

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA
FÍSICA BACHARELADO

YESSAMIN GABRIELA DE LIMA COSTA

**UMA ANÁLISE DAS CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS DO
SILÍCIO APLICANDO MÉTODOS DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS**

Campo Grande, MS

2024

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA
CURSO DE FÍSICA BACHARELADO

YESSAMIN GABRIELA DE LIMA COSTA

**UMA ANÁLISE DAS CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS DO
SILÍCIO APLICANDO MÉTODOS DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS**

Orientador: Dr. Diogo Duarte dos Reis

Coorientador: Dr. Vinicius Pascotto Gastaldo

Monografia apresentada ao Instituto de Física da
Universidade Federal de Mato Grosso do Sul,
como um dos pré-requisitos para obter-se o título
de Bacharel em Física.

Campo Grande, MS

2024

Para minha mãe.

Sem ela, eu jamais conseguiria.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador durante a graduação, Dr. Diogo Duarte dos Reis, por me ajudar a concluir este trabalho e me fazer entender que os estudos salvam.

Agradeço ao meu coorientador, Dr. Vinicius Pascotto Gastaldo, pela paciência e disponibilidade para me ensinar.

Agradeço ao Dr. Além-Mar Bernardes Gonçalves, por me deixar fazer parte de um dos projetos mais maravilhosos do Instituto de Física da UFMS, o DemoFísica. E além disso, expandir minha mente em nossas conversas.

O que não posso calcular, não entendo.
(adaptado de Richard P. Feynman)

RESUMO

O silício é um material semicondutor amplamente utilizado na indústria eletrônica, portanto, a compreensão precisa de suas propriedades estruturais é essencial para otimizar suas aplicações em dispositivos como transistores, circuitos integrados, células solares, além disso, os componentes baseados em silício são amplamente usados em sensores para automóveis, dispositivos médicos e sistemas de automação. Dessa forma, este trabalho tem por objetivo a análise introdutória da estrutura cristalina e eletrônica do silício, utilizando simulações realizadas no Quantum ESPRESSO, com base em métodos de primeiros princípios. A metodologia usada foi a Teoria do Funcional da Densidade (DFT), um método *ab initio* para a solução da equação de Schrodinger, utilizando um funcional PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof). Em particular, foi feita uma análise sobre o resultado da aproximação aplicada ao termo de troca e correlação do funcional da densidade, uma área que, sem dúvida, representa um dos focos de maior atividade de pesquisa atualmente. Os resultados obtidos para as propriedades estruturais e eletrônicas do silício mostram um bom alinhamento com os dados experimentais, reforçando a relevância das simulações computacionais no estudo e desenvolvimento de materiais.

Palavras-chave: silício, Quantum ESPRESSO, método de primeiros princípios, propriedades estruturais, DFT, semicondutores.

SIGLAS

DFT - Density Functional Theory (Teoria do Funcional da Densidade);

PWSCF - Plane-Wave Self-Consistent Field (Onda Plana e Campo Autoconsistente);

DOS - Density of States (Densidade de Estados);

SCF - Self-Consistent Field (Campo Autoconsistente);

nSCF - Non-self-consistent Field (Campo não Autoconsistente);

PP - Pseudopotentials (Pseudopotenciais);

PBE - Perdew-Burke-Ernzerhof;

CS - Cúbica Simples;

CCC - Cúbica de Corpo Centrado;

CFC - Cúbica de Face Centrada.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	9
2. ESTRUTURA CRISTALINA.....	10
2.1 Caracterização do cristal.....	10
2.2 Célula unitária.....	11
2.3 Célula de Wigner-Seitz.....	11
2.4 Tipos de redes cristalinas.....	12
2.4.1 Redes em duas dimensões.....	13
2.4.2 Redes em três dimensões.....	14
2.5 Rede Recíproca.....	18
2.5.1 Definição.....	18
2.5.2 Vetores recíprocos e planos cristalinos.....	18
2.5.3 Redes recíprocas para CS, CCC e CFC.....	19
2.6 Estrutura do Silício.....	20
3. TEORIA DE BANDAS DE ENERGIA.....	23
3.1 Modelo de Kronig-Penney.....	23
3.2 Metais.....	24
3.3 Semicondutores.....	24
3.4 Isolantes.....	25
4. TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE.....	27
4.1 Estudo de sistemas de muitos corpos.....	27
4.2 Teoria do funcional da densidade.....	28
4.3 Teoremas de Hohenberg e Kohn.....	29
4.3.1 Primeiro teorema.....	29
4.3.2 Segundo teorema.....	30
4.4 Métodos da Teoria.....	31
4.4.1 Aproximações.....	33
4.4.2 Método de ondas planas e pseudopotenciais.....	33

4.4.3 Método de base localizada.....	33
4.4.4 Método LAPW.....	34
4.4.5 Método DFT+U.....	34
4.4.6 Método de interação de Van Der Waals.....	34
5. METODOLOGIA.....	35
5.1 Quantum Espresso.....	35
5.2 Sequência de cálculos.....	36
5.2.1 Vc-relax.....	36
5.2.2 SCF.....	36
5.2.3 nSCF.....	36
5.2.4 DOS.....	37
5.2.5 BANDS.....	37
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	39
7. CONCLUSÃO.....	48
8. REFERÊNCIAS.....	49
9. APÊNDICE A - CÁLCULO DE RELAXAÇÃO VC-RELAX.....	51
10. APÊNDICE B - CÁLCULO DE CAMPO AUTOCONSISTENTE (SCF).....	52
11. APÊNDICE C - CÁLCULO DE CAMPO AUTOCONSISTENTE (nSCF).....	53
12. APÊNDICE D - CÁLCULO DE DENSIDADE DE ESTADOS (DOS).....	54
13. APÊNDICE E - CÁLCULO DA ESTRUTURA DE BANDAS (BANDS).....	55
14. APÊNDICE F - CÁLCULO PARA PROCESSAMENTO E PLOT DAS BANDAS..	56

1. INTRODUÇÃO

O silício (Si) é um dos materiais mais fundamentais e amplamente utilizados na tecnologia moderna, especialmente no campo da eletrônica e da optoeletrônica. Sua versatilidade, baixo custo e propriedades semicondutoras únicas o tornam a base da indústria de dispositivos semicondutores, que inclui desde transistores em circuitos integrados até células solares e dispositivos de armazenamento de dados. A compreensão detalhada das propriedades estruturais do silício é crucial para otimizar suas aplicações e para o avanço contínuo de tecnologias baseadas nesse material.

A estrutura cristalina do silício é cúbica do tipo diamante, possuindo uma rede cúbica de face centrada (FCC) e uma base composta por dois átomos de silício, sendo essa estrutura, um dos principais fatores que determina suas propriedades eletrônicas e mecânicas. A interação entre os átomos de silício e a maneira como suas posições se organizam no espaço afetam diretamente sua condutividade, rigidez e resposta a estímulos externos, como a temperatura e a pressão. Portanto, um estudo aprofundado das propriedades estruturais do silício é essencial para explorar novas formas de utilizá-lo de maneira mais eficiente em dispositivos eletrônicos e em novos materiais avançados.

Nos últimos anos, estudos computacionais baseados na teoria de primeiros princípios, têm se destacado como uma poderosa ferramenta para investigar as propriedades dos materiais em nível atômico. Um dos pacotes de *software* existentes para esse fim é o Quantum ESPRESSO, amplamente utilizado para realizar simulações baseadas na teoria do funcional da densidade (DFT), permitindo uma modelagem das interações entre elétrons e núcleos atômicos. Esse método não depende de parâmetros empíricos, sendo capaz de prever com grande acuracidade propriedades estruturais, eletrônicas, magnéticas e dinâmicas de materiais a partir de princípios fundamentais da mecânica quântica.

Por exemplo, no Estudo teórico das características eletrônicas do cristal de silício-carbono como semicondutor usando Quantum Espresso (AYOUBI-CHIANEH, 2022), simulações quânticas são aplicadas para determinar as características eletrônicas do cristal de Silício Carbono (SiC), como sua estrutura de bandas e sua densidade de estados. Seguindo a mesma linha de pesquisa, este trabalho tem como objetivo investigar as propriedades estruturais do silício utilizando o Quantum ESPRESSO. Através da otimização da estrutura do Silício, será possível investigar a densidade de estados, estrutura de bandas e *gap* indireto, comparando, quando disponível, com resultados experimentais.

2. ESTRUTURA CRISTALINA

2.1 A CARACTERIZAÇÃO DO CRISTAL

No século XVIII, a morfologia cristalina era explicada pela hipótese de que os cristais seriam constituídos por blocos elementares repetidos nas três direções do espaço. Esta hipótese foi confirmada por Max Von Laue no início do século XX, através da experiência que lhe valeu o prêmio Nobel: interferência construtiva no diagrama de raios X espalhados por um monocristal.

Portanto, pode-se definir os cristais como qualquer material que apresenta um difratograma com máximos bem definidos.

Dessa forma, a homogeneidade garante que quaisquer propriedades cristalinas independem da posição no seu interior e, devido à anisotropia, as propriedades físicas tais como condutividade elétrica e elasticidade são direcionais.

Outro conceito importante é o de rede cristalina. Todos os cristais podem ser descritos em termos de uma rede, com um grupo de átomos ligado a cada ponto dessa. Esse grupo é chamado de base, que quando repetidas no espaço formam a estrutura cristalina.

A rede é definida por três vetores de translação \vec{a}_1 , \vec{a}_2 e \vec{a}_3 de tal forma que o arranjo atômico parece o mesmo olhando de qualquer perspectiva de um determinado ponto \vec{r} , e também quando olhando de um ponto \vec{r}' :

$$\vec{r}' = \vec{r} + u_1 \vec{a}_1 + u_2 \vec{a}_2 + u_3 \vec{a}_3 \quad (1)$$

em que u_1 , u_2 e u_3 são quaisquer inteiros. O conjunto de pontos \vec{r}' define uma rede de Bravais. A relação lógica é: **rede + base = estrutura cristalina**. A célula unitária da rede é definida como o paralelepípedo formado pelos vetores não coplanares \vec{a}_i , com volume $\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$, que quando deslocado por vetores de translação \vec{T} , preenche todo o espaço.

$$\vec{T} = u_1 \vec{a}_1 + u_2 \vec{a}_2 + u_3 \vec{a}_3 \quad (2)$$

2.2 CÉLULA UNITÁRIA

A célula unitária é a menor unidade repetitiva de uma rede cristalina, definida pelos vetores primitivos \vec{a}_1 , \vec{a}_2 e \vec{a}_3 , que geram todos os pontos da rede por combinações lineares inteiras desses vetores. O volume da célula unitária, V , é dado por:

$$V = |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)| \quad (3)$$

Outra forma para se escolher uma célula primitiva é com o método de Wigner-Seitz.

2.3 CÉLULA DE WIGNER-SEITZ

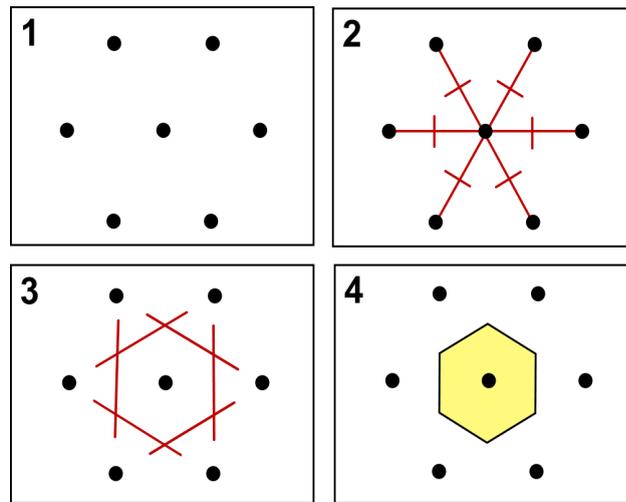
A célula de Wigner-Seitz define a menor região que, ao ser repetida, reconstrói toda a rede, delimitando o espaço mais próximo de cada ponto da rede cristalina. Essa célula reflete as propriedades de simetria da rede, sendo essencial para o estudo de fenômenos como difração de raios X, propagação de ondas em sólidos e interação entre átomos. Além disso, a célula de Wigner-Seitz é amplamente utilizada em cálculos computacionais. Ademais, tem um papel crucial no estudo das propriedades eletrônicas, complementando a zona de Brillouin no espaço recíproco, e ajudando a entender a distribuição de elétrons e as interações interatômicas. Com sua interpretação intuitiva e visual, a célula de Wigner-Seitz permite compreender como os átomos ocupam o espaço em diferentes redes cristalinas, facilitando a análise de simetria.

Essa célula é construída a partir de um ponto da rede definindo a simetria de um cristal.

Para construir a célula (Figura 1), utiliza-se o seguinte método:

1. Escolher um ponto da rede;
2. Traçar segmentos de reta entre o ponto escolhido e seus vizinhos mais próximos;
3. No ponto médio desses segmentos desenhar planos perpendiculares a eles;
4. A região fechada em torno do ponto escolhido é a célula de Wigner-Seitz.

Figura 1 - Esquema da Construção Bidimensional da Célula de Wigner-Seitz



Fonte: (WIKIPÉDIA, 2013).

2.4 TIPOS DE REDE CRISTALINA

O mapeamento das redes cristalinas é feito por um vetor de translação \vec{T} e operações de simetria, por exemplo: identidade, inversão, rotação, reflexão de um plano horizontal, vertical ou diagonal e rotação imprópria. Uma operação comum, é a rotação em torno de um eixo que passa por um ponto da rede.

Existem redes cujo eixo de rotação de primeira, segunda, terceira, quarta e sexta ordem consegue fazer o mapeamento. Estas correspondem a: 2π , $\frac{2\pi}{2}$, $\frac{2\pi}{3}$, $\frac{2\pi}{4}$, $\frac{2\pi}{6}$ e os múltiplos inteiros dessas frações. Os símbolos para cada uma, é, respectivamente: 1, 2, 3, 4 e 6. Em duas dimensões, existem apenas cinco redes distintas que nos possibilitam aplicar rotações e obter a mesma célula após a operação de simetria. Ou seja, somente células unitárias construídas a partir destas redes podem preencher todo o espaço e não deixar nenhum espaço vazio.

Em homenagem a Auguste Bravais que demonstrou sua existência em 1848, a rede de Bravais é um arranjo infinito e discreto de pontos dispostos organizadamente no espaço, tal que a disposição e orientação dos pontos é exatamente idêntica, a partir de qualquer ponto da rede.

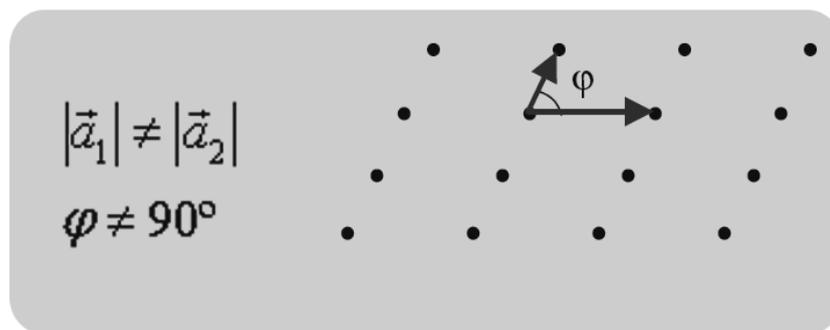
2.4.1 REDES EM DUAS DIMENSÕES

Existem cinco redes de Bravais em duas dimensões. Estas são obtidas impondo certas restrições aos eixos \vec{a}_1 e \vec{a}_2 . As restrições são chamadas de reflexões especulares e nos levam à rede oblíqua e às quatro redes especiais. Bidimensionalmente, um conjunto de pontos \vec{R} , é definido por:

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 \quad (4)$$

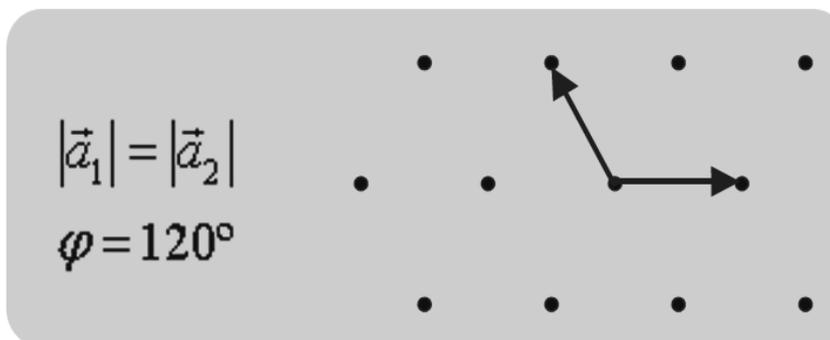
em que \vec{a}_1 e \vec{a}_2 , são vetores primitivos da rede (linearmente independentes) e n_1 e n_2 varrem os números inteiros.

Figura 2 - Rede de Bravais Bidimensional Oblíqua



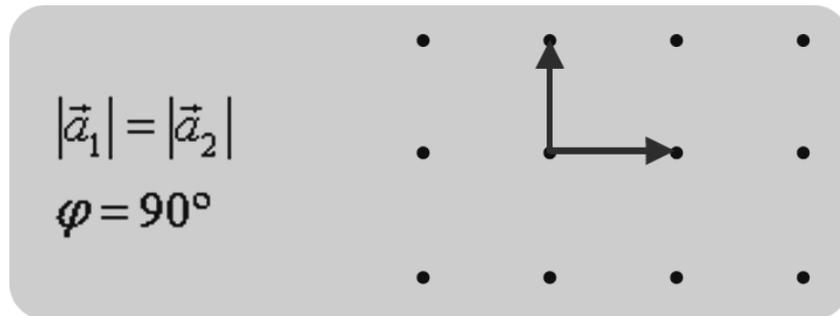
Fonte: (CUBERO, 2010).

Figura 3 - Rede de Bravais Bidimensional Hexagonal



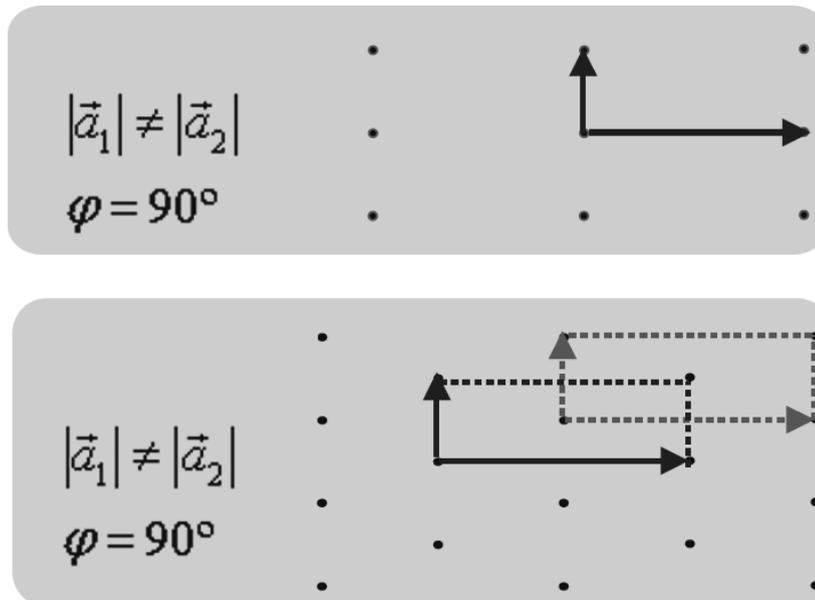
Fonte: (CUBERO, 2010).

Figura 4 - Rede de Bravais Bidimensional Quadrada



Fonte: (CUBERO, 2010).

Figura 5 - Redes de Bravais Bidimensionais Retangular e Retangular Centrada



Fonte: (CUBERO, 2010).

2.4.2 REDES EM TRÊS DIMENSÕES

Para as redes tridimensionais, existem 14 tipos. A rede geral, conhecida como triclinica e outras 13 especiais. Para facilitar, as redes em 3D foram agrupadas em sete sistemas cristalinos: triclinico, monoclinico, ortorrômbico, tetragonal, cúbico, trigonal e hexagonal. Tridimensionalmente, um conjunto de pontos \vec{R} , é definido como:

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad (5)$$

em que \vec{a}_1 , \vec{a}_2 e \vec{a}_3 são vetores primitivos da rede (linearmente independentes) e n_1 , n_2 e n_3 varrem os números inteiros.

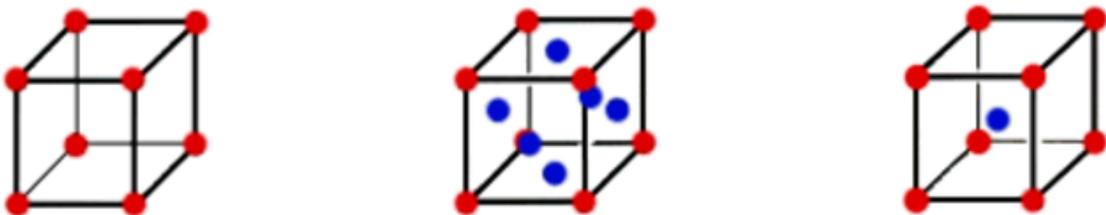
Tabela 1 - Sistemas Cristalinos, Número de Redes e o Ângulo entre os Eixos das Redes de Bravais Tridimensionais

Sistema de Cristalização	Número de Redes	Eixos	Ângulos entre os eixos
Cúbico	3	$a_1 = a_2 = a_3$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	2	$a_1 = a_2 \neq a_3$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Ortorrômico	4	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonal	1	$a_1 = a_2 \neq a_3$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$
Romboédrico ou Trigonal	1	$a_1 = a_2 = a_3$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
Monoclínico	2	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$	$\alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$
Triclínico	1	$a_1 \neq a_2 \neq a_3$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

Fonte: Autora.

Ao todo, existem 14 redes bravais em três dimensões. O sistema cúbico possui 3 estruturas, são estas: cúbica simples, cúbica de corpo centrado e cúbica de face centrada (Figura 6).

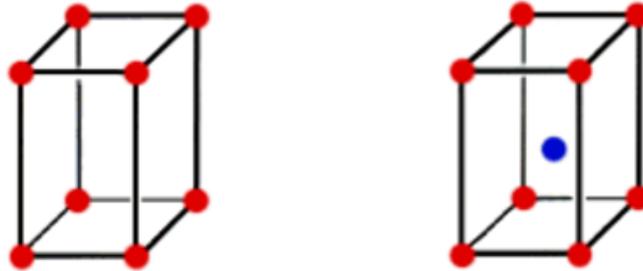
Figura 6 - Redes de Bravais Tridimensionais Cúbicas Simples, de Face Centrada e de Corpo Centrado



Fonte: (MARÇAL, 2015).

O sistema tetragonal possui 2 estruturas, são estas: tetragonal simples e tetragonal de corpo centrado (Figura 7).

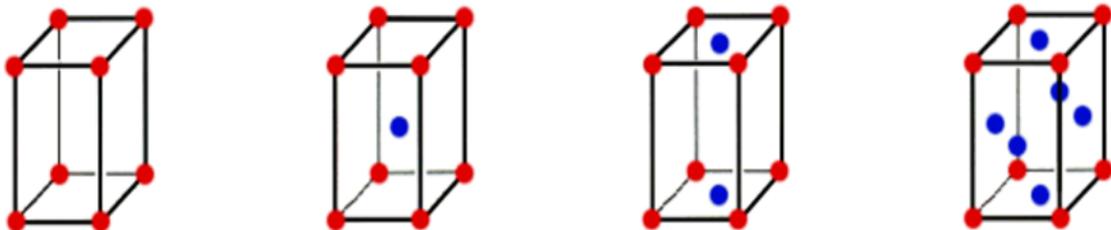
Figura 7 - Redes de Bravais Tridimensionais Tetragonais Simples e de Corpo Centrado



Fonte: (MARÇAL, 2015).

O sistema ortorrômbico tem 4 estruturas: ortogonal simples, de base centrada, de corpo centrado e de face centrada (Figura 8).

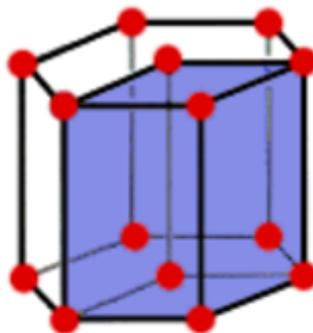
Figura 8 - Redes de Bravais Tridimensionais Ortorrômbicas Simples, de Corpo Centrado, de Base Centrada e de Face Centrada



Fonte: (MARÇAL, 2015).

O sistema hexagonal possui 1 estrutura hexagonal simples (Figura 9).

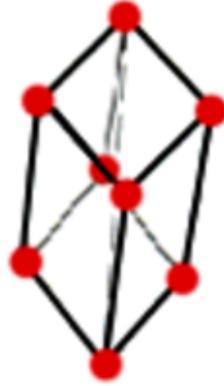
Figura 9 - Rede de Bravais Tridimensional Hexagonal Simples



Fonte: (MARÇAL, 2015).

O sistema romboédrico possui 1 estrutura: romboédrico simples (Figura 10).

Figura 10 - Rede de Bravais Tridimensional Romboédrica Simples



Fonte: (MARÇAL, 2015).

O sistema monoclinico possui 2 estruturas: monoclinico simples e de base centrada (Figura 11).

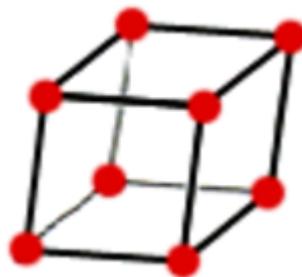
Figura 11 - Redes de Bravais Tridimensionais Monoclinicas Simples e de Base Centrada



Fonte: (MARÇAL, 2015).

O sistema triclínico possui 1 estrutura: triclínico simples (Figura 12).

Figura 12 - Rede de Bravais Triclínica Simples



Fonte: (MARÇAL, 2015).

2.5 REDE RECÍPROCA

A rede recíproca é um conceito fundamental em física e cristalografia, utilizado para descrever a relação entre o espaço real, onde os átomos estão dispostos em uma estrutura cristalina, e o espaço de difração, onde as interações da radiação com os cristais são analisadas. Ela desempenha um papel crucial na interpretação dos padrões de difração, como os obtidos em experimentos com raios X, e oferece uma maneira elegante de visualizar e compreender os processos de difração em materiais cristalinos. Este capítulo tem como objetivo explorar os conceitos fundamentais da rede recíproca, suas propriedades e suas aplicações.

2.5.1 DEFINIÇÃO

Dada uma rede cristalina no espaço real, que é definida por um conjunto de vetores \vec{a}_1, \vec{a}_2 e \vec{a}_3 (vetores de base), a rede recíproca será uma nova rede definida por três vetores recíprocos, \vec{b}_1, \vec{b}_2 e \vec{b}_3 que são obtidos a partir dos vetores da rede real. A relação entre esses vetores é dada pelas seguintes equações:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{V} (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3) \quad (6)$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{V} (\vec{a}_1 \times \vec{a}_3) \quad (7)$$

$$\vec{b}_3 = \frac{2\pi}{V} (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2) \quad (8)$$

em que $V = |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)|$ é o volume da célula unitária no espaço real. Os vetores recíprocos são ortogonais entre si e têm uma magnitude inversamente proporcional à distância entre os planos atômicos correspondentes na rede real. Essa definição permite construir uma rede recíproca a partir da rede cristalina real.

2.5.2 VETORES RECÍPROCOS E PLANOS CRISTALINOS

Cada vetor \vec{b}_i está relacionado a um plano cristalino específico, sendo perpendicular a este plano.

Os índices de Miller são uma notação utilizada na cristalografia para descrever planos e direções em redes cristalinas. Representados por três números inteiros (h, k, l) , eles indicam as interseções do plano cristalino com os eixos coordenados da célula unitária, em termos de frações dos comprimentos dos vetores básicos. Esses índices são úteis para caracterizar propriedades estruturais dos materiais, como orientação dos cristais, análise de difração de raios X e crescimento de superfícies. Por exemplo, o plano (100) é paralelo aos eixos y e z , mas corta o eixo x na unidade da célula.

Logo, uma rede cúbica simples, os planos com índices de Miller (h, k, l) têm um vetor recíproco $\vec{b} = (h, k, l)$, e a distância entre os planos é dada por $d = \frac{1}{|\vec{b}|}$, em que $|\vec{b}|$ é a magnitude do vetor recíproco.

2.5.3 REDES RECÍPROCAS PARA CS, CCC E CFC

A rede cúbica simples (CS) é a estrutura cristalina mais básica, onde cada célula unitária contém um único átomo no vértice. Seus vetores de rede têm a mesma magnitude $|\vec{a}|$ e estão ortogonalmente alinhados, sua rede direta é:

$$\vec{a}_1 = a\hat{x} \quad (9)$$

$$\vec{a}_2 = a\hat{y} \quad (10)$$

$$\vec{a}_3 = a\hat{z} \quad (11)$$

Aplicando a definição (seção 2.5.1) para a rede cúbica simples, os vetores da rede recíproca são:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a}\hat{x} \quad (12)$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a}\hat{y} \quad (13)$$

$$\vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a}\hat{z} \quad (14)$$

Portanto, a rede recíproca da cúbica simples também é uma cúbica simples, com uma constante de rede igual a $\frac{2\pi}{a}$.

A rede cúbica de corpo centrado tem um átomo no centro da célula unitária, além dos átomos nos vértices. Os vetores de rede da estrutura CCC são iguais aos da cúbica simples, mas a presença do átomo no centro modifica a simetria e a periodicidade. Sua rede direta é:

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2} (\hat{y} + \hat{z} - \hat{x}) \quad (15)$$

$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2} (\hat{z} + \hat{x} - \hat{y}) \quad (16)$$

$$\vec{a}_3 = \frac{a}{2} (\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}) \quad (17)$$

Os vetores da rede recíproca são:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} (\hat{y} + \hat{z}) \quad (18)$$

com \vec{b}_2 e \vec{b}_3 equivalentes, indicando uma rede CFC.

Na rede cúbica de face centrada (CFC), há átomos posicionados nos centros de cada uma das faces do cubo, além dos átomos nos vértices. Esse arranjo aumenta a simetria da estrutura e modifica o espaçamento entre planos atômicos. Sua rede direta é:

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2} (\hat{y} + \hat{z}) \quad (19)$$

$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2} (\hat{x} + \hat{z}) \quad (20)$$

$$\vec{a}_3 = \frac{a}{2} (\hat{x} + \hat{y}) \quad (21)$$

Para a estrutura CFC com um parâmetro de rede \vec{a} , a rede recíproca é cúbica de corpo centrado (CCC). Utilizando os vetores diretos da estrutura CFC, a construção da rede recíproca leva a vetores recíprocos de uma estrutura CCC com uma constante de rede $\frac{2\pi}{a}$.

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{a} (\hat{y} + \hat{z} - \hat{x}) \quad (22)$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{a} (\hat{z} + \hat{x} - \hat{y}) \quad (23)$$

$$\vec{b}_3 = \frac{2\pi}{a} (\hat{x} + \hat{y} - \hat{z}) \quad (24)$$

A rede recíproca facilita a aplicação da Lei de Bragg, que relaciona o espaçamento entre planos e o ângulo de difração. Para cada estrutura, a rede recíproca permite identificar quais planos são permitidos ou proibidos na difração, ajudando a determinar a simetria e a pureza dos materiais.

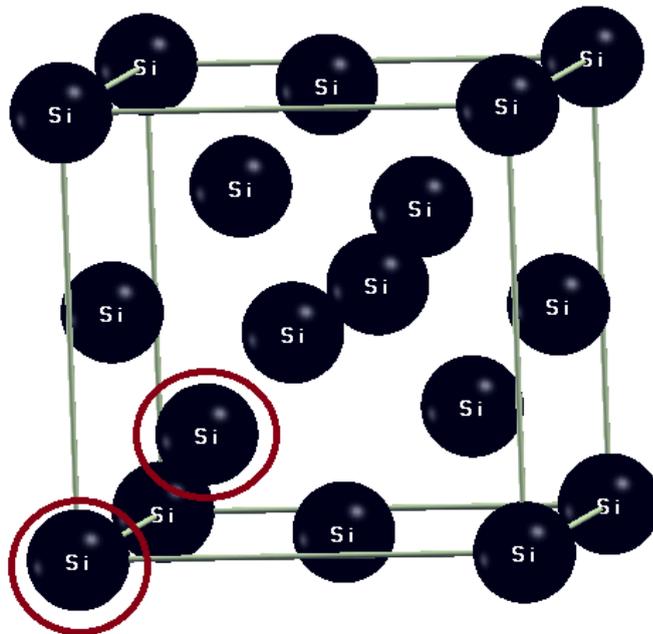
2.6 ESTRUTURA DO SILÍCIO

Este é um elemento químico de número atômico 14. À temperatura ambiente, é um

sólido duro, porém frágil e difícil de malar. Ademais, esse possui condução intrínseca, ou seja, pode conduzir mesmo com uma estrutura molecular apenas com átomos de Si, e quando submetido a altas temperaturas mantém comportamento estável.

As principais variedades alotrópicas são: amorfo e cristalino. O silício cristalino possui estrutura conhecida como cúbica de face centrada (CFC) com dois átomos simetricamente inequivalentes na base, estrutura essa semelhante à do diamante. A figura 13 a seguir, mostra a representação da célula primitiva cúbica convencional do silício, com destaque para os dois átomos inequivalentes da base.

Figura 13 - Rede Cúbica de Face Centrada do Silício com Círculo em Vermelho nos Átomos Inequivalentes que Formam a Base



Fonte: Autora.

Cada átomo de silício na rede cristalina está ligado covalentemente a quatro átomos vizinhos em uma configuração tetraédrica, o que significa que os ângulos entre as ligações covalentes são aproximadamente 109,5 graus. O parâmetro de rede do silício, que é a distância entre dois pontos adjacentes da rede de Bravais, é de aproximadamente 357,35 pm (C. Kittel, 2006). Essa distância influencia diretamente as propriedades eletrônicas do material, como, por exemplo, a largura da banda proibida.

Os átomos de silício na estrutura do tipo diamante compartilham elétrons com seus vizinhos, formando ligações covalentes fortes que estabilizam a estrutura. A formação de

ligações covalentes envolve o compartilhamento de um par de elétrons entre os átomos, criando uma rede coesa e mecanicamente resistente.

Além disso, o silício possui um ponto de fusão elevado (1414 °C), o que permite seu uso em condições de alta temperatura, especialmente na fabricação de dispositivos eletrônicos que necessitam de estabilidade térmica. A estrutura covalente do silício resulta em baixa condutividade elétrica à temperatura ambiente. Entretanto, ele pode ser dopado com outros elementos para modificar suas propriedades elétricas, tornando-o o material semiconductor mais utilizado no mundo.

A estrutura de banda do silício é uma consequência direta de sua estrutura cristalina. O silício possui uma banda proibida indireta com uma largura de aproximadamente 1,12 eV à temperatura ambiente. Em um semiconductor com banda proibida indireta, o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução ocorrem em diferentes pontos no espaço de momento. Isso implica que, para que os elétrons sejam excitados da banda de valência para a banda de condução, eles devem ganhar não apenas energia, mas também momento, o que normalmente é mediado pela interação com fônons (vibrações da rede cristalina).

Essa característica da banda proibida indireta é uma das razões pelas quais o silício é menos eficiente em aplicações de emissão de luz, como LEDs, mas é ideal para uso em dispositivos eletrônicos e células solares. Na indústria fotovoltaica, o silício é amplamente empregado em células solares devido à sua abundância, estabilidade e às propriedades resultantes de sua estrutura cristalina.

3. TEORIA DE BANDAS DE ENERGIA

A teoria de bandas de energia é fundamental para entender as propriedades eletrônicas de diferentes materiais, como metais, semicondutores e isolantes. Essa teoria descreve como os elétrons ocupam níveis de energia em um material sólido, influenciando diretamente sua capacidade de conduzir corrente elétrica. Em sólidos, os átomos se organizam em redes cristalinas, cujas interações criam bandas de energia que podem estar ocupadas ou desocupadas. A distribuição e a largura dessas bandas definem as características elétricas do material.

3.1 MODELO DE KRONIG-PENNEY

Este modelo resulta em uma abordagem simplificada para entender a formação de bandas em sólidos. Ele utiliza potenciais periódicos ideais para demonstrar a criação de zonas proibidas e bandas permitidas. Logo, os elétrons só ocupam bandas de energias permitidas; e as regiões proibidas são conhecidas como *band gaps*.

A periodicidade do potencial cristalino resulta nas soluções da equação de Schrödinger na forma de funções de Bloch (equação 25), que descrevem os estados de onda dos elétrons em cristais.

$$\psi_{\vec{k}}(r) = u_{\vec{k}}(r)e^{i\vec{k}r} \quad (25)$$

Na equação 25, tem-se que $u_{\vec{k}}(r)$ é uma função com a periodicidade da rede cristalina e \vec{k} é o vetor de onda.

As bandas de energia mais importantes são:

- Banda de Valência: banda de energia mais alta que está preenchida com elétrons a uma temperatura próxima do zero absoluto.
- Banda de Condução: A banda de energia imediatamente acima da banda de valência, que pode ser ocupada por elétrons livres e contribuir para a condução elétrica.

Entre a banda de valência e a banda de condução, pode haver o *gap*. A largura desse *gap* de energia determina se o material é um metal, semicondutor ou isolante.

3.2 METAIS

Nos metais, as bandas de energia têm uma característica distinta: a banda de valência se sobrepõe à banda de condução, ou então a banda de valência está parcialmente preenchida e não existe uma banda proibida entre ela e a banda de condução. Essa característica permite que os elétrons na banda de valência sejam facilmente excitados para níveis de energia levemente superiores dentro da mesma banda, resultando em uma grande quantidade de elétrons livres, que são responsáveis pela alta condutividade elétrica dos metais.

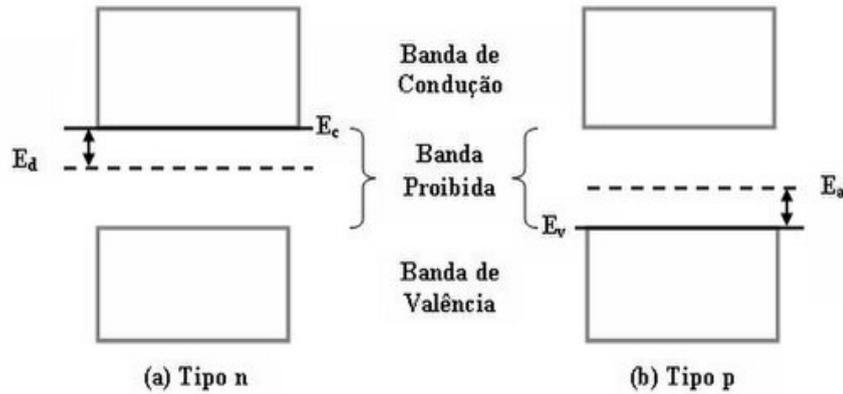
A densidade elevada de estados de energia disponíveis para os elétrons e a presença de elétrons livres na banda de condução também tornam os metais bons condutores térmicos. Além disso, o número de elétrons livres é independente da temperatura, o que significa que a condutividade elétrica dos metais é alta, mesmo a baixas temperaturas.

3.3 SEMICONDUTORES

Nos semicondutores, como o silício e o germânio, existe uma banda proibida entre a banda de valência e a banda de condução. No entanto, esse gap de energia é relativamente pequeno, geralmente entre 0,1 e 2,0 eV. Em temperatura ambiente, alguns elétrons da banda de valência podem obter energia suficiente para cruzar o gap e atingir a banda de condução, tornando-se então elétrons livres. Esses elétrons livres contribuem para a condução elétrica, embora em uma extensão muito menor que nos metais. A condutividade dos semicondutores pode ser aumentada pela dopagem, que é o processo de introdução de átomos de impurezas na estrutura cristalina. A dopagem pode criar semicondutores tipo *n* e semicondutores tipo *p* (Figura 14):

- Tipo *n*: Adicionando elementos com mais elétrons de valência (como o fósforo no silício), cria-se uma abundância de elétrons livres na banda de condução;
- Tipo *p*: Adicionando elementos com menos elétrons de valência (como o boro no silício), formam-se lacunas ou buracos (ausência de elétrons) na banda de valência. Essas lacunas atuam como cargas positivas móveis, permitindo a condução elétrica.

Figura 14 - Representação dos Níveis de Energia em Semicondutores do Tipo *n* e *p*, sendo E_d o nível doador, E_a o nível aceitador, E_v , o mais alto nível de energia ocupado na banda de valência e E_c é o mais baixo nível de energia desocupado



Fonte: (Wikipédia, 2020).

Nos semicondutores, a temperatura exerce um papel importante: ao aumentar a temperatura, mais elétrons podem adquirir energia suficiente para cruzar a banda proibida, aumentando a condutividade elétrica. Esse comportamento distingue os semicondutores dos metais, nos quais a condutividade diminui com o aumento da temperatura devido ao aumento das vibrações atômicas (fônons), que espalham os elétrons.

3.4 ISOLANTES

Os isolantes possuem uma banda proibida muito larga, geralmente acima de 3 eV, entre a banda de valência e a banda de condução. Essa largura impede que os elétrons da banda de valência adquiram energia suficiente para cruzar o gap e alcançar a banda de condução, mesmo em altas temperaturas. Como resultado, praticamente não há elétrons livres em isolantes, e a condução elétrica é extremamente baixa.

Um exemplo de isolante é o diamante, com um gap de energia em torno de 5,5 eV. A largura da banda proibida é tão grande que, na maioria das condições práticas, o material não conduz corrente elétrica. A presença de uma banda proibida larga é responsável pela alta resistência dos isolantes e pela estabilidade de suas propriedades eletrônicas em uma ampla faixa de temperaturas.

4. TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

4.1 ESTUDO DE SISTEMAS DE MUITOS CORPOS

Max Planck foi considerado o pai da Mecânica Quântica, mancando esta teoria através da proposta de explicação do espectro da radiação de corpo negro (1920). Muitos cientistas discutiam este tema à época e após seis anos do desenvolvimento da Quântica, o físico austríaco Erwin Schrödinger conseguiu, de maneira análoga ao caso clássico, determinar o estado de sistemas físicos. Assim, a equação de Schrödinger (equação 26) descreve a função de onda quântica de um átomo, de uma molécula ou de um sólido.

$$i\hbar \frac{\partial \vec{\Psi}}{\partial t} = \hat{H} \vec{\Psi} \quad (26),$$

em que \hat{H} é o operador hamiltoniano, \hbar é $\frac{h}{2\pi}$, sendo h a constante de Planck e $\vec{\Psi}$, é a função de onda. Entretanto, poucos sistemas possuem solução analítica, ou mesmo solução numérica com esta equação, o que inviabiliza uma abordagem computacional para solução dos problemas envolvendo mecânica quântica.

Tratando-se de sólidos, os sistemas se tornam ainda mais complexos devido às interações existentes entre núcleos e os elétrons. Dessa forma, para este tipo de análise, o conhecimento das estruturas cristalinas em seu estado fundamental é essencial.

A resolução da equação de Schrodinger independente do tempo para esse tipo de sistema (equação 27), mesmo no estado fundamental, também se torna difícil.

$$\hat{H} \vec{\Psi} = E \vec{\Psi} \quad (27)$$

O hamiltoniano para um sólido, deve ser escrito da seguinte maneira:

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{nn} \quad (28)$$

Os termos acima são: T_n , a energia cinética dos núcleos; T_e , a energia cinética dos elétrons; V_{ee} , a energia potencial de interação elétron-elétron; V_{ne} , a energia potencial de interação núcleo-elétron e V_{nn} , a energia potencial de interação núcleo-núcleo.

A resolução da equação 27, utilizando o hamiltoniano da equação 28, não é possível analiticamente ou numericamente, pois os termos para e energia cinética e potencial de cada partícula se tornam numerosos. Dessa forma, dada a complexidade deste estudo, faz-se necessárias algumas aproximações para que seja possível a solução do hamiltoniano. A primeira destas é a aproximação de Born-Oppenheimer (BORN e OPPENHEIMER, 1927).

Na aproximação de Born-Oppenheimer, são tratadas separadamente as interações dos núcleos e dos elétrons. E, dessa forma, como a massa do núcleo é muito maior que a massa do elétron, consideram-se os núcleos estáticos e os elétrons se movem ao redor destes. O hamiltoniano passa a ser:

$$\widehat{H} = \widehat{T}_e + \widehat{V}_{ee} + \widehat{V}_{ne} \quad (29)$$

em que: T_n tende a zero, pois os núcleos estão parados e V_{nn} se torna constante pois a distância entre os núcleos não se altera.

Mesmo que a equação 17 seja mais simples, a resolução continua difícil. E para que esses sistemas possam ser tratados computacionalmente, devem ser feitas outras aproximações. O método HF (Hartree e Fock), busca uma solução transformando a função de onda de muitas partículas em várias funções de partículas únicas, empregando cálculos de campo autoconsistente que visam minimizar a energia total e determinar a melhor função de onda do sistema. Neste método, leva-se em consideração o princípio de exclusão de Pauli e assume a função de onda como o determinante da matriz de Slater.

O método HF despreza a correção eletrônica, pois estas acarretam em altos custos computacionais e para contornar este problema, a teoria do funcional da densidade (DFT) se apresenta como uma importante ferramenta e passa a ser muito utilizada na atualidade.

4.2 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

Em vista dos problemas enfrentados pela quântica, dois pesquisadores, Llewellyn Thomas e Enrico Fermi, propuseram, de forma independente, um modelo estatístico para aproximar a distribuição dos elétrons nos átomos. Baseando-se apenas na densidade eletrônica, surgiu o modelo de Thomas-Fermi, cuja eficiência em sistemas reais era baixa, no entanto, tornou-se precursor da atual Teoria do Funcional da Densidade (DFT).

Com a ideia inicial de Thomas-Fermi sobre o papel fundamental da densidade eletrônica, Pierre Hohenberg e Walter Kohn (1964) demonstraram que a densidade eletrônica determina completamente o problema quântico e pode ser usada para resolvê-lo com exatidão, não utilizando funções de onda. Pode-se afirmar que “a DFT permitiu o desenvolvimento de uma nova forma de estudar o que nos rodeia, em que os computadores são usados para nos ajudar a compreender e a prever as propriedades dos átomos, moléculas e sólidos” (MARQUES; BOTTI, 2006).

A partir de dois teoremas propostos em 1964, por Hohenberg e Kohn, o formalismo da DFT foi estabelecido. O primeiro teorema diz que o potencial externo sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica. A prova é feita por *reductio ad absurdum* (redução ao absurdo). O segundo teorema diz que a energia do estado fundamental é mínima para uma densidade eletrônica exata.

A DFT utiliza as equações de Kohn-Sham para simplificar o problema de muitos corpos em um problema de partículas independentes, onde os elétrons interagem com um potencial efetivo que inclui efeitos de repulsão eletrônica e correlação de maneira aproximada.

4.3 TEOREMAS DE HOHENBERG E KOHN

4.3.1 PRIMEIRO TEOREMA

O potencial externo $v(r)$, sentido pelos elétrons, é um funcional único da densidade eletrônica $n(r)$.

Corolário I: Uma vez que o hamiltoniano é completamente determinado, exceto por uma variação rígida na energia, a função de onda de muitos corpos para todos os estados, fundamentais e excitados, é determinada. Logo, todas as propriedades do sistema são completamente determinadas se conhecemos a densidade do estado fundamental, $n_0(r)$.

Considerando o hamiltoniano eletrônico \hat{H} (equação 30). A energia cinética dos elétrons (T_e), o potencial de repulsão elétron-elétron (V_{ee}) e o potencial de atração núcleo-elétron (V_{ne}), são dados por:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} \quad (30)$$

$$T_e = \frac{1}{2} \int \nabla \Psi^*(r) \nabla \Psi(r) dr \quad (31)$$

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \int \frac{1}{|r-r'|} \Psi^*(r) \Psi^*(r') \Psi(r) \Psi(r') dr dr' \quad (32)$$

$$V_{ne} = \int v(r) \Psi^*(r) \Psi(r) dr \quad (33)$$

Supondo que o estado fundamental é não degenerado, por simplicidade, a densidade eletrônica neste caso, é dada por:

$$n(r) = \int \Psi^*(r) \Psi(r) dr \quad (34)$$

Supondo, agora, outro potencial $v'(r)$, com energia E' e o estado fundamental com uma função de onda Ψ' , associado a um hamiltoniano eletrônico \hat{H}' (equação 35), dê origem a mesma densidade $n(r)$.

$$\hat{H}' = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}'_{ne} \quad (35)$$

Para Ψ' ser diferente de Ψ , $v'(r) - v(r)$ não é uma constante e, portanto, as equações de onda satisfazem diferentes equações de Schrödinger. Pelo princípio variacional, a energia do estado fundamental é mínima para função de onda exata daquele estado, de forma que as seguintes desigualdades são válidas.

$$E' = \langle \Psi' | H'_{ele} | \Psi' \rangle < \langle \Psi | H'_{ele} | \Psi \rangle = \langle \Psi | H'_{ele} + V' - V | \Psi \rangle \quad (36)$$

$$E' < E + \int [v'(r) - v(r)] n(r) dr \quad (37)$$

$$E < E' + \int [v(r) - v'(r)] n(r) dr \quad (38)$$

Somando as desigualdades 37 e 38, obtém-se:

$$E' + E < E + E' \quad (39)$$

que é uma situação de inconsistência. Dessa forma, assumir que a densidade é igual quando os potenciais são diferentes, gera um absurdo porque as funções de onda, devem, necessariamente, ser diferentes. Portanto, a unicidade de $n(r)$, exige que $\Psi = \Psi'$ e $v'(r) - v(r)$ seja constante, de forma que o potencial externo é um funcional único da densidade eletrônica.

4.3.2 SEGUNDO TEOREMA

A energia do estado fundamental é mínima para densidade $n(r)$ exata.

Corolário II: O funcional $E[n(r)]$ é suficiente para determinar a energia e a densidade exatas do estado fundamental. Em geral, os estados excitados do sistema devem ser obtidos de outra forma.

Considere o funcional:

$$E_v[n(r)] = \int v(r)n(r)dr + F[n(r)] \quad (40)$$

em que $F[n(r)] = \langle \psi | T + U | \psi \rangle$ é considerado um funcional universal. Do método variacional, o funcional ϵ_v da função de onda ψ' :

$$\epsilon_v[\psi'] = \langle \psi' | V | \psi' \rangle + \langle \psi' | T + U | \psi' \rangle \quad (41)$$

é o mínimo para o estado fundamental ψ . E, se o ψ' for um estado fundamental associado ao potencial externo $v'(r)$, a seguinte relação é válida:

$$\epsilon_v[\psi'] = \int v(r)n'(r)dr + F[n'(r)] > \epsilon_v[\psi] = \int v(r)n(r)dr + F[n(r)] \quad (42)$$

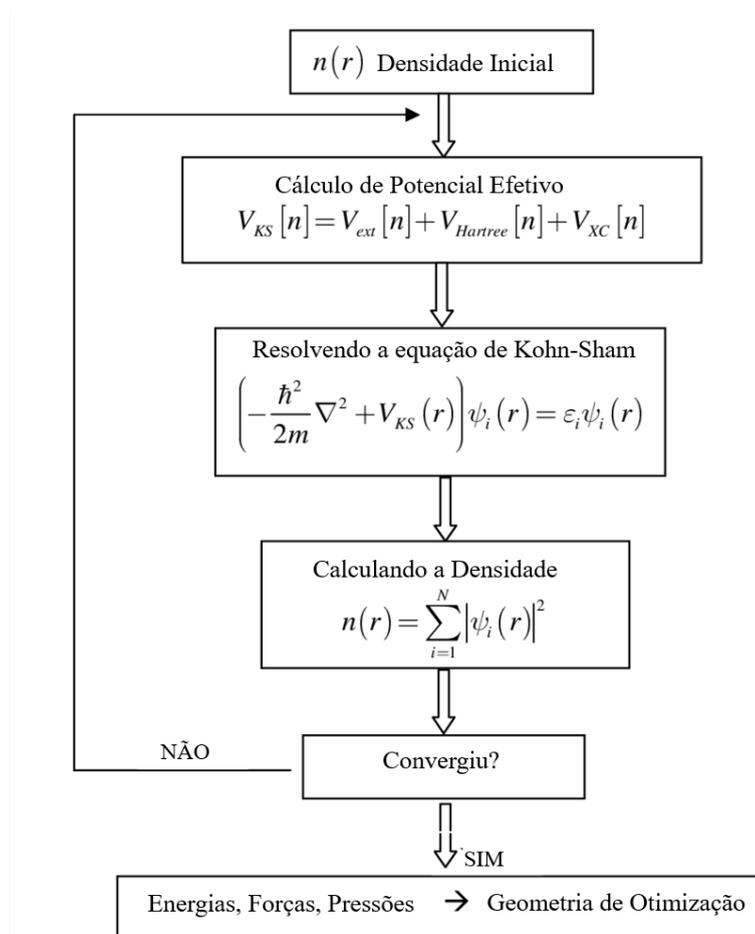
portanto, temos:

$$\epsilon_v[n'(r)] > \epsilon_v[n(r)] \quad (43)$$

o que se queria demonstrar. Portanto, o segundo teorema apresenta um critério para determinar o estado fundamental. Se $F[n(r)]$ é um funcional conhecido, o problema de determinar a densidade e a energia do estado fundamental de um sistema eletrônico em determinado potencial externo, se reduz a minimizar o funcional $E_v[n(r)]$.

4.4 MÉTODOS DA TEORIA

Figura 15 - Fluxograma do Ciclo de Autoconsistência da DFT



Fonte: Autora.

O ciclo de auto-consistência da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) é um processo iterativo utilizado para encontrar uma solução consistente para as equações de Kohn-Sham. Esse processo começa com uma suposição inicial para a densidade eletrônica, geralmente uma aproximação simples, como a superposição de densidades eletrônicas dos átomos constituintes do sistema. Essa densidade inicial serve como ponto de partida para calcular o potencial efetivo do sistema.

Este potencial efetivo é calculado combinando três contribuições principais: o potencial externo devido aos núcleos, o potencial de Coulomb (Hartree) resultante da densidade eletrônica atual e o potencial de troca e correlação, que captura os efeitos quânticos complexos associados às interações entre elétrons. A partir desse potencial efetivo, resolvem-se as equações de Kohn-Sham, obtendo os orbitais eletrônicos que minimizam a energia total do sistema para aquele potencial.

Com os orbitais eletrônicos obtidos, a densidade eletrônica é recalculada como a soma dos quadrados dos módulos dos orbitais ocupados. Esse passo gera uma nova densidade eletrônica que, em geral, será diferente da densidade assumida inicialmente. A nova densidade é então comparada com a anterior, e se a diferença entre elas for maior que um limite de tolerância pré definido, o ciclo recomeça usando a nova densidade como entrada.

Esse processo iterativo continua até que a densidade eletrônica se torne autoconsistente, ou seja, até que a densidade calculada a partir dos orbitais não difira significativamente da densidade usada para calcular o potencial efetivo. Este processo pode ser demorado, a depender da complexidade do sistema a ser otimizado. Quando a convergência é atingida, o ciclo é encerrado, e a densidade final obtida é usada para calcular as propriedades do sistema, como energia total, forças ou propriedades eletrônicas. Esse método é a base para a aplicação prática da DFT em estudos de sistemas de muitos corpos, como moléculas e sólidos.

Além disso, a escolha do funcional de troca e correlação, que descreve as interações eletrônicas complexas que vão além da aproximação de partículas independentes, é o que define o sucesso da DFT.

4.4.1 APROXIMAÇÕES

- LDA (Local Density Approximation): Aproximação que considera que a energia de troca e correlação depende apenas da densidade eletrônica local. É útil para sistemas onde a densidade eletrônica é bastante uniforme, como em sólidos metálicos.
- GGA (Generalized Gradient Approximation): Um aprimoramento do LDA, onde a energia de troca e correlação depende não só da densidade, mas também de seu gradiente. É mais precisa para sistemas onde a densidade eletrônica varia rapidamente, como em moléculas e superfícies.
- Funcionais Híbridos: Combinam a troca exata da teoria de Hartree-Fock com funcionais da DFT, proporcionando maior precisão para muitos sistemas moleculares e sólidos com interações de correlação fortes.
- Funcionais Meta-GGA e Funcionais de Correlação Fortes: Funcionais mais avançados que consideram a dependência em relação à densidade e seu laplaciano. São úteis para sistemas com correlação forte, como óxidos de metais de transição

4.4.2 MÉTODOS DE ONDAS PLANAS E PSEUDOPOTENCIAIS

Esse método é amplamente usado em cálculos de DFT para sólidos e superfícies, onde as funções de onda dos elétrons são representadas por uma série de ondas planas (*plane waves*). As ondas planas são vantajosas porque simplificam a análise em sistemas periódicos.

Para reduzir a complexidade dos cálculos, usa-se o conceito de pseudopotenciais (PPs), que substitui o potencial dos núcleos e dos elétrons de núcleo por um potencial efetivo. Isso reduz a quantidade de estados eletrônicos a serem calculados, concentrando-se nos elétrons de valência.

4.4.3 MÉTODO DE BASE LOCALIZADA

Em sistemas moleculares ou em materiais com poucos átomos, é comum utilizar funções de base localizadas, como orbitais gaussianos ou funções de Slater. Esses métodos são eficientes para moléculas e clusters, onde as funções de onda são mais confinadas espacialmente. Estes métodos incluem a Teoria de Perturbação de Moléculas e os métodos

híbridos (como B3LYP), que são amplamente utilizados em química computacional para cálculos de pequenas moléculas e complexos.

4.4.4 MÉTODO LAPW (*LINEARIZED AUGMENTED PLANE WAVE*)

O método LAPW é usado para cálculos precisos de sistemas cristalinos, onde a função de onda é dividida em partes dentro e fora das esferas de potencial ao redor dos átomos. Esse método fornece alta precisão, mas é computacionalmente mais intensivo que o método de pseudopotenciais. É utilizado principalmente em sistemas onde o potencial varia significativamente próximo dos núcleos, como em óxidos de metais de transição.

4.4.5 MÉTODO DFT+U

Esse método é uma extensão da DFT padrão e é aplicado para materiais com forte correlação eletrônica, como óxidos de metais de transição e materiais com fonon. No DFT+U, um termo adicional é adicionado para corrigir a energia de troca e correlação para elétrons localizados, ajudando a obter uma melhor descrição de estados de valência parcial. O método é amplamente usado em materiais que apresentam magnetismo ou transições de fase que são sensíveis a correlações eletrônicas.

4.4.6 MÉTODO DE INTERAÇÃO DE VAN DER WAALS (DFT-D)

Em sistemas onde as interações de van der Waals desempenham um papel significativo (por exemplo, moléculas orgânicas e materiais bidimensionais como o grafeno), é comum usar a DFT com correção para interações de dispersão, como DFT-D3. As correções de dispersão são importantes para modelar com precisão as interações intermoleculares e as forças de adsorção em superfícies.

5. METODOLOGIA

Os principais pacotes de *software* que implementam métodos de DFT são: VASP, Quantum ESPRESSO, Gaussian, ABINIT e CASTEP. Cada um possui métodos específicos e funcionais para atender diferentes tipos de sistemas e necessidades de cálculo. A qualidade dos resultados depende da escolha adequada de parâmetros, como a energia de corte das ondas planas, o tamanho da amostra de pontos k (para integrações na rede recíproca), e o tipo de pseudopotenciais. A escolha cuidadosa desses parâmetros é crucial para garantir a precisão e a eficiência computacional dos cálculos. Para o presente trabalho, operou-se o software de código aberto, Quantum ESPRESSO, através do sistema operacional da Linux, Ubuntu.

Além disso, é preciso utilizar um arquivo contendo o pseudopotencial para o silício. Nesse caso, foi utilizado o “*Si.pbe-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF*”. Trata-se de um pseudopotencial do tipo *PAW* (método de onda aumentada) com um funcional PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof). Ou seja, foi aplicado ondas planas e pseudopotenciais (seção 4.4.2), e este potencial tem aproximação GGA (seção 4.4.1).

O método de onda aumentada do projetor (PAW) é uma técnica usada em cálculos de estrutura eletrônica *ab initio*. É uma generalização dos métodos de pseudopotencial e linear de onda plana aumentada e permite que cálculos da DFT sejam realizados com maior eficiência computacional. As funções de onda de valência tendem a ter oscilações rápidas perto de núcleos de íons devido à exigência de que sejam ortogonais aos estados do núcleo; esta situação é problemática porque requer muitos componentes de Fourier (ou, no caso de métodos baseados em grade, uma malha muito fina) para descrever as funções de onda com precisão. A abordagem PAW transforma essas funções de onda oscilantes rapidamente em funções de onda suaves que são mais convenientes computacionalmente e fornece uma maneira de calcular as propriedades de todos os elétrons com as funções transformadas.

5.1 QUANTUM ESPRESSO

O Quantum ESPRESSO trata-se de um software que possui um conjunto integrado de códigos *Open-Source* sob a licença GNU. É escrito principalmente na linguagem Fortran e é dedicado para cálculos de otimização estrutural, dinâmica molecular e modelagem de materiais. Seus pseudopotenciais são obtidos da biblioteca PSLibrary, além de incluir recursos

para geração de novos pseudopotenciais. Neste software, as funções de base utilizadas para expansão das funções KS são ondas planas (PW).

Para iniciar o estudo, é necessário definir a célula unitária no input do programa (Input 1). Os arquivos do Quantum ESPRESSO são divididos em *namelists* e *input cards*. As *namelists* iniciam com & e terminam com /, constituindo um padrão de programação fortran. Dentro destas, é possível adicionar as variáveis específicas de cada tarefa.

5.2 SEQUÊNCIA DE CÁLCULOS

Os cálculos a seguir estão em sequência para demonstrar o procedimento utilizado no software Quantum ESPRESSO para obtenção da estrutura do elemento Si. Primeiramente, a célula foi relaxada com alguns parâmetros próximos da convergência para obtenção do parâmetro de rede; após isso a convergência foi testada e alguns valores no INPUT foram acertados e então o cálculo da densidade de elétrons foi feito, por fim, o cálculo das bandas de energia foi executado e as bandas plotadas.

5.2.1 VC-RELAX

Variable cell (VC) significa célula variável. Os ângulos e comprimentos da célula, bem como as coordenadas atômicas, serão otimizadas através de variações. A estrutura de equilíbrio pode ser obtida movendo artificialmente os átomos (que não são limitados pela simetria) e alterando os parâmetros da rede com o objetivo de encontrar a estrutura de energia total mínima (Apêndice A).

O programa utilizado dentro do Quantum ESPRESSO foi o *pw.x*.

5.2.2 SCF

É o ponto de partida para o cálculo de ponto único, resolvendo a equação de Kohn-Sham de forma autoconsistente. Executa a solução tentando minimizar a carga de densidade funcional até o limite predeterminado na diferença de energia entre duas etapas consecutivas (Apêndice B). Esta tarefa é executada quando selecionamos o valor da variável "*calculation = 'scf'*" na *namelist &control*.

O programa utilizado dentro do Quantum ESPRESSO foi o *pw.x*.

5.2.3 nSCF

O cálculo não é realizado de forma autoconsistente como o SCF. Cálculos como a estrutura de bandas, densidade de estados e propriedades ópticas, requerem uma grade mais densa no espaço recíproco e só podem ser feitos após o *nSCF*. Este cálculo deve ser realizado após o SCF (Apêndice C).

O programa utilizado dentro do Quantum ESPRESSO foi o *pw.x*.

5.2.4 DOS

A densidade eletrônica de estados é uma propriedade importante de um material. De forma que $\rho(E)dE$, é o número de estados eletrônicos no intervalo de energia E , $E + dE$. Antes de executar o cálculo da Densidade de Estados (Apêndice D), precisa-se:

1. executar o cálculo de campo autoconsistente de íon fixo (*scf*);
2. executar o cálculo de campo não autoconsistente (*nSCF*), com uma grade mais densa de pontos k .
3. Por fim, o DOS pode ser determinado integrando a densidade eletrônica em k espaços.

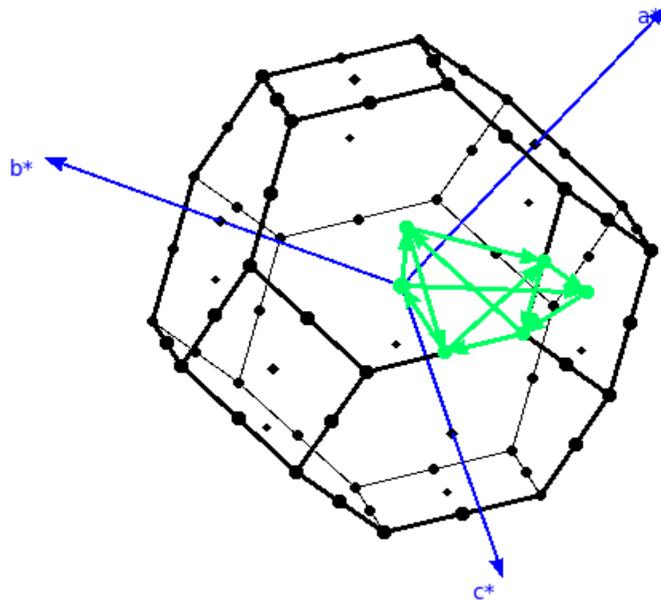
O programa utilizado dentro do Quantum ESPRESSO foi o *dos.x*.

5.2.5 BANDS

Para este cálculo é necessário uma ferramenta para visualização do *K-path*, para especificarmos quais k -pontos queremos calcular os autovalores (Apêndice E). Para tanto, o XCrysden (Figura 16) foi usado como ferramenta de visualização, podendo ser observada a primeira zona de Brillouin e assim selecionar os pontos de alta simetria.

O programa utilizado dentro do Quantum ESPRESSO foi o *bands.x*.

Figura 16 - Primeira Zona de Brillouin da Rede Recíproca da CFC, em Setas Verdes está a Zona Irredutível de Alta Simetria



Fonte: XCrysdn, leitura do INPUT do cálculo SCF.

Tabela 2 - Simetria de k-pontos da Primeira Zona de Brillouin da rede CFC

a^*	b^*	c^*		a^*	b^*	c^*	
0	0	0	Γ	5/8	1/4	5/8	U
3/8	3/8	3/4	K	1/2	1/4	3/4	W
1/2	1/2	1/2	L	1/2	0	1/2	X

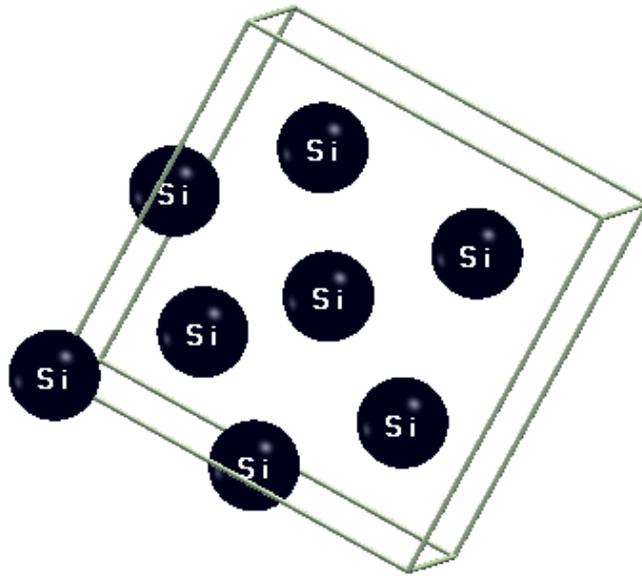
Fonte: Autora.

Na temos os caminhos de alta simetria da primeira zona de Brillouin, que Γ é o ponto que fica na origem dos eixos. Estes pontos serão utilizados para o cálculo e *plot* das bandas do Silício, pois o caminho utilizado tem que passar por estes pontos. Para este caso, usou-se $L \rightarrow \Gamma \rightarrow X \rightarrow U \rightarrow \Gamma$.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O Silício possui uma estrutura cristalina tipo cúbica de face centrada (CFC), com parâmetro de rede de 5.431 Å. Sua célula primitiva contém 2 átomos nas coordenadas (0, 0, 0) e $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$, além disso, sua célula convencional possui 8 átomos na base (Figura 17).

Figura 17 - Célula Convencional do Silício



Fonte: Autora.

Para o PWSCF, as namelists *&control*, *&system* e *&electron* são obrigatórias. No primeiro *INPUT* (Apêndice A), o tipo de cálculo é definido como “*vc-relax*”, o valor da aresta do cubo, está definido na variável *celldm* (1) = 14. O objetivo deste cálculo é obter o parâmetro de rede e as posições atômicas que minimizam o funcional de KS (seção 5.2.1).

A rede de Bravais é especificada através da variável *ibrav* = 2 (CFC), com o número de átomos na célula primitiva descrito em *nat* = 2, isto é, dois átomos na célula. Como essa estrutura é feita apenas com átomos de silício, a variável *ntp* terá valor 1. Para descrever as posições dos átomos na célula, colocam-se os valores em *atomic_positions(alat)*; e estes estão definidos em frações unitárias do parâmetro de rede (tamanho da aresta da rede cúbica), para tanto, usa-se o termo *alat*. Neste caso, é necessário acrescentar duas *namelists*: *&IONS* e *&CELL* e variáveis para controle dos processos de relaxação. Os átomos serão movidos para que a força entre eles seja minimizada.

Para que se execute os cálculos *vc-relax*, *scf*, *nscf* e *bands* é requerido que se estabeleça o critério de saída deste *loop*. Portanto, utilizou-se a *namelist* que está em *&eletrons*, "*conv thr*", ajustando-a para esta saída. Nesse caso, usou-se "*conv thr = 1.0d-8 Ry*". Em vista deste parâmetro, caso o valor da densidade gere um potencial KS que difere do estabelecido no *input*, em um valor maior que "*conv thr*", então uma densidade nova é gerada para o cálculo (seção 4.4). Este procedimento é repetido até que a convergência seja alcançada para qualquer cálculo estabelecido. Os resultados obtidos a partir do *vc-relax* para a densidade da estrutura e parâmetro de rede, estão na Tabela 3:

Tabela 3 - Erro entre a Densidade e o Parâmetro de Rede da Estrutura do Silício de Referência e o Resultado do Cálculo *Vc-Relax*

	Referência (C. KITTEL, 2006)	Resultado (Funcional PBE)	Desvio
Densidade	2,329 g/cm ³	2,266 g/cm ³	-2,70%
Parâmetro de Rede	5. 431 Å	5.481 Å	0,92%

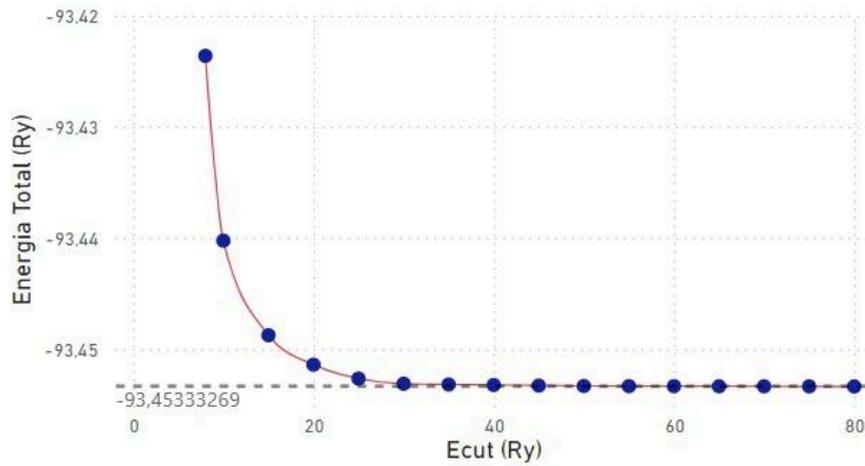
Fonte: Autora.

Os resultados corroboram com a tendência observada tradicionalmente para relaxações de estruturas utilizando funcionais com aproximação GGA: para os funcionais com gradientes da densidade, a tendência identificada é um aumento do resultado em relação ao valor experimental. O desvio relativo ao parâmetro de rede experimental é pequeno e da ordem de 0,9%, enquanto que para a densidade, temos um desvio de -2,70%. Portanto, a metodologia é adequada para descrever as propriedades de equilíbrio do cristal de Si.

Após o montagem do primeiro *INPUT*, é preciso fazer a convergência da energia de base e do número de pontos k; sendo assim, as variáveis *ecutwfc*, *ecutrho* e o *input card KPOINTS* serão testados diversas vezes, resolvendo as equações de KS através da execução de um ciclo de autoconsistência (*SCF*) (ver seção 5.2.2).

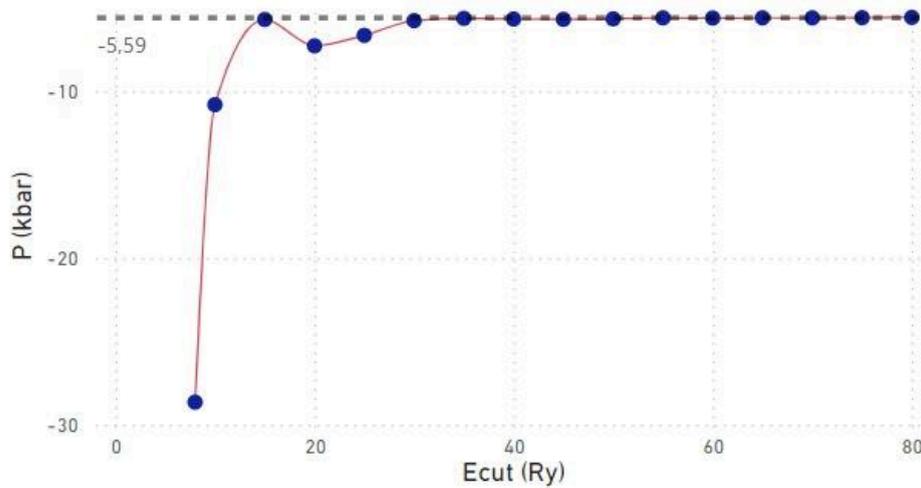
Com a verificação desses dados, obtiveram-se os gráficos 1 e 2, que mostram a variação da energia total e da pressão em função da variação do *ecutwfc* até a convergência.

Figura 18 - Variação da Energia Total (Ry) pela Variação da Energia Cinética de Corte para Funções de Onda ($ecutwfc$)



Fonte: Autora.

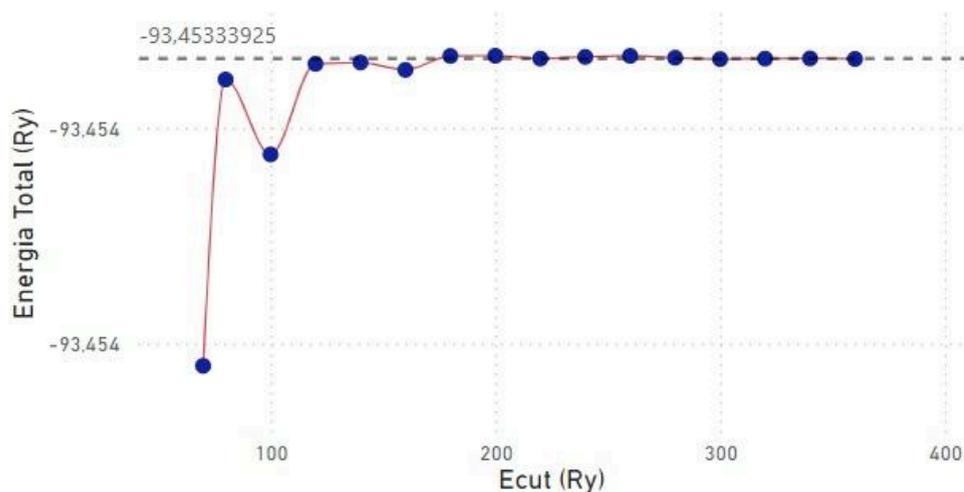
Figura 19- Variação da Pressão (kbar) pela Variação da Energia Cinética de Corte para Funções de Onda ($ecutwfc$)



Fonte: Autora.

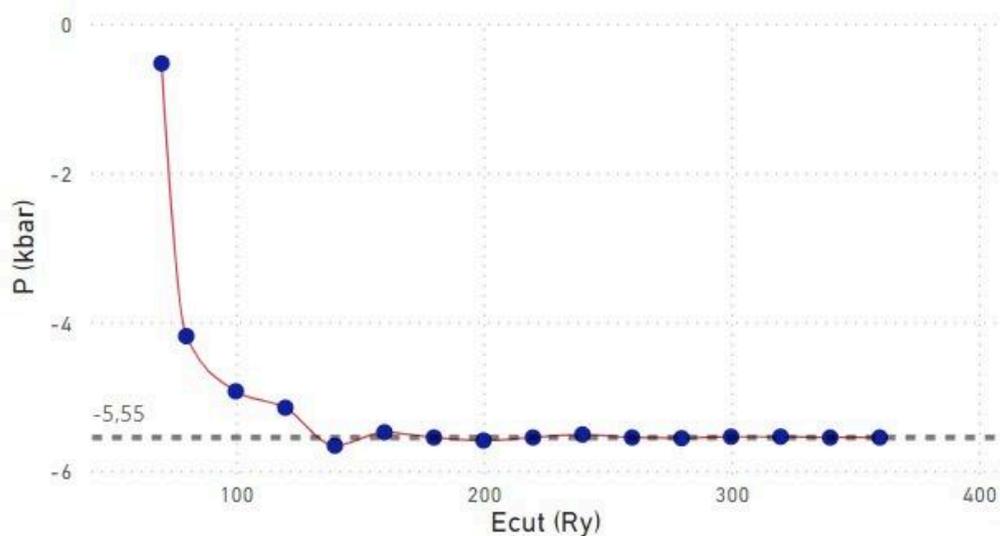
Com os gráficos 3 e 4, é possível ver a variação da energia total e da pressão em função da variação do $ecutrho$ até a convergência.

Figura 20 - Variação da Energia Total (Ry) pela Variação da Energia Cinética de Corte para Densidade de Carga e Potencial (*ecutrho*)



Fonte: Autora.

Figura 21 - Variação da Pressão (kbar) pela Variação da Energia Cinética de Corte para Densidade de Carga e Potencial (*ecutrho*)

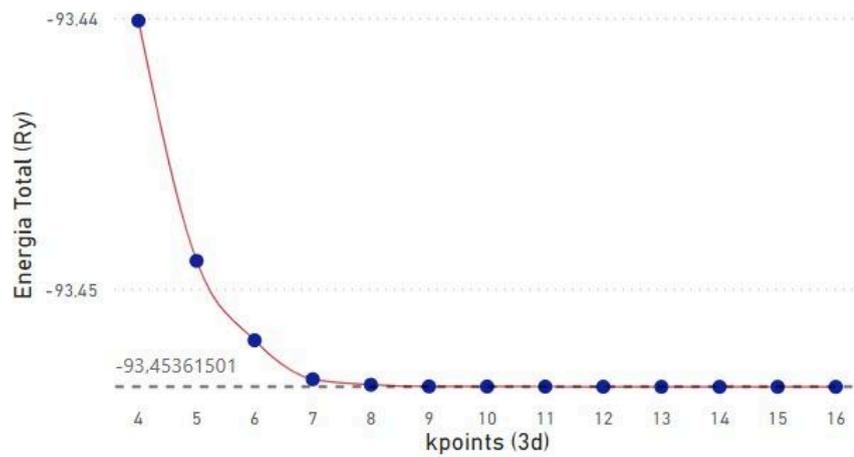


Fonte: Autora.

Para este tipo de pseudopotencial, a variável *ecutrho* não precisa ter valores tão maiores que a variável *ecutwfc*.

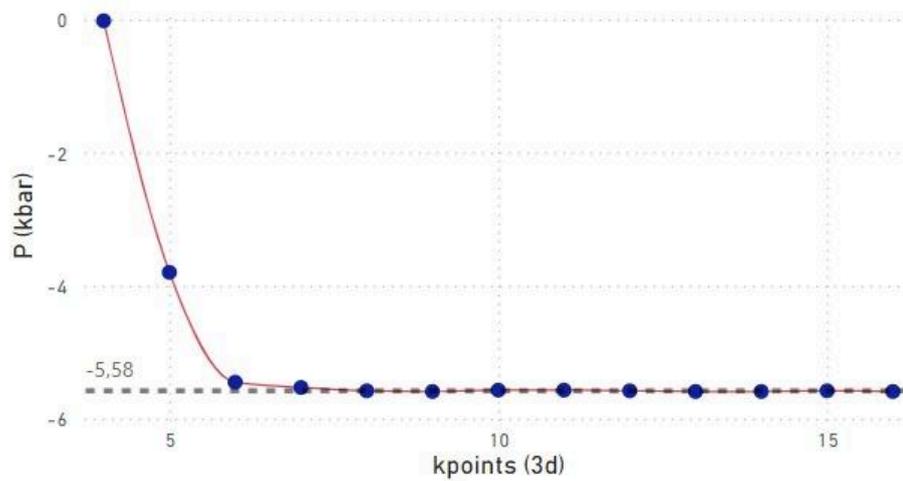
Por fim, com os gráficos 5 e 6, é possível ver a variação da energia total e da pressão em função da variação do número de pontos *k*, até a convergência.

Figura 22 - Variação da Energia Total (Ry) pela Grade do Espaço Recíproco (*KPOINTS*)



Fonte: Autora.

Figura 23 - Variação da Pressão (kbar) pela Grade do Espaço Recíproco (*KPOINTS*)



Fonte: Autora.

Na tabela 4 tem-se os valores de convergência:

Tabela 4 - Valores Convergidos para Grade do Espaço Recíproco (*KPOINTS*), Energia Cinética de Corte para Funções de Onda (*ecutwfc*) e Energia Cinética de Corte para Densidade de Carga e Potencial (*ecutrho*)

KPOINTS	ecutwfc (Ry)	ecutrho (Ry)
10 10 10 0 0 0	60	300

Fonte: Autora.

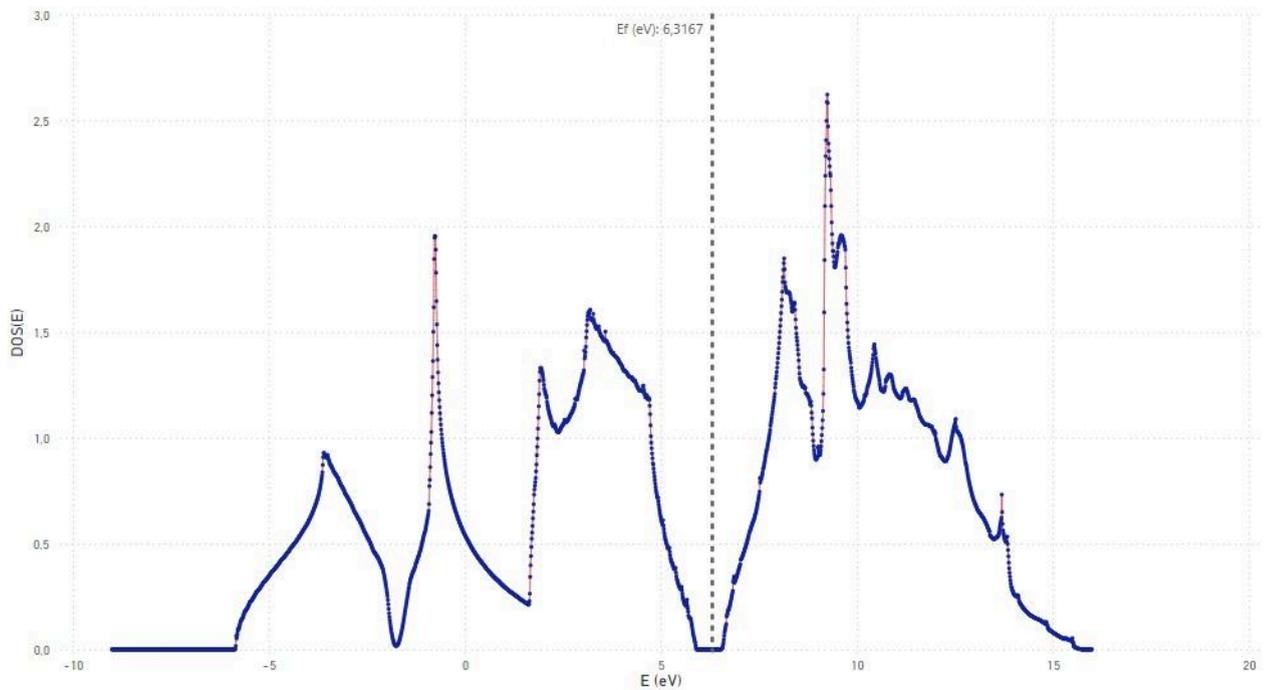
Em posse dos valores convergentes, foi possível montar o *input scf* com a estrutura otimizada (Apêndice B). Como resultado, pôde-se investigar as propriedades eletrônicas desse sistema.

Para obter-se tais propriedades, é necessário realizar um procedimento não autoconsistente (seção 5.2.3), ou seja, com a densidade eletrônica de estado fundamental convergida. Neste caso, devemos ajustar a variável "*calculation*" para "*calculation = nscf*" na *namelist &control* (Apêndice C) e utilizar uma grade de *KPOINTS* maior.

É de fundamental importância que o procedimento *SCF* e também o *nSCF* sejam realizados com a variável *celldm(1)* ajustada para o valor otimizado com o funcional correspondente, para este caso, 10.3571335 Bohr.

Por conseguinte, foi realizada a integração da densidade eletrônica com o cálculo DOS (seção 5.2.4) (Apêndice D). A figura 24 foi obtida a partir deste cálculo, nela pode-se ver a energia de Fermi, $E_f = 6,3167 \text{ eV}$.

Figura 24 - Variação da Densidade de Estados (elétrons) pela Energia dos Estados Ocupados, com Linha Vertical Tracejada para Marcar a Energia de Fermi



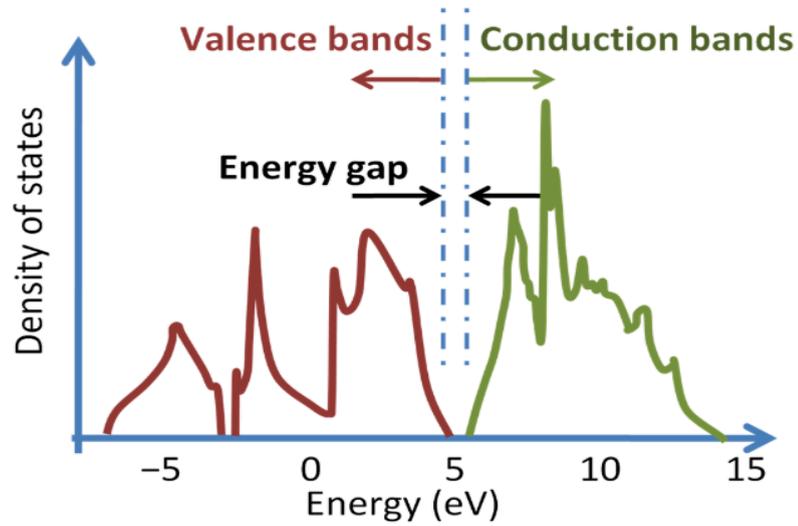
Fonte: Autora.

O cálculo de bandas foi feito ajustando a variável *calculation* na *namelist &control* para *calculation = 'bands'* (seção 5.2.5) (Apêndice E), além disso, o *KPOINTS* foi alterado, traçando um caminho de 5 pontos com vértices e interpolações lineares entre eles. A figura 17 mostra a estrutura das bandas do silício, com uma variação de energia de -13.0 a 9.0 eV. O número de bandas empregados foi de 8, 4 bandas ocupadas e 4 bandas vazias.

Analisando a figura 24 e a figura 26, é possível verificar que o Si é um material semiconductor, possuindo uma região proibida aos elétrons. Além disso, este elemento é um semiconductor de *gap* indireto. Na tabela 5, estão listados os valores de referência e de cálculo de *gaps* entre o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução.

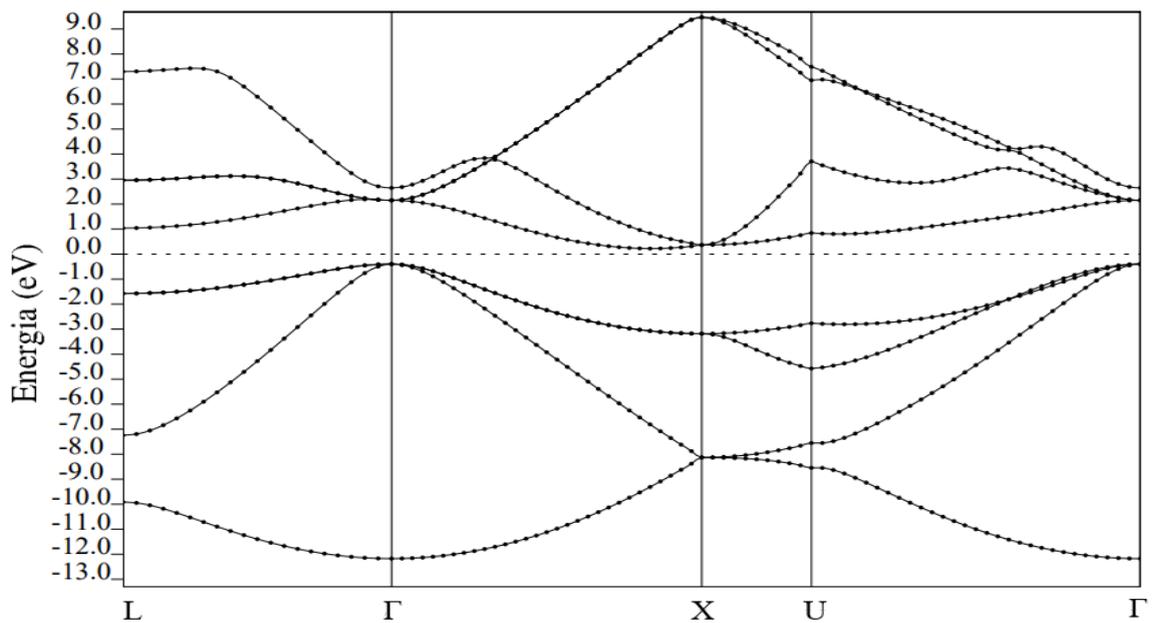
Comparando os resultados obtidos das figuras 24 e 26, aos resultados esperados, ou seja, de referência, das figuras 25 e 27, é perceptível que a DFT descreveu bem o comportamento eletrônico do cristal Si.

Figura 25 - Variação da Densidade de Estados (elétrons) pela Energia dos Estados Ocupados de Referência



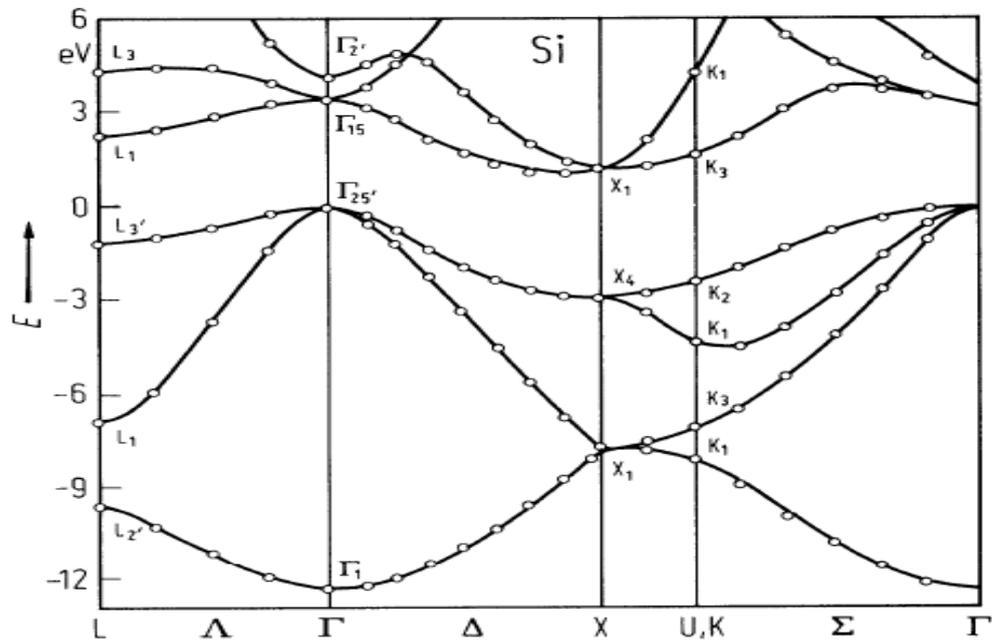
Fonte: (EXCHANGE, 2020).

Figura 26 - Estrutura de Bandas para o Silício obtida a partir do funcional PBE



Fonte: Autora.

Figura 27 - Estrutura de Bandas do Silício de Referência



Fonte: (O. MADELUNG, 2016)

Tabela 5 - Desvio entre o Valor de *Gap* Encontrado e o Valor de *Gap* de Referência para a Estrutura de Bandas do Silício

	Referência (CHELIKOWSKY; COHEN, 1974)	Resultado (Funcional PBE)	Desvio
Gap Indireto Si	1.170 eV	0.610 eV	- 47,86%

Fonte: Autora.

Dessa forma, o valor de *gap* é subestimado em comparação ao resultado experimental. Este desacordo se deve ao fato de que a DFT não é uma teoria para estados excitados, porém, correções de muitos corpos podem ser adicionadas a fim de se corrigir o *gap*. Embora haja discrepância entre os dados experimentais e os cálculos, a DFT descreve corretamente as propriedades eletrônicas do Silício.

7. CONCLUSÃO

O objetivo deste trabalho é introduzir o campo de estudo de propriedades de materiais usando métodos de primeiros princípios. Tentou-se demonstrar a aplicação de métodos *ab initio* baseados na teoria do funcional da densidade para estudar propriedades eletrônicas e estruturais do silício usando o software Quantum ESPRESSO. O silício foi escolhido porque é um elemento fundamental da tecnologia moderna e é a base da indústria eletrônica e de semicondutores.

Todos os resultados obtidos são consistentes com dados experimentais, demonstrando a importância das simulações de materiais. Portanto, as propriedades estruturais dos cristais (parâmetros de rede, distâncias interatômicas e ângulos de ligação) podem ser corretamente descritas usando funcionais de troca e correlação do tipo PBE. Além disso, propriedades eletrônicas como dispersão de bandas e *band gap* indireto foram descritas com sucesso.

Por fim, foi possível entender que, devido às aproximações, alguns resultados obtidos apresentam erros relativos aos dados experimentais. Porém, estas aproximações são fundamentais para o estudo de problemas com muitos corpos, devendo cada vez mais passar por aprimoramentos.

8. REFERÊNCIAS

ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Física do Estado Sólido**. [S.l.]: Cengage, 2011.

KITTEL, C. **Introdução a Física do Estado sólido**. [S.l.]: LTC, 2006.

CHELIKOWSKY, J. R.; COHEN, M. L. *Phys. Rev. B*, v. 10, 1974.

GIANNOZZI, P. et al. **Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials**. *J. Phys.: Condens. Matte*, 2009.

COTTENIER, Stefaan. **Computational Materials Physics**. 2018. Ghent University. Disponível em: <https://www.compmatphys.org/>. Acesso em: 01 mar. 2023.

MARÇAL, Lucas Atila Bernardes. **Estudo de propriedades estruturais de nanomembranas semicondutoras**. 2015. 112 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015.

DANTAS, N. S. **Simulação Computacional de Novos Materiais Através da Teoria do Funcional da Densidade**. Tese (Doutorado) — INPE, São José dos Campos, 2009.

CORRÊA, Amanda M. D.; RODRIGUES, Clóves Gonçalves. **Transporte Eletrônico no Semicondutor Carbeto de Silício na Fase 3C. Rct - Revista de Ciência e Tecnologia**, [S.L.], v. 8, n. 8, p. 15-17, 1 jul. 2022. Universidade Federal de Roraima. Disponível em: <https://revista.ufr.br/rct>. Acesso em: 22 jul. 2023.

O. Madelung, U. Rössler, M. Schulz (ed.). **Springer Materiais Silício (Si), estrutura de banda Landolt-B rNSTEIN - Grupo III Matéria Condensada 41A1b (Elementos do Grupo IV, Compostos IV-IV e III-V. Parte b - Propriedades Eletrônicas, de Transporte, Ópticas e Outras)**. Disponível em: http://materials.springer.com/lb/docs/sm_lbs_978-3-540-31356-4_432 10.1007/10832182_432 (Springer-Verlag Berlim Heidelberg 2002). Acesso em: 14 jan. 2024.

Exchange, Physics Stack. **Density of States (DOS) to energy graph**. 2020. Disponível em: <https://physics.stackexchange.com/questions/554741/density-of-states-dos-to-energy-graph>. Acesso em: 14 nov. 2024.

AYOUBI-CHIANEH, Mojgan. Theoretical study of the electronic features of Silicon-Carbon crystal as a semiconductor using Quantum Espresso. **Research Square**, [S.L.], v. 2, p. 1-11, 4 out. 2022. Research Square Platform LLC. <http://dx.doi.org/10.21203/rs.3.rs-1944778/v2>.

A ENCICLOPÉDIA LIVRE. **Teoria de bandas**: a enciclopédia livre. A enciclopédia livre. 2020. Wikipédia. Disponível em: https://pt.wikipedia.org/wiki/Teoria_de_bandas. Acesso em: 14 jul. 2023.

WIKIPÉDIA. **Célula de Wigner-Seitz**. 2013. A enciclopédia livre. Disponível em: https://pt.wikipedia.org/wiki/C%C3%A9lula_de_Wigner-Seitz. Acesso em: 22 ago. 2023.

CUBERO, Iván García. **Estructura cristalina y redes de Bravais**. 2010. Disponível em: <https://fisica.laguia2000.com/fisica-del-estado-solido/estructura-cristalina-y-redes-de-bravais-ii>. Acesso em: 15 mar. 2023.

9. APÊNDICE A - CÁLCULO DE RELAXAÇÃO VC-RELAX

<pre> &CONTROL calculation = 'vc-relax', prefix = 'silicon', outdir = '.', pseudo_dir = '.', etot_conv_thr = 1e-5, forc_conv_thr = 1e-4, / &SYSTEM ibrav = 2, celldm(1) = 14, nat = 2, ntyp = 1, ecutwfc = 35, / &ELECTRONS conv_thr=1e-8 / &IONS / &CELL cell_dofree = 'ibrav' / ATOMIC_SPECIES Si 28.08500 Si.pbe-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF </pre>	<pre> ATOMIC_POSITIONS (alat) Si 0.00 0.00 0.00 0 0 0 Si 0.25 0.25 0.25 0 0 0 K_POINTS (automatic) 4 4 4 0 0 0 </pre>
---	--

10. APÊNDICE B - CÁLCULO DE CAMPO AUTOCONSISTENTE (SCF)

<pre> &CONTROL calculation = 'scf', prefix = 'silicon', outdir = '.', pseudo_dir = '.', verbosity = 'high', tprnfor = .true., tstress = .true., / &SYSTEM ibrav = 2, celldm(1) = 10.3571335, nat = 2, ntyp = 1, ecutwfc = 60, ecutrho = 300, occupations = 'smearing', smearing = 'mv', degauss=0.005d0, / &ELECTRONS conv_thr=1e-8 / ATOMIC_SPECIES Si 28.08500 Si.pbe-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF </pre>	<pre> ATOMIC_POSITIONS (alat) Si 0.0 0.0 0.0 Si 0.25 0.25 0.25 K_POINTS (automatic) 10 10 10 0 0 0 </pre>
--	--

11. APÊNDICE C - CÁLCULO DE CAMPO AUTOCONSISTENTE (nSCF)

<pre> &CONTROL calculation = 'nscf', prefix = 'silicon', outdir = '.', pseudo_dir = '.', verbosity = 'high', tprnfor = .true., tstress = .true., / &SYSTEM ibrav = 2, celldm(1) = 10.3571335, nat = 2, ntyp = 1, ecutwfc = 30, ecutrho = 300, occupations = 'tetrahedra', nbnd = 8, / &ELECTRONS conv_thr=1e-8 / ATOMIC_SPECIES Si 28.08500 Si.pbe-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF </pre>	<pre> ATOMIC_POSITIONS (alat) Si 0.0 0.0 0.0 Si 0.25 0.25 0.25 K_POINTS (automatic) 24 24 24 0 0 0 </pre>
---	--

12. APÊNDICE D - CÁLCULO DE DENSIDADE DE ESTADOS (DOS)

```
&DOS
```

```
prefix = 'silicon',
```

```
outdir = '.',
```

```
fildos = 'si.dos.dat',
```

```
emin = -9.0,
```

```
emax = 16.0
```

```
/
```

13. APÊNDICE E - CÁLCULO DA ESTRUTURA DE BANDAS (BANDS)

<pre> &CONTROL calculation = 'bands', prefix = 'silicon', outdir = '.', pseudo_dir = '.', verbosity = 'high', tprnfor = .true., tstress = .true., / &SYSTEM ibrav = 2, celldm(1) = 10.3571335, nat = 2, ntyp = 1, ecutwfc = 60, ecutrho = 300, nbnd = 8, / &ELECTRONS conv_thr=1e-8 / ATOMIC_SPECIES Si 28.08500 Si.pbe-n-kjpaw_psl.1.0.0.UPF </pre>	<pre> ATOMIC_POSITIONS (alat) Si 0.0 0.0 0.0 Si 0.25 0.25 0.25 K_POINTS (crystal_b) 5 0.5000 0.5000 0.5000 20 !L 0.0000 0.0000 0.0000 30 !GAMMA 0.5000 0.0000 0.5000 10 !X 0.6250 0.2500 0.6250 30 !U 0.0000 0.0000 0.0000 20 !GAMMA </pre>
--	--

14. APÊNDICE F - CÁLCULO PARA PROCESSAMENTO E PLOT DAS BANDAS

<code>&bands</code>	<code>si.bands.dat</code>
<code> outdir = '.',</code>	<code>-7 16</code>
<code> prefix = 'silicon',</code>	<code>si.bands.xmgr</code>
<code> filband = 'si.bands.dat'</code>	<code>si.bands.ps</code>
<code>/</code>	<code>6.317</code>
	<code>1.0 6.317</code>