéticos con propiedades interesantes en el campo de la investigación y futuras aplicaciones tecnológicas (Kumar *et al.*, 2020). Debido a esto, dichos materiales son ampliamente investigados y sus estudios se basan tanto en su síntesis como en el análisis de sus propiedades (Godara *et al.*, 2014). Por otro lado, gran parte de las investigaciones en las perovskitas buscan determinar qué tipo de comportamiento semiconductor, conductor o aislante tiene para así especificar su posible aplicación (Pecovska *et al.*, 2014).

Los análisis experimentales mediante equipos de espectrofotómetro UV-Visible o infrarrojo (Ortiz *et al.*, 2013; Gan *et al.*, 2019) permiten determinar si un material presenta un tipo de comportamiento semiconductor. Por lo tanto, los estudios teóricos basados en la simulación son una forma de determinar el tipo de comportamiento que adoptan.

1.2 Formulación del problema

1.2.1 Problema general

- ¿Es posible conocer las bandas de energía de la perovskita de Yoduro de Plomo de Metilamonio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) para mostrar su comportamiento semiconductor?

1.2.2 Problema específico

- ¿Podemos determinar las bandas de energía de la perovskita de Yoduro de Plomo de Metilamonio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) empleando el programa *Quantum Espresso*?

- ¿Es posible observar el comportamiento semiconductor de la perovskita de Yoduro de Plomo de Metilamonio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) mediante las bandas de energía?

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo general

- Determinar las bandas de energía de la estructura perovskita de Yoduro de Plomo de Metilamonio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$).

1.3.2 Objetivos específicos

- Analizar las bandas de energía del sistema $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ de Yoduro de Plomo de Metilamonio empleando el programa *Quantum Espresso*.
- Determinar el comportamiento semiconductor del sistema $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ de Yoduro de Plomo de Metilamonio mediante las bandas de energía.

1.4 Justificación

Las perovskitas son materiales muy atractivos en el campo de la investigación debido a sus futuras aplicaciones en la tecnología (Kumar *et al.*, 2020). La importancia de estudiar estos materiales es determinar el tipo de comportamiento semiconductor, aislante o conductor que presentan (Pecovska *et al.*, 2014).

De otro lado, los estudios experimentales permiten determinar el comportamiento semiconductor de un material mediante la absorbancia de la luz incidente y el valor de la banda prohibida (E_g) mediante el método de Kubelka-Munk (Nkwachukwu y Arotiba, 2021). Sin embargo, estos estudios no permiten determinar la banda de valencia y la banda de conducción que están comprendidas en las bandas de energía del material. Esto conlleva a un estudio teórico mediante la densidad de estados y la estructura de bandas de energía

para tener una completa comprensión de la formación de las bandas de energía.

Por lo tanto, en esta tesis se pretende comprender la formación de las bandas de energía de la perovskita antes mencionada, con el objetivo de conocer su comportamiento semiconductor.

1.5 Delimitantes de la investigación

1.5.1 Delimitación teórica

El programa *Quantum Espresso*, basado en la conceptualización de la teoría funcional de densidad, permite realizar estudios sobre las propiedades eléctricas, magnéticas e incluso semiconductoras en materiales con estructuras cristalinas. La delimitante teórica de esta tesis se centra, únicamente, en el estudio semiconductor de la estructura cristalina ortorrómbica de la perovskita de Yoduro de Plomo de Metilamonio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) utilizando el programa *Quantum Espresso*.

1.5.2 Delimitación temporal

El tiempo establecido para el desarrollo de la tesis fue de 24 meses. En dicho periodo se cumplieron las etapas de investigación en base a la revisión bibliográfica de la conceptualización de la teoría funcional de densidad, de la perovskita de Yoduro de Plomo de Metilamonio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$), del uso del programa de simulación *Quantum Espresso* y de la simulación e interpretación de los resultados.

1.5.3 Delimitación espacial

La delimitante espacial se encuentra en el enfoque teórico basada en la simulación de las bandas de energía de sistemas con estructura cristalina del tipo perovskita. La simulación de las bandas de energía de la estructura

cristalina ortorrómbica de la perovskita de Yoduro de Plomo de Metilamonio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) se realizó en una computadora portátil personal de las siguientes características: Intel Core i7-865 (1.90Ghz), 4 núcleos, 16 Gb de memoria.

II. MARCO TEÓRICO

2.1 Antecedentes

Los antecedentes de investigación internacional y nacional sobre el estudio, tanto experimental como teórico, de la perovskita de Yoduro de Plomo de Metilamonio serán tratados en esta sección.

2.1.1 Internacional

Entre todas las perovskitas orgánicas, el Yoduro de Plomo de Metilamonio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) es de interés de la comunidad científica debido a su aplicabilidad tecnológica. En ese sentido, este material ha sido estudiado por diferentes métodos de síntesis y caracterizaciones de sus propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas (Godara *et al.*, 2014; Nandi *et al.*, 2016).

Así tenemos a los estudios experimentales realizados por Dang *et al.* (2015) quienes se enfocaron en la síntesis, la estructura cristalina y la propiedad óptica del sistema $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. La cristalización de la estructura tuvo la forma de un cristal tetragonal a una temperatura de 293 K. Además, la propiedad óptica fue analizada mediante reflectancia difusa UV-Visible, el cual halló un borde de absorción en el material alrededor de 836 nm y una banda prohibida (E_g) de aproximadamente de 1.48 eV. En esta investigación solo se centró en estudiar de forma experimental la estructura cristalina tetragonal y su banda prohibida del sistema $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

Por otro lado, las investigaciones experimentales realizadas por Nandi *et al.* (2016) sobre la estructura cristalina ortorrómbica, tetragonal y cúbica del sistema $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ a temperaturas de 100 K, 250 K y 375 K, respectivamente, fueron ejecutadas mediante el análisis de difracción de rayos X, refinamiento Rietveld y un estudio de las propiedades ópticas de estas estructuras. En las mencionadas investigaciones, los autores estudiaron experimentalmente las tres estructuras del sistema $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ y sus propiedades ópticas.

Así también, los estudios realizados por Benali *et al.* (2019) se enfocaron en analizar experimentalmente la estructura cristalina ortorrómbica del sistema $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, sintetizada en forma de películas delgadas para después estudiar su estructura cristalina y su propiedad óptica. En este último estudio encontraron un valor de banda prohibida de 1.86 eV.

Los estudios teóricos realizados por Ali *et al.* (2018) se centraron en examinar la estructura cristalina, las propiedades eléctricas de la estructura ortorrómbica del sistema $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ mediante el uso del programa *Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP)*. En esta investigación se usaron los métodos de pseudopotenciales y funcionales de correlación e intercambio del tipo *Generalized Gradient Approximation-Perdew Burke Ernzerhof (GGA-PBE)* y *Optimized Perdew Burke Ernzerhof (PBEsol)*. Los resultados de la simulación para ambos métodos tuvieron un valor de banda prohibida de 1.80 eV y 1.57 eV, respectivamente. En esta investigación, la estructura ortorrómbica del sistema $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ fue estudiada utilizando el programa *VASP* mediante dos pseudopotenciales y funcionales (*GGA-PBE* y *PBEsol*).

Por otro lado, Zhong *et al.* (2019) realizaron estudios teóricos de las tres estructuras cristalinas (cúbica, tetragonal y ortorrómbica) del sistema $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ al cual analizaron sus propiedades ópticas mediante el programa *Cambridge Serial Total Energy Package (CASTEP)*. En este estudio, los valores de banda prohibida para las tres estructuras fueron de 1.575 eV, 1.484 eV y 1.574 eV, respectivamente, los mismos que son resultados de la simulación realizada, considerando el pseudopotencial y la funcional *GGA-PBE*.

En estas investigaciones internacionales se realizaron estudios tanto experimentales como teóricos sobre la perovskita con sistema $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, encontrando en los resultados experimentales tres estructuras cristalinas (cúbica, tetragonal y ortorrómbica) a distintas temperaturas y un comportamiento semiconductor con bandas prohibidas alrededor de 1.48 eV a 1.86 eV. Con respecto a los resultados teóricos, mediante simulación de distintos programas,

los autores confirmaron los valores de las bandas prohibidas dentro del rango mencionado para distintas estructuras cristalinas.

La diferencia de la presente investigación con respecto a las anteriores investigaciones consiste en el estudio de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ usando el programa *Quantum Espresso* para determinar su comportamiento semiconductor.

2.1.2 Nacional

En las investigaciones nacionales, este material ha sido estudiado experimentalmente desde su síntesis hasta la caracterización de sus propiedades, tal como se describe a continuación: En el trabajo de investigación experimental, Vinatea (2018) realizó la fabricación de una celda fotovoltaica utilizando una capa principal del sistema $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ mediante la técnica de recubrimiento por centrifugación (en inglés *spin coating*). Posteriormente, estudió la propiedad estructural mediante difracción de rayos X y la propiedad eléctrica de la celda fotovoltaica mediante las curvas características de corriente-voltaje (I-V). En este estudio, el autor se enfocó en la fabricación de la celda fotovoltaica basada en la estructura cristalina tetragonal del sistema $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ y sus estudios eléctricos, mas no realizó el estudio de las otras estructuras cristalinas como la ortorrómbica o cúbica.

Por otro lado, las investigaciones experimentales realizadas por Martinez *et al.* (2020) utilizaron el método de impresión de pantalla (en inglés *screen printing*) para la fabricación de la celda fotovoltaica basada en el sistema $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ y posteriormente realizaron estudios de sus propiedades estructural, eléctrico y óptico. En esta investigación, los autores no identificaron la estructura cristalina del material, pero si su banda prohibida con un valor alrededor de 1.65 eV.

En las investigaciones nacionales indicadas en líneas arriba únicamente se realizaron estudios experimentales de distintos métodos de fabricación y sus

análisis característicos del sistema $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ para su aplicación en celdas fotovoltaicas. Sin embargo, no se realizaron ni un estudio estructural mediante simulación ni análisis de bandas de energía del sistema $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ en su estructura cristalina ortorrómbica.

2.2 Bases teóricas

En esta sección se describe de forma conceptual la definición, la forma estructural de la perovskita y sus aplicaciones, así mismo se describe a la perovskita de Yoduro de Plomo de Metilamonio y su propiedad semiconductor encontrada en la literatura.

2.2.1 Perovskita

Los materiales con amplias propiedades y alto rendimiento, como lo son las perovskitas, han atraído gran atención en el campo de la investigación (Camilo de Souza y Muccillo, 2010). Estas perovskitas pueden tener un comportamiento semiconductor, aislante o conductor, siendo este comportamiento determinado por su composición química y estructura cristalina (Brakkee y Williams, 2020; Pecovska *et al.*, 2014).

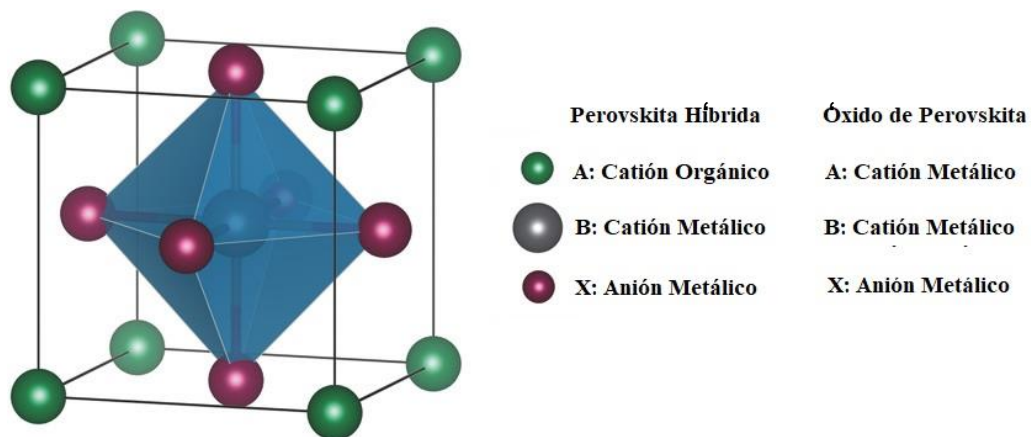
Las perovskitas son obtenidas experimentalmente por diferentes métodos de síntesis, tales como Sol-gel, Combustión, Pechini, Co-precipitado, y entre otros (Garba *et al.*, 2020), y sus estudios sobre este material parten de su análisis estructural, morfológico, óptico, eléctrico (Godara *et al.*, 2014). En el análisis estructural, las perovskitas tiene una estructura ideal de la forma ABX_3 donde la posición A puede ser un catión orgánico o metálico. En el lado B es un catión metálico y en X un anión metálico o haluro; Así mismo, el tipo de átomos que conforman en la perovskita puede tener diferentes nombres como óxido de perovskita o perovskita híbrida (Jeon *et al.*, 2017). En la Figura 1 se muestra la forma estructural simple de una perovskita.

Las perovskitas híbridas y los óxidos son una categoría de materiales

destacados que tienen propiedades energéticas que pueden reemplazar eficazmente a los materiales convencionales (Kostopoulou *et al.*, 2019; Chen *et al.*, 2015). Dichas propiedades los hacen muy eficientes para aplicaciones relacionadas con la energía como la energía fotovoltaica y los sistemas de almacenamiento de hidrógeno (Kostopoulou *et al.*, 2019).

Figura 1

Estructura perovskita ABX₃ para el tipo orgánica (híbrida) y óxido



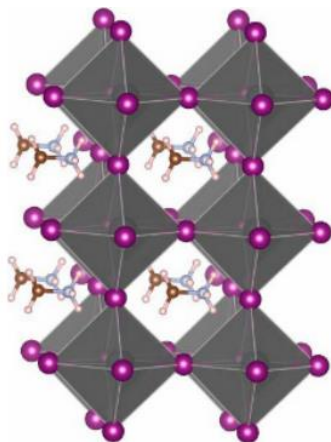
Nota: Adaptado de “Hybrid Perovskites: Effective Crystal Growth for Optoelectronic Applications” por Jeon *et al.* (2017), *Advanced Energy Materials*, 7(19), p. 4.

2.2.2 Estructura cristalina ortorrómbica de la perovskita de Yoduro de Plomo de Metilamonio

Entre los muchos materiales del tipo perovskita, la perovskita híbrida llamada Yoduro de Plomo de Metilamonio (CH₃NH₃PbI₃) posee como estructura el sistema ABX₃. Donde A=(CH₃NH₃)⁺ es el anión de Metilamonio, B=Pb y X=I son el catión de Plomo y anión metálico de Yodo, respectivamente. Por otro lado, la estructura cristalina ortorrómbica del sistema CH₃NH₃PbI₃ tiene un grupo espacial Pnma con parámetros de red a(Å)=8.87, b(Å)=12.65 y c(Å)=8.63 como lo indica la referencia (Nandi *et al.*, 2016). En la Figura 2, se puede observar la estructura cristalina de la perovskita mencionada.

Figura 2

Estructura cristalina ortorrómbica del sistema $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$



Nota: Tomado de “*First-principles investigation on the electronic and mechanical properties of Cs-doped $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$* ” por D. Liu *et al.* (2018), *Materials*, 11(7), p. 3.

2.2.3 Comportamiento semiconductor de la perovskita ortorrómbica del sistema $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

La perovskita ortorrómbica del sistema $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ presenta experimentalmente un comportamiento semiconductor con valores de banda prohibida entre 1.61 eV a 1.86 eV mediante técnicas de espectroscopía de absorción UV-Visible (Jiang *et al.*, 2016; Park *et al.*, 2019; Benali *et al.*, 2019). Estos distintos valores de la banda prohibida que se obtienen en la estructura cristalina ortorrómbica del sistema $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ dependen de la temperatura y el método de síntesis.

Por otro lado, la estructura cristalina ortorrómbica del sistema $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ fue estudiada teóricamente mediante programas como VASP y CASTEP para simular las bandas de energía y su comportamiento semiconductor. En esta estructura cristalina se encontró el valor de la banda prohibida entre 1.57 eV a 1.7 eV en las investigación de Zhong *et al.* (2019), Baikie *et al.* (2013), Wang *et al.* (2014) y Han *et al.* (2019); siendo este rango de valores de la banda prohibida dependiente de la funcional de correlación de intercambio y el pseudopotencial

utilizada en la simulación.

2.3 Marco conceptual

En esta sección se describe los conceptos del programa de simulación y los fundamentos de la teoría funcional de densidad.

2.3.1 Programa *Quantum Espresso*

El método de primeros principios basado en la teoría funcional de densidad (Wierzbowska y Majewski, 2011) es una herramienta para determinar las propiedades estructurales y las propiedades electrónicas de diferentes sistemas (metales, inter-metálicos, semiconductores, aislantes).

El programa *Quantum Espresso* determina diversas propiedades de materiales partiendo de sus componentes atómicos y orbitales (Datta y Jana, 2020; Scandolo *et al.*, 2005). Este programa incluye un subprograma como Ciclo o Campo Auto Consistente de Onda Plana (en inglés *Plane-Wave Self-Consistent Field-PwScf*), el cual realiza los cálculos de la energía total del estado base para un sistema de átomos. Esta energía total es encontrada iterativamente mediante la densidad electrónica $\rho(r)$ del estado base, la cual está compuesta por la superposición de un conjunto limitado de funciones bases y los pseudopotenciales más usados como las Aproximaciones de Densidad Local (en inglés *Local Density Approximation-LDA*) o Gradiente Generalizado (en inglés *Generalized Gradient Approximation-GGA*) como menciona Giannozzi *et al.* (2009).

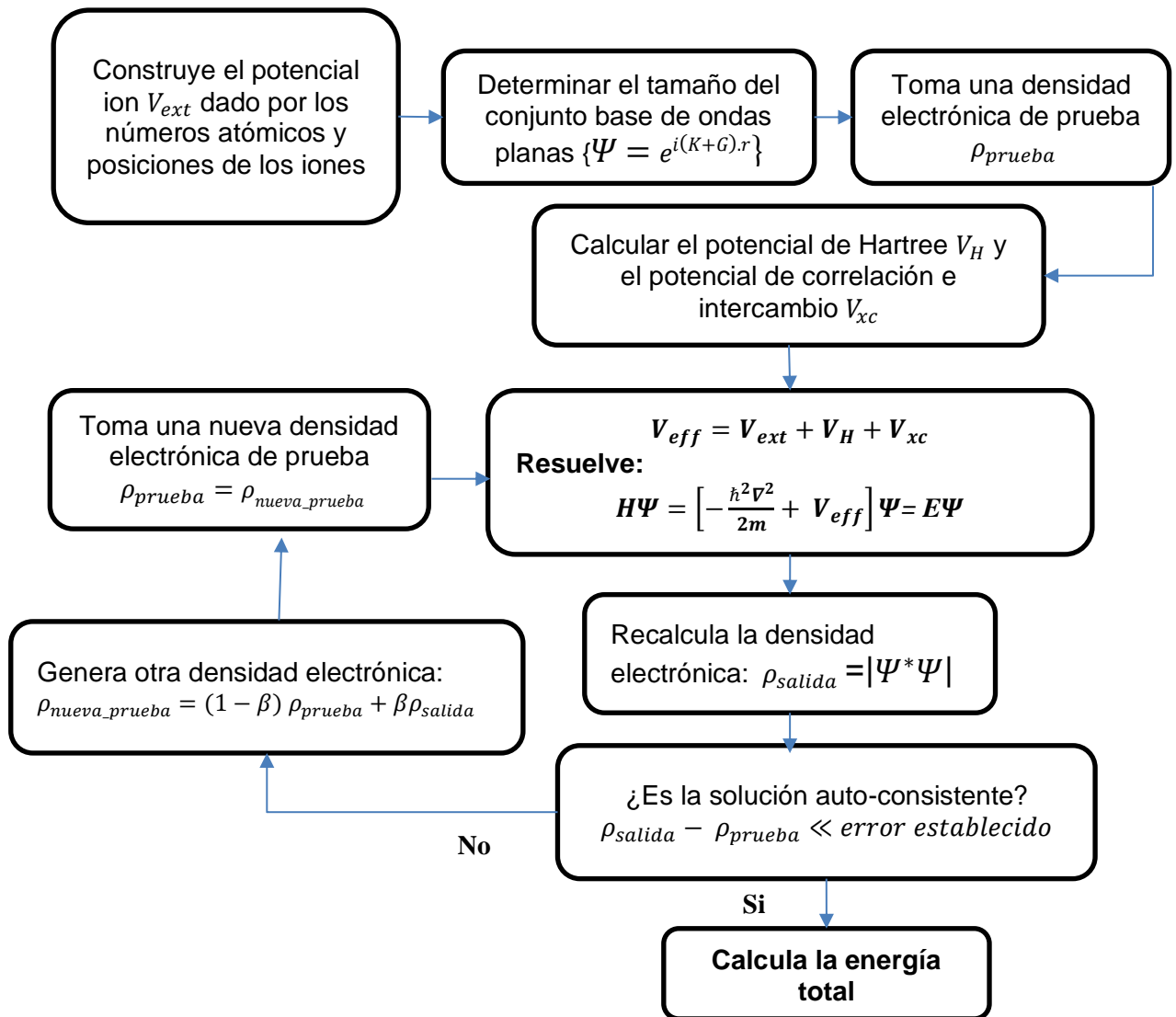
En la Figura 3 se observa la resolución de la ecuación de Khon-Sham mediante la densidad electrónica y el ciclo auto consistente. Los pasos de la solución auto consistente para encontrar la energía total del sistema son explicados por los siguientes autores (Jia *et al.*, 2017; Tellez Garcia, 2015). El ciclo auto consistente es descrito a continuación:

- El ciclo auto consistente inicia con definir un potencial externo V_{ext} , una función de onda del sistema Ψ en base a ondas planas y una densidad electrónica prueba ρ_{prueba} ; El potencial efectivo V_{eff} es obtenido por medio del potencial de Hartree V_H , el potencial de correlación e intercambio V_{xc} y el potencial externo V_{ext} , por lo tanto, conocer el potencial efectivo permite resolver la ecuación de Khon-Sham y obtener la densidad electrónica recalculada ρ_{salida} a través de la función de onda y la energía total del sistema.
- El ciclo auto consistente implica en cumplir la condicionalidad de solución auto consistente: Para cumplir con la condicionalidad, la diferencia entre la densidad electrónica de salida ρ_{salida} , también llamada densidad electrónica recalculada, y la densidad electrónica de prueba ρ_{prueba} o la nueva densidad electrónica de prueba ρ_{nueva_prueba} deben tener un valor diferencial menor que el error establecido de 10^{-6} . El cumplir la consistencia implica encontrar la densidad electrónica del estado base o fundamental y la energía total del sistema en estudio.
- El otro caso es aquel en el cual no se cumple con la condicionalidad. Es decir, que la diferencia entre la densidad electrónica de prueba ρ_{prueba} y la densidad electrónica recalculada ρ_{salida} no es menor que el error establecido, entonces no se cumple con la consistencia; por lo que se realiza una mixtura entre ρ_{prueba} y ρ_{salida} , con un factor de corrección β tal como está indicado en la ecuación (1). Esta mixtura permite generar una nueva densidad electrónica ρ_{nueva_prueba} , la cual es llamada la nueva densidad electrónica de prueba, $\rho_{prueba} = \rho_{nueva_prueba}$, y es usada para recalculer la densidad electrónica ρ_{salida} y continuar el proceso iterativo hasta cumplir la condición establecida.

$$\rho_{nueva_prueba} = (1 - \beta) \rho_{prueba} + \beta \rho_{salida} \cdot \quad (1)$$

Figura 3

Diagrama esquemático del ciclo auto consistente en el cálculo de energía total del sistema en Quantum Espresso



2.3.2 Archivo de entrada y el proceso de optimización en *Quantum Espresso*

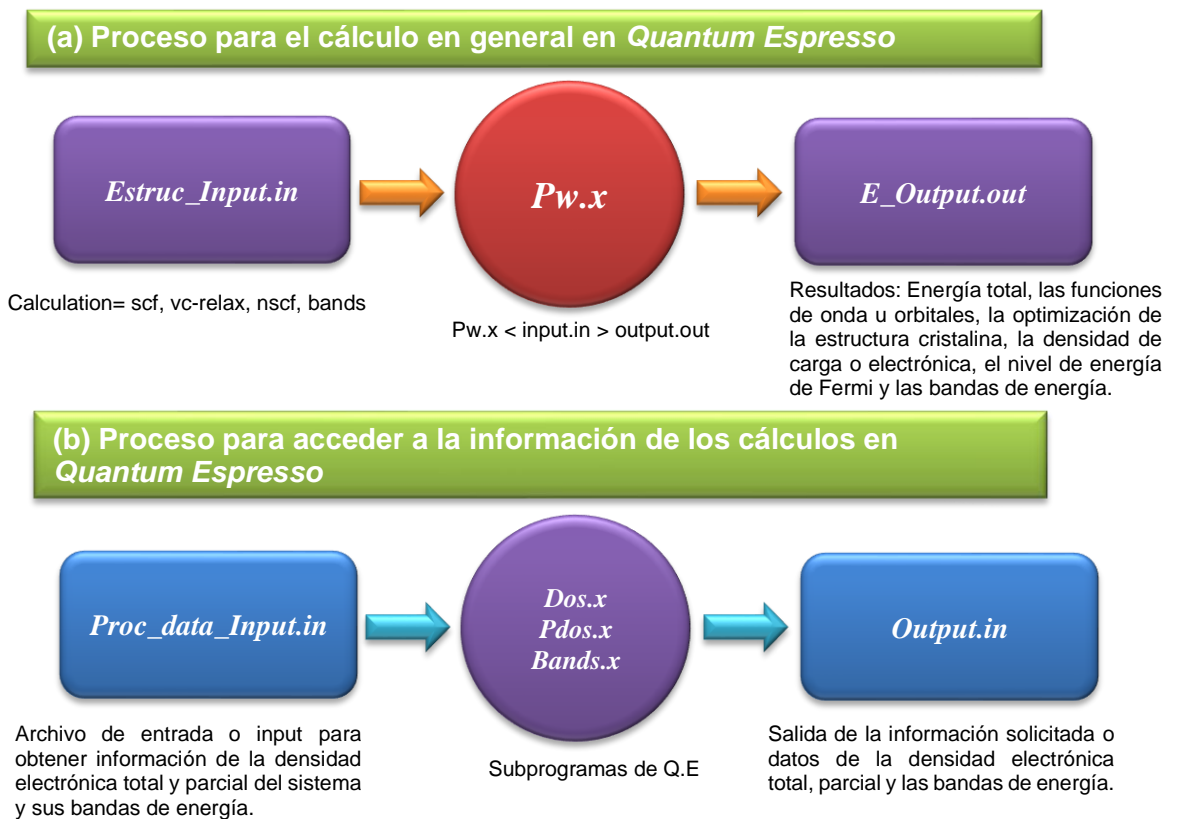
Quantum Espresso presenta distintos subprogramas (*pw.x*, *Dos.x*, *Pdos.x*, *Bands.x* y otros) que permiten realizar los cálculos de la energía total, la densidad de estado, las bandas de energía y otras propiedades de los materiales a través de su estructura cristalina.

En la Figura 4 se observa las dos secuencias que se sigue para el uso de *Quantum Espresso*. Estas secuencias son el proceso para el cálculo en general y el proceso para acceder a la información del cálculo realizado, las cuales son descritas a continuación:

- En el proceso para el cálculo en general se muestra el archivo de entrada llamada *Estruc_input.in* en el cual se halla la información de la estructura cristalina del material y los pseudopotenciales. En este proceso también se muestra el subprograma *pw.x* que lee el archivo *Estruc_input.in* para realizar los siguientes tipos de cálculos: El Campo Auto Consistente (en inglés *Self Consistent Field-SCF*) determina la densidad electrónica, la energía total del sistema y las funciones de onda, la Relajación de la Celda Variable (en inglés *Variable Cell Relaxation-vc-Relax*) realiza la optimización de la estructura cristalina, el Campo No Auto Consistente (en inglés *Non Self Consistent Field-NSCF*) y las Bandas (en inglés *Bands*) calculan el nivel de la energía de Fermi y las bandas de energía, respectivamente. Los resultados de cada cálculo son mostrados en el archivo de salida *E_output.out*, además, los resultados de cada cálculo generan archivos donde se almacenan la densidad electrónica y las funciones de onda u orbitales del sistema.
- En el proceso para acceder a la información del cálculo se utiliza los subprogramas *Pdos.x*, *Dos.x*, y *Bands.x* para leer el archivo de entrada *Process_data_input.in* y acceder a la información de la densidad de estados parcial, total y las bandas de energía. Posteriormente, esta información es analizada y graficada.

Figura 4

Procesos para el cálculo y acceso a la información en Quantum Espresso



Nota: (a) Proceso para el cálculo en general en *Quantum Espresso*, (b) Proceso para acceder a la información de los cálculos en *Quantum Espresso*.

En la Figura 5 se muestra un ejemplo del archivo de entrada *Estruc_input.in*. Este archivo de entrada presenta secciones del tipo: Control, sistema, electrones, especies atómicas, posiciones atómicas y puntos k (o también llamados *&System*, *&Electrons*, *&atomic species*, *&atomic position* y *&KPoints*). Estas secciones son detalladas a continuación:

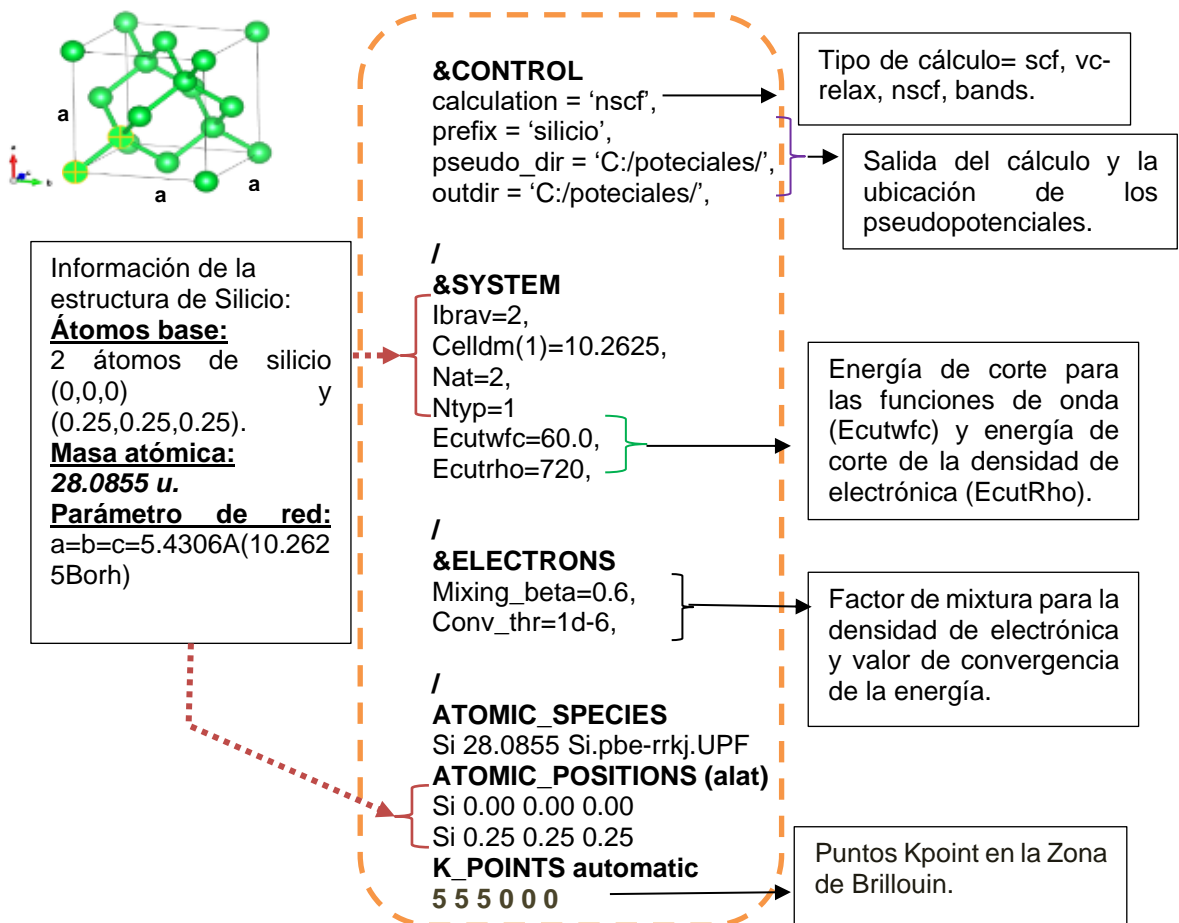
- Con respecto a las secciones de sistema, especies y posiciones atómicas, estas secciones contienen la información de la estructura cristalina (la cantidad de átomos y sus posiciones, la masa atómica y los parámetros de red).
- En la sección de control se encuentra el tipo de cálculo (scf, vc-relax, nscf y bandas) y la ubicación de la salida de los resultados del cálculo, así

como también, la ubicación de los pseudopotenciales.

- En la sección de sistema también podemos encontrar la información de los parámetros E_{cutwfc} , E_{cutRho} y los puntos K o también llamados Kpoint. El primero representa la expansión de la función de onda del sistema en unidades de energía Rydberg (Ry). Por otro lado, el segundo representa la expansión de la densidad electrónica y el potencial en unidad de energía Rydberg (Ry). El tercero representa los números de puntos k considerados en la Zona de Brillouin de la estructura cristalina en las direcciones (x, y, z).

Figura 5

Archivo de entrada con la información de la estructura cristalina del Silicio, como ejemplo, para los cálculos de energías



Los cálculos que se realizan en *Quantum Espresso* utilizando la estructura cristalina tienen como objetivo encontrar la energía mínima y las propiedades características del sistema. Para realizar estos cálculos se siguen dos procedimientos:

1^{er} procedimiento: La optimización de los parámetros y la estructura cristalina se realizan mediante el cálculo scf y vc-relax, respectivamente, utilizando el subprograma pw.x. La importancia de estos cálculos es obtener la energía mínima del sistema, los óptimos parámetros (Ecutwfc, EcutRho, Kpoints) y las óptimas posiciones atómicas que serán utilizados para el siguiente procedimiento. En la Figura 6 se muestran las secuencias de la optimización de los parámetros y la estructura cristalina.

2^{do} procedimiento: Los cálculos de scf, nscf, la densidad de estados y la estructura de banda utilizando los subprogramas pw.x, Dos.x y Band.x brindan información de las propiedades del material estudiado a través de su estructura cristalina.

Los procedimientos descritos en la Figura 6 son obtenidos del manual y tutorial de *Quantum Espresso*, los cuales fueron basados en las referencias de Hung *et al.* (2016) y Kong, (2018). Estos procedimientos son descritos de la siguiente manera:

En el 1^{er} procedimiento para la optimización de los parámetros y la estructura cristalina:

- Primero, un análisis de convergencia de los parámetros Ecutwfc y EcutRho se realiza para encontrar un valor óptimo de la energía mínima del sistema. Dicho análisis permite controlar el número de ondas planas con las que será necesario tratar el sistema y así describir las propiedades del sistema correctamente.
- Segundo, un análisis de convergencia del parámetro de número de puntos K o Kpoint se efectúa para obtener un valor óptimo de la energía mínima.

Este análisis permite conocer el número de puntos de energía y las bandas en la Zona de Brillouin que son capaces de definir correctamente el sistema.

- Tercero, una optimización de la estructura cristalina se realiza para encontrar una energía mínima del sistema. Esta optimización consiste en ejercer fuerzas sobre los átomos en direcciones específicas para encontrar un equilibrio interatómico en la estructura cristalina.

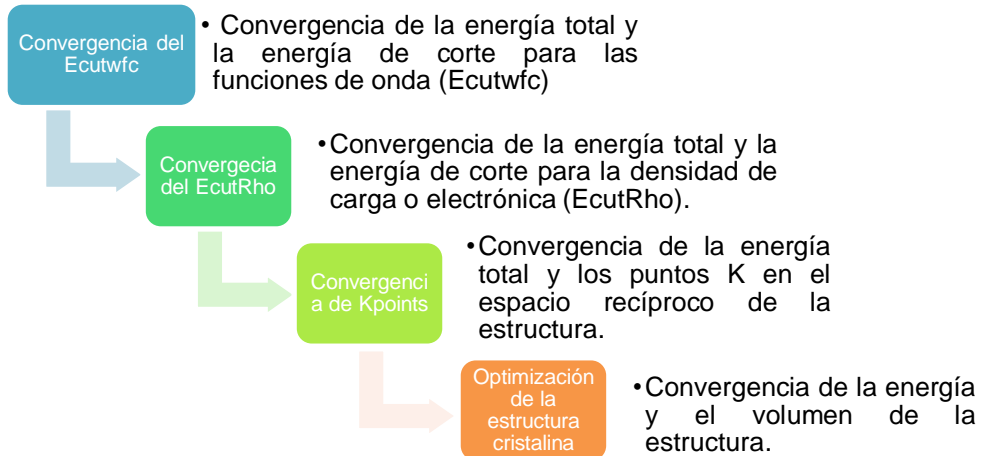
En el 2^{do} procedimiento para los cálculos de scf, nscf, la densidad de estados y la estructura de bandas:

- Primero, el cálculo de scf permite determinar la energía mínima del sistema, las funciones de onda u orbitales del sistema y la densidad electrónica utilizando los valores óptimos de los parámetros mencionados anteriormente.
- Segundo, el cálculo de nscf permite obtener el valor mínimo de la energía de Fermi, también llamada el nivel de energía de Fermi, por medio de un aumento de los puntos K en el espacio recíproco de la Zona de Brillouin.
- Tercero, el cálculo de la densidad de estados está basado en la obtención de las funciones de onda u orbital total y parcial del sistema, el cual determina la propiedad conductora o semiconductor a acorde al nivel de la energía de Fermi.
- Cuarto, el cálculo de las bandas de energía halla la estructura de bandas de energía del sistema a lo largo del camino de simetría en la Zona de Brillouin; y por medio de estas bandas se determinan el valor de la banda prohibida, la banda de conducción y la banda de valencia.

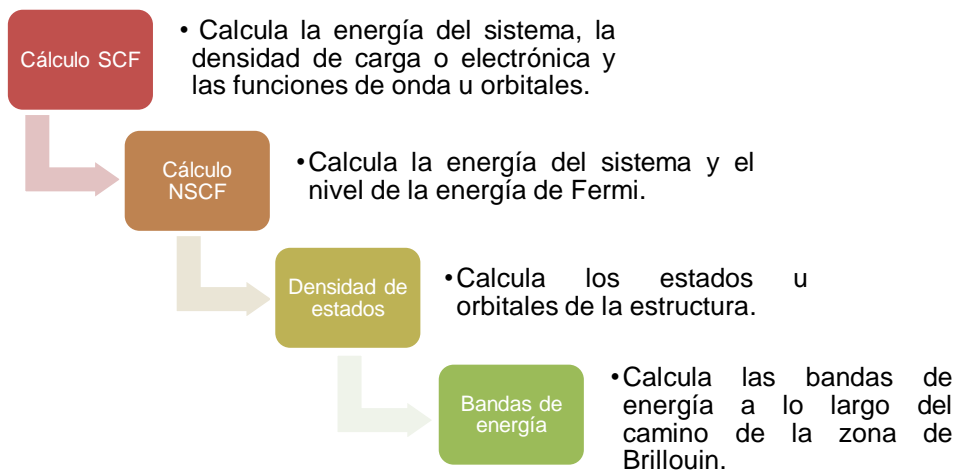
Figura 6

Procedimientos para la optimización y los cálculos en Quantum Espresso

(a) 1^{er} procedimiento para la optimización de parámetros y la estructura cristalina



(b) 2^{do} procedimiento para los cálculos de scf, nscf, la densidad de estados y las bandas de energía.



Nota: (a) Procedimiento para la optimización de los parámetros y la estructura cristalina, (b) Los procedimientos para los cálculos de scf, nscf, la densidad de estados y las bandas de energía.

2.3.3 Teoría funcional de densidad

La teoría funcional de densidad permite el estudio de sistemas físicos y el análisis de sus propiedades al conocer la densidad electrónica $\rho(r)$ del sistema (Herranz, 2020; Kushwaha, 2022).

En la teoría funcional de densidad, la densidad electrónica de un sistema tiene mayor relevancia que la función de onda, debido a su dependencia de 3 variables espaciales, lo cual es conveniente y más fácil trabajar que la función de onda con dependencia de $3N$ variables (Koshkaki, 2016). Esta teoría permite una formulación de la mecánica cuántica para N -partículas otorgándole una eficiencia computacional y simplicidad conceptual, el cual posibilita mayor estudio a sistemas de muchas partículas (Kushwaha, 2022).

Los trabajos realizados por Hohenberg-Khon (1964) y Kohn-Sham (1965) son el fundamento de la teoría funcional de densidad (Koshkaki, 2016). Estos tienen como principal objetivo determinar el valor de la energía del estado fundamental o estado base de un sistema de átomos mediante la resolución de la ecuación de Schrödinger (Fernández, 2019):

$$\mathbf{H}\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) = E_T\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha), \quad (2)$$

donde R_α representa las posiciones de los K núcleos atómicos, r_i es la posición de los N electrones y Ψ es la función de onda del sistema. E_T es la energía del sistema de átomos.

El hamiltoniano H del sistema también es representada de la forma (Fernández, 2019):

$$\mathbf{H} = \sum_{\alpha}^K \frac{P_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}} + \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha \neq \beta}^K \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}e^2}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|} + \sum_i^N \frac{P_i^2}{2m_e} + \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j}^N \frac{Z_{\beta}^2 e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha}^{N,K} \frac{Z_{\alpha}e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|} \quad (3)$$

donde P_{α}^2 y P_i^2 son los momentos del α -ésimo núcleo y del i -ésimo electrón; M_{α} y m_e representan la masa del núcleo y la masa de electrón, respectivamente. Z_{α} y Z_{β} son el número atómico del núcleo con posición R_{α} y el número atómico del electrón con posición R_{β} . Además, r_i y r_j son las posiciones de la interacción entre dos electrones.

El hamiltoniano del sistema también puede ser expresado de la siguiente forma:

$$\mathbf{H} = \hat{T}_N + \hat{V}_{NN} + \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN} , \quad (4)$$

donde la energía cinética del núcleo y del electrón están representados en el primer y tercer término. También, los potenciales de las interacciones relacionadas al núcleo-núcleo, electrón-electrón y electrón-núcleo, como fuerzas electrostáticas, son representadas en el segundo, cuarto y quinto término.

En las expresiones anteriores, la ecuación (3) o (4) muestran al potencial de interacción electrón-núcleo en el hamiltoniano del sistema de muchas partículas. Dicho potencial de interacción dificulta la resolución de la ecuación de Schrödinger de muchas partículas (Fernández, 2019) . Por lo tanto, es necesario hacer algunas aproximaciones para resolver la ecuación.

a) Aproximación de Born-Oppenheimer

La aproximación de Born-Oppenheimer es una de las aproximaciones fundamentales que estudia el movimiento relativo entre los electrones y el núcleo. Esta aproximación permite el desacoplamiento de los movimientos

relativos entre los electrones y el núcleo, en la que considera que el núcleo es más pesado y lento que un electrón y se encuentra en una posición fija dentro de un cristal (Herranz, 2020).

Estas consideraciones mencionadas hacen que los electrones se muevan en un campo potencial generado por los núcleos fijos dentro del cristal (Herranz, 2020). Es decir, que el potencial energético nuclear es constante, $\hat{V}_{NN} = cte$, y su energía cinética nuclear es nula, $\hat{T}_N = 0$. Esto quiere decir que, en un sistema de átomos, los electrones de cada átomo se mueven dentro de un potencial externo producido por los núcleos atómicos fijos. Esto permite el desacoplamiento de las funciones y la separación del hamiltoniano electrónico y nuclear como se muestra en las siguientes expresiones (Herranz, 2020; Ocaña Bribiesca, 2004):

$$\mathbf{H}\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) = E_T\Psi(\mathbf{r}_i)\Phi(\mathbf{R}_\alpha), \quad (5)$$

donde:

$$\mathbf{H} = \hat{H}_{elec} + \hat{H}_{Nucl}. \quad (6)$$

El hamiltoniano queda separado de la siguiente forma (Ocaña Bribiesca, 2004):

$$\hat{H}_{elec} = \sum_i^N \frac{p_i^2}{2m_e} + \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha}^{N,K} \frac{Z_\alpha e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} \quad (7)$$

$$\hat{H}_{Nucl} = \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha \neq \beta}^K \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|}, \quad (8)$$

donde \hat{H}_{elec} es el hamiltoniano del sistema electrónico y \hat{H}_{Nucl} es el hamiltoniano del sistema nuclear.

b) Teoremas de Khon-Sham

Hohenberg y Khon proponen la teoría del funcional de densidad para sistemas de muchas partículas. Esta formulación se aplica al problema de electrones interactuando en un potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$ generado por los núcleos fijos, por lo que el hamiltoniano del sistema se puede expresar de la siguiente manera:

$$\hat{H}_{elec}\psi(\mathbf{r}_i) = \left(\sum_i^N \frac{p_i^2}{2m_e} + \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_i^N V_{ext}(\mathbf{r}_i) \right) \psi(\mathbf{r}_i), \quad (9)$$

donde:

$$V_{ext}(\mathbf{r}_i) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha}^K \frac{Z_{\alpha}e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|}. \quad (10)$$

Los dos teoremas de Hohenberg y Khon son descritos por Ocaña Bribiesca (2004) y Herranz (2020); los cuales se indican a continuación:

El **primer teorema** hace referencia a la relación uno a uno entre el potencial externo $V_{ext}(r)$ derivado de la aproximación de Born-Oppenheimer y la densidad electrónica de estados $\rho(r)$, dando esto como consecuencia que el valor esperado de cualquier observable \hat{O} en base a una función de onda ψ permite obtener una funcional de la densidad electrónica $O[\rho]$:

$$\langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = O[\rho(r)]. \quad (11)$$

Esto quiere decir que en un sistema no existen dos potenciales externos $\hat{V}_{ext}(r)$ diferentes que den la misma densidad electrónica $\rho(r)$ para una función de onda ψ . Por lo tanto, conocer la densidad electrónica $\rho(r)$ de un sistema de muchos electrones permite determinar el número de electrones N y el potencial $\hat{V}_{ext}(r)$ y, a su vez, todas las propiedades del estado fundamental, como por ejemplo, la energía cinética \hat{T} , la energía potencial \hat{V} y la energía total E del

hamiltoniano \hat{H} expresadas como funcionales de la densidad electrónica.

El **segundo teorema** indica que el operador del hamiltoniano \hat{H}_{elec} se convierte en funcional de energía total $H_{elec}[\rho] = E[\rho]$ de la siguiente forma:

$$\langle \psi | \hat{H}_{elec} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle \quad (12)$$

$$E[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (13)$$

donde $F_{HK}[\rho]$ es el funcional universal de Hohenberg-Kohn para todo sistema de muchos electrones en el cual incluye el potencial cinético \hat{T} y el potencial de interacción electrónica \hat{V}_{ee} . La energía total E alcanza su valor mínimo E_0 para la densidad electrónica ρ_0 mínima correspondiente a una función de onda denominada estado base o fundamental ψ_0 y un correspondiente potencial externo V_{ext} .

Esto quiere decir que cada observable ($\hat{T}_e, \hat{V}_{ee}, \hat{V}_{ext}$) se puede calcular de forma exacta conociendo su estado base ψ_0 y su densidad electrónica ρ_0 mínima, a través de métodos variacionales. Esto permite encontrar la energía mínima E_0 que describe el sistema de muchas partículas.

c) Ecuación de Khon-Sham

Khon-Sham reformula el hamiltoniano del sistema de muchas partículas a partir de los estudios realizados por Hartree y Fock, la aproximación de Born-Oppenheimer y sus teoremas mencionados anteriormente. El hamiltoniano del sistema de la ecuación (9) queda expresado de la siguiente manera (Capelle, 2006):

$$\mathbf{H}|\psi\rangle = (\hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext})|\psi\rangle = E|\psi\rangle, \quad (14)$$

donde E es la energía total del sistema y \hat{T}_e su operador de energía cinética y

\hat{V}_{ext} el potencial externo.

Khon-Sham reformula el hamiltoniano en base a la teoría funcional de densidad (Argaman y Makov, 2000; Capelle, 2006), siendo la energía del sistema en función de la densidad electrónica expresada en las siguientes ecuaciones (González Olaya, 2013):

$$E[\rho(r)] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \quad (15)$$

$$E[\rho(r)] = E_{ci}[\rho(r)] + E_{ee}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)], \quad (16)$$

donde los dos primeros términos de la ecuación (16) representan la funcional de energía que tiene como contribuciones la energía cinética y la energía de interacción electrón-electrón.

Con respecto a la energía de interacción electrón-electrón se puede escribir en función de la energía de Hartree y la energía de correlación e intercambio (Argaman y Makov, 2000; Capelle, 2006), quedando la energía total del sistema de la siguiente manera:

$$E_{ee}[\rho(r)] = E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (17)$$

$$E[\rho(r)] = E_{ci}[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)], \quad (18)$$

donde el primer término es la energía cinética, el segundo y tercer término son la energía de Hartree y correlación e intercambio y el último término es el potencial externo.

La variación de la energía total del sistema $E[\rho(r)]$ con respecto a la densidad electrónica ρ permite encontrar el potencial de Khon-Sham (Iqbal *et al.*, 2021; Lin *et al.*, 2019), quedando la expresión (18) de la siguiente forma:

$$E = \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right) \quad (19)$$

$$V_{eff}(r) = V_H(r) + V_{xc}(r) + V_{ext}(r) \quad (20)$$

$$V_H(r) = \frac{\delta E_H[\rho]}{\delta \rho} \quad (21)$$

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho}, \quad (22)$$

donde E es la energía total del sistema, $V_{eff}(r)$ es el potencial efectivo el cual tienen los siguientes términos: El primer término es el potencial de Hartree $V_H(r)$ y describe la repulsión Coulombiana entre la densidad electrónica y el electrón. El segundo término es el potencial de correlación e intercambio $V_{xc}(r)$ quien define las aportaciones de la interacción y correlación del electrón. Por último, el tercer término es el potencial externo $V_{ext}(r)$, el cual define las interacciones entre el electrón y las coordenadas nucleares.

La teoría funcional de densidad tiene como finalidad reemplazar la ecuación de Schrödinger de un sistema de electrones interactuantes por la ecuación de Kohn-Sham bajo un potencial efectivo V_{eff} , el cual depende de la densidad electrónica. Esta ecuación se describe de la siguiente forma (Lin *et al.*, 2019):

$$\mathbf{H}_{KS}\psi_i(r) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + V_{eff}(r) \right) \psi_i(r) = E_i\psi_i(r) \quad , \quad i = 1,2,3 \dots N \quad (23)$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + V_H(r) + V_{xc}(r) + V_{ext}(r) \right) \psi_i(r) = E_i\psi_i(r) \quad , \quad (24)$$

donde E_i es la energía total del sistema y $\psi_i(r)$ es la función de onda, el cual permite determinar la densidad electrónica del sistema:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N \psi_i^*(r) \psi_i(r) \quad . \quad (25)$$

Por lo que conocer el potencial efectivo $V_{eff}(r)$ y la densidad electrónica del estado base ρ_0 permite resolver la ecuación de Khon-Sham y encontrar la energía mínima del sistema a través de un ciclo de auto consistencia (Jia *et al.*, 2017).

El ciclo de auto consistencia consiste en utilizar una densidad de prueba con el cual se encuentra el potencial efectivo $V_{eff}(r)$ a través de los potenciales $V_H(r)$, $V_{xc}(r)$ y $V_{ext}(r)$, y con este potencial efectivo se resuelve la ecuación de Khon-Sham determinando las funciones de ondas y recalculando la densidad electrónica. Si la densidad recalculada es aproximadamente igual a la densidad de prueba, dentro de un error pre-establecido, entonces la densidad recalculada es la densidad electrónica del estado base o fundamental del sistema obteniendo así la energía propia del sistema (Jia *et al.*, 2017; Tellez Garcia, 2015; Koshkaki, 2016).

El cálculo del potencial de correlación e intercambio, $V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho}$, es el único que no se conoce exactamente, por esta razón, se utilizan aproximaciones que describan la energía de correlación e intercambio en función a la densidad electrónica $E_{xc}[\rho]$. Las aproximaciones más usadas según Koshkaki (2016) son: La Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA) con el funcional *Perdew Burke Ernzerhof* (PBE) y la Aproximación de Densidad Local (LDA).

En esta tesis se utilizó la Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA) y el funcional de correlación e intercambio *Perdew Burke Ernzerhof* (PBE) para los cálculos de la energía total del sistema y las bandas de energía.

d) Periodicidad del potencial: Bases de ondas planas

Un cristal ideal es una estructura que puede ser construido utilizando la repetición de su celda unidad, la cual está definida por tres vectores espaciales reales, llamados vectores de la red en el espacio directo o real. En este cristal, los electrones se encuentran en dicha estructura periódica interactuando bajo el

potencial creado por los núcleos.

De la ecuación de Kohn-Sham (23), tenemos el potencial efectivo periódico (Grijalva Castillo, 2005):

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{eff}(\vec{r} + \vec{R}) \quad (26)$$

$$\vec{R} = \sum_{i=1}^3 l_i \vec{b}_i, l_i \in Z, \quad (27)$$

donde \vec{R} es el vector de la red de Bravais obtenido de la combinación lineal de los números enteros l_i y los vectores de la red \vec{b}_i en el espacio recíproco. Este espacio es el lugar donde se repite la celda unidad y el potencial efectivo.

Esta propiedad periódica del potencial permite hacer el uso del Teorema de Bloch (Julio, 2021). Este teorema establece que la función de onda de electrones de un sólido con estructura periódica es representada como el producto entre la inversa de la raíz cuadrada de su volumen y la suma discreta del producto de la parte ondulatoria u onda plana $e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}}$ y la función periódica de la red, es decir:

$$\psi_{n,\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{G}} C_{n,\vec{k}}(\vec{G}) e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}}, \quad (28)$$

donde \vec{k} es el vector de onda, n es el número cuántico de la función de onda $\psi_i(\vec{r}) = \psi_{n,k}(\vec{r})$, V es el volumen de la celda unitaria de la red directa y \vec{G} es el vector de la red recíproca.

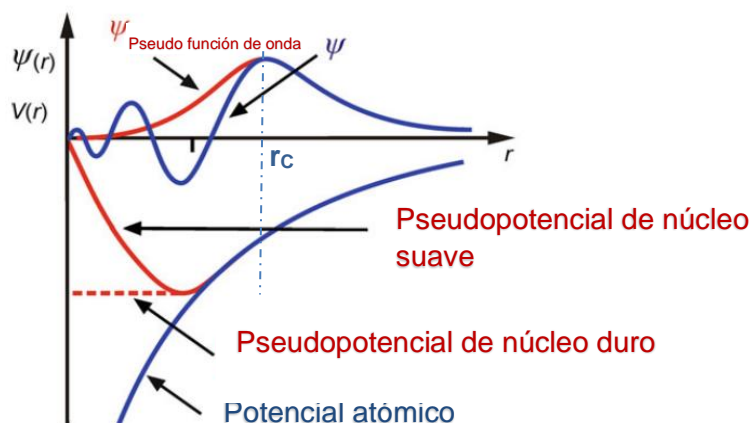
e) Aproximación de la pseudofunción y el pseudopotencial

La función de onda de los electrones y el potencial de cada átomo permiten describir la interacción entre los electrones y el núcleo. En ese sentido, la función de onda para los electrones cercanos al núcleo y el potencial presentan un comportamiento complicado de describir, debido a que en esa región la función de onda oscila rápidamente y el potencial es muy fuerte. Una forma de resolver esta dificultad es suavizar este comportamiento en esa región, el cual conlleva en aproximar la función de onda y el potencial en los llamados pseudofunción y pseudopotencial (Julio, 2021; Koshkaki, 2016). Estas aproximaciones son descritas a continuación:

En la Figura 7 se describe la función de onda de los electrones y el potencial atómico. En la región menor a r_c , también llamada región de núcleo (en inglés *Core Region*), la función de onda tiene una oscilación rápida debido al fuerte potencial creado por el núcleo. Este comportamiento oscilante y fuerte es reemplazado por la pseudofunción y el pseudopotencial como funciones suavizantes, siendo estos reemplazos representados con las líneas rojas. Por encima de la región del núcleo, el comportamiento de la función de onda y el potencial son suaves por lo que no requiere ninguna aproximación.

Figura 7

Visualización del pseudopotencial y pseudofunción



Nota: Adaptado de “*Quantum Mechanics of Electrons in Crystals*” por Böer y Pohl (2018), *Semiconductor Physics*, p. 6.

2.4 Definición de términos básicos

En esta sección se describe las definiciones básicas del tema de investigación.

2.4.1 Bandas de energía

La teoría de bandas permiten una descripción de la formación de las bandas de energía y un análisis del movimiento de los electrones en el interior de una estructura cristalina (Espina Cartaya, 2019).

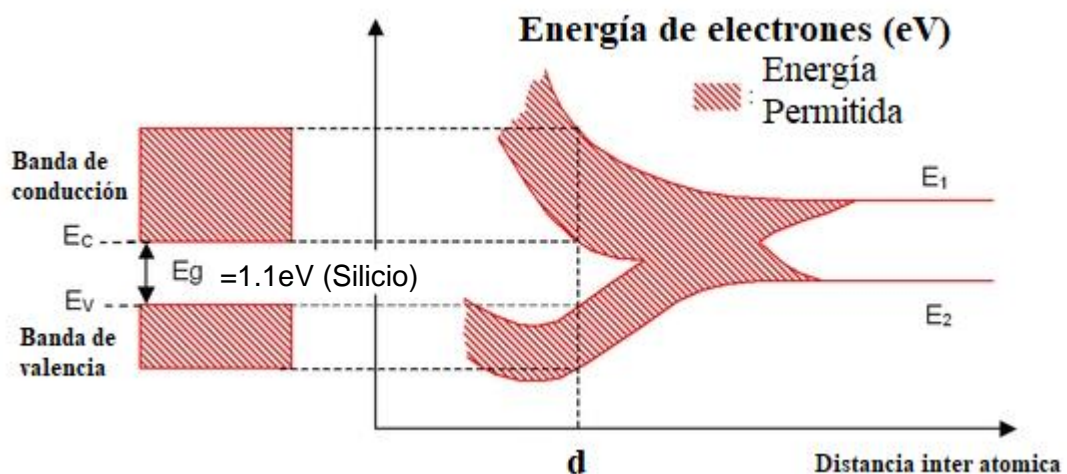
Al tener una gran cantidad de átomos que forman una estructura cristalina, la función de onda u orbitales de cada átomo se desdoblan a medida que las distancias entre estos se acercan, siendo este desdoble o solapamiento el origen de la formación de las bandas de energía. En efecto, las mencionadas bandas se subdividen en 3 tipos:

- **Banda de valencia:** Es la que se forma por la hibridación o solapamiento de los orbitales de valencia de cada uno de los átomos que componen la estructura cristalina. Los electrones que ocupan esta banda son los electrones de valencia de cada átomo.
- **Banda de conducción:** Esta es formada por la hibridación o solapamiento de los orbitales vacíos de cada átomo. Los electrones que ocupan esta banda se pueden mover con facilidad en la estructura cristalina, permitiendo la conducción eléctrica.
- **Banda prohibida:** Esta se encuentra en el medio de las anteriores bandas mencionadas y no presenta formación de orbitales ni la ocupación de los electrones. El valor de la banda prohibida (E_g) en términos de energía determina el tipo de material aislante, con un valor de E_g entre 5 a 10 eV, o semiconductor, con un valor de E_g entre 0.5-2eV, sin embargo, para un material conductor no presenta una banda prohibida (Ohring, 2002).

En la Figura 8 se observa la formación de las bandas de energía de un sistema de átomos de Silicio. Al inicio estos átomos no presentan interacción por lo cual sus funciones de ondas y niveles de energía se cuantifican de forma discreta. Luego, cuando estos átomos se acercan entre ellos, las funciones de onda se hibridan formando una banda de energía. Finalmente, si los átomos alcanzan una distancia interatómica en equilibrio se generan las bandas de energía compuestas por la banda prohibida, la banda de valencia y la banda de conducción. Esta descripción sobre las bandas de energías de la estructura cristalina del Silicio es detallada en la referencia de Optics 4 Enginers (2007) y la referencia Levi (2018).

Figura 8

Visualización de la formación de las bandas de energía para una estructura cristalina del Silicio.



Nota: Adaptado de "Fundamentals of Semiconductor physics - Energy Bands" por Optics 4 Enginers (2007).

III. HIPÓTESIS Y VARIABLES

3.1 Hipótesis

La hipótesis general y las hipótesis específicas de la investigación son descritas a continuación.

La hipótesis general de la investigación:

- Mediante las bandas de energía se puede mostrar el comportamiento semiconductor de la perovskita de Yoduro de Plomo de Metilamonio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$).

Las hipótesis específicas de la investigación:

- Mediante la estructura cristalina y la cantidad de átomos se puede determinar las bandas de energía de la perovskita de Yoduro de Plomo de Metilamonio por medio de los cálculos de la energía total, densidad de estados y estructura de bandas de energía en el programa *Quantum Espresso*.
- Las bandas de energía muestran la formación de la banda prohibida, la banda de valencia y la banda de conducción de un material semiconductor.

3.1.1 Operacionalización de variable

En esta sección se definen la variable independiente y dependiente de la investigación y sus respectivos indicadores.

De esta manera, la estructura cristalina de la perovskita es considerada como variable independiente y las bandas de energía son consideradas como variable dependiente. En la Tabla 1 se muestra la operacionalización de las variables y sus indicadores. Estas variables y la metodología de investigación son descritas en el Anexo 1.

Tabla 1*Variables de investigación y sus definiciones e indicadores*

Variable	Definición Conceptual	Definición Operacional	Dimensiones	Indicadores
Independiente Estructura cristalina de la perovskita.	La estructura cristalina se basa en la celda unitaria de un compuesto o material, el cual comprende uno o más átomos dispuestos y ordenados en las 3 dimensiones.	Será obtenida a través de los parámetros de red, las posiciones atómicas y el volumen mediante el programa <i>VESTA</i> .	Estructura Cristalina. Composición elemental de la Perovskita ABX ₃ .	Diferentes tipos de celdas unitarias Diferentes elementos atómicos que conforman la perovskita.
Dependiente Bandas de energía.	Las bandas de energía son la combinación de todos los niveles de energía de los átomos presentes en un material con estructura cristalina.	Serán obtenidas mediante los átomos de la estructura cristalina y el programa <i>Quantum Espresso</i> .	Átomos de la estructura.	Diferente composición de átomos en la estructura ABX ₃ .

IV. METODOLOGÍA DEL PROYECTO

4.1 Diseño metodológico

El diseño de la investigación es descriptivo y se enfocará en determinar el comportamiento semiconductor de la estructura ortorrómbica de Yoduro de Plomo de Metilamonio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) utilizando el programa de código abierto llamado *Quantum Espresso*. Así mismo, esta investigación corresponde a la física computacional aplicada a la ciencia de los materiales y forma parte del tipo de investigación básica.

El resultado de esta investigación permite una comprensión sobre las bandas de energía y el comportamiento semiconductor del material en estudio. Así mismo, se determinará una relación entre las bandas de energía como variable dependiente y la estructura cristalina como variable independiente. Además, el desarrollo de esta investigación posibilita conocer la formación de la banda de valencia, la banda de conducción y la banda prohibida del material.

4.2 Método de investigación

En esta investigación se identifican los siguientes procesos: en primer lugar, se realiza una revisión bibliográfica de la estructura cristalina de la perovskita de Yoduro de Plomo de Metilamonio. Posteriormente, se analiza y visualiza la estructura cristalina mediante el programa *VESTA* para identificar los átomos, las posiciones atómicas y los parámetros de red que lo componen. Por último, se calculan las bandas de energía de la perovskita utilizando el programa *Quantum Espresso*. En este cálculo se puede identificar la banda de valencia, la banda de conducción y la banda prohibida que presenta este material.

4.3 Población y muestra

Debido a la naturaleza de esta investigación referida a la simulación computacional no requiere muestra y población.

4.4 Lugar de estudio y periodo desarrollado

Debido a lo acontecido a nivel mundial relacionado con la pandemia de Covid-19 y los cuidados para evitar el contagio, esta tesis se desarrolló en casa con un ambiente adecuado de estudio y con las herramientas necesarias como libros, artículos de investigación, computadora, impresora, etc.

El tiempo de desarrollo de esta tesis fue de 24 meses, el cual comprende la búsqueda bibliográfica sobre la perovskita en estudio, la búsqueda de manuales para el manejo de los programas de cálculo, mediante la ejecución de la simulación mediante el programa *Quantum Espresso*, el análisis de los resultados y la redacción de la tesis.

4.5 Técnicas e instrumentos para la recolección de la información

4.5.1 Análisis sistemático de la revisión de la literatura

Se realizó una revisión de la literatura basada en las tesis de licenciatura, maestría, doctorado y artículos científicos sobre el tema de investigación en el cual se utilizó el gestor bibliográfico *Mendeley*, con el que se pudo recopilar la información bibliográfica. Dicha información permitió tener un concepto general del tema de estudio, la metodología de investigación y las herramientas necesarias para lograr los objetivos planteados. Así también permitió hacer una comparación entre los resultados obtenidos y los resultados reportados en la literatura científica especializada.

4.5.2 Técnica y análisis computacional

La técnica se basó en la utilización de programas secundarios como *VESTA* y *Xscryden* para analizar la estructura cristalina. Por otro lado, para determinar las bandas de energía del sistema se utilizó el programa principal *Quantum Espresso*.

El análisis computacional a través del programa *Quantum Espresso* consistió en elegir los valores óptimos de los parámetros y de las posiciones atómicas de la estructura cristalina. Estos valores permiten determinar la energía total mínima del sistema, su densidad de estado y las bandas de energía.

4.6 Análisis y procesamiento de datos

En el análisis de datos, la información de la estructura cristalina del material en formato **.cif* fue analizada mediante el programa *VESTA* y *Xsctyden*. Estos análisis permiten identificar la cantidad de átomos, los parámetros de red, las posiciones atómicas, entre otros.

En el procesamiento de datos se emplean los subprogramas (*pw.x*, *Dos.x*, *Pdos.x* y *Bands.x*) de *Quantum Espresso* para calcular la energía total del sistema, la densidad de estados y las bandas de energía. Este procesamiento consiste en crear el archivo de entrada en formato **.in* para ser leído por los subprogramas. Este archivo de entrada contiene la información de la estructura cristalina, el pseudopotencial de cada átomo y otras informaciones necesarias para el cálculo.

4.7 Aspectos éticos en la investigación

El desarrollo de esta tesis siguió el reglamento de Ética Profesional de la Universidad Nacional del Callao, el cual considera el uso adecuado de datos, información y figuras de otros autores respetando su autoría mediante las citas y referencias bibliográficas según el formato APA.

V. RESULTADOS

5.1 Resultados descriptivos

En esta sección se describe la estructura cristalina, los procesos de optimización para el cálculo de la energía del sistema y los resultados de la densidad de estados y la estructura de bandas de energía para la perovskita de Yoduro de Plomo de Metilamonio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) obtenidos por medio del programa *Quantum Espresso*.

5.1.1 Estructura cristalina ortorrómbica de la perovskita de Yoduro de Plomo de Metilamonio

En este apartado se describe la estructura cristalina y sus parámetros estructurales.

a) Obtención de la estructura cristalina y sus parámetros estructurales

La información de la estructura cristalina de la perovskita de Yoduro de Plomo de Metilamonio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) se obtuvo de la base de datos abierta de cristalografía (en inglés *Crystallography Open Database-COD*), la cual se encuentra en el formato **.cif* en el Anexo 2 y se encuentra referenciado por Lee *et al.* (2015). Esta información es analizada y visualizada por medio del programa *VESTA* (Momma y Izumi, 2011).

La información de la estructura cristalina ortorrómbica de la perovskita de Yoduro de Plomo de Metilamonio es registrada en la Tabla 2. En esta tabla se observa el tipo de sistema cristalino, el grupo espacial y la configuración del sistema; siendo la estructura del sistema $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ un sistema ortorrómbico de grupo espacial del tipo *Pnma* con direcciones (a, b, c). Además, los parámetros de red (a, b, c) presentan valores de (8.844 Å, 12.592 Å, 8.563 Å), respectivamente, y los ángulos (α , β , δ) entre estos parámetros de red (a, b, c) en la relación de 90°. El volumen de la estructura cristalina tiene un valor de

953.60 Å³.

Tabla 2

Información de la estructura cristalina inicial, los parámetros de red y las posiciones atómicas.

Estructura cristalina inicial del sistema CH₃NH₃PbI₃			
Sistema cristalino	Grupo espacial	Número de grupo espacial	Configuración
Ortorrómico	Pnma	N° 62	Pnma (a,b,c)
Parámetros de red			
a (Å)	b (Å)	c (Å)	Volumen (Å ³)
8.84	12.59	8.56	953.60
Ángulo de los parámetros de red (°)			
α (°)	β (°)	γ (°)	-
90°	90°	90°	-
Posiciones atómicas (Å)			
	X(Å)	Y(Å)	Z(Å)
Pb	0.500	0.000	0.000
I1	0.476	0.250	0.930
I2	0.176	0.017	0.172
N	0.953	0.750	0.023
C	0.908	0.250	0.075
H1	0.941	0.250	0.198
H2	0.842	0.178	0.048
H3	0.111	0.183	0.003
H4	0.978	0.750	0.142
Ángulo entre átomos Pb-I-Pb			
Pb- I1-Pb (°)	159.41°	Pb- I2-Pb (°)	145.37°

Nota: Los datos mostrados son obtenidos del análisis de la estructura cristalina ortorrómica del sistema CH₃NH₃PbI₃ utilizando el programa VESTA. El archivo de entrada que contiene la información de la estructura cristalina fue tomado de “*Role of hydrogen-bonding and its interplay with octahedral tilting in CH₃NH₃PbI₃*” por Lee *et al.* (2015), *Chemical Communications*, 51(29), p. 3.

b) Representación gráfica de la estructura cristalina y su composición elemental

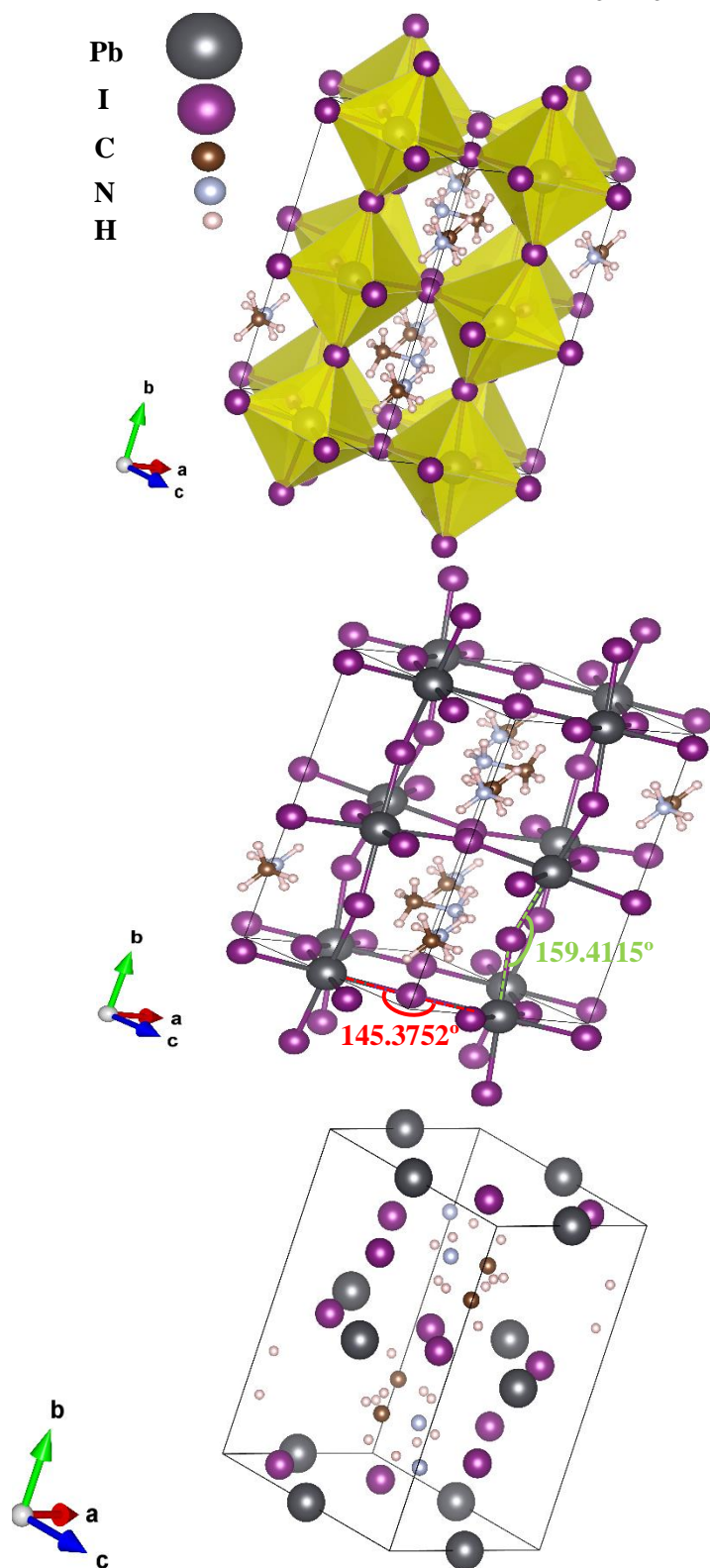
En la Figura 9 se observa la estructura cristalina del sistema $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ con los elementos que lo componen. Esta representación gráfica del sistema es descrita a continuación:

En la Figura 9 (a) se observa al átomo de Plomo (Pb) con 6 átomos de Yodo (I) como “primeros vecinos”, formando un octaedro (Pb-I₆). Esta formación es repetitiva a lo largo de la dirección b, así también se observa en la Figura 9 (b) una ligera torsión en dirección opuesta entre los octaedros debido a los ángulos formados por Pb-I₁-Pb y Pb-I₂-Pb con valores de 159.41° y 145.37°, respectivamente.

La estructura cristalina ortorrómbica del sistema $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ tiene la forma característica de la perovskita ABX_3 , donde $\text{A}=\text{CH}_3\text{NH}_3$, $\text{B}=\text{Pb}$, $\text{X}_3=\text{I}_3$. En la Figura 9 (c) se observa la estructura cristalina sin los enlaces de los átomos. En esta forma podemos notar que la cantidad de átomos contenidas en la estructura cristalina son: 4 átomos de Plomo (Pb), 4 átomos de Carbono (C), 12 átomos de Yodo (I), 4 átomos de Nitrógeno (N) y 24 átomos de Hidrógeno (H). Por lo que podemos identificar que existen 4 moléculas contenidas en el sistema $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

Figura 9

Estructura cristalina ortorrómbica del sistema $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$



Nota: (a) Octaedros entre los átomos de Plomo Pb y Yodo I, (b) Enlace entre los átomos Pb-I-Pb. (c) Átomos contenidos en la estructura cristalina.

5.1.2 *Quantum Espresso*: Proceso de optimización de los parámetros y la estructura cristalina

En esta sección se describe la generación del archivo de entrada para el uso de *Quantum Espresso*, el proceso de optimización de los parámetros (Ecutwfc, EcutRho y Kpoints) y la optimización de la estructura cristalina.

a) Generación del archivo de entrada para *Quantum Espresso*

Al conocer la información de la estructura cristalina del sistema $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ y la cantidad de átomos contenida en el archivo *CH₃NH₃PbI₃.cif*, se puede realizar la transformación del archivo *.cif al archivo de entrada de *Quantum Espresso* *.in mediante el programa CIF2CELL (Björkman, 2011). Esto permite tener el archivo de entrada *CH₃NH₃PbI₃.in* con las secciones (control, sistema, electrones, especies atómicas, otros) para realizar los cálculos requeridos en *Quantum Espresso*.

En el archivo de entrada *CH₃NH₃PbI₃.in* se agrega la información del funcional de correlación e intercambio GGA del tipo PBE y el pseudopotencial del tipo PAW (*.pbe-dn-kjpaw.UPF) para realizar los cálculos en *Quantum Espresso*.

b) Optimización de los parámetros Ecutwfc, EcutRho y Kpoints y de la estructura cristalina

En el procedimiento de la optimización de los parámetros y la estructura cristalina se realizan los cálculos del tipo scf al archivo de entrada *CH₃NH₃PbI₃.in* utilizando el subprograma pw.x. Esta optimización de los parámetros consiste en la variación de valores de Ecutwfc, EcutRho y Kpoints, de forma independiente, para encontrar un valor óptimo de estos parámetros y la energía mínima total del sistema por medio de las convergencias.

En la optimización de la estructura cristalina se agregan las secciones de iones y celda (en inglés *&IONS* y *&CELL*) al archivo de entrada *CH₃NH₃PbI₃.in*. En estas secciones se elige el algoritmo de optimización llamado *Broyden Fletcher Goldfarb Shanno-BFGS* para encontrar valores óptimos de la estructura cristalina (los parámetros de red, el volumen, la energía de Fermi y la energía mínima del sistema).

El archivo de entrada para la optimización de la estructura cristalina es leído por el subprograma *pw.x* para el tipo de cálculo *vc-relax*. Este archivo de entrada es mostrado en el Anexo 3.

c) Resultados de la optimización de los parámetros y la estructura cristalina

Los resultados de la optimización de los parámetros (*Ecutwfc*, *EcutRho*, *Kpoint*) son descritos a continuación:

En la Figura 10 (a) se observa a los valores de *Ecutwfc* variados desde 5 Ry hasta 45 Ry, con paso de 5Ry, con el fin de determinar la energía mínima y la cantidad de tiempo de cálculo. En esta figura podemos observar la curva de convergencia alcanzando valores de energía alrededor de -8240.00 Ry con un incremento del tiempo de cálculo de forma exponencial. En esta convergencia se optó por elegir el valor de *Ecutwfc* = 45 Ry, debido a que presenta la energía mínima y el tiempo mínimo de cálculo. Este valor de *Ecutwfc* es utilizado en la optimización del parámetro *EcutRho*.

En la Figura 10 (b) se observa la variación de los valores de *EcutRho* de 50 Ry hasta 400 Ry con pasos de 50 Ry. El resultado de esta variación muestra una convergencia de la energía por encima de -8239.60Ry con un incremento del tiempo de cálculo. El valor de *EcutRho* elegido fue de 200 Ry debido a que el sistema obtiene la energía mínima y el tiempo mínimo de cálculo.

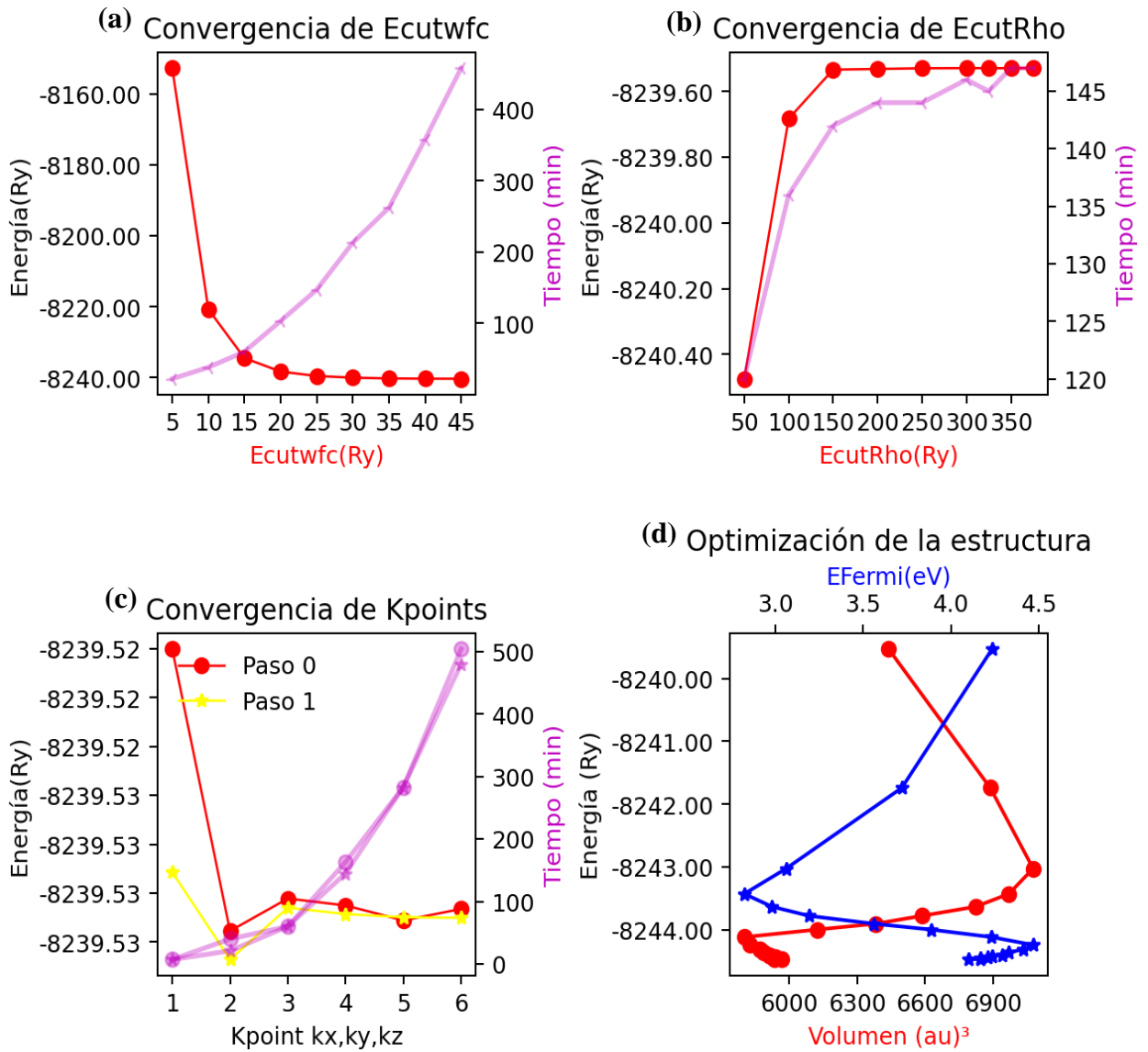
En la Figura 10 (c) se muestra la convergencia de la energía del sistema $E(k_x, k_y, k_z)$ en función al número de puntos k . En esta convergencia, los ejes de la Zona de Brillouin de la estructura cristalina en su espacio recíproco son considerados con desplazamiento (paso 1) y sin desplazamiento (paso 0). Además, se observa que la variación del número de puntos k entre los valores de $1 \times 1 \times 1$ hasta $6 \times 6 \times 6$ y el desplazamiento de los ejes muestran una convergencia de la energía alrededor de -8239.53 Ry y un incremento del tiempo de cálculo de forma exponencial. El número de puntos k elegido fue de $5 \times 5 \times 5$ con desplazamiento de los ejes debido a que el sistema presenta una mejor convergencia y una mínima energía.

Los resultados de la optimización de la estructura cristalina son detallados a continuación:

En la Figura 10 (d) se muestra la optimización de la estructura cristalina ortorrómbica del sistema $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, la cual tiene como objetivo determinar el equilibrio interatómico y la energía mínima del sistema. En esta figura se observa la energía de Fermi y el volumen de la estructura cristalina optimizada teniendo valores de 4.097 eV y 5932.903 au³, respectivamente. Así también, se muestra en esta figura un valor de energía mínima alrededor de -8244.47 Ry para la estructura optimizada.

Figura 10

Convergencia de los parámetros y la estructura cristalina



Nota: (a) Convergencia de Ecutwfc, (b) Convergencia de EcutRho, (c) Convergencia de Kpoints, (d) Optimización de la estructura cristalina.

En la Tabla 3 se observa un antes y después de los parámetros de red, las posiciones atómicas, el volumen de la estructura y la fuerza ejercida a la estructura optimizada. Las variaciones encontradas en la estructura después de la optimización son: Los parámetros de red inicial y optimizada muestran una variación de valores de $\Delta a(\text{\AA})=0.150$, $\Delta b(\text{\AA})=0.544$ y $\Delta c(\text{\AA})=0.168$. Por otro lado,

las posiciones (X, Y, Z) de los átomos presentan una variación promedio de $\Delta X(\text{\AA})=0.008$, $\Delta Y(\text{\AA})=0.063$, $\Delta Z(\text{\AA})=0.015$, con respecto a sus posiciones iniciales, y un valor de fuerza mínima de 0.092 Ry/Bohr a la estructura optimizada. Además, el volumen presenta una variación de $\Delta V(\text{\AA}^3)=35.174$.

Tabla 3

Estructura cristalina inicial y final (optimizada) del sistema $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

Parámetros de red	Estructura cristalina inicial			Estructura cristalina optimizada		
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	a (Å)	b (Å)	c (Å)
	8.844	12.592	8.563	8.693	12.047	8.394
Posiciones atómicas	X(Å)	Y(Å)	Z(Å)	X(Å)	Y(Å)	Z(Å)
Pb	0.500	0.000	0.000	0.498	-0.177	0.005
I1	0.476	0.250	0.930	0.477	0.173	0.914
I2	0.176	0.017	0.172	0.197	-0.088	0.207
N	0.953	0.750	0.023	0.919	0.747	0.065
C	0.908	0.250	0.075	0.898	0.209	0.080
H1	0.941	0.250	0.198	0.920	0.205	0.203
H2	0.842	0.178	0.048	0.835	0.110	0.043
H3	0.111	0.183	0.003	0.127	0.134	0.027
H4	0.978	0.750	0.142	0.938	0.751	0.183
Volumen y fuerzas ejercidas a la estructura	Volumen (Å ³)	Volumen (au ³)	Fuerza Total (Ry/borh)	Volumen (Å ³)	Volumen (au ³)	Fuerza Total (Ry/borh)
	914.339	6170.266	-	879.166	5932.903	0.092

5.1.3 Densidad de estados total y parcial de la estructura cristalina ortorrómbica del sistema $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

En esta sección se describen los procesos de cálculo no auto consistente (nscf) para la estructura optimizada, así como también la visualización de la densidad de estados total y parcial.

a) Procedimientos para el cálculo de la densidad de estados y la configuración electrónica del sistema $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

Después de encontrar los parámetros (Ecutwfc, EcutRho, Kpoint) y la estructura cristalina óptima en función de la energía mínima se procedió a realizar el cálculo de scf y nscf al archivo de entrada *CH₃NH₃PbI₃_Opt.in* con la estructura óptima. Los archivos de entrada con la estructura óptima y el tipo de cálculo de scf y nscf son mostradas en el Anexo 4 y Anexo 5, respectivamente.

Al archivo de entrada *CH₃NH₃PbI₃_Opt.in* con el tipo de cálculo de nscf se le hace un aumento de números de k de 10x10x10 con el fin de incrementar más puntos de energía $E(k_x, k_y, k_z)$. Esto es adecuado para el tipo de cálculo y permite obtener una correcta descripción de la densidad electrónica, la energía de Fermi, la energía total del sistema, las funciones de onda u orbitales del sistema y las bandas de energía.

La información de la densidad de estados total y parcial del sistema es obtenida por medio de los subprogramas Dos.x y Pdos.x. Estos subprogramas permiten acceder a los niveles de energía y los orbitales s, p, d y f de cada átomo que conforman la estructura cristalina. Los archivos de entrada que acceden a la información de la densidad de estados total y parcial son mostrados en el Anexo 6 y Anexo 7, respectivamente.

La estructura cristalina ortorrómbica del sistema $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ presenta las siguientes configuraciones electrónicas para cada uno de sus átomos: C ([Ne] 3s² 3p⁶), H (1s²), N ([He] 2s² 2p³), Pb ([Xe] 6s² 4f¹⁴ 5d¹⁰ 6p²), I ([Kr] 4d¹⁰ 5s² 5p⁵).

Esta configuración electrónica elemental permitirá identificar y visualizar la información obtenida del Pdos.x.

b) Resultados de la densidad de estado total y parcial del sistema $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

En la Figura 11 se muestra la densidad de estados total y parcial del sistema $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. La densidad de estados total está representada por una línea sólida de color negro. Por otro lado, la densidad de estados parcial de cada átomo está representado por las líneas sólidas suaves de colores y los estados u orbitales (s, p, d) están representados por líneas discontinuas.

La contribución de los orbitales de cada elemento del sistema $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ a la densidad de estados (DE) es descrita a continuación:

- En los orbitales del Plomo (Pb): El orbital 6s tiene una contribución a la DE en el rango de energía de -13.3 eV a -10.8 eV y de -9.5 eV a 6.8 eV; el orbital 6p tienen una contribución a la DE en el rango de energía de -4.2 eV a 0 eV y de 1.51 eV a 6 eV; el orbital 5d presenta significativas contribuciones a la DE.
- En los orbitales del Yodo (I): El orbital 5s presenta contribuciones a la DE en el rango de energía de -13.2 eV a -10.8 eV y una significativa contribución entre -9.6 eV a -6.6 eV; el orbital 5p contribuye en el rango de energía de -4.2 eV a 0 eV y de 1.51 eV a 6 eV.
- En los orbitales del Nitrógeno (N): El orbital 2s presenta pequeña contribución a la DE entre el rango de energía de -13.2 eV a -11.9 eV; el orbital 2p presenta contribuciones en forma de picos decrecientes en las energías de -9.1 eV, -7.1 eV y -5.1 eV y pequeñas contribuciones en el rango de energía de -4.1 eV a 0 eV y de 3.8 eV a 6 eV.
- En los orbitales del Carbono (C): El orbital 2s presenta contribuciones a la DE en el rango de -13.2 eV a -10.9 eV; el orbital 2p presenta contribuciones en forma de picos creciente en la energía de -9.1 eV, -7.1

eV y -5.1 eV y pequeñas contribuciones entre el rango de energía de -4.1 eV a 0 eV y de 3.8 eV a 6 eV.

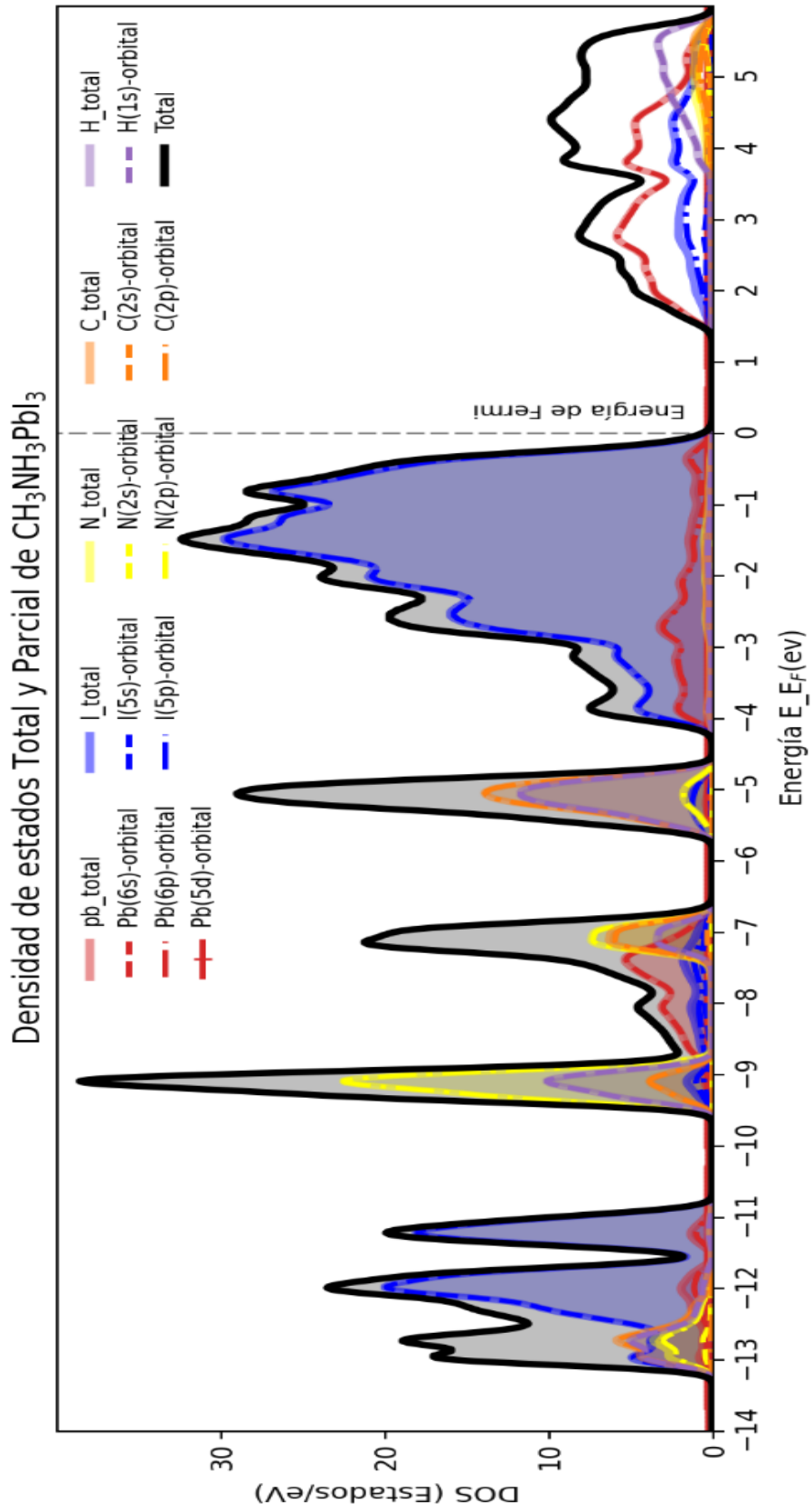
- En el orbital de Hidrógeno (H): El orbital 1s presenta contribuciones al DE en el rango de energía de -13.2 eV a -10.9 eV, unos picos en la energía de -9.1 eV, -7.1 eV y -5.1 eV y pequeñas contribuciones en el rango de energía de -4.2 eV a 0 eV y de 4 eV a 6eV.

En esta figura también se puede identificar la banda de valencia entre el rango de energía de -12 eV hasta 0 eV, la banda de conducción entre el rango de energía de 1.51 eV hasta 6 eV y el nivel de la energía de Fermi ubicado en 0 eV.

La contribución de estados en la parte superior de la banda de valencia está conformada mayormente por el orbital del Yodo I(5p) y pequeñas contribuciones del orbital de Plomo Pb(6p), las cuales se están hibridando en el rango de energía de -4.1 eV a 0 eV. Por otro lado, en la parte inferior de la banda de conducción está conformado mayormente por los orbitales del Plomo Pb(6p) y pequeñas contribuciones del orbital de Yodo I(5p). El catión orgánico CH_3NH_3^+ tiene mayores contribuciones en la parte inferior de la banda de valencia en el rango de energía de -14 eV hasta -5 eV. En la parte superior de la banda de conducción, este catión presenta pequeñas contribuciones en el rango de energía de 4 eV a 6 eV.

Figura 11

Densidad de estados total y parcial



5.1.4 Estructura de las bandas de energía y banda prohibida del sistema $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$

En esta sección se describen los procedimientos del cálculo de las bandas de energía, el camino de la Zona de Brillouin (ZB) y la visualización de la estructura de bandas de energía del sistema $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$.

a) Caminos de simetría en la Zona de Brillouin

Para obtener los caminos de la Zona de Brillouin de la estructura cristalina se utiliza el archivo de entrada *Bands_CH3NH3PbI3_Opt.in* para ser leído por el programa Xcrysden (Kokalj, 1999). Este programa permite visualizar la estructura cristalina en su espacio real y su espacio recíproco. La identificación del camino de simetría y los puntos del vector $\vec{k} = (kx, ky, kz)$ son obtenidos por este programa y mostrados en el Anexo 8.

En la Figura 12 se muestra la estructura cristalina ortorrómbica del sistema $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ y su correspondiente estructura en la ZB. Los detalles de esta figura son descritos a continuación:

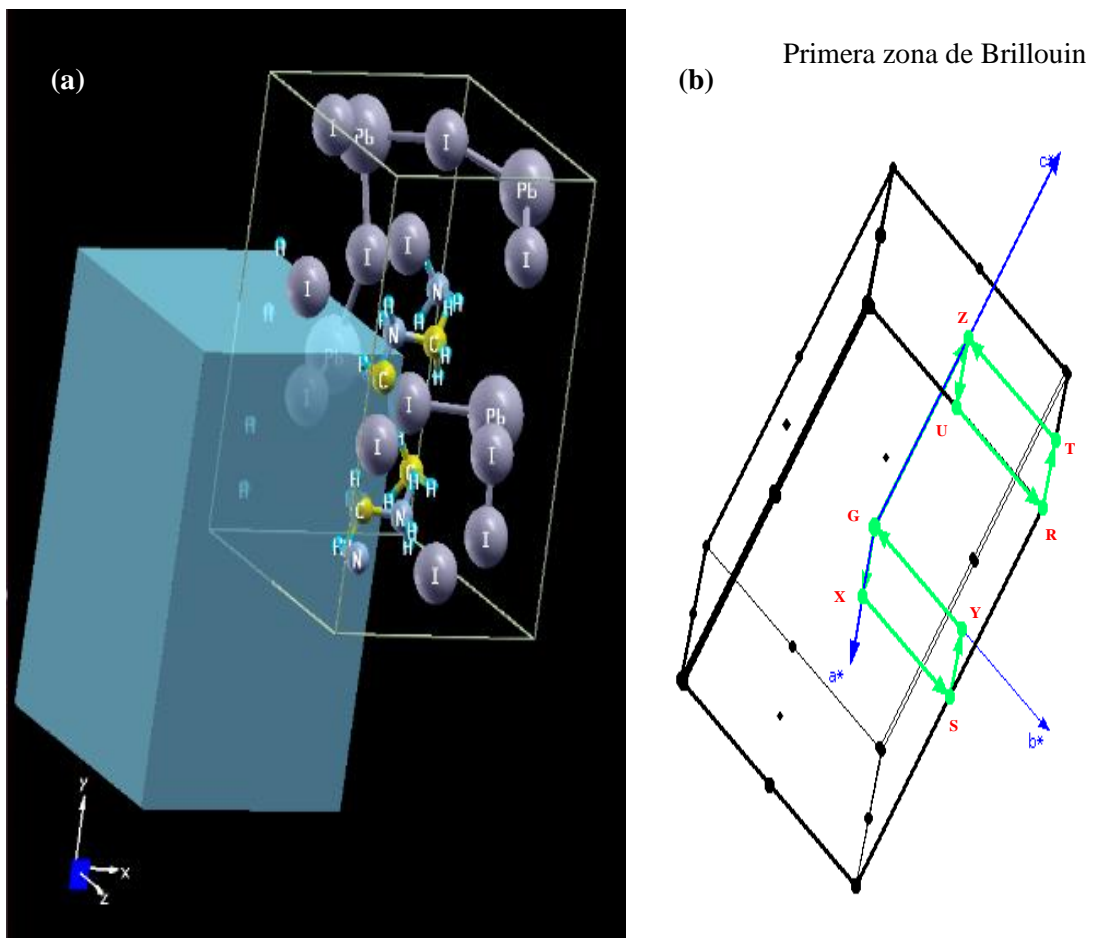
- En la Figura 12 (a) se observa la estructura del sistema $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ y sus posiciones atómicas en el espacio real. También se observa la estructura tetragonal en su espacio recíproco.
- En la Figura 12 (b) se muestra la estructura tetragonal con los vectores unitario (a^* , b^* y c^*) de la red recíproca en la ZB, donde los puntos verdes son los componentes (kx, ky, kz) y las flechas son los vectores \vec{k} que representan el camino de simetría ($G \rightarrow X \rightarrow S \rightarrow Y \rightarrow G \rightarrow Z \rightarrow U \rightarrow R \rightarrow T \rightarrow Z$).

En la Tabla 4 se muestran los valores de cada componente del vector $\vec{k} = (kx, ky, kz)$. Estos puntos k son agregados en el archivo de entrada *Bands_CH3NH3PbI3_Opt.in* de *Quantum Espresso* para realizar el cálculo de las

bandas de energía para el sistema $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, este archivo de entrada con los caminos de la ZB es mostrado en el Anexo 9 para realizar el cálculo de las bandas de energía.

Figura 12

Estructura cristalina del sistema $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ y su primera ZB mediante el programa Xcrysden



Nota: (a) Estructura cristalina en el espacio directo, (b) Estructura cristalina en el espacio recíproco.

Tabla 4

Camino de simetría a lo largo de la estructura cristalina en su espacio recíproco de la ZB

Camino de simetría		kx	ky	kz
1°	G	0.00000	0.00000	0.00000
2°	X	0.50000	-0.00000	-0.00000
3°	S	0.49694	0.49409	0.00001
4°	Y	0.00000	0.50000	0.00000
5°	G	0.00000	0.00000	0.00000
6°	Z	-0.00000	0.00000	0.50000
7°	U	0.50022	0.00000	0.49980
8°	R	0.49717	0.49261	0.49909
9°	T	0.00001	0.49852	0.49928
10°	Z	0.00000	0.00000	0.50000

b) Estructura de las bandas de energía

El archivo de entrada *Data_Bands_CH₃NH₃PbI₃_Opt.in* es leído por el subprograma *bands.x* con el fin de acceder al resultado del cálculo de las bandas de energía, el cual dará la información de la estructura de las bandas de energía $E(\vec{k})$ a lo largo del camino de la ZB. Esta información permitirá analizar y visualizar las bandas de energía del sistema CH₃NH₃PbI₃.

La Figura 13 muestra el resultado del cálculo de las bandas de energía y la densidad de estados. La descripción de esta figura se da a continuación:

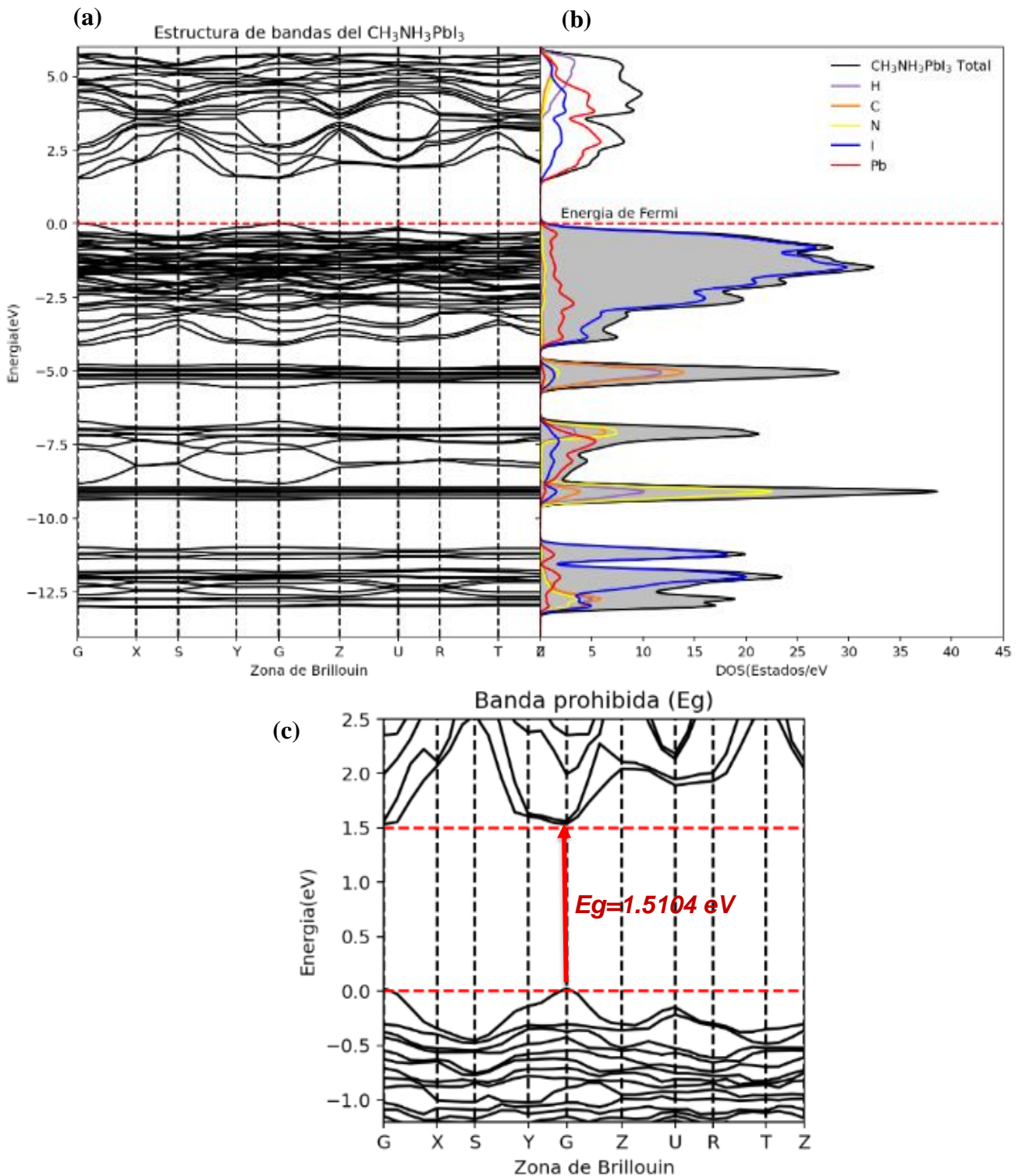
- En la Figura 13 (a) y 13 (b) se observan la estructura de las bandas de energía y la densidad de estados del sistema CH₃NH₃PbI₃. En la estructura de las bandas de energía se muestran las bandas formadas por los orbitales de cada átomo del sistema CH₃NH₃PbI₃ y las energías a lo largo del camino de simetría de la ZB ($G \rightarrow X \rightarrow S \rightarrow Y \rightarrow G \rightarrow Z \rightarrow U \rightarrow R \rightarrow T \rightarrow Z$). En estas figuras se puede identificar la formación de la banda de valencia, la banda de conducción y el nivel de la energía de Fermi. La parte superior de la banda de valencia y la parte inferior de la banda de

conducción están en el rango de energía de -4 eV a 0 eV y de 1.51 eV a 3.5 eV, respectivamente. Esta parte de la banda de conducción es formada por la hibridación del orbital de Plomo (Pb) y del orbital de Yodo (I) a lo largo del camino de simetría de la ZB.

- En la Figura 13 (c) se muestra la amplificación de la estructura de bandas en el rango de energía de -1.5 eV a 2.5 eV. En esta figura se puede identificar la banda máxima de valencia alcanzando el nivel de la energía de Fermi ($E_{\text{Fermi}} = 0 \text{ eV}$). El punto máximo de la banda de valencia se encuentra ubicado en el punto G de la ZB. Por otro lado, la banda mínima de conducción está por encima del nivel de la energía de Fermi y también se encuentra ubicado en el mismo punto G de la ZB. Entre estas bandas se observa una banda prohibida (E_g) con un valor de 1.51 eV en el mismo punto G, indicando que es una banda prohibida del tipo directo.

Figura 13

Bandas de energía del sistema $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$



Nota: (a) La estructura de las bandas de energía a lo largo del camino de la zona de Brillouin, (b) La densidad de estados total de cada elemento, (c) La banda prohibida del material

5.2 Resultados inferenciales

En esta investigación no se utilizó una muestra ni una población que permita la aplicación de métodos estadísticos, por ese motivo no se cuenta con resultados inferenciales.

5.3 Otro tipo de resultados estadísticos, de acuerdo a la naturaleza del problema y la hipótesis.

No se obtuvo otro tipo de resultados estadísticos debido a que nuestro problema de investigación e hipótesis no requería de datos y métodos estadísticos.

VI. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

6.1 Contratación y demostración de la hipótesis con los resultados

La hipótesis general afirma que las bandas de energía pueden mostrar el comportamiento semiconductor de la perovskita de Yoduro de Plomo de Metilamonio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$). En la presente investigación se pudo demostrar este comportamiento a través de la identificación de la banda de valencia, la banda de conducción y la banda prohibida del sistema $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Así mismo, el cálculo de las bandas de energía demuestra que el sistema $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ es un semiconductor con una banda prohibida directa de 1.51 eV y que la formación de la parte inferior de la banda de conducción y la parte superior de la banda de valencia son atribuidos por los orbitales del Yodo (I) y Plomo (Pb), como se muestra en la Figura 13.

La primera hipótesis específica indica que el cálculo de la densidad de estados y las bandas de energía del material mediante el programa *Quantum Espresso* se determinan por medio de la información de la estructura cristalina y la cantidad de átomos presentes. Esto se pudo confirmar al observar el resultado de la densidad de estado de la Figura 11 y la estructura de las bandas de energía de la Figura 13. La densidad de estados y la estructura de las bandas de energía son resultados únicos y característicos de la perovskita ortorrómbica del sistema $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ debido a que sus formaciones son dependientes a los orbitales (s, p, d) de los átomos (C, H, N, Pb, I), posiciones atómicas y su estructura del tipo ortorrómbico.

En la segunda hipótesis específica se indica que las bandas de energía muestran la formación de la banda prohibida, la banda de valencia y la banda de conducción del material semiconductor. Esto se pudo demostrar tanto en la densidad de estados total y la estructura de las bandas de energía de la Figura 11 y Figura 13, respectivamente. En estos resultados se identificaron que los orbitales (s, p, d) de los átomos contribuyen en la formación de la banda de valencia en el rango de energía de -12 eV hasta 0 eV. Así mismo, la banda de

conducción presenta contribuciones en el rango de energía de 1.51 eV hasta 6 eV de los orbitales del Yodo I(5p), Plomo Pb(5d) y pequeñas contribuciones del catión CH_3NH_3^+ . La banda prohibida también se identificó entre la banda de conducción y la banda de valencia con un rango de energía de 0 eV a 1.51 eV.

6.2 Contratación de los resultados con otros estudios similares

Los resultados obtenidos en esta investigación teórica pueden ser comparados con varios trabajos similares y resultados experimentales:

El resultado de la densidad de estados del sistema $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ obtenido en esta investigación determina que la contribución de estados en la parte superior de la banda de valencia está conformada mayormente por el orbital del Yodo I(5p) y pequeñas contribuciones del orbital de Plomo Pb(6p). Por otro lado, la parte inferior de la banda de conducción está conformado mayormente por los orbitales del Plomo Pb(6p) y pequeñas contribuciones del orbital de Yodo I(5p), estos resultados están acorde a lo reportados por los siguientes autores:

- Estudios realizados por Wang *et al.* (2014) indican que la parte superior de la banda de valencia es atribuida a los orbitales del Yodo I(5p) con una superposición de los orbitales del Plomo Pb(6s) y que la banda de conducción es atribuida por el orbital de Plomo Pb(6p).
- Similarmente, estudios realizados por Ali *et al.* (2018) indican que la densidad de estados del sistema $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ presenta contribuciones de los orbitales del Yodo I(5p) y pequeñas contribuciones de los orbitales del Plomo Pb(6s,6p) en la parte superior de la banda de valencia y que la parte inferior de la banda de conducción presenta contribución del orbital de Plomo Pb(6p).

Por otro lado, el resultado de la estructura de las bandas de energía del sistema $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ obtenido en esta investigación determina que la banda prohibida es directa y se encuentra ubicada entre la banda máxima de valencia y la banda mínima de conducción en el punto G de simetría. El valor de la banda

prohibida obtenida tiene un valor de 1.51 eV por lo que se determina que el sistema es un semiconductor. Estos resultados están acorde a estudios previos reportados por los siguientes autores:

- Estudios reportados por Wang *et al.* (2014) determinan una banda prohibida directa de 1.51 eV en el punto G de simetría. Este resultado lo obtuvo utilizando el programa VASP, en el cual utiliza el funcional de correlación e intercambio LDA y el pseudopotencial del tipo PAW.
- De manera similar, Ali *et al.* (2018) utilizan el programa VASP y reportan una banda prohibida de 1.57 eV en el mismo punto G de simetría. La funcional de correlación e intercambio y el pseudopotencial para el cálculo fueron GGA-PBEsol y PAW, respectivamente.
- Estudios experimentales realizados por Park *et al.* (2019) y Jiang *et al.* (2016) determinaron la banda prohibida de la estructura cristalina ortorrómbica del sistema $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ con valores entre 1.61 eV a 1.63 eV. Estos resultados experimentales sirven como referencia para los cálculos teóricos mediante la teoría funcional de densidad utilizando distintos programas de simulación computacional.

En la Tabla 5 se realiza una comparación entre nuestros resultados y los resultados obtenidos por otros autores para el estudio de las bandas de energía de la estructura cristalina ortorrómbica del sistema $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. En esta tabla se describe el parámetro de red, la configuración del input para el cálculo y el valor de banda prohibida obtenido por diferentes programas usadas por los autores mencionados.

Tabla 5

Comparación del valor de la banda prohibida obtenido y los valores de la banda prohibida reportados en la literatura científica

Autores	Estructura			Configuración del input				Banda prohibida (eV)	Programa de simulación
	a (Å)	b (Å)	c(Å)	Funcional de correlación e intercambio	Pseudo-potencial	Ecutwfc	Kpoint		
Este trabajo	8.844	12.592	8.563	GGA-PBE	PAW	45Ry	5x5x5	1.51	Quantum Espresso
Baikie <i>et al.</i> (2013)	8.836	12.580	8.555	GGA-PBE	-	-	4x4x4	1.61	CASTEP
Wang <i>et al.</i> (2014)	8.678	12.387	8.318	LDA	PAW	38Ry	4x4x4	1.51	VASP
Ali <i>et al.</i> (2018)	9.062	12.632	8.364	GGA-PBEsol	PAW	38Ry	4x4x2	1.57	VASP
Han <i>et al.</i> (2019)	8.829	12.617	8.572	GGA-vdW	PAW	36Ry	8x8x6	1.77	VASP

6.3 Responsabilidad ética de acuerdo a los reglamentos vigentes

Esta tesis ha cumplido con lo establecido en el Código de Ética de Investigación de la Universidad Nacional del Callao (Resolución del Consejo Universitario N° 210-2017-CU). Así mismo en ella se ha respetado la autoría de otros investigadores mediante el uso de citas obtenidas de fuentes bibliográficas diversas en lo que respecta a información y los resultados. De esta manera se ha respetado la propiedad intelectual y los derechos de autoría.

VII. CONCLUSIONES

Los resultados de esta investigación permiten llegar a las siguientes conclusiones:

En la estructura cristalina ortorrómbica del sistema $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ se identificó una torsión entre los octaedros vecinos en direcciones opuestas. Esta torsión de los octaedros vecinos, formados por el enlace Pb-I₆, es debido a los ángulos de enlace de los átomos Pb-I₁-Pb y Pb-I₂-Pb que tienen un ángulo de 159.41° y 145.37°, respectivamente.

En el procedimiento de optimización se determinó que la energía total del sistema tiene un valor de -8244.47 Ry para los valores óptimos de $E_{\text{cutwfc}}=45$ Ry, $E_{\text{cutrho}}=200$ Ry, $K_{\text{point}}=5 \times 5 \times 5$ y para una estructura cristalina óptima bajo una fuerza ejercida de 0.092 Ry/Bohr.

En el resultado de la densidad de estados del sistema se identificó que la contribución de estados en la parte superior de la banda de valencia está conformada mayormente por el orbital del Yodo I(5p) y pequeñas contribuciones del orbital del Plomo Pb(6p) en el rango de energía de -4.1 eV a 0 eV. Además, se identificó que la parte inferior de la banda de conducción está conformada mayormente por los orbitales del Plomo Pb(6p) y pequeñas contribuciones del orbital de Yodo I(5p). Así mismo, el catión orgánico CH_3NH_3^+ tiene mayores contribuciones en la parte inferior de la banda de valencia y pequeñas contribuciones en la parte inferior de la banda de conducción.

En el resultado de la estructura de las bandas de energía se identificó que la banda máxima de valencia y la banda mínima de conducción se encuentran ubicadas en el mismo punto G de la ZB. Entre estas bandas se observa la banda prohibida (E_g) con un valor de 1.51 eV en el mismo punto G, indicando que es una banda prohibida del tipo directo. Por lo cual, este material es considerado un semiconductor.

VIII. RECOMENDACIONES

En esta investigación se realizó el cálculo de las bandas de energía de la estructura cristalina ortorrómbica de la perovskita de Yoduro de Plomo de Metilamonio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) mediante el programa *Quantum Espresso*. A partir de esta investigación se recomienda como trabajos futuros las siguientes investigaciones:

- Se sugiere estudiar las bandas de energía de la estructura cúbica y tetragonal de la perovskita de Yoduro de Plomo de Metilamonio.
- Es necesario sustituir al átomo de Plomo (Pb) del sistema $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ por los átomos (Ca, Sr, Sc), como lo sugiere Ji *et al.* (2019), y estudiar sus bandas de energía.

IX. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ali, I. O. A., Joubert, D. P., y Suleiman, M. S. H. (2018). A theoretical investigation of structural , mechanical , electronic and thermoelectric properties of orthorhombic CH₃NH₃PbI₃. *The European Physical Journal B*, 91(263), 1–9. <https://doi.org/10.1140/epjb/e2018-90312-5>
- Argaman, N., y Makov, G. (2000). Density functional theory: An introduction. *American Journal of Physics*, 68(1), 69–79. <https://doi.org/10.1119/1.19375>
- Atta, N. F., Galal, A., y El-Ads, E. H. (2016). Perovskite Nanomaterials – Synthesis, Characterization, and Applications. In *Perovskite Materials - Synthesis, Characterisation, Properties, and Applications*, 1–46. <https://doi.org/10.5772/61280>
- Baikie, T., Fang, Y., Kadro, J. M., Schreyer, M., Wei, F., Mhaisalkar, S. G., Graetzel, M., y White, T. J. (2013). Synthesis and crystal chemistry of the hybrid perovskite (CH₃NH₃)PbI₃ for solid-state sensitised solar cell applications. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(18), 5628–5641. <https://doi.org/10.1039/c3ta10518k>
- Benali, H., Hartiti, B., Nouri, Y., Lmai, F., Batan, A., y Thevenin, P. (2019). Synthesis and characterization of organic-inorganic lead halide perovskite (CH₃NH₃PbI₃) thin films for photovoltaic applications. *Materials Today: Proceedings*, 30, 981–983. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.04.361>
- Bhalla, A. S., Guo, R., y Roy, R. (2000). The perovskite structure - A review of its role in ceramic science and technology. *Materials Research Innovations*, 4(1), 1–26. <https://doi.org/10.1007/s100190000062>
- Björkman, T. (2011). CIF2Cell: Generating geometries for electronic structure programs. *Computer Physics Communications*, 182(5), 1183–1186. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2011.01.013>
- Böer, K., y Pohl, W. (2018). Quantum Mechanics of Electrons in Crystals. *Semiconductor Physics*, 1–36. [https://doi.org/DOI 10.1007/978-3-319-06540-3_7-1](https://doi.org/DOI%2010.1007/978-3-319-06540-3_7-1)
- Brakkee, R., y Williams, R. M. (2020). Minimizing defect states in lead halide perovskite solar cell materials. *Applied Sciences (Switzerland)*, 10(9). <https://doi.org/10.3390/app10093061>

- Camilo de Souza, E. C., y Muccillo, R. (2010). Properties and applications of perovskite proton conductors. *Materials Research*, 13(3), 385–394. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392010000300018>
- Capelle, K. (2006). *A Bird's-Eye View of Density-Functional Theory*. 36(4), 1318–1343.
- Chen, J., Zhou, S., Jin, S., Li, H., y Zhai, T. (2015). Crystal organometal halide perovskites with promising optoelectronic applications. *Journal of Materials Chemistry C*, 4(1), 11–27. <https://doi.org/10.1039/c5tc03417e>
- Dang, Y., Liu, Y., Sun, Y., Yuan, D., Liu, X., Lu, W., Liu, G., Xia, H., y Tao, X. (2015). Bulk crystal growth of hybrid perovskite material CH₃NH₃PbI₃. *CrystEngComm*, 17(3), 665–670. <https://doi.org/10.1039/c4ce02106a>
- Datta, S., y Jana, D. (2020). Semiconductor Physics: A Density Functional Journey. *Materials Science*, May, 1–52. <http://arxiv.org/abs/2010.13050>
- Espina Cartaya, D. (2019). *Cálculo de la Estructura de la Bandas de Energía y de la Densidad de Estados del Sistema Monoclinico (Fe,M)3S4,M=V, Ti* [Tesis de Licenciatura en Física, Universidad Central de Venezuela]. http://saber.ucv.ve/bitstream/10872/20546/1/TEG%28UCV-Fisica%29_DiegoCartayaE.pdf
- Fernández, J. (2019). *Estudio de la estructura del estado fundamental y la adsorción de H₂ en agregados nanométricos de aluminio dopados con cobalto, Al_nCo₊₃* [Tesis de Maestría en Física de Sistemas complejos, Universidad Nacional de Educación a Distancia]. <http://e-spacio.uned.es/fez/view/bibliuned:master-Ciencias-FSC-Jfernandez>
- Gan, Z., Yu, Z., Meng, M., Xia, W., y Zhang, X. (2019). Hydration of mixed halide perovskites investigated by Fourier transform infrared spectroscopy. *APL Materials*, 7(3). <https://doi.org/10.1063/1.5087914>
- Garba, Z. N., Zhou, W., Zhang, M., y Yuan, Z. (2020). A review on the preparation, characterization and potential application of perovskites as adsorbents for wastewater treatment. *Chemosphere*, 244, 125474. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125474>
- Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Ceresoli, D., Chiarotti, G. L., Cococcioni, M., Dabo, I., Dal Corso, A., De

- Gironcoli, S., Fabris, S., Fratesi, G., Gebauer, R., Gerstmann, U., Gougoussis, C., Kokalj, A., Lazzeri, M., y Wentzcovitch, R. M. (2009). QUANTUM ESPRESSO: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics Condensed Matter*, 21(39). <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>
- Godara, S., Sinha, N., Ray, G., y Kumar, B. (2014). Combined structural, electrical, magnetic and optical characterization of bismuth ferrite nanoparticles synthesized by auto-combustion route. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 2(4), 416–421. <https://doi.org/10.1016/j.jascer.2014.09.001>
- González Olaya, W. L. (2013). *Uso de la teoría del funcional densidad (DFT) en la caracterización estructural y electrónica de la perovskita triple Sr3CoSb2O9 sintetizada en el laboratorio* [Tesis de Maestría en Ciencias Físicas, Universidad Nacional de Colombia]. <https://repositorio.unal.edu.co/bitstream/handle/unal/21899/1835338.2014.pdf?sequence=1>
- Grijalva Castillo, M. C. (2005). *Cálculo de la estructura de bandas de energía y la densidad de estados del compuesto intermetálico Y(Co_{1-x}Fe_x), x=0.1* [Tesis de Maestría en Ciencia de Materiales, Centro de Investigación en Materiales Avanzados]. [https://cimav.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1004/479/1/079 GRIJALVA CASTILLO MARIA CRISTINA.pdf](https://cimav.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1004/479/1/079_GRIJALVA_CASTILLO_MARIA_CRISTINA.pdf)
- Han, X., Amrane, N., Najar, A., Qamhieh, N., Zhang, Z., y Benkraouda, M. (2019). Electronic Properties and Photovoltaic Functionality of Zn-Doped Orthorhombic CH₃NH₃PbI₃: A GGA+vdW Study. *Journal of Electronic Materials*, 48(10), 6327–6334. <https://doi.org/10.1007/s11664-019-07443-9>
- Herranz, A. G. (2020). *Simulaciones de Primeros Principios de la Adsorción/Disociación de Hidrógeno en Nanoaleaciones de Paladio* [Tesis de Licenciatura en Física, Universidad de Valladolid]. <https://uvadoc.uva.es/bitstream/handle/10324/44935/TFG-G4738.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Hossain, K. M., Zahid Hasan, M., y Lokman Ali, M. (2020). Understanding the

- influences of Mg doping on the physical properties of SrMoO₃ perovskite. *Results in Physics*, 19(July), 103337. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2020.103337>
- Hung, N. T., Nugraha, A. R. T., y Saito, R. (2016). *Quantum Espresso Hands-on Tutorial*. https://flex.phys.tohoku.ac.jp/QE/workshop_QE_2016/DFT-hands-on-nguyen.pdf
- Iqbal, M. A., Ashraf, N., Shahid, W., Afzal, D., Idrees, F., y Ahmad, R. (2021). Fundamentals of Density Functional Theory: Recent Developments, Challenges and Future Horizons. *IntechOpen*, 1–17. <https://doi.org/DOI:10.5772/intechopen.99019>
- Jeon, T., Kim, S. J., Yoon, J., Byun, J., Hong, H. R., Lee, T. W., Kim, J. S., Shin, B., y Kim, S. O. (2017). Hybrid Perovskites: Effective Crystal Growth for Optoelectronic Applications. *Advanced Energy Materials*, 7(19), 1–29. <https://doi.org/10.1002/aenm.201602596>
- Ji, D., Wang, S., Zhang, H., Wang, H., Zhang, B., Zhang, C., y Li, X. (2019). Why cannot all divalent cations completely substitute the Pb cations of CH₃NH₃PbI₃ perovskite? *Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics*, 383(17), 2130–2138. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2019.04.014>
- Jia, W., Wang, J., Chi, X., y Wang, L. W. (2017). GPU implementation of the linear scaling three dimensional fragment method for large scale electronic structure calculations. *Computer Physics Communications*, 211(March 2017), 8–15. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2016.07.003>
- Jiang, Y., Soufiani, A. M., Gentle, A., Huang, F., Ho-Baillie, A., y Green, M. A. (2016). Temperature dependent optical properties of CH₃NH₃PbI₃ perovskite by spectroscopic ellipsometry. *Applied Physics Letters*, 108(6). <https://doi.org/10.1063/1.4941710>
- Julio, J. R. (2021). *Cálculos AB Inicio de sistemas 2D y de baja dimensionalidad* [Tesis de doctorado en Física, Instituto Balseiro]. <https://medialibrary.uantwerpen.be/files/7636/bbf43ecc-92e5-4a0c-918f-e23a51963cfc.pdf>
- Kokalj, A. (1999). XCrySDen-a new program for displaying crystalline structures

- and electron densities. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 17(3–4), 176–179. [https://doi.org/10.1016/S1093-3263\(99\)00028-5](https://doi.org/10.1016/S1093-3263(99)00028-5)
- Kong, L. (2018). *Atomistic Modelling and Simulation*. https://www.academia.edu/40013165/Atomistic_Modelling_and_Simulation_Hands_On_Report
- Koshkaki, S. R. (2016). *An overview of Density-Functional-Theory (DFT) for students*. https://www.researchgate.net/publication/308235526_An_overview_of_Density-Functional-Theory_DFT_for_students
- Kostopoulou, A., Brintakis, K., Nasikas, N. K., y Stratakis, E. (2019). Perovskite nanocrystals for energy conversion and storage. *Nanophotonics*, 8(10), 1607–1640. <https://doi.org/10.1515/nanoph-2019-0119>
- Kumar, A., Kumar, A., y Krishnan, V. (2020). Perovskite Oxide Based Materials for Energy and Environment-Oriented Photocatalysis. *ACS Catalysis*, 10(17), 10253–10315. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c02947>
- Kushwaha, A. K. (2022). *A Brief Review of Density Functional Theory and Solvation Model*. 1–37. <https://doi.org/10.26434/chemrxiv-2022-vlhm0>
- Lee, J. H., Bristowe, N. C., Bristowe, P. D., y Cheetham, A. K. (2015). Role of hydrogen-bonding and its interplay with octahedral tilting in CH₃NH₃PbI₃. *Chemical Communications*, 51(29), 6434–6437. <https://doi.org/10.1039/c5cc00979k>
- Levi, A. (2018). Chapter 1 Semiconductor band structure and heterostructures. In *Essential Semiconductor Laser Device Physics* (Vol. 3, Issue May, pp. 1–26). Morgan y Claypool. <https://doi.org/10.1088/978-1-6432-7028-9ch1>
- Li, X., Zhao, L., Yu, J., Liu, X., Zhang, X., Liu, H., y Zhou, W. (2020). Water Splitting: From Electrode to Green Energy System. *Nano-Micro Letters*, 12(1), 1–29. <https://doi.org/10.1007/s40820-020-00469-3>
- Lin, L., Lu, J., y Ying, L. (2019). Numerical methods for Kohn-Sham density functional theory. *Acta Numerica*, 28, 405–539. <https://doi.org/10.1017/S0962492919000047>
- Liu, D., Li, S., Bian, F., y Meng, X. (2018). First-principles investigation on the electronic and mechanical properties of Cs-doped CH₃NH₃PbI₃. *Materials*,

- 11(7). <https://doi.org/10.3390/ma11071141>
- Liu, J., Xue, Y., Wang, Z., Xu, Z. Q., Zheng, C., Weber, B., Song, J., Wang, Y., Lu, Y., Zhang, Y., y Bao, Q. (2016). Two-Dimensional CH₃NH₃PbI₃ Perovskite: Synthesis and Optoelectronic Application. *ACS Nano*, 10(3), 3536–3542. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b07791>
- Martinez, V. C., Xie, H., Mingorance, A., Pereyra, C., Narymany, A., y Gómez, M. M. (2020). Carbon-based perovskite solar cells by screen printing with preheating. *Journal of Physics: Conference Series*, 1433(1). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1433/1/012009>
- Momma, K., y Izumi, F. (2011). VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, 44(6), 1272–1276. <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>
- Nandi, P., Giri, C., Joseph, B., Rath, S., Manju, U., y Topwal, D. (2016). CH₃NH₃PbI₃, A Potential Solar Cell Candidate: Structural and Spectroscopic Investigations. *Journal of Physical Chemistry A*, 120(49), 9732–9739. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b09718>
- Niloy, N. R., Chowdhury, M. I., Anowar, S., Islam, J., y Rhaman, M. M. (2020). Structural and Optical Characterization of Multiferroic BiFeO₃ Nanoparticles Synthesized at Different Annealing Temperatures. *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 12(5), 1–5. [https://doi.org/10.21272/jnep.12\(5\).05015](https://doi.org/10.21272/jnep.12(5).05015)
- Nkwachukwu, O. V., y Arotiba, O. A. (2021). Perovskite Oxide–Based Materials for Photocatalytic and Photoelectrocatalytic Treatment of Water. *Frontiers in Chemistry*, 9(April), 1–20. <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.634630>
- Ocaña Bribiesca, M. A. (2004). *Estructura electrónica de metales simples de lantánidos* [Tesis de Licenciatura en Física, Universidad de las Américas Puebla]. http://catarina.udlap.mx/u_dl_a/tales/documentos/lfa/ocana_b_ma/
- Ohring, M. (2002). A Review of Materials Science. *Materials Science of Thin Films (Second Edition)*, 16, 1–56. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-012524975-1/50004-5>
- Optics 4 Enginers. (2007). *Fundamentals of Semiconductor physics - Energy Bands*. http://www.optique-ingenieur.org/en/courses/OPI_ang_M05_C02/co/Contenu.html

- Ortiz, J. L., David, D., Zumeta-dube, I., Arriola-santamar, H., Betancourt, I., Santiago-jacinto, P., y Nava-etzana, N. (2013). Easy Synthesis of High-Purity BiFeO₃ Nanoparticles: New Insights Derived from the Structural, Optical, and Magnetic Characterization. *Inorganic Chemistry*, 52, 1–12. <https://doi.org/10.1021/ic400627c>
- Park, S., Seo, Y. S., Ahn, C. W., Woo, W. S., Kyhm, J., Lee, S. A., Kim, I. W., y Hwang, J. (2019). Temperature-dependent optical properties of hybrid organic-inorganic perovskite single crystals (CH₃NH₃PbI₃ and CH₃NH₃PbBr₃). *Journal of Physics D: Applied Physics*, 52(33). <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ab20fa>
- Pecovska, M., Aleksovska, S., Marinšek, M., y Dimitrovska-Lazova, S. (2014). Impedance and AC conductivity of GdCr(1-x)Co(x)O₃ (x = 0, 0.33, 0.5, 0.67 and 1) perovskites. *Journal of the American Ceramic Society*, 97(12), 3864–3871. <https://doi.org/10.1111/jace.13205>
- Pickett, W. E. (1989). Pseudopotential methods in condensed matter applications. *Computer Physics Reports*, 9(3), 115–197. [https://doi.org/10.1016/0167-7977\(89\)90002-6](https://doi.org/10.1016/0167-7977(89)90002-6)
- Sánchez, A., Navas, J., Gallardo, J. J., Martín, E. I., De Los Santos, D., Hernández, N. C., Alcántara, R., Toledo, J. H., y Fernández-Lorenzo, C. (2017). Hybrid Perovskite, CH₃NH₃PbI₃, for Solar Applications: An Experimental and Theoretical Analysis of Substitution in A and B Sites. *Journal of Nanomaterials*, 1–10. <https://doi.org/10.1155/2017/9768918>
- Scandolo, S., Giannozzi, P. I., Cavazzoni, C. I., de Gironcoli, S. I., Pasquarello, A. V., y Baroni, S. I. (2005). First-principles codes for computational crystallography in the Quantum-ESPRESSO package. *Z. Kristallogr*, 220, 574–579. <https://doi.org/10.1524/zkri.220.5.574.65062>
- Targhi, F. F., Jalili, Y. S., y Kanjouri, F. (2018). MAPbI₃ and FAPbI₃ perovskites as solar cells: Case study on structural, electrical and optical properties. *Results in Physics*, 10, 616–627. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.07.007>
- Tellez Garcia, B. (2015). *Adsorción de átomos metálicos sobre superficies de fosforo de boro* [Tesis de Licenciatura en Física Aplicada, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla].

<https://www.fcfm.buap.mx/assets/docs/docencia/tesis/fisica/2015/TellezGarciaBibiana.pdf>

- Vinatea Chávez, C. J. (2018). *Fabricación y caracterización de celdas solares de CH₃NH₃PbI₃ obtenidas por el tratamiento antisolvente* [Tesis Ingeniero Físico, Universidad Nacional de Ingeniería]. http://cybertesis.uni.edu.pe/bitstream/uni/17642/1/vinatea_cc.pdf
- Wang, Y., Gould, T., Dobson, J. F., Zhang, H., Yang, H., Yao, X., y Zhao, H. (2014). Density functional theory analysis of structural and electronic properties of orthorhombic perovskite CH₃NH₃PbI₃. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(4), 1424–1429. <https://doi.org/10.1039/c3cp54479f>
- Wierzbowska, M., y Majewski, J. A. (2011). Forces and atomic relaxation in density functional theory with the pseudopotential self-interaction correction. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 84(24), 1–9. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.245129>
- Xu, J., Chen, Y., y Dai, L. (2015). Efficiently photo-charging lithium-ion battery by perovskite solar cell. *Nature Communications*, 6, 1–7. <https://doi.org/10.1038/ncomms9103>
- Zhang, M., Jeerh, G., Zou, P., Lan, R., Wang, M., Wang, H., y Tao, S. (2021). Recent development of perovskite oxide-based electrocatalysts and their applications in low to intermediate temperature electrochemical devices. *Materials Today*. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2021.05.004>
- Zhong, M., Zeng, W., Tang, H., Wang, L. X., Liu, F. S., Tang, B., y Liu, Q. J. (2019). Band structures, effective masses and exciton binding energies of perovskite polymorphs of CH₃NH₃PbI₃. *Solar Energy*, 190(July), 617–621. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.08.055>

ANEXOS

ANEXO 1: Matriz de consistencia

Tabla 6

Matriz de consistencia de la metodología de investigación

PROBLEMA	OBJETIVOS	HIPÓTESIS	VARIABLES	METODOLOGÍA
Problema general	Objetivo general	Hipótesis general	Variable independiente	Diseño de investigación
¿Es posible conocer las bandas de energía de la perovskita de Yoduro de Plomo de Metilamonio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) para mostrar su comportamiento semiconductor?	Determinar las bandas de energía de la perovskita de Yoduro de Plomo de Metilamonio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$).	Mediante las bandas de energía se puede mostrar el comportamiento semiconductor de la perovskita de Yoduro de Plomo de Metilamonio ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$).	Estructura cristalina de la perovskita	El diseño de la investigación es descriptivo y se enfocará en determinar el comportamiento semiconductor del sistema $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ utilizando el programa de código abierto llamado <i>Quantum Espresso</i> . Así mismo, esta investigación corresponde a la física computacional aplicada a la ciencia de los materiales y forma parte del tipo de investigación básica.
Problemas específicos	Objetivos específicos	Hipótesis específicas	Variable dependiente	Tipo de investigación
¿Podemos determinar las bandas de energía de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ empleando el programa <i>Quantum Espresso</i> ?	Analizar las bandas de energía del $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ empleando el programa <i>Quantum Espresso</i> .	Mediante la estructura cristalina y la cantidad de átomos se puede determinar las bandas de energía de la perovskita de Yoduro de Plomo de Metilamonio $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ por medio de los cálculos de la energía total, densidad de estados y estructuras de bandas de energía en el programa <i>Quantum Espresso</i>	Bandas de energía	En esta investigación se identifican los siguientes procesos: En primer lugar, se realiza una revisión bibliográfica de las estructuras cristalinas de la perovskita de Yoduro de Plomo de Metilamonio. Posteriormente, se analiza y visualiza la estructura cristalina mediante el programa Vesta para identificar los átomos, las posiciones atómicas y los parámetros de red que lo componen. Por último, se calculan las bandas de energía de la perovskita utilizando el programa <i>Quantum Espresso</i> . En este cálculo se puede identificar la banda de valencia, la banda de conducción y la banda prohibida que presentan este material.
¿Es posible observar el comportamiento semiconductor de la perovskita $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ mediante las bandas de energía?	Determinar el comportamiento semiconductor del $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ mediante las bandas de energía.	Las bandas de energía muestran la formación de las bandas prohibidas, bandas de valencia y conducción de un material semiconductor.		Técnicas Se usará el programa Vesta para analizar y visualizar la estructura cristalina de la perovskita ortorrómbica ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$). El programa <i>Quantum Espresso</i> determinará la banda prohibida del perovskita.

ANEXO 2: Archivo *.cif de la estructura perovskita de CH₃NH₃PbI₃

#(C) 2016 by FIZ Karlsruhe - Leibniz Institute for Information Infrastructure. All rights reserved.

data_291372-ICSD

_database_code_ICSD 291372

_audit_creation_date 2015-08-01

_chemical_name_systematic 'Methylammonium lead iodide'

_chemical_formula_structural '(C H3 N H3) Pb I3'

_chemical_formula_sum 'C1 H6 I3 N1 Pb1'

_chemical_name_mineral Perovskite

_exptl_crystal_density_diffn 4.32

_publ_section_title

;

Role of hydrogen-bonding and its interplay with octahedral tilting in CH₃ NH₃ Pb I₃

;

loop_

_citation_id

_citation_journal_full

_citation_year

_citation_journal_volume

_citation_page_first

_citation_page_last

_citation_journal_id_ASTM

primary 'ChemComm - Chemical Communications' 2015 51 6434 6437

CHCOFS

loop_

_publ_author_name

'Lee, Jung-Hoon'

'Bristowe, Nicholas C.'

'Bristowe, Paul D.'

'Cheetham, Anthony K.'

_cell_length_a 8.844

_cell_length_b 12.592

_cell_length_c 8.563

_cell_angle_alpha 90.

_cell_angle_beta 90.

_cell_angle_gamma 90.

_cell_volume 953.61

_cell_formula_units_Z 4

_symmetry_space_group_name_H-M 'P n m a'

_symmetry_Int_Tables_number 62

loop_

_symmetry_equiv_pos_site_id

_symmetry_equiv_pos_as_xyz

1 'x+1/2, y, -z+1/2'

```

2 'x, -y+1/2, z'
3 '-x+1/2, y+1/2, z+1/2'
4 '-x, -y, -z'
5 '-x+1/2, -y, z+1/2'
6 '-x, y+1/2, -z'
7 'x+1/2, -y+1/2, -z+1/2'
8 'x, y, z'
loop_
_atom_type_symbol
_atom_type_oxidation_number
Pb2+ 2
I1- -1
N3- -3
C2- -2
H1+ 1
loop_
_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_symmetry_multiplicity
_atom_site_Wyckoff_symbol
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_occupancy
_atom_site_attached_hydrogens
Pb1 Pb2+ 4 b 0.5 0 0 . 1. 0
I1 I1- 4 c 0.476 0.25 0.938 . 1. 0
I2 I1- 8 d 0.176 0.017 0.172 . 1. 0
N1 N3- 4 c 0.953 0.75 0.023 . 1. 0
C1 C2- 4 c 0.908 0.25 0.075 . 1. 0
H1 H1+ 4 c 0.941 0.25 0.198 . 1. 0
H2 H1+ 8 d 0.842 0.178 0.048 . 1. 0
H3 H1+ 8 d 0.111 0.183 0.003 . 1. 0
H4 H1+ 4 c 0.978 0.75 0.142 . 1. 0
#End of TTdata_291372-ICSD

```


ANEXO 3: Archivo de entrada para la optimización de la estructura

```
&CONTROL
  calculation='vc-relax',
  prefix='MAPI',
  restart_mode='from_scratch',
  outdir='./',
  pseudo_dir = '/home/jons255/qe/qe6.6/pseudo2' ,
  wf_collect = .true. ,
  forc_conv_thr=1d-8,
/
&SYSTEM
 ibrav = 0,
  celldm(1) = 16.71274,
  nat = 48,
  ntyp = 5,
  ecutwfc = 25,
  ecutrho = 200 ,
  occupations = 'smearing' ,
  degauss = 0.02 ,
/
&ELECTRONS
  mixing_beta=0.7,
  conv_thr=1d-8,
/
&IONS
  ion_dynamics='bfgs',
/
&CELL
  cell_dynamics='bfgs',
  press=0.0,
  press_conv_thr=0.5,
/
CELL_PARAMETERS {alat}
  1.0000000000000000  0.0000000000000000  0.0000000000000000
  0.0000000000000000  1.406503164030898  0.0000000000000000
  0.0000000000000000  0.0000000000000000  0.939767047532499
ATOMIC_SPECIES
  Pb 207.20000 Pb.pbe-dn-kjpaw_psl.0.2.2.UPF
  I 126.90400 I.pbe-n-kjpaw_psl.0.2.UPF
  C 12.01060 C.pbe-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF
  H 1.00750 H.pbe-rrkjus_psl.1.0.0.UPF
  N 14.00650 N.pbe-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF
ATOMIC_POSITIONS (alat)
  Pb 0.5000000000000000  0.0000000000000000  0.0000000000000000
  Pb 0.0000000000000000  0.5000000000000000  0.5000000000000000
  Pb 0.0000000000000000  0.0000000000000000  0.5000000000000000
  Pb 0.5000000000000000  0.5000000000000000  0.0000000000000000
  I 0.1867600000000000  0.0191700000000000  0.1784200000000000
```

I	0.3132400000000000	0.5191700000000000	0.6784200000000000
I	0.3132400000000000	0.9808300000000000	0.6784200000000000
I	0.8132400000000000	0.5191700000000000	0.8215800000000000
I	0.8132400000000000	0.9808300000000000	0.8215800000000000
I	0.6867600000000000	0.4808300000000000	0.3215800000000000
I	0.6867600000000000	0.0191700000000000	0.3215800000000000
I	0.1867600000000000	0.4808300000000000	0.1784200000000000
I	0.4866600000000000	0.2500000000000000	0.9401000000000000
I	0.0133400000000000	0.7500000000000000	0.4401000000000000
I	0.5133400000000000	0.7500000000000000	0.0599000000000000
I	0.9866600000000000	0.2500000000000000	0.5599000000000000
N	0.9412100000000000	0.7500000000000000	0.0197700000000000
N	0.5587900000000000	0.2500000000000000	0.5197700000000000
N	0.0587900000000000	0.2500000000000000	0.9802300000000000
N	0.4412100000000000	0.7500000000000000	0.4802300000000000
C	0.9120300000000000	0.2500000000000000	0.0617700000000000
C	0.5879700000000000	0.7500000000000000	0.5617700000000000
C	0.0879700000000000	0.7500000000000000	0.9382300000000000
C	0.4120300000000000	0.2500000000000000	0.4382300000000000
H	0.3515800000000000	0.1792300000000000	0.4731600000000000
H	0.1484200000000000	0.6792300000000000	0.9731600000000000
H	0.1484200000000000	0.8207700000000000	0.9731600000000000
H	0.6484200000000000	0.6792300000000000	0.5268400000000000
H	0.6484200000000000	0.8207700000000000	0.5268400000000000
H	0.8515800000000000	0.3207700000000000	0.0268400000000000
H	0.8515800000000000	0.1792300000000000	0.0268400000000000
H	0.3515800000000000	0.3207700000000000	0.4731600000000000
H	0.6192700000000000	0.1836500000000000	0.4870200000000000
H	0.8807300000000000	0.6836500000000000	0.9870200000000000
H	0.8807300000000000	0.8163500000000000	0.9870200000000000
H	0.3807300000000000	0.6836500000000000	0.5129800000000000
H	0.3807300000000000	0.8163500000000000	0.5129800000000000
H	0.1192700000000000	0.3163500000000000	0.0129800000000000
H	0.1192700000000000	0.1836500000000000	0.0129800000000000
H	0.6192700000000000	0.3163500000000000	0.4870200000000000
H	0.5466200000000000	0.2500000000000000	0.6419100000000000
H	0.9533800000000000	0.7500000000000000	0.1419100000000000
H	0.4533800000000000	0.7500000000000000	0.3580900000000000
H	0.0466200000000000	0.2500000000000000	0.8580900000000000
H	0.4309200000000000	0.2500000000000000	0.3108900000000000
H	0.0690800000000000	0.7500000000000000	0.8108900000000000
H	0.5690800000000000	0.7500000000000000	0.6891100000000000
H	0.9309200000000000	0.2500000000000000	0.1891100000000000

K_POINTS automatic

5 5 5 1 1 1

ANEXO 4: Archivo de entrada para el cálculo scf con la estructura optima

```
&CONTROL
  calculation='scf',
  prefix='MAPI',
  restart_mode='from_scratch',
  outdir='./',
  pseudo_dir = '/home/jons255/qe/qe6.6/pseudo2' ,
  wf_collect = .true. ,
  forc_conv_thr=1d-8,
/
&SYSTEM
 ibrav = 0,
  celldm(1) = 16.71274,
  nat = 48,
  ntyp = 5,
  ecutwfc = 25,
  ecutrho = 200 ,
  occupations = 'smearing' ,
  degauss = 0.02 ,
/
&ELECTRONS
  mixing_beta=0.7,
  conv_thr=1d-8,
/
CELL_PARAMETERS {alat}
  0.983014261 -0.004212700 0.000142655
 -0.005855407 1.362231237 -0.000858236
  0.000275060 -0.001364756 0.949122062
ATOMIC_SPECIES
  Pb 207.20000 Pb.pbe-dn-kjpaw_psl.0.2.2.UPF
  I 126.90400 I.pbe-n-kjpaw_psl.0.2.UPF
  C 12.01060 C.pbe-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF
  H 1.00750 H.pbe-rrkjus_psl.1.0.0.UPF
  N 14.00650 N.pbe-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF
ATOMIC_POSITIONS (alat)
Pb      0.4987352043    -0.1773975136    0.0055323954
Pb      -0.0069398694    0.5175421070    0.4912633733
Pb      -0.0036521448    -0.1695572392    0.4987417941
Pb      0.4897489903    0.5286050876    0.0054937961
I       0.1976288306    -0.0887508464    0.2079449448
I       0.2589871851    0.4849780979    0.7028922874
I       0.2891547136    1.0763385206    0.6832777869
I       0.7763751109    0.4871033544    0.7739346695
I       0.8010218406    1.0780071999    0.7915522995
I       0.6925327586    0.4783266184    0.2872572186
I       0.6856472070    -0.0926297844    0.3136508841
```

I	0.2210795691	0.4781387629	0.2349576502
I	0.4774281212	0.1738556879	0.9143132879
I	0.0154413751	0.8606504739	0.4226945494
I	0.5035109945	0.8673409875	0.1292249521
I	0.9590201298	0.1728733826	0.5621915911
N	0.9195605182	0.7470737277	0.0652483846
N	0.5474921689	0.2220666477	0.5353719162
N	0.0592869411	0.2244061942	0.9445821594
N	0.4300882552	0.7468233603	0.4801370910
C	0.8989011782	0.2098181304	0.0806861109
C	0.5733141621	0.7483580699	0.5654045149
C	0.0802548698	0.7563384679	0.9291522448
C	0.4063263105	0.2128879538	0.4466874255
H	0.3430338655	0.1102089734	0.4776708996
H	0.1418520962	0.6539305564	0.9579286118
H	0.1479314331	0.8519512841	0.9669257872
H	0.6313081933	0.6412091279	0.5397252910
H	0.6404554315	0.8485557631	0.5335497789
H	0.8327873690	0.3095926419	0.0538587737
H	0.8353845328	0.1109834214	0.0437712768
H	0.3428846634	0.3172960163	0.4696205494
H	0.6182776465	0.1295675976	0.5108569268
H	0.8665643229	0.6439006390	0.9894587157
H	0.8506670020	0.8357821843	0.9808426477
H	0.3723461546	0.6456989103	0.5024722780
H	0.3625761091	0.8416542401	0.5076234191
H	0.1140893796	0.3257774178	0.0258817085
H	0.1271215177	0.1343763601	0.0278425123
H	0.6043537652	0.3232171775	0.5100474161
H	0.5216417613	0.2203444159	0.6528993263
H	0.9386497705	0.7514650795	0.1839337264
H	0.4541921896	0.7522464677	0.3626659213
H	0.0412154695	0.2256725601	0.8258165993
H	0.4367523801	0.2088561134	0.3258493736
H	0.0590852528	0.7610180075	0.8063637387
H	0.5458905493	0.7534126179	0.6869364978
H	0.9203033696	0.2058299963	0.2034675884

K_POINTS automatic

5 5 5 1 1 1

ANEXO 5: Archivo de entrada para el cálculo nscf con la estructura optima

```
&CONTROL
  calculation='nscf',
  prefix='MAPI',
  restart_mode='from_scratch',
  outdir='./',
  pseudo_dir = '/home/jons255/qe/qe6.6/pseudo2' ,
  wf_collect = .true. ,
  forc_conv_thr=1d-8,
  verbosity='high',
/
&SYSTEM
 ibrav = 0,
  celldm(1) = 16.71274,
  nat = 48,
  ntyp = 5,
  ecutwfc = 25,
  ecutrho = 200 ,
  occupations = 'tetrahedra' ,
  degauss = 0.02 ,
/
&ELECTRONS
  mixing_beta=0.7,
  conv_thr=1d-8,
/
CELL_PARAMETERS {alat}
  0.983014261 -0.004212700  0.000142655
 -0.005855407  1.362231237 -0.000858236
  0.000275060 -0.001364756  0.949122062
ATOMIC_SPECIES
  Pb 207.20000 Pb.pbe-dn-kjpaw_psl.0.2.2.UPF
  I 126.90400 I.pbe-n-kjpaw_psl.0.2.UPF
  C 12.01060 C.pbe-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF
  H 1.00750 H.pbe-rrkjus_psl.1.0.0.UPF
  N 14.00650 N.pbe-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF
ATOMIC_POSITIONS (alat)
Pb      0.4987352043    -0.1773975136    0.0055323954
Pb      -0.0069398694    0.5175421070    0.4912633733
Pb      -0.0036521448    -0.1695572392    0.4987417941
Pb      0.4897489903    0.5286050876    0.0054937961
I       0.1976288306    -0.0887508464    0.2079449448
I       0.2589871851    0.4849780979    0.7028922874
I       0.2891547136    1.0763385206    0.6832777869
I       0.7763751109    0.4871033544    0.7739346695
I       0.8010218406    1.0780071999    0.7915522995
I       0.6925327586    0.4783266184    0.2872572186
```

I	0.6856472070	-0.0926297844	0.3136508841
I	0.2210795691	0.4781387629	0.2349576502
I	0.4774281212	0.1738556879	0.9143132879
I	0.0154413751	0.8606504739	0.4226945494
I	0.5035109945	0.8673409875	0.1292249521
I	0.9590201298	0.1728733826	0.5621915911
N	0.9195605182	0.7470737277	0.0652483846
N	0.5474921689	0.2220666477	0.5353719162
N	0.0592869411	0.2244061942	0.9445821594
N	0.4300882552	0.7468233603	0.4801370910
C	0.8989011782	0.2098181304	0.0806861109
C	0.5733141621	0.7483580699	0.5654045149
C	0.0802548698	0.7563384679	0.9291522448
C	0.4063263105	0.2128879538	0.4466874255
H	0.3430338655	0.1102089734	0.4776708996
H	0.1418520962	0.6539305564	0.9579286118
H	0.1479314331	0.8519512841	0.9669257872
H	0.6313081933	0.6412091279	0.5397252910
H	0.6404554315	0.8485557631	0.5335497789
H	0.8327873690	0.3095926419	0.0538587737
H	0.8353845328	0.1109834214	0.0437712768
H	0.3428846634	0.3172960163	0.4696205494
H	0.6182776465	0.1295675976	0.5108569268
H	0.8665643229	0.6439006390	0.9894587157
H	0.8506670020	0.8357821843	0.9808426477
H	0.3723461546	0.6456989103	0.5024722780
H	0.3625761091	0.8416542401	0.5076234191
H	0.1140893796	0.3257774178	0.0258817085
H	0.1271215177	0.1343763601	0.0278425123
H	0.6043537652	0.3232171775	0.5100474161
H	0.5216417613	0.2203444159	0.6528993263
H	0.9386497705	0.7514650795	0.1839337264
H	0.4541921896	0.7522464677	0.3626659213
H	0.0412154695	0.2256725601	0.8258165993
H	0.4367523801	0.2088561134	0.3258493736
H	0.0590852528	0.7610180075	0.8063637387
H	0.5458905493	0.7534126179	0.6869364978
H	0.9203033696	0.2058299963	0.2034675884

K_POINTS automatic

10 10 10 1 1 1

ANEXO 6: Archivo de entrada para acceder a la densidad de estados total

```
&DOS
prefix='MAPI',
outdir='./',
fildos='MAPI.dos',
Emin=-18.0,
Emax=18.0,
DeltaE = 0.01,
fildos='MAPI.dos',
/
```

ANEXO 7: Archivo de entrada para acceder a la densidad de estado parcial

```
&projwfc
outdir = './'
prefix = 'MAPI'
ngauss= 0,
Emin=-18.0,
Emax=18.0,
degauss = 0.01
DeltaE=0.01 ! energy grid step (eV)
filpdos='MAPI.pdos',
/
```

ANEXO 8: Archivo del camino de simetría en la Zona de Brillouin

=====
=====
* * * SUPPORTING INFORMATION * * *
=====
=====

BEWARE: the conversion of selected k-point coordinates to format suitable for the PWscf is a new and untested feature.

!!! USE AT YOUR OWN RISK !!!
!!! PLEASE CHECK BELOW DATA FOR CONSISTENCY !!!

Number of selected k-points: 10

ORIGINAL DATASET

THE FOLLOWING k-POINT WERE SELECTED:
(crystal coordinates with respect to RECIPROCAL-PRIMITIVE vectors)

0.00000	0.00000	0.00000	G
0.50000	-0.00000	-0.00000	X
0.49694	0.49409	0.00001	S
0.00000	0.50000	0.00000	Y
0.00000	0.00000	0.00000	G
-0.00000	0.00000	0.50000	Z
0.50022	-0.00000	0.49980	U
0.49717	0.49261	0.49909	R
0.00001	0.49852	0.49928	T
-0.00000	0.00000	0.50000	Z

REPRODUCED(TRANSFORMED) DATASET for PWscf

IMPORTANT:
Check if the data presented below are consistent with the data from ORIGINAL DATASET !!!

Selected k-points in CARTESIAN coordinates:

0.00000	0.00000	0.00000	G
0.05751	0.00025	-0.00002	X
0.05734	0.04126	0.00004	S
0.00018	0.04150	0.00006	Y
0.00000	0.00000	0.00000	G
-0.00001	0.00004	0.05957	Z
0.05753	0.00028	0.05953	U
0.05735	0.04117	0.05950	R
0.00017	0.04142	0.05954	T
-0.00001	0.00004	0.05957	Z

Selected k-points in crystal coordinates:
(with respect to RECIPROCAL-PRIMITIVE vectors)

0.00000	0.00000	0.00000	G
0.50000	-0.00000	-0.00000	X
0.49694	0.49409	0.00001	S
-0.00000	0.50000	-0.00000	Y
0.00000	0.00000	0.00000	G
0.00000	0.00000	0.50000	Z
0.50022	-0.00000	0.49980	U
0.49717	0.49261	0.49909	R
0.00001	0.49852	0.49928	T
0.00000	0.00000	0.50000	Z

Selected k-points in crystal coordinates:
(with respect to RECIPROCAL-CONVENTIONAL vectors)

0.00000	0.00000	0.00000	G
0.50000	-0.00000	-0.00000	X
0.49694	0.49409	0.00001	S
-0.00000	0.50000	-0.00000	Y
0.00000	0.00000	0.00000	G
0.00000	0.00000	0.50000	Z
0.50022	-0.00000	0.49980	U
0.49717	0.49261	0.49909	R
0.00001	0.49852	0.49928	T
0.00000	0.00000	0.50000	Z

The content of the generated PWscf K_POINTS file is the following:

K_POINTS crystal

34

0.0000000000	0.0000000000	0.0000000000	1.0
0.1250000000	0.0000000000	0.0000000000	1.0
0.2500000000	0.0000000000	0.0000000000	1.0
0.3750000000	0.0000000000	0.0000000000	1.0
0.5000000000	0.0000000000	0.0000000000	1.0
0.4989800000	0.1646966667	0.0000033333	1.0
0.4979600000	0.3293933333	0.0000066667	1.0
0.4969400000	0.4940900000	0.0000100000	1.0
0.3727050000	0.4955675000	0.0000075000	1.0
0.2484700000	0.4970450000	0.0000050000	1.0
0.1242350000	0.4985225000	0.0000025000	1.0
0.0000000000	0.5000000000	0.0000000000	1.0
0.0000000000	0.3333333333	0.0000000000	1.0
0.0000000000	0.1666666667	0.0000000000	1.0
0.0000000000	0.0000000000	0.0000000000	1.0
0.0000000000	0.0000000000	0.1000000000	1.0
0.0000000000	0.0000000000	0.2000000000	1.0

0.0000000000	0.0000000000	0.3000000000	1.0
0.0000000000	0.0000000000	0.4000000000	1.0
0.0000000000	0.0000000000	0.5000000000	1.0
0.1250550000	0.0000000000	0.4999500000	1.0
0.2501100000	0.0000000000	0.4999000000	1.0
0.3751650000	0.0000000000	0.4998500000	1.0
0.5002200000	0.0000000000	0.4998000000	1.0
0.4992033333	0.1642033333	0.4995633333	1.0
0.4981866667	0.3284066667	0.4993266667	1.0
0.4971700000	0.4926100000	0.4990900000	1.0
0.3728800000	0.4940875000	0.4991375000	1.0
0.2485900000	0.4955650000	0.4991850000	1.0
0.1243000000	0.4970425000	0.4992325000	1.0
0.0000100000	0.4985200000	0.4992800000	1.0
0.0000066667	0.3323466667	0.4995200000	1.0
0.0000033333	0.1661733333	0.4997600000	1.0
-0.0000000000	0.0000000000	0.5000000000	1.0

ANEXO 9: Archivo de entrada para el cálculo de bandas

```
&CONTROL
  calculation = 'bands' ,
  restart_mode = 'from_scratch' ,
  wf_collect = .true. ,
  outdir =
'/home/jons255/Escritorio/INSTALACION_QUANTUM_OTROS/Mapbi/OPTIMIZ
ATION/New_Optimizacion/scf/scf_con_optm/nscf/bands/' ,
  pseudo_dir = '/home/jons255/qe/qe6.6/pseudo2' ,
  prefix = 'MAPI' ,
  verbosity = 'high' ,
  forc_conv_thr = 1d-8 ,
/
&SYSTEM
 ibrav = 0,
  celldm(1) = 16.71274,
  nat = 48,
  ntyp = 5,
  ecutwfc = 25 ,
  ecutrho = 200 ,
  occupations = 'smearing' ,
  degauss = 0.02 ,
/
&ELECTRONS
  conv_thr = 1d-8 ,
  mixing_beta = 0.7 ,
/
CELL_PARAMETERS alat
 0.983014261 -0.004212700 0.000142655
-0.005855407 1.362231237 -0.000858236
0.000275060 -0.001364756 0.949122062
ATOMIC_SPECIES
Pb 207.20000 Pb.pbe-dn-kjpaw_psl.0.2.2.UPF
I 126.90400 I.pbe-n-kjpaw_psl.0.2.UPF
C 12.01060 C.pbe-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF
H 1.00750 H.pbe-rrkjus_psl.1.0.0.UPF
N 14.00650 N.pbe-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF
ATOMIC_POSITIONS alat
Pb 0.498735204 -0.177397514 0.005532395
Pb -0.006939869 0.517542107 0.491263373
Pb -0.003652145 -0.169557239 0.498741794
Pb 0.489748990 0.528605088 0.005493796
I 0.197628831 -0.088750846 0.207944945
I 0.258987185 0.484978098 0.702892287
I 0.289154714 1.076338521 0.683277787
I 0.776375111 0.487103354 0.773934670
I 0.801021841 1.078007200 0.791552299
```

I	0.692532759	0.478326618	0.287257219
I	0.685647207	-0.092629784	0.313650884
I	0.221079569	0.478138763	0.234957650
I	0.477428121	0.173855688	0.914313288
I	0.015441375	0.860650474	0.422694549
I	0.503510995	0.867340987	0.129224952
I	0.959020130	0.172873383	0.562191591
N	0.919560518	0.747073728	0.065248385
N	0.547492169	0.222066648	0.535371916
N	0.059286941	0.224406194	0.944582159
N	0.430088255	0.746823360	0.480137091
C	0.898901178	0.209818130	0.080686111
C	0.573314162	0.748358070	0.565404515
C	0.080254870	0.756338468	0.929152245
C	0.406326311	0.212887954	0.446687426
H	0.343033865	0.110208973	0.477670900
H	0.141852096	0.653930556	0.957928612
H	0.147931433	0.851951284	0.966925787
H	0.631308193	0.641209128	0.539725291
H	0.640455431	0.848555763	0.533549779
H	0.832787369	0.309592642	0.053858774
H	0.835384533	0.110983421	0.043771277
H	0.342884663	0.317296016	0.469620549
H	0.618277647	0.129567598	0.510856927
H	0.866564323	0.643900639	0.989458716
H	0.850667002	0.835782184	0.980842648
H	0.372346155	0.645698910	0.502472278
H	0.362576109	0.841654240	0.507623419
H	0.114089380	0.325777418	0.025881708
H	0.127121518	0.134376360	0.027842512
H	0.604353765	0.323217178	0.510047416
H	0.521641761	0.220344416	0.652899326
H	0.938649770	0.751465079	0.183933726
H	0.454192190	0.752246468	0.362665921
H	0.041215469	0.225672560	0.825816599
H	0.436752380	0.208856113	0.325849374
H	0.059085253	0.761018008	0.806363739
H	0.545890549	0.753412618	0.686936498
H	0.920303370	0.205829996	0.203467588

K_POINTS crystal

34

0.000000000	0.000000000	0.000000000	1.000000000
0.125000000	0.000000000	0.000000000	1.000000000
0.250000000	0.000000000	0.000000000	1.000000000
0.375000000	0.000000000	0.000000000	1.000000000
0.500000000	0.000000000	0.000000000	1.000000000
0.498980000	0.164696667	0.000003333	1.000000000
0.497960000	0.329393333	0.000006667	1.000000000

0.496940000	0.494090000	0.000010000	1.000000000
0.372705000	0.495567500	0.000007500	1.000000000
0.248470000	0.497045000	0.000005000	1.000000000
0.124235000	0.498522500	0.000002500	1.000000000
0.000000000	0.500000000	0.000000000	1.000000000
0.000000000	0.333333333	0.000000000	1.000000000
0.000000000	0.166666667	0.000000000	1.000000000
0.000000000	0.000000000	0.000000000	1.000000000
0.000000000	0.000000000	0.100000000	1.000000000
0.000000000	0.000000000	0.200000000	1.000000000
0.000000000	0.000000000	0.300000000	1.000000000
0.000000000	0.000000000	0.400000000	1.000000000
0.000000000	0.000000000	0.500000000	1.000000000
0.125055000	0.000000000	0.499950000	1.000000000
0.250110000	0.000000000	0.499900000	1.000000000
0.375165000	0.000000000	0.499850000	1.000000000
0.500220000	0.000000000	0.499800000	1.000000000
0.499203333	0.164203333	0.499563333	1.000000000
0.498186667	0.328406667	0.499326667	1.000000000
0.497170000	0.492610000	0.499090000	1.000000000
0.372880000	0.494087500	0.499137500	1.000000000
0.248590000	0.495565000	0.499185000	1.000000000
0.124300000	0.497042500	0.499232500	1.000000000
0.000010000	0.498520000	0.499280000	1.000000000
0.000006667	0.332346667	0.499520000	1.000000000
0.000003333	0.166173333	0.499760000	1.000000000
-0.000000000	0.000000000	0.500000000	1.000000000

ANEXO 10: Archivo de entrada para acceder a la información de las bandas de energía

```
&bands  
prefix='MAPI',  
outdir='./',  
filband='MAPI.dat',  
/
```