



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA  
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Felipe Oliveira de Carvalho

**Análise das propriedades eletrônicas e ópticas do  
 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  e do  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{2+}$  a partir de cálculos  
de primeiros princípios**

São Cristóvão, Sergipe, Brasil

25 de julho de 2024



Felipe Oliveira de Carvalho

**Análise das propriedades eletrônicas e ópticas do  
 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  e do  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{2+}$  a partir de cálculos de  
primeiros princípios**

Tese apresentada ao Núcleo de Pós-graduação  
em Física – NPGFI-UFS, como parte dos  
requisitos para obtenção do título de Doutor  
em Física.

Orientador: Professor Dr. Milan Lalic

São Cristóvão, Sergipe, Brasil

25 de julho de 2024



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE  
Pró-Reitoria de Pós-Graduação e Pesquisa-POSGRAP  
Programa de Pós-Graduação em Física - PPGFI

Ata da sessão pública de defesa da tese de doutorado do aluno **Felipe Oliveira de Carvalho**, candidato ao título de doutor em Física na área de concentração em Física da Matéria Condensada.

Ao vigésimo terceiro dia do mês de fevereiro do ano de dois mil e vinte e quatro, às quatorze horas e trinta minutos, reuniram-se na sala virtual [meet.google.com/kko-qwxi-exn](https://meet.google.com/kko-qwxi-exn), os membros da banca constituída para examinar o candidato **Felipe Oliveira de Carvalho**. A comissão examinadora foi composta pelos professores doutores, Milan Lalic, presidente da banca, Marcos Vinícius dos Santos Rezende, Adilmo Francisco de Lima, Ricardo Oliveira Freire e Roberto Rivelino Moreno. Dando início aos trabalhos, o professor Milan Lalic comunicou aos presentes a finalidade da reunião, passando em seguida a palavra ao candidato. Este, então, expôs oralmente o trabalho da tese intitulado “**Análise das propriedades eletrônicas e ópticas do  $YVO_4:Eu^{3+}$  e do  $YVO_4:Eu^{2+}$  a partir dos cálculos de primeiros princípios.**” Concluída a exposição, o candidato foi arguido pela banca examinadora, que considerou a tese APROVADA. Assim sendo, deve a Universidade Federal de Sergipe expedir o respectivo diploma de doutor em Física, na forma da lei. Para constar foi lavrada a presente ata, que foi assinada pelos membros da Banca Examinadora. Cidade Universitária “Professor José Aloísio de Campos”, 23 de fevereiro de 2024.

Documento assinado digitalmente



MILAN LALIC  
Data: 23/02/2024 23:08:06-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Prof. Dr. Milan Lalic (DFI-UFS)

Documento assinado digitalmente



MARCOS VINICIUS DOS SANTOS REZENDE  
Data: 03/03/2024 13:46:14-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Prof. Dr. Marcos Vinícius dos Santos Rezende (DFI-UFS)

Documento assinado digitalmente



ADILMO FRANCISCO DE LIMA  
Data: 04/03/2024 11:20:19-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Prof. Dr. Adilmo Francisco de Lima (DFCI-UFS)

Documento assinado digitalmente



RICARDO OLIVEIRA FREIRE  
Data: 01/03/2024 10:32:21-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Prof. Dr. Ricardo Oliveira Freire (DQI-UFS)

Documento assinado digitalmente



ROBERTO RIVELINO DE MELO MORENO  
Data: 27/02/2024 08:52:42-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Prof. Dr. Roberto Rivelino Moreno (IF-UFBA)

---

# Agradecimentos

---

- Ao Prof. Dr. Milan Lalic, pela orientação, sugestão, estímulo e competência com que conduziu este trabalho.
- A minha companheira, Caroline Vêras Garcia, por todo o apoio durante esta jornada.
- A todos os professores desta Unidade Acadêmica que contribuíram com a minha formação.
- Aos meus familiares pelo apoio, confiança e incentivo.
- Aos colegas de pós-graduação e funcionários da Unidade Acadêmica de Física pela grata convivência durante a minha permanência nesta Unidade.
- À CAPES pelo suporte financeiro.
- A todos que direta ou indiretamente possibilitaram a conclusão deste trabalho.



# Resumo

O estudo apresentado nessa tese explorou as propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas do composto  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ , famoso fósforo vermelho, bem como as modificações dessas propriedades sob mudança do estado de oxidação do  $\text{Eu}^{3+}$ . Segundo a experiência, o último cenário se configura quando o  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  é submetido à radiação gamma, provocando a remoção de elétrons do material e facilitando sua subsequente captura pelos íons  $\text{Eu}^{3+}$ . Essa situação foi simulada adicionando um elétron nas proximidades do  $\text{Eu}^{3+}$  e compensando sua carga pela carga positiva homogeneamente espalhada pelo interior do material. O estudo foi realizado utilizando os mais modernos métodos computacionais baseados na teoria do funcional da densidade. Como ponto de partida, foram calculadas as propriedades do composto  $\text{YVO}_4$  puro e comparadas com cálculos anteriores. Simulação dos efeitos de troca e correlação (XC) pelo potencial “Modified Becke Johnson” (mBJ), resultou no valor do bandgap de 3,7 eV, muito próximo ao valor experimental de 3,8 eV. O composto  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  foi simulado computacionalmente a partir da super-célula do  $\text{YVO}_4$  puro (48 átomos), em qual um íon de  $\text{Y}^{3+}$  foi substituído por um íon de  $\text{Eu}^{3+}$ , gerando a matriz cristalina contendo 2% das impurezas. Os efeitos XC foram simulados pelo potencial mBJ. Para o íon de Eu foi levada em conta a interação spin-órbita (SO), enquanto os altamente correlacionados elétrons na subcamada 4f foram tratados em termos de correção de Hubbard U (abordagem mBJ+SO+U). Diferentes valores de U foram testados, com objetivo de calcular a estrutura eletrônica que reproduz o espectro de absorção óptica (OA) do  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  produzido experimentalmente. O valor  $U = 2,5$  eV atendeu esse critério, reproduzindo todas as características principais de OA experimental, bem como a rica estrutura de picos relacionada a absorção de  $\text{Eu}^{3+}$ . Todos eles foram interpretados em termos da estrutura eletrônica calculada. O espectro AO é altamente anisotrópico, com absorção predominante da luz polarizada paralelamente ao eixo tetragonal c. Ao introduzir um elétron adicional na super-célula do  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ , constatou-se que o  $\text{Eu}^{3+}$  captura uma parte significativa da carga dele (0,3e), sem, no entanto, poder confirmar alteração completa do seu estado de oxidação para 2+, como sugerido pela experiência. Contudo, a configuração eletrônica do Eu sofre mudanças notáveis, com os estados 4f ocupados aumentando sua energia e aproximando-se da banda de condução. Essa modificação altera significativamente absorção óptica do Eu, gerada pelas transições 4f-5d, em contraste com as transições 4f-4f no caso do  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  sem carga adicional. Esse fato explica a mudança

drástica do espectro de emissão do  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  irradiado por raios gamma, observado experimentalmente. Finalmente, a mudança parcial do estado de oxidação do Eu foi confirmada pelo cálculo da borda de absorção L do Eu, cujos resultados mostram um deslocamento da borda de  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  irradiado para mais baixas energias em comparação com  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ .

**Palavras-chave:** fósforo vermelho; estrutura eletrônica; absorção óptica; cálculos DF.

# Abstract

The study presented in this thesis explored the structural, electronic, and optical properties of the  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  compound, a well-known red phosphor, as well as the modifications of these properties under changes in the oxidation state of  $\text{Eu}^{3+}$ . According to the experiment, the latter occurs when  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  is exposed to gamma radiation, which removes electrons from some atoms in the material, making them available for capture by  $\text{Eu}^{3+}$  ions. This situation was simulated by adding an electron in the vicinity of  $\text{Eu}^{3+}$  and compensating its charge with the positive charge uniformly spread throughout the material's interior. The study was conducted using state-of-the-art computational methods based on density functional theory. As a starting point, the properties of pure  $\text{YVO}_4$  were calculated and compared with previous calculations. Simulating exchange and correlation (XC) effects using the "Modified Becke Johnson" (mBJ) potential resulted in a bandgap value of 3.7 eV, very close to the experimental value of 3.8 eV. The  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  compound was computationally simulated by constructing the pure  $\text{YVO}_4$  supercell (48 atoms), where a  $\text{Y}^{3+}$  ion was replaced by an  $\text{Eu}^{3+}$  ion, generating a crystal matrix containing 2% of impurities. XC effects were simulated using the mBJ potential. For the Eu ion, spin-orbit (SO) interaction was taken into account, while the highly correlated electrons in the 4f subshell were treated with a Hubbard U correction (mBJ+SO+U approach). Different U values were tested to calculate the electronic structure in order to reproduce the experimentally recorded optical absorption (OA) spectrum of  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ . The value  $U = 2.5$  eV met this criterion, reproducing all the main features of the experimental OA as well as the rich peak structure related to  $\text{Eu}^{3+}$  absorption. All of these features were interpreted in terms of the calculated electronic structure. The OA spectrum is found to be highly anisotropic, with predominant absorption of light polarized parallel to the tetragonal c-axis. The introduction of an additional electron into the  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  supercell revealed that  $\text{Eu}^{3+}$  captures a significant part of its charge (0.3e), without, however, confirming a complete reduction of its oxidation state to 2+, as suggested by the experiment. Nevertheless, the Eu electronic configuration undergoes noticeable changes, with occupied 4f states increasing in energy and approaching the conduction band. This modification significantly alters the optical absorption of Eu, generated by 4f-5d transitions, in contrast to 4f-4f transitions in the case of charge-free  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ . This fact explains the drastic change in the emission spectrum of gamma-irradiated  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ , as observed

experimentally. Finally, the partial change in the oxidation state of Eu was confirmed by calculating the Eu L-edge absorption, with results showing a shift of the irradiated  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  absorption edge to lower energies compared to  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ .

**Keywords:** red phosphorus; electronic structure; optical absorption; DFT calculations.

# Lista de ilustrações

Figura 1 – Ilustração da relação da densidade eletrônica no estado fundamental entre o sistema real e o fictício. . . . .	26
Figura 2 – Esquema autoconsistente de Kohn-Sham para obter a $\rho(r)$ do estado fundamental. . . . .	30
Figura 3 – Representação esquemática da divisão da célula primitiva, onde a região I compreende as esferas atômicas e a região II é a região intersticial. . .	37
Figura 4 – Logomarca do programa WIEN2k. . . . .	41
Figura 5 – Etapas no WIEN2k que resultam na geração dos arquivos essenciais para os cálculos autoconsistentes. . . . .	42
Figura 6 – Fases durante os ciclos autoconsistentes no programa WIEN2k. . . . .	43
Figura 7 – Compostos de $YVO_4$ , destacando as vizinhanças imediatas dos átomos de Y e V. Todos os átomos de oxigênio são equivalentes, portanto, os índices adicionados têm o propósito exclusivo de facilitar comparações futuras com o $YVO_4:Eu^{3+}$ . . . . .	50
Figura 8 – (a) Estrutura de bandas do $YVO_4$ obtida com o potencial mBJ.(b) Densidade de estados total do $YVO_4$ obtida com o potencial mBJ . . . .	51
Figura 9 – Densidade de estado parcial do O, apresentando os estados $O(p_x, p_y$ e $p_z)$ . . . .	51
Figura 10 – O espectro de absorção óptica do $YVO_4$ , calculado para uma ampla gama de energias de fótons incidentes. $\varepsilon_{2(zz)}$ e $\varepsilon_{2(xx)}$ descrevem uma absorção da luz polarizada paralela e perpendicularmente ao eixo c tetragonal, respectivamente. $\bar{\varepsilon}_2 = \frac{1}{3}(2\varepsilon_{2(xx)} + \varepsilon_{2(zz)})$ é o valor médio de $\varepsilon_2$ . . . .	52
Figura 11 – Compostos $YVO_4$ (esquerda) e $YVO_4:Eu^{3+}$ (direita), mostrando as vizinhanças imediatas de Y, V e Eu. Outros três dodecaedros $YO_8$ que rodeiam o Eu são idênticos aos mostrados na parte direita da figura. As etiquetas associadas aos átomos O distinguem os átomos cristalograficamente cristalograficamente equivalentes na estrutura $YVO_4:Eu^{3+}$ . . . .	53

Figura 12 – (a) Intensidade medida do espectro de absorção óptica do $\text{YVO}_4$ e do $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (com 5% de conteúdo de Eu). Os dados foram extraídos da Ref. [50]. (b) Detalhes do espectro de absorção do $\text{YVO}_4$ e do $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (com 1% de conteúdo de Eu) na faixa de energia que se encontra dentro do <i>bandgap</i> do $\text{YVO}_4$ puro. Os dados foram extraídos da Ref. [51]. . . . .	55
Figura 13 – (a) Densidade total de estados (DOS) do $\text{YVO}_4$ puro. (b) - (e) Densidade total de estados do $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ calculada com diferentes valores de U. Em cada caso, a densidade de estados f do Eu é destacada em vermelho ( <i>spin-up</i> ) e azul ( <i>spin-down</i> ), multiplicada por 6 para melhorar sua visibilidade. O nível de Fermi está posicionado em 0 eV. . . . .	56
Figura 14 – a) Intensidades calculadas dos espectros de absorção óptica do $\text{YVO}_4$ e do $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (em unidades arbitrárias), comparadas aos dados experimentais no intervalo de energia de 2 a 5,5 eV [50]. (b) Intensidade dos espectros de absorção óptica do $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ no intervalo de energia dentro da faixa do <i>bandgap</i> , calculada com diferentes valores de U e comparada ao espectro experimental da Ref. [51]. . . . .	58
Figura 15 – (a) Densidade total de estados (DOS) do composto $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (em estados/eV/célula). (b) - (f) Densidade de estados parcial dos estados Y-4d, V-3d, Eu-4f e dos estados O5 e O6 - 2p (estados/eV/átomo). O nível de Fermi está posicionado em 0 eV. . . . .	60
Figura 16 – O espectro de absorção óptica do $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ , calculado para uma ampla gama de energias de fótons incidentes. $\varepsilon_{2(zz)}$ e $\varepsilon_{2(xx)}$ descrevem uma absorção da luz polarizada paralela e perpendicularmente ao eixo c tetragonal, respectivamente. $\bar{\varepsilon}_2 = \frac{1}{3}(2\varepsilon_{2(xx)} + \varepsilon_{2(zz)})$ é o valor médio de $\varepsilon_2$ . . . . .	61
Figura 17 – (a) Densidade total de estados eletrônicos (TDOS), expressa em estados por eV e célula. (b)-(c) Densidade parcial de estados (PDOS) dos estados f- e d- <i>spin-up</i> e <i>spin-down</i> do Eu, expressa em estados por eV e átomo. Os gráficos à esquerda e à direita referem-se, respectivamente, ao $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ e aos compostos carregados de $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ . A linha tracejada indica o nível de Fermi. . . . .	64

Figura 18 – (a) Espectros de absorção óptica do $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ (Ref. [17]) e (b) do $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ carregado, expressos em unidades arbitrárias (u.a.). $\varepsilon_{2(zz)}$ e $\varepsilon_{2(xx)}$ descrevem uma absorção da luz polarizada paralelamente e perpendicularmente ao eixo c tetragonal, respectivamente. $\bar{\varepsilon}_2 = 1/3(\varepsilon_{2(xx)} + \varepsilon_{2(yy)} + \varepsilon_{2(zz)})$ é o valor médio da parte imaginária do tensor dielétrico. . . . .	65
Figura 19 – Espectros XANES para os compostos de referência EuS e $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Gráfico retirado da referência [76] . . . . .	67
Figura 20 – Borda de absorção L dos compostos $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ e $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ carregado	68



# Lista de tabelas

Tabela 1 – Parâmetros da rede calculados e distâncias interatômicas características (com átomos de oxigênio rotulados de acordo com mostrado na <b>Fig. 7</b> ) para o $\text{YVO}_4$ , em comparação com dados experimentais disponíveis para o composto $\text{YVO}_4$ puro da Ref.[59] . . . . .	50
Tabela 2 – Parâmetros da rede calculados e distâncias interatômicas características (com átomos de oxigênio rotulados de acordo com mostrado na <b>Fig. 11</b> ) para o $\text{YVO}_4$ e o $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ , em comparação com dados experimentais disponíveis para o composto $\text{YVO}_4$ puro da Ref.[59] . . . . .	54
Tabela 3 – Distâncias interatômicas características (com átomos de oxigênio rotulados de acordo com mostrado na <b>Fig. 11</b> ) para o $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ e o $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ carregado. . . . .	62
Tabela 4 – Parte esquerda: cargas dentro das bacias de todos os átomos não equivalentes na supercélula $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ e na supercélula $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ carregada com um elétron adicional, calculadas com base na teoria QTAIM de Bader [69]. Parte direita: Soma da valência das ligações para todos os átomos em ambos os sistemas, calculadas com base no método BVS [70]. . . . .	63



# Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>17</b>
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>	<b>21</b>
<b>2.1</b>	<b>O Problema Quântico de Muitos Corpos</b>	<b>21</b>
<b>2.2</b>	<b>Teoria do Funcional da Densidade</b>	<b>22</b>
2.2.1	Os Teoremas de Hohenberg e Kohn	22
2.2.1.1	Primeiro Teorema	22
2.2.1.2	Segundo Teorema	24
<b>2.3</b>	<b>Equações de Kohn-Sham</b>	<b>26</b>
2.3.1	Solução da Equação de Kohn-Sham	29
<b>2.4</b>	<b>Potencial de Troca e Correlação</b>	<b>30</b>
2.4.1	Aproximação de Densidade Local (LDA)	30
2.4.2	Aproximação de Gradiente Generralizado (PBE-GGA)	32
2.4.3	LDA/GGA + U	32
2.4.4	"Modified Becke-Johnson"(mBJ)	33
<b>2.5</b>	<b>Funções de Base</b>	<b>35</b>
<b>2.6</b>	<b>Os métodos L(APW)</b>	<b>36</b>
2.6.1	Método APW	37
2.6.2	LAPW	38
2.6.3	FP-LAPW	39
<b>2.7</b>	<b>WIEN2k</b>	<b>40</b>
2.7.1	Inicialização do processo autoconsistente	40
2.7.2	Processo Autoconsistente	43
2.7.3	Detalhes Computacionais	44
<b>2.8</b>	<b>Propriedades Eletrônicas e Ópticas</b>	<b>45</b>
2.8.1	Estrutura de Bandas e Densidade de Estados	45
2.8.2	Propriedade Óptica	46
<b>2.9</b>	<b><i>Bond Valence Sum (BVS)</i></b>	<b>46</b>
<b>3</b>	<b>RESULTADOS</b>	<b>49</b>

<b>3.1</b>	<b>Motivação</b> . . . . .	<b>49</b>
<b>3.2</b>	<b>YVO<sub>4</sub> Puro</b> . . . . .	<b>50</b>
3.2.1	Detalhes Estruturais . . . . .	50
3.2.2	Propriedades Eletrônicas e Ópticas . . . . .	51
<b>3.3</b>	<b>YVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup></b> . . . . .	<b>52</b>
3.3.1	Detalhes Estruturais . . . . .	52
3.3.2	Referência para o cálculo da Estrutura Eletrônica . . . . .	54
3.3.3	Ajuste da Estrutura Eletrônica . . . . .	56
3.3.4	Estrutura Eletrônica e Espectro de Absorção . . . . .	59
<b>3.4</b>	<b>Simulação do YVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> irradiado pelos raios gamma</b> . . . . .	<b>62</b>
3.4.1	Detalhes Estruturais e Estado de Oxidação do Eu . . . . .	62
3.4.2	Estrutura Eletrônica e Espectro de Absorção . . . . .	64
3.4.3	Análise de mudança do estado de oxidação do Eu via simulação de absorção de raios X . . . . .	66
<b>4</b>	<b>CONCLUSÕES</b> . . . . .	<b>69</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> . . . . .	<b>71</b>

---

# Capítulo 1

## Introdução

---

Os ortovanadatos ( $RVO_4$ , onde R é um metal trivalente) são materiais utilizados em diversos campos de aplicação, como catodo-luminescência, cintilação e como termo-fósforos, devido às suas excelentes propriedades magnéticas, ópticas e eletrônicas [1, 2]. Entre eles, destaca-se o ortovanadato de Ítrio ( $YVO_4$ ) por ser um fósforo emissor azul auto-ativado, sendo um material luminescente ativado por íons lantanídeos. O  $YVO_4$  cristaliza em uma estrutura tetragonal do tipo "zircon" à temperatura ambiente, pertencente ao grupo espacial  $I41/amd$ . Nessa configuração, átomos de vanádio formam complexos tetraédricos, cada um cercado por quatro átomos de oxigênio, enquanto o ítrio é envolto por oito átomos de oxigênio, configurando um dodecaedro. Esse material, geralmente produzido na forma de cerâmica, encontrou aplicações em tubos de raios catódicos, lasers de estado sólido, fibras ópticas, sensores de  $H_2O_2$ , luminescência *upconversion*, bio-imagem e como guia óptico emissor de vermelho para hipertermia de fluidos magnéticos [3–10].

Dentro das diversas aplicações do  $YVO_4$ , destaca-se sua capacidade de hospedar íons terras raras trivalentes ( $3+$ ), gerando propriedades de fotoluminescência. Na estrutura do  $YVO_4$ , o íon  $Ln^{3+}$  substitui o íon  $Y^{3+}$ , desempenhando o papel de ativador para uma emissão fotoluminescente intensa. A cor da luz emitida varia conforme o íon  $Ln^{3+}$ , possibilitando a utilização do  $YVO_4:Ln^{3+}$  em diversos dispositivos optoeletrônicos e catalisadores. Dentre os íons pertencentes à série  $Ln^{3+}$ , destaca-se o íon  $Eu^{3+}$ . O  $YVO_4:Eu^{3+}$ , conhecido como fósforo vermelho (Levine e Palilla [3]), é o foco principal da presente tese.

O  $YVO_4:Eu^{3+}$  é utilizado em diversos dispositivos ópticos, como tubos de raios catódicos, *displays* de plasma e termofósforos [11–13]. A emissão vermelha do  $Eu^{3+}$  ocorre devido à transição  $4f-4f$  entre o estado excitado  $^5D_0$  e os estados  $^7F_J$  ( $J=0-4$ ) [14], próxima

a 600 nm. As transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  e  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  são as mais intensas e dominam o espectro de emissão.

Devido a tipos específicos de aplicações, a maioria dos esforços experimentais tem se concentrado em investigar as propriedades de emissão do  $YVO_4:Eu^{3+}$  (seja na forma de *bulk*, filme fino ou nanopartícula), com o objetivo de aprimorar suas características de emissão em função de co-dopagem ou técnica de crescimento específica aplicada [15–18]. Surpreendentemente, em contraste com o número de estudos experimentais, praticamente não existem trabalhos teóricos relacionados às propriedades eletrônicas do  $YVO_4:Eu^{3+}$ . Na verdade, até onde sabemos, há apenas uma publicação que discute parcialmente a estrutura eletrônica do  $YVO_4:Eu^{3+}$ , sem muitos detalhes e como resultado secundário (o objetivo era investigar o  $YVO_4:Eu^{3+}$  co-dopado com o Ba) [15].

As propriedades de emissão do  $YVO_4$  dopado com Eu podem ser alteradas se o  $Eu^{3+}$  ( $[Xe]4f^6$ ) puder ser reduzido para  $Eu^{2+}$  ( $[Xe]4f^7$ ). Enquanto o  $Eu^{3+}$  produz uma emissão nítida, principalmente independente da matriz hospedeira, devido a transições f-f, a emissão do  $Eu^{2+}$  é causada por transições d-f. Essa emissão depende da matriz hospedeira, pois, os orbitais d estão sujeitos à ação do campo cristalino, abrindo diversas possibilidades interessantes em aplicações ópticas. Embora o  $YVO_4$  dopado com Eu normalmente sintetizado não contenha  $Eu^{2+}$ , sua presença pode ser provocada por irradiação com raios gama de alta energia, como sugerido inicialmente por Pode e Dhoble [19].

Recentemente, Lim *et al.* [20] investigaram os espectros de emissão do  $YVO_4:Eu^{3+}$  irradiado com raios gama, aplicando espectroscopia de fotoluminescência. Eles relataram a supressão dos picos de emissão nítida do  $Eu^{3+}$  e o surgimento de uma banda larga de emissão em torno de 470 nm, atribuída à redução de uma porcentagem do  $Eu^{3+}$  para  $Eu^{2+}$ . Dessa forma, sob a influência da radiação gamma, o material deslocou sua emissão da parte vermelha para a parte azul do espectro, possibilitando a manipulação da emissão do fósforo para aplicações práticas.

Assim, esta tese tem como objetivo calcular e analisar as propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas dos compostos  $YVO_4$ ,  $YVO_4:Eu^{3+}$  e  $YVO_4:Eu^{3+}$  irradiado com base em cálculos utilizando a teoria do funcional da densidade (DFT). A situação do  $YVO_4:Eu^{3+}$  irradiado por raios gamma foi simulada adicionando um elétron nas proximidades do  $Eu^{3+}$  e compensando sua carga pela carga positiva homoganeamente espalhada pelo interior do

---

material. A DFT, desenvolvida a partir dos teoremas de Hohenberg-Kohn em 1964 [21] e formalizada por Walter Kohn e Lu Sham em 1965[22], apresenta uma nova formulação da Mecânica Quântica baseada na densidade eletrônica. Na DFT, a densidade eletrônica é estabelecida como contendo toda a informação do sistema quântico, substituindo a função de onda. Nessa abordagem, os observáveis físicos do sistema são expressos como funcionais da densidade eletrônica, uma variável fundamental. O sistema com  $N$  elétrons interagentes na DFT é substituído por  $N$  sistemas de um elétron movendo-se sob a ação de um potencial efetivo, tratado de forma semelhante ao problema quântico de átomos hidrogenoides. O potencial efetivo recupera os efeitos de troca e correlação, simplificando a resolução do problema. No entanto, não há uma expressão exata para o funcional de troca e correlação, sendo tratado com base em aproximações. Apesar disso, esses funcionais são cruciais para a exatidão da DFT, que se destaca na atualidade pela capacidade de estudar diversas propriedades físicas em sólidos.

O trabalho está estruturado em quatro capítulos principais. O primeiro capítulo, "Introdução", apresenta uma visão inicial do estudo e sua relevância, estabelecendo o contexto para as investigações subsequentes. O segundo capítulo, "Fundamentação Teórica", explora conceitos essenciais, abordando desde o Problema Quântico de Muitos Corpos até a teoria do funcional da densidade, incluindo detalhes sobre as equações de Kohn-Sham, potencial de troca e correlação, além de métodos específicos como L(APW) e o *software* WIEN2k. O capítulo 3, intitulado "Resultados", é subdividido. Inicia com uma motivação para o estudo na Seção 3.1, seguida pelos resultados obtidos para o  $\text{YVO}_4$  puro na Seção 3.2. A Seção 3.3 foca no composto  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ , detalhando aspectos computacionais, estruturais, eletrônicos e ópticos. A Seção 3.4 explora a simulação do  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  irradiado por raios gama, com informações sobre detalhes computacionais, estruturais e as propriedades eletrônicas e ópticas resultantes. Por fim, o capítulo 4, "Conclusões", resume os principais achados do estudo e suas implicações.



# Capítulo 2

## Fundamentação Teórica

### 2.1 O Problema Quântico de Muitos Corpos

O problema de muitos corpos deve ser abordado utilizando o formalismo da mecânica quântica [23]. O hamiltoniano de um sistema composto por elétrons e núcleos, no contexto não relativístico, é expresso por:

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}}^2}{M_i}}_{\text{Energia cinética dos núcleos}} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e}}_{\text{Energia cinética dos elétrons}} - \underbrace{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|}}_{\text{Interação Coulombiana Elétron-Núcleo}} + \underbrace{\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}}_{\text{Interação Coulombiana Elétron-Elétron}} + \underbrace{\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}}_{\text{Interação Coulombiana Núcleo-Núcleo}} \quad (2.1)$$

A Hamiltoniana é composta pela energia cinética dos núcleos, pela energia cinética dos elétrons, pela interação coulombiana entre elétron-núcleo, pela interação coulombiana elétron-elétron e, por fim, pela interação coulombiana núcleo-núcleo.

Com o objetivo de simplificar esta hamiltoniana, emprega-se a aproximação de Born-Oppenheimer [24]. Devido à significativa discrepância de massa entre elétrons e núcleos, o movimento eletrônico é mais rápido que o movimento nuclear. Dessa forma, considerando uma configuração nuclear fixa, os elétrons estariam em equilíbrio com os núcleos, movendo-se num potencial criado pelos núcleos. Como resultado, considera-se nula a energia cinética dos núcleos e a interação coulombiana entre os núcleos se reduz a um valor constante. A equação (2.1) se reduz a,

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}_{ext}. \quad (2.2)$$

onde  $\hat{T}$  é a energia cinética dos elétrons,  $\hat{U}$  é a energia potencial devida à interação elétron-elétron e  $\hat{V}_{ext}$  é a energia potencial sobre os elétrons que se movem no potencial criado pelos núcleos.

O problema a ser resolvido, após a utilização da aproximação de Born-Oppenheimer, é ainda muito complexo, existindo diversos métodos que reduzem a equação (2.2) para uma forma tratável. O método de Hartree-Fock (HF) [25], que ainda possui uma influência significativa na área da química e na determinação das propriedades eletrônicas dos materiais, e a Teoria do Funcional da Densidade (DFT<sup>1</sup>), que atualmente desempenha um papel preponderante nos cálculos de primeiros princípios no campo da física do estado sólido.

## 2.2 Teoria do Funcional da Densidade

A teoria desenvolvida por Thomas e Fermi (TF) [26] pode ser considerada como um precursor da DFT, uma vez que foi a primeira abordagem a empregar a densidade eletrônica como uma variável fundamental, estabelecendo, assim, uma relação implícita entre o potencial externo e a densidade eletrônica do sistema. A Teoria do Funcional da Densidade foi formalmente introduzida por Hohenberg e Kohn (HK) em 1964 [21] e foi concebida com base em dois teoremas fundamentais.

### 2.2.1 Os Teoremas de Hohenberg e Kohn

#### 2.2.1.1 Primeiro Teorema

##### Teorema 1: Hohenberg-Kohn

Existe uma correspondência unívoca entre a densidade  $\rho(\vec{r})$  do estado fundamental de um sistema de muitos elétrons e o potencial externo  $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$ . Como consequência imediata, o valor esperado de uma observável  $\hat{O}$  é um funcional único da densidade eletrônica do estado fundamental:

$$\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = O[\rho] \quad (2.3)$$

<sup>1</sup> DFT: do inglês (Density Functional Theory)

Este primeiro teorema afirma que a densidade eletrônica determina de forma única o potencial externo ao qual os elétrons estão submetidos, com exceção de uma constante aditiva. A demonstração deste teorema segue uma abordagem de redução ao absurdo. Para comprovar essa afirmação, supomos que o estado fundamental do sistema não seja degenerado. Dessa maneira, fazemos a suposição de que existam dois potenciais externos distintos,  $\vec{V}_{\text{ext}}(\vec{r})$  e  $\vec{V}'_{\text{ext}}(\vec{r})$ , que resultem na mesma densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ , de modo que.

$$\hat{V} = \int V_{\text{ext}}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}, \quad (2.4)$$

$$\hat{V}' = \int V'_{\text{ext}}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}, \quad (2.5)$$

Neste contexto, os operadores hamiltonianos  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}$  e  $\hat{H}' = \hat{H}_0 + \hat{V}'$  estão definidos, juntamente com seus estados fundamentais próprios correspondentes e as energias próprias associadas:

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle, \quad (2.6)$$

$$E' = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle. \quad (2.7)$$

De acordo com o princípio variacional de minimização de Rayleigh-Ritz, para o estado fundamental  $\Psi$ , podemos afirmar que:

$$\begin{aligned} E < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle &= \langle \Psi' | \hat{H}_0 + \hat{V} + \hat{V}' - \hat{V}' | \Psi' \rangle \\ &= \langle \Psi' | \hat{H}' + \hat{V} - \hat{V}' | \Psi' \rangle \\ &= \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | (\hat{V} - \hat{V}') | \Psi' \rangle \end{aligned} \quad (2.8)$$

Usando as expressões (2.4), (2.5) e (2.7), a desigualdade na expressão (2.8) fica:

$$E < E' + \int [V_{\text{ext}}(\vec{r}) - V'_{\text{ext}}(\vec{r})]\rho(\vec{r})d\vec{r}, \quad (2.9)$$

Esta é uma consequência do fato de termos assumido que os dois potenciais externos são distintos, no entanto, resultam na mesma densidade eletrônica. Podemos demonstrar, seguindo o mesmo raciocínio anterior, que para o estado fundamental  $\Psi'$ , temos:

$$E' < E + \int [V'_{\text{ext}}(\vec{r}) - V_{\text{ext}}(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.10)$$

Somando (2.9) e (2.10), obtemos a seguinte incoerência:

$$E + E' < E' + E. \quad (2.11)$$

Concluimos, através de um argumento de redução ao absurdo, que não há possibilidade de um segundo potencial  $V'_{\text{ext}}(\vec{r})$ , diferente de  $V_{\text{ext}}(\vec{r}) +$  uma constante, produzir a mesma densidade  $\rho(\vec{r})$ . Com isso, podemos afirmar com segurança que  $V_{\text{ext}}(\vec{r})$  é, salvo uma constante aditiva, um funcional único da densidade  $\rho(\vec{r})$  e, conseqüentemente, o conhecimento da densidade  $\rho(\vec{r})$  do estado fundamental de um sistema determina, de forma única, o potencial externo  $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ , com exceção de uma constante aditiva.

### 2.2.1.2 Segundo Teorema

#### Teorema 2: Hohenberg-Kohn

Para uma dada densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$ , pode-se definir o funcional energia total do sistema, denotado por  $E[\rho(\vec{r})]$ , que será mínimo quando  $\rho(\vec{r})$  for a densidade correta do estado fundamental do sistema em um potencial externo  $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ .

De acordo com a equação (2.3), se o operador  $\hat{O}$  for o hamiltoniano  $\hat{H}$ , então o funcional energia total do estado fundamental  $\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = E[\rho]$  é da seguinte forma:

$$\begin{aligned} E_{V_{\text{ext}}}[\rho(\vec{r})] &= \underbrace{\langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle}_{F_{\text{HK}}(\rho)} + \langle \Psi | \hat{V}_{\text{ext}} | \Psi \rangle \\ &= F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})] + \int \rho(\vec{r}) V_{\text{ext}}(\vec{r}) d\vec{r}, \end{aligned} \quad (2.12)$$

o funcional de densidade  $F_{\text{HK}}[\rho(\vec{r})]$ , proposto por Hohenberg e Kohn, é considerado universal para sistemas de muitos elétrons, uma vez que não depende do potencial externo  $V_{\text{ext}}[\rho(\vec{r})]$ . Através de uma integração, a densidade  $\rho(\vec{r})$  também desempenha um papel fundamental na determinação do número total de elétrons  $N$  no sistema:

$$N = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.13)$$

Assim, o conhecimento de  $\rho(\vec{r})$  desempenha um papel crucial na determinação do hamiltoniano total e, conseqüentemente, na dedução de todas as propriedades inerentes ao sistema que podem ser inferidas a partir desse hamiltoniano. Considerando:

$$E_{V_{\text{ext}_1}}[\rho(\vec{r})] = \langle \Psi_1 | \hat{H}_1 | \Psi_1 \rangle \quad (2.14)$$

O objetivo é demonstrar que quando  $\rho(\vec{r})$  representa a densidade apropriada do estado fundamental, o funcional  $E_{V_{\text{ext}_1}}[\rho(\vec{r})]$  coincide com a energia associada ao estado fundamental. Isso pode ser alcançado expressando o operador hamiltoniano da seguinte forma:

$$\hat{H}_1 = \hat{H}_0 + \hat{V}_1 \quad (2.15)$$

e, dessa maneira teremos que:

$$E_{V_{\text{ext}_1}}[\rho(\vec{r})] = \langle \Psi_1 | \hat{H}_0 + \hat{V}_1 | \Psi_1 \rangle = \langle \Psi_1 | \hat{H}_0 | \Psi_1 \rangle + \int \hat{V}_{\text{ext}_1}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.16)$$

Este será o funcional de energia quando a densidade eletrônica for  $\rho(\vec{r})$  e o potencial externo for  $V_{\text{ext}_1}$ , associado ao estado fundamental  $\Psi_1$ . Consideremos, agora, um outro funcional de energia construído da seguinte maneira:

$$E_{V_{\text{ext}}}[\rho(\vec{r})] = \langle \Psi_1 | \hat{H}_0 + \hat{V} | \Psi_1 \rangle = \langle \Psi_1 | \hat{H}_0 | \Psi_1 \rangle + \int \hat{V}_{\text{ext}}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.17)$$

onde  $V_{\text{ext}}[\rho(\vec{r})]$  e  $\Psi_1$  não estão relacionados entre si. Utilizando o funcional de energia expresso pela equação (2.16) e este novo funcional descrito na equação (2.17), torna-se evidente que:

$$E_{V_{\text{ext}_1}}[\rho(\vec{r})] = \langle \Psi_1 | \hat{H}_0 + \hat{V}_1 | \Psi_1 \rangle < \langle \Psi_1 | \hat{H}_0 + \hat{V} | \Psi_1 \rangle = E_{V_{\text{ext}}}[\rho(\vec{r})], \quad (2.18)$$

e temos, portanto, que:

$$E_{V_{\text{ext}_1}}[\rho(\vec{r})] < E_{V_{\text{ext}}}[\rho(\vec{r})]. \quad (2.19)$$

Dessa forma, a energia do estado fundamental de um gás de elétrons sujeito a um potencial externo  $V_{\text{ext}}(\vec{r})$  é um funcional único da densidade de partículas  $\rho(\vec{r})$  e pode ser expressa pela equação (2.16).

## 2.3 Equações de Kohn-Sham

O trabalho de Kohn e Sham, publicado em 1965 [22], apresenta o formalismo matemático completo para derivar um conjunto de equações que descrevem um sistema de muitos elétrons interagindo sob a influência de um potencial externo. A abordagem central da teoria DFT de Kohn e Sham envolve a substituição do sistema de elétrons interagindo por um sistema fictício de elétrons não interagentes, conforme ilustrado na **Figura 1**. O operador hamiltoniano desse sistema fictício é composto pelo operador de energia cinética dos  $N$  "elétrons fictícios", somado a um operador de potencial efetivo.

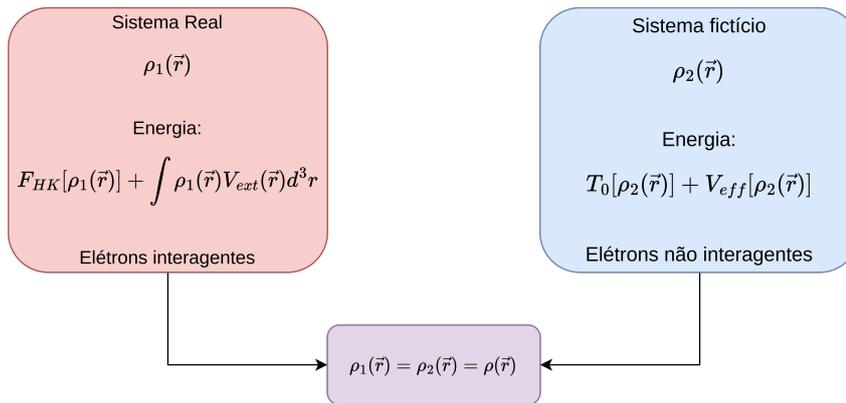


Figura 1 – Ilustração da relação da densidade eletrônica no estado fundamental entre o sistema real e o fictício.

A viabilidade dessa substituição está condicionada à equivalência das densidades de carga nos dois sistemas. Isso ocorre porque a densidade que minimiza a energia do sistema fictício (estado fundamental do sistema fictício) também é aquela que minimiza a energia do sistema real (densidade do estado fundamental do sistema real). Conseqüentemente, para determinar a energia do estado fundamental do sistema real (com elétrons interagentes), é necessário apenas conhecer a densidade de carga que minimiza o funcional de energia. A exatidão da DFT depende dos funcionais de troca e correlação pois, esses funcionais descrevem as interações entre elétrons em um sistema, levando em consideração a troca de partículas idênticas e a correlação entre os movimentos dos elétrons.

O funcional de Hohenberg-Kohn da equação (2.12) é expresso em termos do sistema fictício, assim:

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] = \underbrace{(T_0[\rho(\vec{r})] + E_c[\rho(\vec{r})])}_{T_e[\rho(\vec{r})]} + \underbrace{(E_H[\rho(\vec{r})] + E_x[\rho(\vec{r})])}_{V_{ee}[\rho(\vec{r})]}, \quad (2.20)$$

Na expressão para a energia de interação elétron-elétron,  $V_{ee}[\rho(\vec{r})]$ , temos a contribuição da energia clássica de interação coulombiana entre duas distribuições de carga, também conhecida como energia de Hartree, representada por  $E_H[\rho(\vec{r})]$ . Além disso, são adicionados dois termos de correção,  $E_x[\rho(\vec{r})]$ <sup>2</sup>, que é denominado energia de troca, e o termo  $E_c[\rho(\vec{r})]$ <sup>3</sup>, que é denominado energia de correlação. Os termos de troca e correlação contêm todos os efeitos de muitos corpos não incorporados na teoria de Hartree.

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = E_x[\rho(\vec{r})] + E_c[\rho(\vec{r})]. \quad (2.21)$$

Utilizando a equação (2.20) na equação (2.12), obtém-se uma expressão funcional para a energia total eletrônica do sistema interagente, tudo em termos dos funcionais do sistema fictício (não interagente):

$$E_{\text{tot}}[\rho] = T_0[\rho] + \int V_{\text{ext}}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3r + \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + E_{\text{xc}}[\rho] \quad (2.22)$$

Nesta equação o primeiro termo representa a energia cinética do sistema de elétrons não interagentes (fictício); o segundo termo é a energia resultante da interação dos elétrons do sistema fictício com um potencial externo. O terceiro termo é a energia de Hartree, que surge da interação clássica entre duas distribuições de cargas; e, por fim, o último termo é a energia de troca-correlação.

De acordo com o 2° Teorema de Hohenberg-Kohn, o funcional  $E[\rho(\vec{r})]$ , será mínimo quando  $\rho(\vec{r})$  for a densidade correta do estado fundamental. Considerando a restrição de ortogonalidade dos estados no sistema de partículas não interagentes.

$$\int \phi_i^*(\vec{r}) \phi_j(\vec{r}) d^3\vec{r} = \delta_{ij}, \quad (2.23)$$

<sup>2</sup> x: subíndice devido à nomenclatura em inglês (*exchange*)

<sup>3</sup> c: subíndice devido à nomenclatura em inglês (*correlation*)

,  
onde  $\phi_i$  e  $\phi_j$ , são funções de onda de partículas fictícias. Utilizando os multiplicadores de Lagrange,  $\varepsilon$ ,

$$\mathcal{L}[\rho] = E[\rho] - \sum_i^n \varepsilon_i \int \phi_i^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) d^3\vec{r}, \quad (2.24)$$

minimizando a expressão acima em relação a  $\phi_i^*(\vec{r})$ . Assim,

$$\frac{\delta \mathcal{L}[\rho]}{\delta \phi_i^*(\vec{r})} = 0, \quad (2.25)$$

substituindo expressão (2.24) em (2.25), obtem-se:

$$\frac{\delta E[\rho]}{\delta \phi_i^*(\vec{r})} = \frac{\delta}{\delta \phi_i^*(\vec{r})} \left[ \sum_i^n \varepsilon_i \int \phi_i^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) d^3\vec{r} \right], \quad (2.26)$$

sabendo que a  $E[\rho]$  é dada pela expressão (2.22), a calculo acima fica:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi_i(\vec{r}) + \left[ \frac{\delta V_H[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta V[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \right] \frac{\delta \rho(\vec{r})}{\delta \phi_i^*(\vec{r})} = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}), \quad (2.27)$$

sendo,

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^n \phi_i^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}), \quad (2.28)$$

logo,

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \phi_i(\vec{r}) + \left[ \frac{\delta V_H[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta V[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}), \quad (2.29)$$

Após realizar alguns cálculos, chegamos ao seguinte resultado:

$$\boxed{\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r}).} \quad (2.30)$$

sendo o potencial efetivo  $V_{eff}$  dado por,

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + e^2 \int d^3r' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + v_{xc}(\vec{r}) \quad (2.31)$$

A teoria do funcional da densidade estabelece uma relação entre um sistema de elétrons interagindo e um sistema de elétrons não interagindo que compartilham a mesma densidade  $\rho(\vec{r})$  em seu estado fundamental. Embora essas equações guardem semelhanças com as equações de Hartree, incorporam o termo  $V_{xc}(\vec{r})$ . Esse termo representa o potencial de troca e correlação, derivado do funcional de energia de troca e correlação  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ , abrangendo todos os efeitos de muitos corpos não considerados na teoria de Hartree. As equações de KS são matematicamente exatas. No entanto, é importante ressaltar que não é possível atribuir interpretações físicas diretas ao conjunto de funções de base  $\phi_i(\vec{r})$  e aos autovalores  $\varepsilon_i$ . Essas autofunções desempenham um papel fundamental apenas na determinação da densidade eletrônica no estado fundamental do sistema. Ao mesmo tempo, todos os  $\varepsilon_i$  e as  $\phi_i(\vec{r})$  têm um valor predominantemente qualitativo, uma vez que incorporam os efeitos de correlação e mantêm consistência com a densidade eletrônica exata  $\rho(\vec{r})$ .

### 2.3.1 Solução da Equação de Kohn-Sham

O potencial efetivo, expressão (2.31), depende da densidade eletrônica. No entanto, a densidade eletrônica é determinada pelos orbitais que são soluções das próprias equações de Kohn-Sham. Assim, há uma interdependência entre o potencial e a densidade: necessitamos da densidade para calcular o potencial, mas também do potencial para calcular a densidade. Esse desafio é superado de forma autoconsistente, conforme ilustrado na **Figura 2**.

Inicialmente, utiliza-se uma densidade eletrônica inicial,  $\rho_{\text{inicial}}$ . Em seguida, calcula-se o potencial efetivo,  $V_{\text{eff}}(\vec{r})$ , que é obtido resolvendo numericamente a equação de Poisson. Posteriormente, resolve-se as equações de Kohn-Sham, expressão (2.30). Com as autofunções obtidas, determina-se a nova densidade eletrônica através da expressão (2.28). Se  $\rho_n \neq \rho_{n-1}$ , uma nova densidade eletrônica é computada misturando  $\rho_n$  e  $\rho_{n-1}$ . De posse da nova densidade eletrônica obtida através da mistura  $\rho_n$  e  $\rho_{n-1}$ , constrói-se um novo potencial efetivo, resolve-se as equações de Kohn-Sham. Com as autofunções, calcula-se a densidade eletrônica. Esse ciclo é repetido até que o critério de convergência pré-estabelecido seja alcançado, ou seja, quando a densidade não se altera entre iterações consecutivas, ou seja, quando  $\rho_n = \rho_{n-1}$ . Nesse momento, determinamos a densidade  $\rho(\mathbf{r})$  que minimiza a energia, indicando a solução do problema.

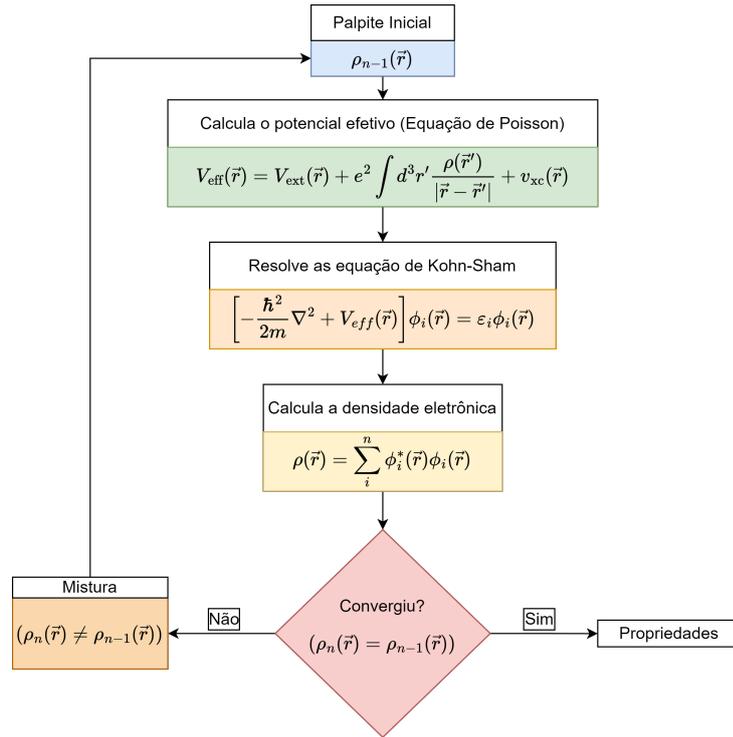


Figura 2 – Esquema autoconsistente de Kohn-Sham para obter a  $\rho(r)$  do estado fundamental.

## 2.4 Potencial de Troca e Correlação

Até agora, foram apresentados os teoremas de Hohenberg e Kohn, os quais demonstram a viabilidade de empregar a densidade eletrônica como a variável fundamental do sistema. Além disso, foram introduzidas as equações de Kohn-Sham, proporcionando à Teoria do Funcional da Densidade uma aplicabilidade prática na análise de sistemas multi-eletrônicos.

No âmbito do problema dos autovalores (2.30), a configuração do potencial de troca e correlação foi até aqui desconsiderada. Nesta seção, serão expostos alguns dos potenciais mais reconhecidos e utilizados para o desenvolvimento desta pesquisa.

### 2.4.1 Aproximação de Densidade Local (LDA)

Uma das aproximações mais simples é a LDA[27] (*Local Density Approximation*) e, para sistemas spin-polarizados, a LSDA (*Local Spin Density Approximation*). Nesses casos, o potencial de troca e correlação assume a seguinte forma:

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{hom}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) d\vec{r}. \quad (2.32)$$

O termo  $\epsilon_{xc}$ , é a energia de troca e correlação por partícula de um gás de elétrons homogêneo de densidade  $\rho$ . Essa quantidade pode ser dividida em duas partes  $\epsilon_{xc}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) = \epsilon_x^{hom}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) + \epsilon_c^{hom}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow})$ , e assim temos:

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(\vec{r}) \{ \epsilon_x^{hom}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) + \epsilon_c^{hom}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}) \} d\vec{r}. \quad (2.33)$$

No LDA, assume-se que a densidade eletrônica do sistema interagente varia de maneira muito lenta. Portanto, a energia de troca e correlação em um determinado ponto é numericamente igual à de um sistema homogêneo que possui densidade igual à do elemento de volume considerado. O potencial de troca e correlação é obtido através da seguinte expressão:

$$v_{xc} = \frac{\delta E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (2.34)$$

A energia correlação pode ser determinado por meio de abordagens computacionais, como o Método de Monte Carlo Quântico desenvolvido por Ceperley e Alder, aplicado a um sistema de elétrons uniformemente distribuídos[28]. A energia de troca é conhecida exatamente para uma gás homogêneo de elétrons.

A abordagem LSDA é, em princípio, aplicável a sistemas com densidades que variam lentamente. No entanto, para sistemas atômicos, essa condição raramente é atendida e, na maioria das vezes, é seriamente violada. A experiência demonstra que, apesar disso, a abordagem LSDA fornece resultados extremamente úteis em muitas aplicações, prevendo e explicando várias propriedades dos estados fundamentais em sistemas cristalinos e moleculares. Uma explicação plausível para esse sucesso reside no fato de que as ligações entre átomos em moléculas e sólidos ocorrem na região de cauda das funções de onda atômicas, onde a densidade eletrônica varia pouco. No entanto, a LSDA falha na descrição de sistemas com elétrons d ou f altamente localizados, cujas densidades eletrônicas variam consideravelmente e não podem ser mapeadas localmente por um sistema equivalente de um gás homogêneo. Em geral, a abordagem LSDA falha na descrição de materiais compostos por elementos da tabela periódica onde os orbitais d e f devem ser tratados como orbitais de valência. Portanto, a utilização de outros níveis de aproximação para a energia de troca e correlação além da LSDA é necessária.

## 2.4.2 Aproximação de Gradiente Generalizado (PBE-GGA)

Na abordagem conhecida como aproximação do gradiente generalizado (GGA), a influência da troca e correlação em todo o volume infinitesimal não se limita apenas à densidade local desse volume. Ela também leva em consideração a densidade nos volumes circundantes, incorporando, assim, a dependência no gradiente da densidade  $\nabla\rho(\vec{r})$ . Neste caso, o funcional energia de troca-correlação é escrito na forma:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] = \int \rho(\vec{r}) f_x(\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r}), \nabla\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \nabla\rho_{\downarrow}(\vec{r})) d\vec{r}, \quad (2.35)$$

No âmbito abordado, o termo  $f_x$  representa uma função universal que se relaciona às densidades de *spin-up* e *spin-down*, assim como aos seus gradientes. Essa abordagem possui diversas versões, incluindo o Funcional de Perdew e Wang (1986), também conhecido como PW86 ou PWx86 [29]; o Funcional de Becke (1986), identificado por B88, Bx88m Becke88 ou B [30]; o Funcional de Perdew e Wang (1991), denotado como PWx91 [31]; o Funcional de Perdew, Burke e Ernzerhof (1996), denominado PBE [32], sendo esta a versão escolhida para a pesquisa; e o Funcional de Lee, Young e Parr (1988, 1993), conhecido como LYP [33, 34].

## 2.4.3 LDA/GGA + U

O potencial LDA tende a subestimar o *bandgap* de materiais semicondutores e isolantes. Essa inadequação é particularmente evidente em materiais que apresentam elementos com orbitais d e f semicupados, uma vez que esses orbitais são altamente localizados, resultando em uma forte correlação eletrônica. Para superar essa limitação, foi proposta a abordagem +U, cuja ideia central é adicionar uma correção de Hubbard aos orbitais do tipo d e f semicupados, especialmente aqueles próximos ao nível de Fermi dos compostos. Na aplicação do funcional LDA (ou GGA)+U, os orbitais deslocalizados do tipo s e p do composto são descritos pelas aproximações LDA ou GGA, enquanto os orbitais d e f são descritos levando em consideração uma interação adicional repulsiva de Coulomb (U) e de exchange (J). Esses dois termos combinados dão origem a um termo de Hubbard efetivo ( $U_{\text{eff}} = U - J$ ), fornecendo uma melhoria significativa na descrição de materiais que envolvem orbitais fortemente correlacionados. Desse modo, o novo funcional passa a ter a forma:

$$E^{LDA+U}[\rho, n] = E^{LDA}[\rho] + E^U[n] - E^{cd}[n], \quad (2.36)$$

O termo  $E^{LDA/GGA}[\rho]$  é o termo que depende da densidade eletrônica  $\rho$  ou de seu gradiente,  $E^U[n]$  represente a interação elétron-elétron dos  $n$  elétrons localizados e  $E^{cd}[n]$  é o termo que tem como propósito cancelar os termos de Hubbard que já estejam presentes no funcional LDA/GGA. Desprezando o termo  $J$ , a equação (2.36) tem a seguinte forma:

$$E^{LSDA/GGA+U} = E^{LSDA/GGA} + \frac{U}{2} \sum_{i \neq j} n_i n_j - \frac{U}{2} n(n-1), \quad (2.37)$$

onde:

$$E^U[n] = \frac{U}{2} \sum_{i \neq j} n_i n_j, \quad (2.38)$$

e

$$E^{cd}[n] = U \frac{n(n-1)}{2}, \quad \text{onde } n = \sum_i n_i. \quad (2.39)$$

A expressão (2.37), produz uma divisão em sub-bandas de Hubbard inferior e superior. Quando  $n_i = 1$  (banda ocupada), o autovalor de energia será deslocado em  $-U/2$ , e quando  $n_i = 0$  (banda desocupada), o autovalor de energia será deslocado em  $+U/2$ . Os autovalores são dados por:

$$\frac{\partial E^{LDA/GGA+U}}{\partial n_i} = \varepsilon_i^{LDA/GGA} + U \left( \frac{1}{2} - n_i \right), \quad (2.40)$$

A determinação do parâmetro  $U$  de Hubbard pode ser realizada empiricamente ou estimada por meio de cálculos utilizando os potenciais LDA/GGA das energias totais, os quais são obtidos variando a ocupação dos orbitais  $d$  ou  $f$  localizados[35].

#### 2.4.4 "Modified Becke-Johnson"(mBJ)

Os potenciais PBE-GGA e LDA demonstram uma propensão para subestimar o *bandgap* em materiais semicondutores e isolantes. Para superar as limitações desse potencial, foram exploradas abordagens mais avançadas, como LDA + DMFT[36] (Teoria

Dinâmica do Campo Médio) e utilizando funções de Green(GW)[37], conhecidas por proporcionar descrições com alta exatidão das propriedades cristalinas. No entanto, a exatidão desses métodos vem acompanhada de um custo computacional substancial em comparação com técnicas mais simples como LDA ou GGA. Uma alternativa que visa conciliar exatidão e eficiência computacional foi apresentada por Becke e Johnson em 2006[38]. Trata-se de um potencial semi-local que não incorpora parâmetros empíricos em sua formulação, oferecendo uma solução computacionalmente mais acessível para a predição de propriedades eletrônicas, e é dado pela expressão abaixo:

$$v_X^{BJ} = v_X^{BR} + \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{t(r)}{\rho(r)}}, \quad (2.41)$$

em que:

$$t(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla \psi_i^*(r) \cdot \nabla \psi_i(r). \quad (2.42)$$

e

$$v_X^{BR} = -\frac{1}{b(r)} \left( 1 - e^{-x(r)} - \frac{1}{2} x(r) e^{-x(r)} \right), \quad (2.43)$$

É o potencial de Slater e  $t(r)$  é a densidade de energia cinética,  $\rho_\sigma$  é a densidade eletrônica e  $v_X^{BJ}$  é o potencial de troca de Becke-Roussel[39]. Na equação (2.43),  $x(r)$  é determinado através de uma equação não linear que envolve  $\rho$ ,  $\nabla\rho$ ,  $\nabla^2\rho$  e  $t$ , por fim,  $b$  é obtido através da seguinte expressão:

$$b(r) = \left[ \frac{x^3 r^{-x}}{8\pi\rho} \right]^{1/3} \quad (2.44)$$

O potencial de Becke-Johnson (BJ) demonstrou eficácia em fornecer resultados promissores, conforme evidenciado na referência [40]. No entanto, buscando aprimorar ainda mais a exatidão das previsões, Tran e Blaha propuseram uma versão modificada desse potencial, conhecida como potencial de troca mBJ. A versão modificada, descrita no trabalho [41], exibiu resultados ainda mais aprimorados e aproximados aos dados experimentais. A forma específica do potencial de troca mBJ, conforme proposto por Tran e Blaha, tem a seguinte forma:

$$v_X^{mBJ}(r) = cv_X^{BR}(\vec{r}) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t(r)}{\rho(r)}}, \quad (2.45)$$

o coeficiente  $c$  é dados por

$$c = \alpha + \beta\sqrt{\bar{g}}. \quad (2.46)$$

e

$$\bar{g} = \frac{1}{V_{\text{cell}}} \int_{\text{cell}} \frac{1}{2} \left( \frac{|\nabla\rho^\uparrow(r)|}{\rho^\uparrow(r)} + \frac{|\nabla\rho^\downarrow(r)|}{\rho^\downarrow(r)} \right) d^3r \quad (2.47)$$

Para ajustar o potencial de maneira eficaz, são introduzidos parâmetros  $\alpha$  e  $\beta$ , os quais são ajustados de acordo com a energia de *bandgap* experimental de um conjunto específico de materiais. Os valores desses parâmetros são estabelecidos como  $\alpha = -0,012$  (adimensional) e  $\beta = 1,023 \text{ bor}h^{1/2}$ , enquanto  $V_{\text{cell}}$  representa o volume da célula unitária do composto em estudo. Uma peculiaridade notável do potencial mBJ é que sua forma não foi deduzida na forma de uma derivada funcional de um funcional de energia. Como resultado, o potencial mBJ opera em conjunto com aproximações do tipo LDA ou GGA para incorporar a contribuição da correlação eletrônica, permitindo a construção do potencial de troca e correlação eletrônico. No entanto, uma limitação decorrente dessa abordagem é que ela não é aplicável à obtenção dos parâmetros de rede e posições atômicas que requer a minimização da energia total, assim, este potencial é utilizado apenas para a obtenção da estrutura eletrônica.

## 2.5 Funções de Base

Na seção 2.3.1, discutimos o método autoconsistente proposto por Kohn-Sham, o qual envolve a resolução de um problema de autovalores para determinar a densidade eletrônica.

$$H_{KS}|\phi_i\rangle = \varepsilon_i|\phi_i\rangle \quad (2.48)$$

No modelo proposto, o autovetor  $|\phi_i\rangle$ , chamado orbital de Kohn-Sham, é expandido em termos de um conjunto de funções de base  $|\phi_j^b\rangle$ .

$$|\phi_i\rangle = \sum_{j=1}^{\infty} c_{ij} |\phi_j^b\rangle, \quad (2.49)$$

na expressão acima,  $c_{ij}$  são os coeficientes da expansão. Substituindo (2.49) em (2.49) e multiplicando por  $\langle\phi_m|$  pela esquerda, obtém-se:

$$\sum_k \sum_j c_{mk}^* c_{ij} \left[ \langle\phi_k^b | H_{KS} | \phi_j^b\rangle - \varepsilon_i \langle\phi_k^b | \phi_j^b\rangle \right] = 0 \quad (2.50)$$

onde:

$$H_{KS}^{jk} = \langle\phi_k^b | H_{KS} | \phi_j^b\rangle \quad (2.51)$$

são os elementos de matriz do operador hamiltoniano de Kohn-Sham, e:

$$S_{jk} = \langle\phi_k^b | \phi_j^b\rangle \quad (2.52)$$

É denominado matriz de sobreposição (*overlap*). A expressão (2.49) representa uma expansão infinita, que, na prática, deve ser limitada, tornando necessária a utilização de parâmetros de corte. Quanto maior for essa expansão, mais exatos serão os cálculos, porém, isso resultará em um custo computacional mais elevado. A escolha da função de base desempenha um papel crucial, e existem diversos métodos disponíveis, tais como pseudopotenciais, PAW e o método utilizado neste trabalho, conhecido como FP-LAPW[42].

## 2.6 Os métodos L(APW)

Na inicialização do procedimento autoconsistente da DFT, a escolha fundamental envolve a definição do conjunto de funções de base que representará de maneira adequada o comportamento da função de onda eletrônica no cristal. Com esse propósito, foram concebidos diversos métodos de cálculo, todos fundamentados no formalismo da DFT. Um dos métodos mais exatos é o FP-LAPW (*Full Potential - Linearized Augmented Plane Wave*).

### 2.6.1 Método APW

O método de Ondas Planas Aumentadas (APW<sup>4</sup>) foi concebido por John C. Slater em 1937 [43]. Este método, consiste na divisão do espaço cristalino em duas regiões, conforme apresentado na **Figura 3**. A região I, denominado de esferas de Muffin-Tin, possuem um raio  $R_{MT}$  que deve ser escolhido de forma que não ocorra a sobreposição das esferas e o potencial eletrônico é bastante oscilante devido sua proximidade ao núcleo atômico. A região II, denominada de intersticial, corresponde a toda região fora das esferas de Muffin-tin. Essa região fica mais distante dos núcleos atômicos, logo o potencial eletrônico oscila de forma mais suave.

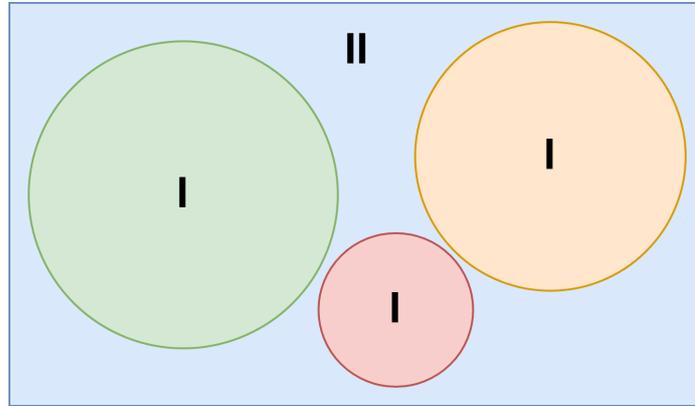


Figura 3 – Representação esquemática da divisão da célula primitiva, onde a região I compreende as esferas atômicas e a região II é a região intersticial.

Devido a essa distinção do espaço cristalino em duas regiões, faz-se necessário o uso de funções de ondas adequadas para cada região. Logo, para a região intersticial, a solução da equação de Kohn-Sham pode ser expressa como uma combinação linear de um número razoável de ondas planas e para a região das esferas atômicas, a solução para as funções de onda eletrônicas são melhor descritas por funções tipo atômicas e também conhecidas como harmônicos esféricos.

$$\phi_{\vec{k}} = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in II \\ \sum_{l,m} A_{lm} u_l^\alpha(r, E) Y_{lm}(\theta', \varphi') & \vec{r} \in I. \end{cases} \quad (2.53)$$

onde,

- $\vec{K}$  é o vetor de translação da rede recíproca,
- $\vec{k}$  é vetor na primeira zona de Brillouin,

<sup>4</sup> APW: do inglês (Augmented Plane Waves)

- $V$  é volume da célula unitária,
- $u_l^\alpha(r, E)$  é uma função radial que corresponde à solução da equação radial de Schrödinger considerando a parte esférica do potencial cristalino, dado por:

$$\left[ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r u_l(r) = 0. \quad (2.54)$$

- $Y_{lm}(\theta', \varphi')$  são os harmônicos esféricos.

O termo de ondas planas é expandido em termos de harmonicos esfericos,

$$\frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} = \frac{4\pi}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}_\alpha} \sum_{l,m} i^l j_l(|\vec{k}+\vec{K}| |\vec{r}|) Y_{lm}^*(\vec{k}+\vec{K}) Y_{lm}(\theta', \varphi'). \quad (2.55)$$

A continuidade da função de onda não é assegurada na superfície das esferas através da representação dual da base APW, logo, os coeficientes  $A_{l,m}$  são determinados de forma a garantir a continuidade e suavidade da função de onda. Isso leva o coeficiente  $A_{l,m}$  a ter a seguinte forma:

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}_\alpha}}{\sqrt{V} u_l^\alpha(R_\alpha, E)} \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}} j_l(|\vec{k}+\vec{K}| |\vec{r}|) Y_{lm}^*(\vec{k}+\vec{K}). \quad (2.56)$$

A expressão apresentada envolve uma quantidade infinita de termos, sendo necessário determinar um valor máximo para  $l$  de modo a satisfazer a condição  $R_\alpha K_{\max} = l_{\max}$ . Além disso, na mesma expressão, a energia  $E$  permanece desconhecida, exigindo um processo auto consistente para sua determinação. Este fato contribui para um aumento no custo computacional. Foi precisamente esse desafio que motivou a criação da base LAPW.

## 2.6.2 LAPW

O desafio associado à base APW reside no fato de que ela deve ser construída com base em valores desconhecidos de  $E$ . Na busca por uma solução para esse problema, uma nova base foi explorada, eliminando a dependência de  $E$ . Em 1975, Andersen propôs a linearização da base APW, resultando no que é conhecido como o método de Ondas Planas Linearizadas e Aumentadas (LAPW<sup>5</sup>) [44]. Expandindo o termo  $u_l^\alpha(r', E)$  em uma série de Taylor e considerando apenas os termos de ordem linear, temos:

<sup>5</sup> LAPW: do inglês (Linear Augmented Plane Waves)

$$u_l^\alpha(r', E) = u_l^\alpha(r', E_0) + (E_0 - E) \left( \frac{\partial u_l^\alpha(r', E)}{\partial E} \right) \Big|_{E=E_0}, \quad (2.57)$$

Com a expansão acima, a expressão (2.53) toma a seguinte forma:

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}} = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in II \\ \sum_{l,m} [A_{lm} u_l^\alpha(r', E_0) + B_{lm} \dot{u}_l^\alpha(r', E_0)] Y_{lm}(\theta', \varphi') & \vec{r} \in S_\alpha. \end{cases} \quad (2.58)$$

Onde o coeficiente  $B_{lm} = (E_0 - E)$ . Por fim, esta expressão ainda contém o mesmo problema do base APW, logo esse parâmetro é escolhido tomando seus valores próximos do centro de banda de energia de um determinado orbital atômico, assim o erro na linearização da energia é menor. A nossa nova base fica:

$$\phi_{\vec{K}}^{\vec{k}} = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{K}} c_{\vec{K}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\cdot\vec{r}} & \vec{r} \in II \\ \sum_{l,m} [A_{lm} u_l^\alpha(r', E_l^\alpha) + B_{lm} \dot{u}_l^\alpha(r', E_l^\alpha)] Y_{lm}(\theta', \varphi') & \vec{r} \in S_\alpha. \end{cases} \quad (2.59)$$

A energia de linearização  $E_l^\alpha$  representa a energia no centro da banda com momento angular  $l$ , e  $\alpha$  representa o tipo de átomo na célula unitária. Na base LAPW com orbitais locais (LAPW+LO) é possível usar diferentes energias de linearização para os estados com o mesmo número quântico  $l$ , mas diferentes números quânticos principais  $n$ . A adição de orbitais locais não muda a convergência do cálculo, no entanto, melhora a exatidão dos resultados.

### 2.6.3 FP-LAPW

Na aproximação *full potential*, tanto o potencial  $U(\vec{r})$  quanto a densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  são desenvolvidos em harmônicos esféricos dentro de cada esfera atômica e em série de Fourier na região intersticial:

$$U(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{\vec{k}} U_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_\alpha} & \vec{r} \in II \\ \sum_{l,m} U_{lm}(\vec{r}) Y_{lm}(\theta', \varphi') & \vec{r} \in S_\alpha. \end{cases} \quad (2.60)$$

$$\rho(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{\vec{k}} \rho_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_\alpha} & \vec{r} \in II \\ \sum_{l,m} \rho_{lm}(\vec{r}) Y_{lm}(\theta', \varphi') & \vec{r} \in S_\alpha. \end{cases} \quad (2.61)$$

O método que emprega o potencial total (FP), em conjunto com o processo de linearização do método APW, é denominado FP-LAPW <sup>6</sup>. A fim de realizar os cálculos mencionados nesta seção, é necessário contar com assistência computacional, ou seja, precisa-se de um conjunto de programas capazes de realizar cálculos de estrutura eletrônica de sólidos usando a DFT. Nesse contexto, há vários pacotes computacionais com essas características. Para a execução deste trabalho, utilizamos o pacote WIEN2k, que é um dos mais requisitados, e será abordado de maneira mais detalhada no próximo capítulo.

## 2.7 WIEN2k

O pacote computacional WIEN2k[45], desenvolvido na *Vienna University of Technology*, é amplamente reconhecido como um *software* fundamental para o cálculo de estruturas eletrônicas e outras propriedades fundamentais dos materiais, utilizando o método autoconsistente FP-LAPW para resolver as equações de Kohn-Sham [46]. A logomarca do WIEN2k, apresentada na **Figura 4**, identifica essa ferramenta essencial. Embora o WIEN2k forneça uma interface gráfica intuitiva chamada w2web para facilitar sua utilização, a execução a partir da linha de comandos demonstra ser mais eficiente em termos de velocidade. Este programa, implementado em FORTRAN 90, requer uma compilação personalizada, levando em consideração as características do sistema computacional disponível (*hardware*) e um sistema operacional baseado no UNIX.

O pacote é composto por diversos programas independentes que estão interconectados. A seguir, serão apresentadas as principais funcionalidades de cada um desses programas, abrangendo desde as etapas de inicialização de um cálculo até aquelas relacionadas à parte do ciclo autoconsistente.

### 2.7.1 Inicialização do processo autoconsistente

Para executar um cálculo autoconsistente usando o código WIEN2k, é necessário executar, antes, uma série de pequenos programas auxiliares presentes em um script

<sup>6</sup> FP-LAPW: do inglês (Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave)

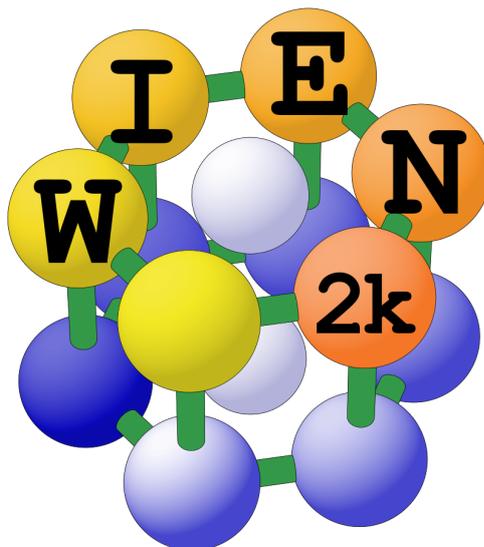


Figura 4 – Logomarca do programa WIEN2k.

chamado `init_lapw`. Esses programas são responsáveis por gerar alguns arquivos indispensáveis para o cálculo principal, utilizando um arquivo de entrada chamado `case.struct`. Esse arquivo contém informações importantes sobre o material em estudo, como grupo espacial, parâmetros de rede e átomos que compõem a estrutura. A sequência inicial de cálculos preparatórios para o ciclo autoconsistente é mostrada no fluxograma da **Figura 5**:

Cada programa tem uma função específica de geração de dados e/ou checagem de erros. Abaixo é listada a função de cada um deles:

Programa `NN`: Este programa calcula a distância dos vizinhos próximos de cada átomo presente no arquivo de entrada e ajuda na checagem de erros do arquivo, verificando se os átomos estão especificados corretamente e se as esferas atômicas se sobrepõem, caso exista alguma sobreposição, ou erro, uma mensagem de erro é enviada ao usuário informando o problema e um novo arquivo é gerado, ficando a cargo de o usuário decidir qual usar.

Programa `SGROUP`: Com as informações dos parâmetros de rede, tipo de rede cristalina e posições atômicas, este programa determina o grupo espacial da estrutura em questão e auxilia a encontrar a melhor configuração da célula unitária.

Programa `SIMMETRY`: Com informações das posições atômicas e tipo de rede cristalina, contidos no arquivo `struct`, gera as operações de simetria do grupo espacial, determina o grupo pontual dos sítios atômicos e determina as matrizes de rotação locais.

Programa `LSTART`: resolve a equação de Kohn-Sham relativisticamente para

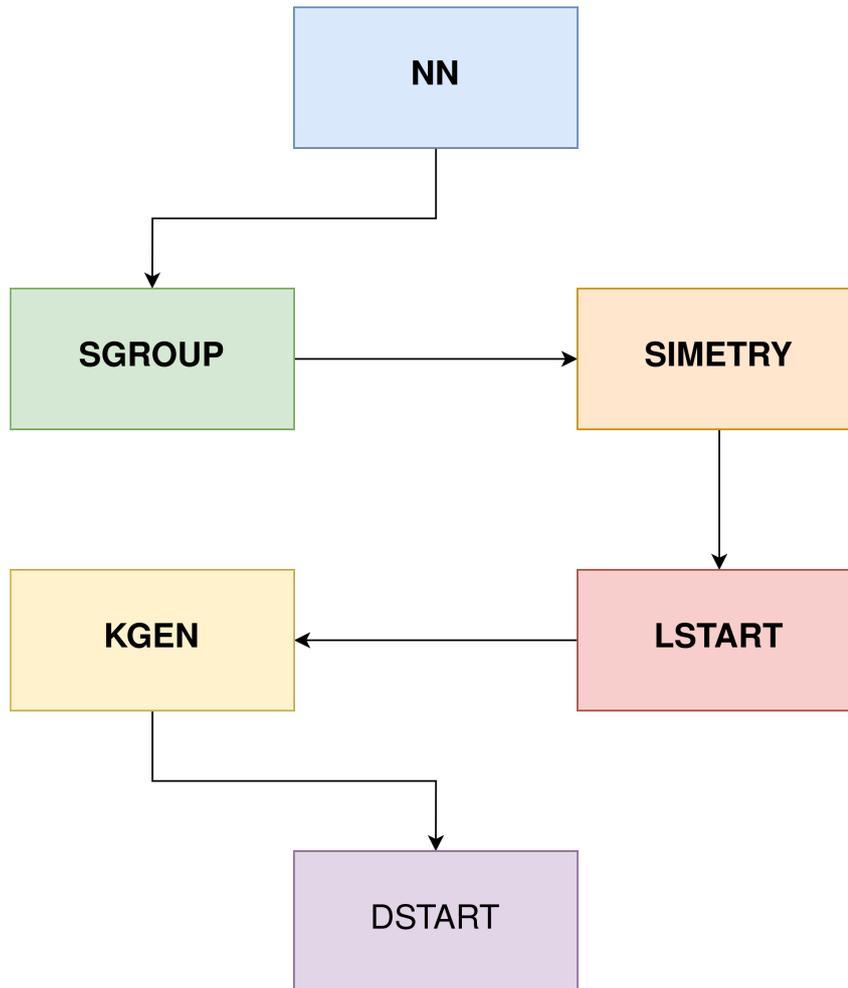


Figura 5 – Etapas no WIEN2k que resultam na geração dos arquivos essenciais para os cálculos autoconsistentes.

um átomo, gera uma densidade atômica que será usada posteriormente para gerar uma densidade inicial para o ciclo autoconsistente, determina como os diferentes orbitais serão tratados nos cálculos da estrutura de bandas e cria alguns arquivos necessários para realização do ciclo autoconsistente.

Programa *KGEN* – Gera uma malha de pontos *k* na parte irreduzível da zona de Brillouin.

Programa *DSTART* – Gera uma densidade eletrônica cristalina inicial arquivo *clmsum*, por superposição das densidades eletrônicas atômicas (arquivo *.rsp*) obtidas em *LSTART*, para o processo autoconsistente que será iniciado. Se for necessário desenvolver um cálculo com polarização de *spin*, este programa será executado separadamente para a densidade de carga com *spin up* e *spin down*.

Após a execução desses programas é feita a análise dos dados gerados e o ciclo

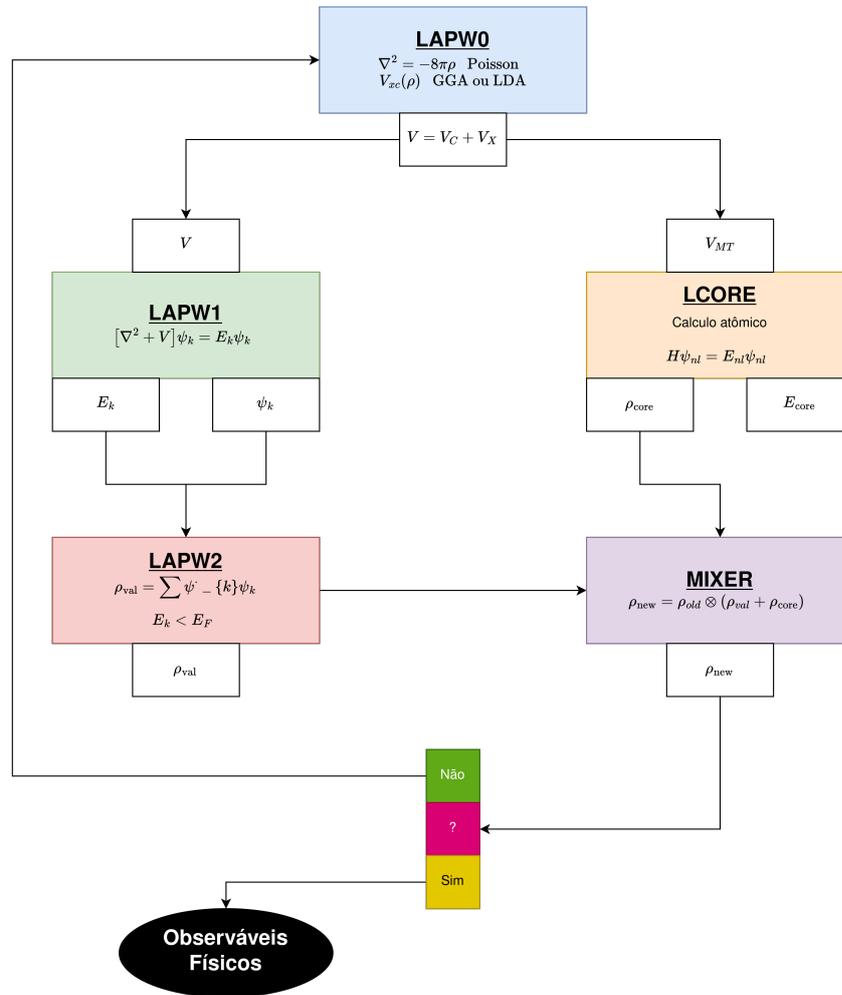


Figura 6 – Fases durante os ciclos autoconsistentes no programa WIEN2k.

autoconsistente, para a solução das equações de Kohn-Sham, finalmente pode ser iniciado.

### 2.7.2 Processo Autoconsistente

Com a obtenção dos dados iniciais, que são calculados durante o processo de inicialização, é possível iniciar o processo autoconsistente utilizando o *script* `run_lapw` ou `runsp_lapw`, este último aplicável para cálculos de spin polarizado. No contexto do código WIEN2k, o procedimento autoconsistente pode ser visualizado conforme apresentado no fluxograma.

- Programa LAPW0: Gera um potencial a partir da densidade eletrônica inicial dada por DSTART resolvendo numericamente a equação de Poisson.
- Programa LAPW1: Constroi o Hamiltoniano Kohn-Sham e calcula autovetores e autovalores num processo de diagonalização de matrizes. Esta parte do cálculo é a

mais demorada.

- Programa LAPW2: Determina a energia de Fermi e a nova densidade eletrônica do cristal.
- Programa LCORE: Calcula os autovalores dos estados de caroço e suas correspondentes densidades de carga.
- Programa MIXER: Mistura a densidade eletrônica inicial e a final, produzida a partir da soma das densidades eletrônicas de caroço, semi-caroço e valência, para produzir uma nova densidade eletrônica a ser usada na próxima interação até obter um valor de convergência desejado.

### 2.7.3 Detalhes Computacionais

Os raios RMT escolhidos foram 2,15, 1,60, 1,45 e 2,27 unidades atômicas para os átomos Y, V, O e Eu, respectivamente. As ondas parciais dentro das esferas atômicas foram expandidas até  $l_{\max} = 10$ , enquanto o número de ondas planas no interstício foi limitado pelo corte em  $K_{\max} = 7/\text{RMT}(\text{O})$ . A densidade de carga foi expandida em Fourier até  $G_{\max} = 12$ . Os estados Y ( $4s^2 4p^6 4d^1 5s^2$ ), V ( $3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$ ), O ( $2s^2 2p^4$ ) e Eu ( $6s^2 5d^1 4f^6$ ) foram considerados como estados de valência e tratados de maneira autoconsistente no contexto da abordagem escalar-relativística. Os estados do núcleo foram relaxados de maneira totalmente relativística.

Para  $\text{YVO}_4$ , foram realizados cálculos não spin-polarizados para a integração na primeira Zona de Brillouin (BZ<sup>7</sup>). Utilizou-se uma malha 4x4x4 (13 k-points). Para  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  carregado, foram realizados cálculos spin-polarizados com uma malha 3x3x3 (7 k-points). Uma malha mais densa ( $5 \times 5 \times 5$ , 18 k-points) foi testada, não resultando em diferenças nos resultados para propriedades estruturais e eletrônicas. A relaxação das posições atômicas foi conduzida usando a aproximação do gradiente generalizado com parametrização de Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) [32].

No caso de  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ , o termo de correção de Hubbard on-site U foi aplicado à banda Eu 4f para considerar a forte correlação entre os elétrons Eu 4f [47, 48].  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  carregado, o valor de U foi o mesmo que o utilizado para  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ , e uma carga

<sup>7</sup> BZ: do inglês, Brillouin Zone

positiva compensatória uniforme foi adicionada, em acordo com o modelo de geleia [49]. Os valores de  $U$  variaram de 2 a 5 eV, concluindo que o valor ideal é  $U=2,5$  eV, com base na comparação dos resultados teóricos da absorção óptica com os resultados experimentais [50, 51].

A estrutura eletrônica e resposta óptica dos materiais estudados foram calculados pelo potencial semilocal modificado de Becke-Johnson (mBJ) proposto por Tran e Blaha [41], que melhora a descrição do bandgap, propriedades eletrônicas e ópticas para diversas classes de semicondutores e isolantes sem exigir alto custo computacional [52–55]. Os cálculos autoconsistentes foram realizados com uma precisão na energia de  $10^{-4}$  Ryd, e o mesmo valor foi aplicado como critério para a carga.

## 2.8 Propriedades Eletrônicas e Ópticas

### 2.8.1 Estrutura de Bandas e Densidade de Estados

As soluções da equação de Kohn-Sham proporcionam autovalores de energia  $\varepsilon_k^n$ , onde  $n$  determina o número de bandas de energia. Para obter essas bandas de energia,  $\varepsilon_k^n$ , seleciona-se um conjunto de pontos  $\vec{k}$  na primeira zona de Brillouin. A representação dessas energias em função dos pontos  $\vec{k}$  é conhecida como estrutura de bandas eletrônicas [28].

No código WIEN2k, as bandas de energia são determinadas pelo programa SPAGHETTI, o qual utiliza os autovalores do programa LAPW1 calculados em uma rede especial de pontos  $\vec{k}$ . Essa rede é construída ao longo das linhas que passam pelos pontos de alta simetria da primeira zona de Brillouin do cristal.

Outro resultado que fornece informações sobre a estrutura eletrônica dos sólidos é a densidade de estados (DOS - *Density of States*) em função da energia, expressa por:

$$g(\varepsilon) = \frac{2}{V_{ZB}} \sum_n \int \delta(\varepsilon - \varepsilon_k^n) d\vec{k}. \quad (2.62)$$

Onde  $\delta$  é a função delta de Dirac,  $V_{ZB}$  é o volume na primeira zona de Brillouin, e a soma é realizada sobre todas as energias  $\varepsilon_k^n$  com índices de bandas  $n$  distintos, definidas no intervalo  $\varepsilon$  e  $\varepsilon + d\varepsilon$ . O fator 2 está relacionado à degenerescência dos estados eletrônicos

devido ao spin. A DOS total descreve a quantidade de estados eletrônicos por unidade de volume e por unidade de energia.

O cálculo da DOS é realizado no WIEN2k por meio do programa TETRA, que utiliza o método de Blöchl [56]. Nesse método, a zona de Brillouin é dividida em tetraedros, onde os pontos  $\vec{k}$  escolhidos estão nos vértices, e os valores de  $\varepsilon_{n\vec{k}}$  são interpolados no interior dos tetraedros a partir dos valores exatos nos vértices.

## 2.8.2 Propriedade Óptica

As propriedades ópticas foram analisadas em termos da função dielétrica complexa  $\varepsilon(w) = \varepsilon_1(w) + i\varepsilon_2(w)$ , que é, em geral, uma quantidade tensorial. Sua parte imaginária ( $\varepsilon_2$ ) é diretamente proporcional ao espectro de absorção óptica, calculado com base na estrutura eletrônica previamente calculada, no limite de óptica linear e negligenciando os efeitos de polarização eletrônica [57].

$$\varepsilon_{2(\alpha\beta)}(\omega) = \frac{\hbar^2 e^2}{\pi m^2 \omega^2} \sum_{i,f} \int_k | \langle \varphi_{jk} | P_\beta | \varphi_{ik} \rangle | | \langle \varphi_{jk} | P_\alpha | \varphi_{ik} \rangle | \delta [ E_f(k) - E_i(k) - \hbar\omega ] \quad (2.63)$$

$|\varphi_{ik}\rangle$  são os estados ocupados de Kohn-Sham com energia  $E_i(k)$ , enquanto  $|\varphi_{fk}\rangle$  são os estados vazios de Kohn-Sham com energia  $E_f(k)$ . A frequência da radiação incidente é  $\omega$ ,  $m$  é a massa do elétron,  $P$  é o operador de momento, e  $\alpha$  e  $\beta$  representam as direções de polarização da luz incidente, que podem ser x, y ou z.

## 2.9 Bond Valence Sum (BVS)

O método *Bond Valence Sum* (BVS)[58], é utilizado para estimar os estados de oxidação de íons metálicos em compostos de coordenação. Desenvolvido a partir das regras de Pauling, ele prevê que a soma das valências das ligações em torno de cada átomo deve igualar seu estado de oxidação. Pauling observou que a densidade eletrônica entre um cátion e seu ânion vizinho reduz seus raios iônicos relativos, relacionando o comprimento de uma ligação à sua força. Em 1970, Donnay e Allmann deduziram a correlação direta entre valência e comprimento de ligação, confirmada por Brown e Shannon em 1973. Em 1985, Brown e Altermatt propuseram uma expressão geral para prever a valência através dos comprimentos de ligação.

$$V_i = \sum S_{ij} = \sum \exp\{[(R_0 - r_{ij})/b]\} \quad (2.64)$$

Onde  $V_i$  é o estado de oxidação do átomo  $i$ ;  $s_{ij}$  e  $r_{ij}$  são, respectivamente, a valência e o comprimento da ligação entre os átomos  $i$  e  $j$ ;  $R_0$  é a distância empiricamente determinada para um par cátion-ânion;  $b$  é o "parâmetro universal" e é igual a 0.37.  $V$  é a soma de todas as valências  $s_{ij}$  de uma esfera de coordenação ao redor do íon metálico, e seu valor é a aproximação do estado de oxidação formal.



---

# Capítulo 3

## Resultados

---

### 3.1 Motivação

Na literatura, o composto  $\text{YVO}_4$  puro já foi amplamente estudado, experimental e teoricamente [59, 60]. Como ponto de partida, para confirmar os resultados, a otimização dos parâmetros de rede, posições atômicas relaxadas, e propriedades eletrônicas e ópticas foram calculadas. Após a análise detalhada do  $\text{YVO}_4$  puro, voltamos para investigar as propriedades do composto dopado com íons  $\text{Eu}^{3+}$ .

O  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  é um material frequentemente utilizado em dispositivos ópticos devido às suas excepcionais propriedades luminescentes. Este composto, quando utilizado como matriz hospedeira para íons lantanídeos trivalentes, apresenta tonalidades luminosas variáveis, conferindo-lhe versatilidade para diversas aplicações em dispositivos optoeletrônicos e catalisadores [11, 61–64].

Apesar dos extensos estudos experimentais sobre as propriedades de emissão do  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ , observamos uma carência significativa em abordagens teóricas, com poucos trabalhos explorando suas propriedades eletrônicas. Um dos poucos trabalhos encontrados na literatura explorou a co-dopagem de  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  com Ba [15].

Na pesquisa publicada por Junhwi Lim *et al.* [19], foram investigadas as propriedades de emissão do composto  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  quando submetido à irradiação por raios gama. Os picos de emissão característicos do  $\text{Eu}^{3+}$  foram suprimidos, dando lugar a emissões características do  $\text{Eu}^{2+}$ .

Neste contexto, a presente pesquisa busca confirmar e preencher algumas lacunas no entendimento teórico do  $\text{YVO}_4$ ,  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ , e  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  irradiado por raios gamma, oferecendo uma análise abrangente, via teoria do funcional, de suas propriedades estruturais,

eletrônicas e ópticas.

## 3.2 YVO<sub>4</sub> Puro

### 3.2.1 Detalhes Estruturais

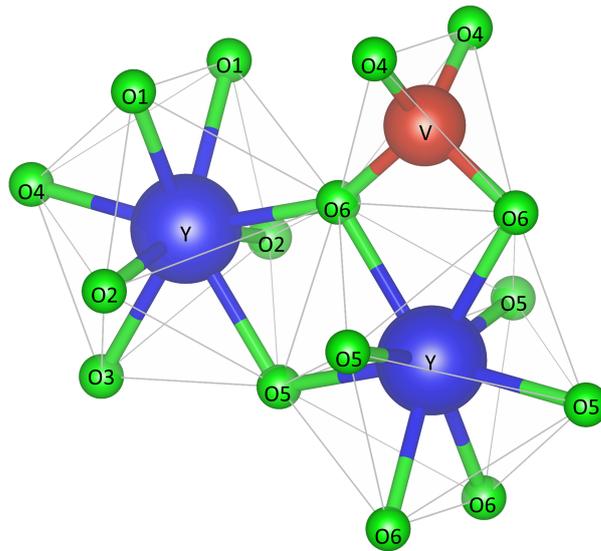


Figura 7 – Compostos de YVO<sub>4</sub>, destacando as vizinhanças imediatas dos átomos de Y e V. Todos os átomos de oxigênio são equivalentes, portanto, os índices adicionados têm o propósito exclusivo de facilitar comparações futuras com o YVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>.

A otimização dos parâmetros da rede de vanadato de ítrio foi realizada utilizando o pacote ANA, integrado ao código do WIEN2k. A comparação dos parâmetros da rede da estrutura cristalina pode ser efetuada por meio da **Tabela 7**, que exhibe tanto os valores experimentais quanto os valores teóricos obtidos mediante a otimização da estrutura cristalina e posições atômicas após serem relaxadas[59].

	YVO <sub>4</sub> experimental	YVO <sub>4</sub> (Teórico deste trabalho)
Parâmetros da rede (Å)	a = b = 7,122 c = 6,291	a = b = 7,213 c = 6,298
Distâncias interatômicas (Å)		
Y-O(1,3,5)	2,309	2,332
Y-O(2,4,6)	2,418	2,439
V-O(4,6)	1,707	1,720

Tabela 1 – Parâmetros da rede calculados e distâncias interatômicas características (com átomos de oxigênio rotulados de acordo com mostrado na **Fig. 7**) para o YVO<sub>4</sub>, em comparação com dados experimentais disponíveis para o composto YVO<sub>4</sub> puro da Ref.[59]

Os parâmetros de rede calculados, conforme apresentados na **Tabela 1**, estão em excelente concordância com os resultados experimentais de Wang *et al.* [59]. Observa-se um leve aumento nos comprimentos de ligação tanto para Y-O quanto para V-O.

### 3.2.2 Propriedades Eletrônicas e Ópticas

A **Figura 8** apresenta a estrutura de bandas e a densidade de estados (DOS) total do  $YVO_4$  calculada com o potencial mBJ. Na **Figura 8a**, que representa a estrutura de bandas, observa-se que o  $YVO_4$  possui um *bandgap* direto, indicando que o máximo do topo da banda de valência (TBV) e o mínimo do fundo da banda de condução (FBC) estão localizados no mesmo ponto, neste caso, o ponto de alta simetria  $\Gamma$ . A diferença de energia entre a TBV e o FBC é de 3,7 eV. Michelle R. Dolgos *et al.*[65], por meio da espectroscopia de reflectância, obtiveram um valor para o *bandgap* de 3,8 eV.

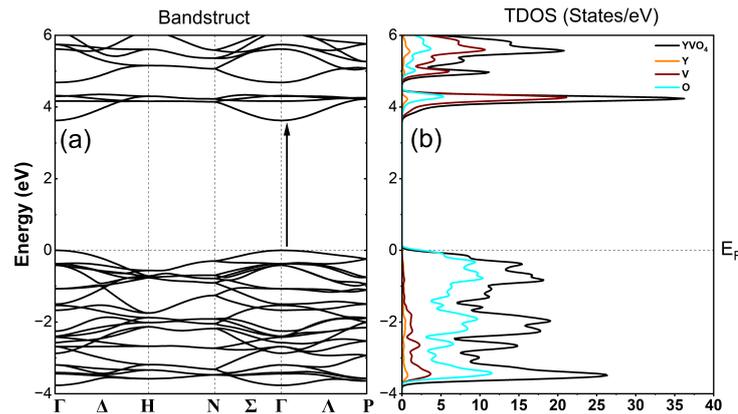


Figura 8 – (a) Estrutura de bandas do  $YVO_4$  obtida com o potencial mBJ.(b) Densidade de estados total do  $YVO_4$  obtida com o potencial mBJ

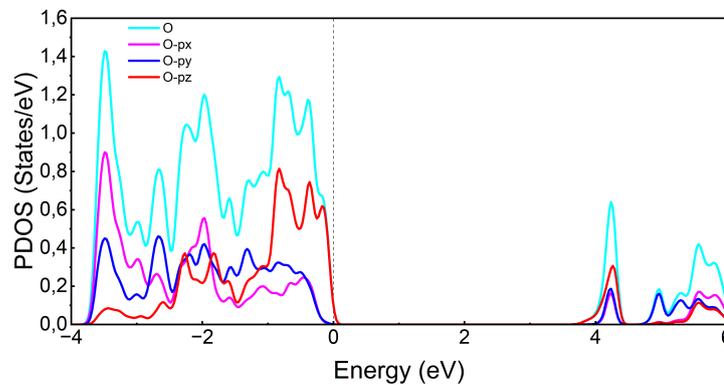


Figura 9 – Densidade de estado parcial do O, apresentando os estados  $O(p_x, p_y$  e  $p_z)$ .

A **Figura 8b** exibe o perfil da densidade total de estados do  $YVO_4$ . No intervalo

de energia entre -4 e 0, destaca-se uma predominância dos estados de O, enquanto no intervalo de 3,6 a 6, os estados de V prevalecem. Conforme observado na **Figura 9**, entre -4 e -2 eV, os estados são predominantemente governados pelos orbitais O- $p_x$ , enquanto de -2 a 0 eV são regidos pelos orbitais O- $p_z$ .

Conforme a estrutura eletrônica, apresentada nas **Figuras 8 e 9**, a borda de absorção no  $\text{YVO}_4$  é principalmente gerada pela transição eletrônica entre os orbitais O-2p e V-3d. Esses resultados têm repercussões diretas no espectro de absorção, conforme indicado na **Figura 10**. O espectro óptico do  $\text{YVO}_4$  apresenta uma acentuada anisotropia: a absorção da luz polarizada paralelamente ao eixo c tetragonal do material é consideravelmente mais intensa do que a absorção da luz polarizada perpendicularmente a ele. Essa característica é decorrente do fato de o TBV ter como estados predominantes os O- $p_z$ .

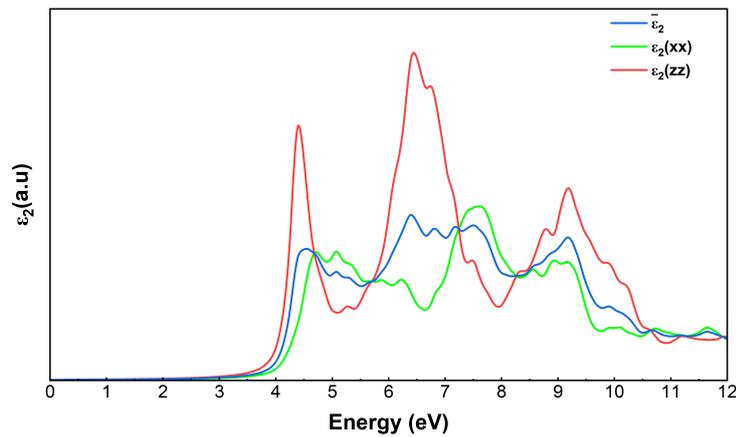


Figura 10 – O espectro de absorção óptica do  $\text{YVO}_4$ , calculado para uma ampla gama de energias de fótons incidentes.  $\varepsilon_{2(zz)}$  e  $\varepsilon_{2(xx)}$  descrevem uma absorção da luz polarizada paralela e perpendicularmente ao eixo c tetragonal, respectivamente.  $\bar{\varepsilon}_2 = \frac{1}{3}(2\varepsilon_{2(xx)} + \varepsilon_{2(zz)})$  é o valor médio de  $\varepsilon_2$ .

Os resultados obtidos da parte imaginária do tensor dielétrico( $\varepsilon_2$ ), **Figura 10**, estão em concordância com os cálculos previamente realizados utilizando o potencial mBJ apresentados na seguinte referência [60].

### 3.3 $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$

#### 3.3.1 Detalhes Estruturais

Para simular o  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ , criou-se uma supercélula composta por oito células unitárias convencionais do  $\text{YVO}_4$  otimizadas computacionalmente, totalizando 192 átomos,

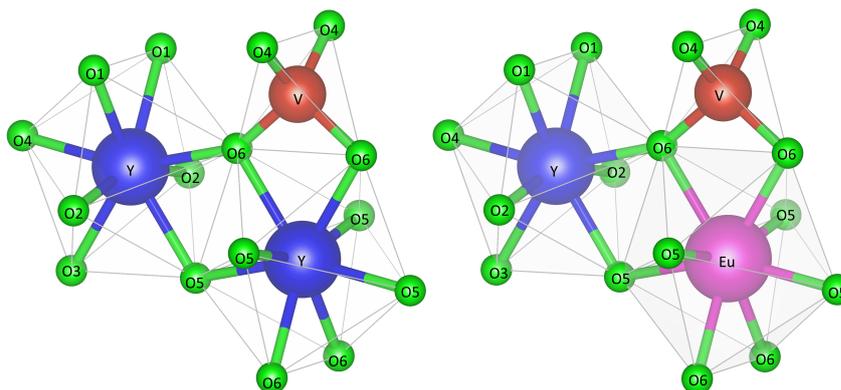


Figura 11 – Compostos  $YVO_4$  (esquerda) e  $YVO_4:Eu^{3+}$  (direita), mostrando as vizinhanças imediatas de Y, V e Eu. Outros três dodecaedros  $YO_8$  que rodeiam o Eu são idênticos aos mostrados na parte direita da figura. As etiquetas associadas aos átomos O distinguem os átomos cristalograficamente equivalentes na estrutura  $YVO_4:Eu^{3+}$ .

nos quais os quatro átomos de ítrio foram substituídos por quatro átomos de európio. Posteriormente, a sub-rotina WIEN2k, responsável por verificar a simetria, identificou a célula unitária primitiva reduzida a 1/4 da supercélula convencional. Desta forma, construiu-se a supercélula que contém oito unidades de fórmula do  $YVO_4$  (48 átomos), substituindo um ítrio por um átomo de európio. A repetição espacial dessa supercélula resultou no cristal  $YVO_4:Eu^{3+}$  com 2% de teor de európio. A **Figura 11** ilustra o sítio do Ítrio antes e depois de ser substituído pelo elemento Eu. Como pode ser visto, esses elementos são interconectados por átomos de O.

Dentro da supercélula construída, todas as posições atômicas foram relaxadas mediante a aplicação do mesmo procedimento e critério de força utilizados no caso do  $YVO_4$  puro. Os resultados que comparam as distâncias interatômicas no  $YVO_4$  puro e no  $YVO_4$  contendo európio estão resumidos na **Tabela 2**. Os parâmetros de rede não foram otimizados, pois a supercélula é suficientemente grande para compensar a expansão das distâncias interatômicas em torno do európio.

Os dados apresentados na **Tabela 2** indicam que a inserção do európio perturba apenas os átomos em torno dele. Os oxigênios vizinhos são afastados do európio, aumentando ligeiramente as distâncias Eu-O5 (de 2,332 para 2,363 Å) e Eu-O6 (de 2,439 para 2,475 Å) em relação às distâncias Y-O no  $YVO_4$  puro.

Os dodecaedros vizinhos  $YO_8$  são ainda menos perturbados: exceto pelo fato de que as seis ligações Y-O têm comprimentos diferentes (devido à redução da simetria), todas

	YVO <sub>4</sub> experimental	YVO <sub>4</sub> (Teórico deste trabalho)	YVO <sub>4</sub> :Eu <sup>3+</sup> (Teórico deste trabalho)
Parâmetros da rede (Å)	a = b = 7,122 c = 6,291	a = b = 7,213 c = 6,298	
Distâncias interatômicas (Å)			
Y-O(1,3,5)	2,309	2,332	2,329; 2,319; 2,331
Y-O(2,4,6)	2,418	2,439	2,443; 2,442; 2,417
V-O(4,6)	1,707	1,720	1,720; 1,721
Eu-O(5,6)			2,363; 2,475
Eu-Eu			9,576

Tabela 2 – Parâmetros da rede calculados e distâncias interatômicas características (com átomos de oxigênio rotulados de acordo com mostrado na **Fig. 11**) para o YVO<sub>4</sub> e o YVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>, em comparação com dados experimentais disponíveis para o composto YVO<sub>4</sub> puro da Ref.[59]

as distâncias Y-O exibem mudanças muito pequenas. Finalmente, o tetraedro vizinho VO<sub>4</sub> é afetado muito pouco pela presença do európio.

### 3.3.2 Referência para o cálculo da Estrutura Eletrônica

A fim de fornecer uma descrição realista das propriedades atômicas dos materiais por meio da DFT, é sempre desejável verificar resultados teóricos em relação a dados experimentais disponíveis. No caso de cálculos de estrutura de bandas, esses normalmente incluem o *bandgap*, espectros de absorção óptica e/ou caracterização da estrutura eletrônica (por espectroscopia de fotoemissão com resolução angular ou espectroscopia de microscópio de tunelamento).

Considerando o composto puro YVO<sub>4</sub>, foi extensivamente investigado tanto experimental quanto teoricamente [17, 59, 66]. Seu *bandgap* foi medido como sendo 3,8 eV por meio de espectroscopia de reflectância difusa em Ref. [65], e os espectros de absorção óptica foram publicados em Refs. [50, 65]. Vários estudos DFT de sua estrutura eletrônica também foram publicados [50, 65, 67].

Nos estudos em questão, confirmados pelos cálculos apresentados na seção 3.2, na região próxima ao nível de Fermi, os estados O-2p predominam, ao passo que na região do fundo da banda de condução, os estados V-3d se destacam. Essa configuração favorece as transições eletrônicas dos estados O-2p para os estados V-3d, tornando-os significativos no processo de luminescência do material quando dopados com lantanídeos.

No entanto, no caso do  $YVO_4:Eu^{3+}$ , os dados experimentais que podem ser usados para caracterizar sua estrutura eletrônica no estado fundamental são escassos. Até onde sabemos, apenas o espectro de absorção do composto está disponível, como mostrado na **Figura 12**.

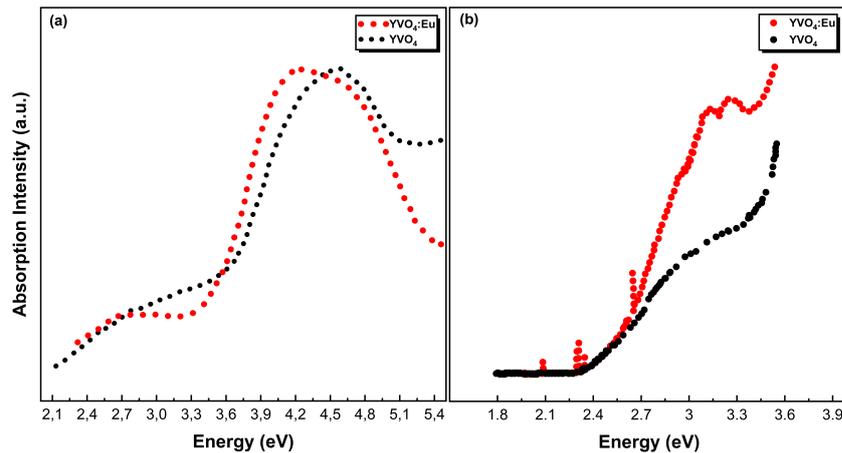


Figura 12 – (a) Intensidade medida do espectro de absorção óptica do  $YVO_4$  e do  $YVO_4:Eu^{3+}$  (com 5% de conteúdo de Eu). Os dados foram extraídos da Ref. [50]. (b) Detalhes do espectro de absorção do  $YVO_4$  e do  $YVO_4:Eu^{3+}$  (com 1% de conteúdo de Eu) na faixa de energia que se encontra dentro do *bandgap* do  $YVO_4$  puro. Os dados foram extraídos da Ref. [51].

No caso do  $YVO_4$  puro, o pico principal de absorção (centrado em 4,5 eV) é gerado por transições eletrônicas  $O-2p \rightarrow V-3d$  [65]. Ao considerar o  $YVO_4:Eu$ , observa-se que esse pico é ligeiramente deslocado para energias mais baixas (**Figura 12a**). Isso significa que a presença de impurezas de Eu diminui levemente o *bandgap* do composto  $YVO_4$ . Os detalhes da absorção para energias  $\leq 3,6$  eV (dentro de uma faixa do *bandgap*) não são visíveis na **Figura 12a**. Supomos que isso ocorra devido a uma resolução relativamente baixa da medição, que não foi capaz de resolver uma grande diferença entre a intensidade de absorção nesta região de energia e a intensidade de absorção para energias de fótons  $\geq 3,6$  eV, que é muito alta.

A partir da **Figura 12b**, que se concentra no espectro de absorção na faixa  $\leq 3,6$  eV, são visíveis vários picos nítidos gerados pela presença de Eu. Isso significa que alguns dos estados f do Eu devem estar posicionados dentro do *bandgap* do composto  $YVO_4$ . Esses dados experimentais serão utilizados como pontos de referência para os cálculos da estrutura eletrônica.

### 3.3.3 Ajuste da Estrutura Eletrônica

A estrutura eletrônica calculada dos compostos  $\text{YVO}_4$  e  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  é demonstrada na **Figura 13** por meio da densidade de estados eletrônicos (DOS). No caso do  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ , várias simulações foram realizadas variando o parâmetro  $U$  de 2 a 5 eV.

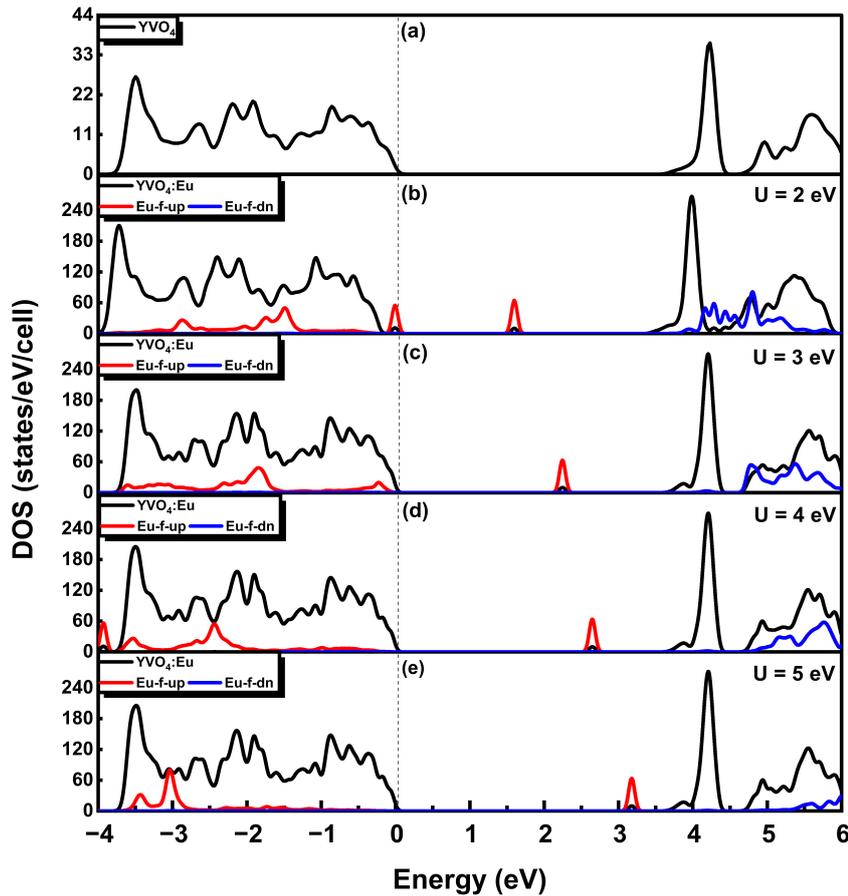


Figura 13 – (a) Densidade total de estados (DOS) do  $\text{YVO}_4$  puro. (b) - (e) Densidade total de estados do  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  calculada com diferentes valores de  $U$ . Em cada caso, a densidade de estados  $f$  do  $\text{Eu}$  é destacada em vermelho (*spin-up*) e azul (*spin-down*), multiplicada por 6 para melhorar sua visibilidade. O nível de Fermi está posicionado em 0 eV.

O gráfico (a) na **Figura 13** mostra a DOS calculada em torno do *bandgap* do  $\text{YVO}_4$  puro. Suas características (posição, composição e arranjo de bandas) são semelhantes à DOS obtida em estudos DFT previamente publicados [50, 67]: a banda de valência é dominada pelos estados O-2p e a parte de menor energia da banda de condução pelos estados V-3d. As simulações anteriores, no entanto, utilizaram a Aproximação da Densidade Local (LDA) [68] para simular efeitos de troca e correlação. Esse funcional geralmente subestima os valores da *bandgap*. Por esse motivo, os valores do *bandgap* do  $\text{YVO}_4$  relatados, 2,9 eV [50] e 3,1 eV [67], são significativamente menores que o valor experimental de 3,8 eV

[65]. No presente trabalho, ao empregar o potencial mBJ para simular os efeitos XC<sup>1</sup>, o *bandgap* calculado é de 3,7 eV, muito próxima da encontrada experimentalmente.

Os gráficos (b)-(e) na **Figura 13** mostram a DOS calculada para o composto  $YVO_4:Eu^{3+}$  em função de diferentes valores do parâmetro de Hubbard, utilizado para tratar a camada Eu 4f. Observa-se que a presença de Eu não altera significativamente a estrutura de bandas característica do  $YVO_4$  puro. No entanto, o *bandgap* do  $YVO_4:Eu^{3+}$  é ligeiramente diminuída, calculada em 3,6 eV, independentemente do valor de U, principalmente ao deslocar os estados V-3d para energias mais baixas (provavelmente devido ao rearranjo leve das posições atômicas causado pela presença de Eu). Este resultado está de acordo com o primeiro ponto de referência experimental apresentado na **Figura 12a**.

Para cada valor de U, a configuração de valência do Eu é encontrada como 4f<sup>6</sup>: os estados 4f ocupados na banda de valência acomodam 6 elétrons, todos com spin up, respeitando a Regra de Hund. Os elétrons Eu 5d e 6s estão delocalizados, definindo o estado de oxidação do Eu como 3+, conforme esperado. Para cada U no intervalo de 2 a 5 eV, é notável a presença de uma banda 4f vazia e muito estreita dentro do *bandgap*, que acomoda 1 elétron com spin up. A existência dessa banda está de acordo com o segundo ponto de referência experimental apresentado na **Figura 12b**. Os estados 4f desocupados do Eu na banda de condução acomodam 7 elétrons, todos com spin down.

Ao aumentar o valor de U de 2 para 5 eV, observa-se que a banda f dentro do *bandgap* se desloca para energias mais altas, assim como a banda f desocupada dentro da banda de condução. Ao mesmo tempo, a banda f ocupada dentro da banda de valência se desloca para energias mais baixas. Esse comportamento é esperado, pois o principal efeito da correção de Hubbard U consiste na separação dos estados ocupados e desocupados dos elétrons 4f altamente correlacionados.

Pode-se concluir que os estados 4f do Eu devem ser tratados com um valor de U pertencente ao intervalo de 2 a 5 eV. Valores de U mais altos deslocariam a banda f vazia de um elétron da região do *bandgap* para a banda de condução, o que seria contraditório com o segundo ponto de referência experimental. No entanto, a questão de qual é o valor correto de U que descreve a estrutura eletrônica deve ser resolvida apenas pela comparação dos espectros ópticos calculados e experimentais do  $YVO_4:Eu^{3+}$ , mostrados na **Figura 14**.

---

<sup>1</sup> XC: Troca e Correlação

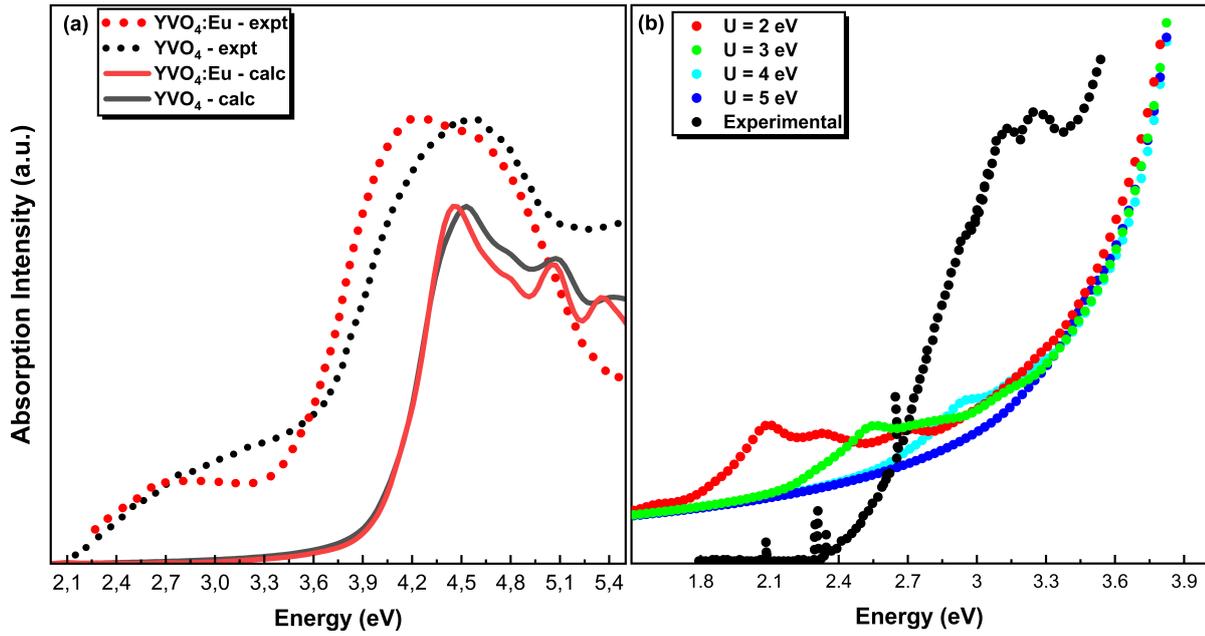


Figura 14 – a) Intensidades calculadas dos espectros de absorção óptica do YVO<sub>4</sub> e do YVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> (em unidades arbitrárias), comparadas aos dados experimentais no intervalo de energia de 2 a 5,5 eV [50]. (b) Intensidade dos espectros de absorção óptica do YVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> no intervalo de energia dentro da faixa do *bandgap*, calculada com diferentes valores de U e comparada ao espectro experimental da Ref. [51].

Os espectros de absorção óptica (OA<sup>2</sup>), apresentados na **Figura 14**, foram calculados pela fórmula (2.63) com base na estrutura eletrônica previamente calculada mostrada na **Figura 13**. Na verdade, eles foram calculados para os componentes não nulos do tensor dielétrico  $\varepsilon_2$ :  $\varepsilon_{xx}$  e  $\varepsilon_{zz}$ . Como os espectros experimentais de OA foram produzidos usando luz não polarizada, os espectros teóricos de OA foram apresentados pelos valores médios dos componentes diagonais de  $\varepsilon_2$ :  $\bar{\varepsilon}_2 = (2\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{zz})/3$ , para uma comparação adequada.

A **Figura 14a** demonstra que os picos principais de absorção experimental do YVO<sub>4</sub> e do YVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>, centrados entre 3,6 e 5,0 eV, foram bem reproduzidos pelos cálculos. Também é reproduzido corretamente o deslocamento do pico de OA do YVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> para uma energia ligeiramente mais baixa em relação ao pico de OA do YVO<sub>4</sub>. Esse deslocamento é uma consequência de um *bandgap* ligeiramente menor do YVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>. A posição de energia e a forma dos picos principais de OA calculados não dependem do valor do parâmetro U. Esses picos são gerados por transições eletrônicas dentro do tetraedro VO<sub>4</sub>, dos estados O-2p (banda de valência) para os estados V-3d (banda de condução), e não são afetados pela variação do parâmetro U (**Figura 13**). Os picos de absorção na

<sup>2</sup> OA: do inglês (Absorption Optical)

região de energia  $\leq 3,6$  eV não são visíveis devido a uma enorme diferença nas escalas de intensidade entre a absorção nessa região e a absorção para energias  $\geq 3,6$  eV.

A **Figura 14b** mostra os espectros calculados de OA do  $YVO_4:Eu^{3+}$  na faixa de energia que está dentro do *bandgap*. Nesse intervalo de energia, a absorção é gerada por transições eletrônicas dentro do dodecaedro  $EuO_8$ : dos estados ocupados O5, O6 2p e dos estados ocupados Eu 4f para a banda vazia Eu 4f, dentro do *bandgap*. Como a posição e a forma da banda 4f dependem do parâmetro U, a Figura 4b apresenta os espectros de OA calculados com  $U = 2, 3, 4$  e  $5$  eV, que são comparados com a curva experimental de OA.

A análise da **Figura 14b** leva à conclusão de que a curva de OA calculada com  $U = 2$  eV obteve a melhor concordância com os dados experimentais, conseguindo reproduzir bem a posição dos picos experimentais centrados em 2,1 eV, 2,3 eV e 2,7 eV. O pico de 2,1 eV, no entanto, é mais intenso e amplo que o pico de 2,3 eV, e isso deveria ser invertido. Esse fato indica que o valor de U deve ser aumentado um pouco, mas não até  $U = 3$  eV, pois o espectro de OA produzido por este último não concorda com o experimento. O ombro centrado em 2,9 eV é reproduzido apenas pelo espectro de OA com  $U = 4$  eV, enquanto os picos centrados entre 3,1 e 3,4 eV não estão presentes em nenhum dos espectros calculados. Esse tipo de falha pode ser atribuído tanto à imperfeição inerente da abordagem mBJ + U para simular efeitos XC quanto à existência de excitons no  $YVO_4:Eu^{3+}$ , que pode ser registrada no espectro experimental. Este último geralmente cria alguns níveis de energia adicionais dentro do *bandgap*, próximos ao fundo da banda de condução.

### 3.3.4 Estrutura Eletrônica e Espectro de Absorção

A conclusão final da seção anterior é que a estrutura eletrônica do  $YVO_4:Eu^{3+}$  deve ser calculada aplicando o valor U que é maior que 2 eV e menor que 3 eV. A **Figura 15** apresenta a estrutura eletrônica do  $YVO_4:Eu^{3+}$  calculada pelo método mBJ + SO + U com  $U = 2,5$  eV, com foco nos estados Eu-4f e nos estados O5 e O6 2p (os estados que determinam a absorção óptica na faixa de energia dentro do *bandgap*).

A **Figura 15** confirma que as densidades de estados parciais de Y e V não foram alteradas em relação ao caso do  $YVO_4$  puro. A posição de energia e a forma de suas bandas d concordam com relatos anteriores [50,67]. Em geral, os estados O-2p dominam a banda de valência entre -4 e 0 eV, com a presença dos estados V-3d, cuja contribuição

é muito menor. A banda de condução (de 3,6 a 6 eV) é dominada pelos estados V-3d. Os estados Eu 4f *spin-up* ocupados se estendem dentro da banda de valência, exibindo um pico proeminente (contendo um elétron) em seu topo. As outras duas estruturas proeminentes estão centradas aproximadamente em -2 e -3 eV, respectivamente. A banda estreita não ocupada 4f (acomodando um elétron *spin-up*) está posicionada dentro do *bandgap*, a 2 eV do topo da banda de valência. Os estados Eu 4f *spin-down* não ocupados estão distribuídos na parte da energia mais baixa da banda de condução, de 4,1 a 6 eV. Essa estrutura eletrônica gera o espectro de absorção óptica mostrado na **Figura 16**.

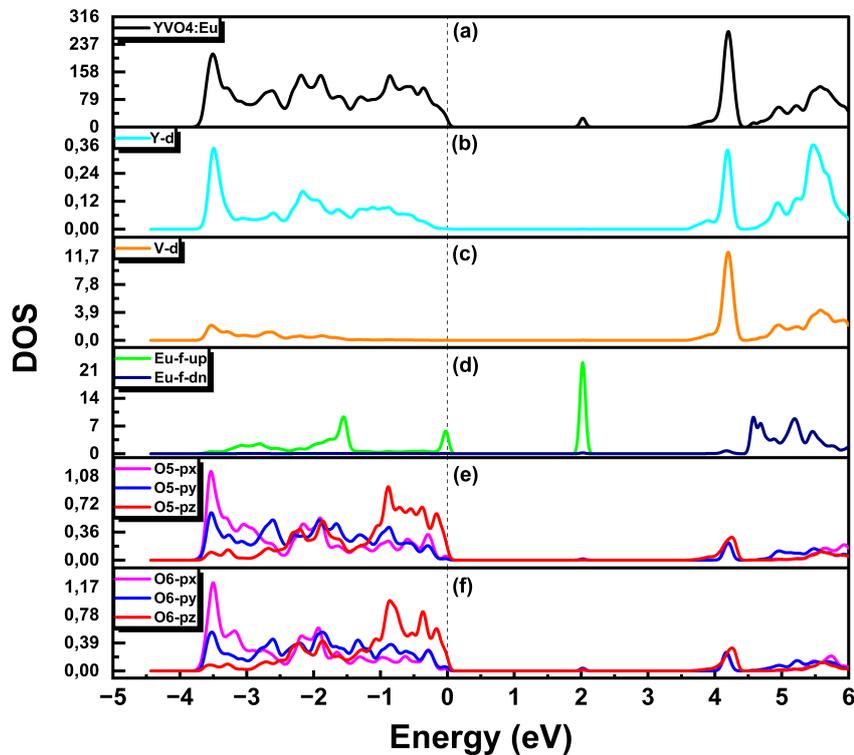


Figura 15 – (a) Densidade total de estados (DOS) do composto  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  (em estados/eV/célula). (b) - (f) Densidade de estados parcial dos estados Y-4d, V-3d, Eu-4f e dos estados O5 e O6 - 2p (estados/eV/átomo). O nível de Fermi está posicionado em 0 eV.

O espectro de absorção óptica mostrado na **Figura 16** deve ser considerado como uma previsão teórica, pois o espectro experimental foi registrado para energia de fóton incidente de até 5,5 eV (**Figura 12a**). Além disso, este último foi produzido por luz não polarizada, enquanto o espectro calculado distingue a resposta do  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  à luz polarizada ao longo do eixo tetragonal z ( $\epsilon_2(\text{zz})$ ) e perpendicular a ele ( $\epsilon_2(\text{xx})$ ). Como pode ser visto na **Figura 16**, o espectro óptico do  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  é altamente anisotrópico: a absorção da luz polarizada paralelamente ao eixo c tetragonal do material é muito mais forte do que a absorção da luz polarizada perpendicularmente a ele. A alta absorção ocorre

especialmente na região do ultravioleta para energias de fóton em torno de 4,2, 6,5 e 9,2 eV. Os picos de absorção da luz polarizada perpendicular ao eixo c (centrados em 5 e 7,5 eV) estão localizados nas regiões de energia onde a absorção da luz polarizada ao longo do eixo c exibe um mínimo.

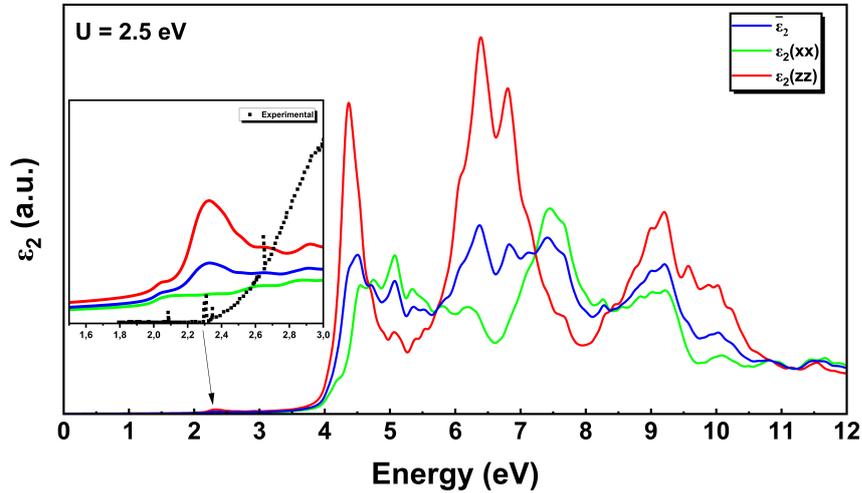


Figura 16 – O espectro de absorção óptica do  $YVO_4:Eu^{3+}$ , calculado para uma ampla gama de energias de fótons incidentes.  $\varepsilon_{2(zz)}$  e  $\varepsilon_{2(xx)}$  descrevem uma absorção da luz polarizada paralela e perpendicularmente ao eixo c tetragonal, respectivamente.  $\bar{\varepsilon}_2 = \frac{1}{3}(2\varepsilon_{2(xx)} + \varepsilon_{2(zz)})$  é o valor médio de  $\varepsilon_2$ .

Na faixa de energia que cai dentro do *bandgap*, a anisotropia do espectro óptico é ainda mais pronunciada: o material absorve apenas o componente de luz polarizado ao longo do eixo c. O pico de baixa intensidade centrado em 2,1 eV é gerado por transições Eu f-f, do estado 4f ocupado no topo da banda de valência para o estado 4f não ocupado dentro do *bandgap*. Um pico amplo e de alta intensidade, centrado em 2,3 eV, e os picos centrados em 2,7 e 2,9 eV são bandas de transferência de carga: são gerados por transições de elétrons dos estados 2p ocupados de O5 e O6 (no intervalo de energia de -1 a 0 eV) para os estados 4f não ocupados de Eu dentro do *bandgap*. A transferência de elétrons O-Eu é principalmente realizada a partir dos estados  $p_z$  do oxigênio, pois sua densidade supera significativamente a densidade dos estados  $p_x$  e  $p_y$  no intervalo de energia próximo ao nível de Fermi. Isso explica por que a parte dominante da absorção se refere à luz polarizada ao longo do eixo c. Dado que os picos de OA determinados experimentalmente gerados pela presença de Eu (centrados em 2,1, 2,3, 2,7 e 2,9 eV) foram bem reproduzidos e interpretados pelos cálculos, podemos alegar, com um alto grau de certeza, que a estrutura eletrônica do composto  $YVO_4:Eu^{3+}$  deve ser descrita pela **Figura 15** e seu espectro de OA pela **Figura 16**.

### 3.4 Simulação do $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ irradiado pelos raios gamma

Recentemente, Lim *et al.* [20] investigaram os espectros de emissão do  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  irradiado com raios gama, aplicando espectroscopia de fotoluminescência. Eles relataram a supressão dos picos de emissão nítida do  $\text{Eu}^{3+}$  e o surgimento de uma banda larga de emissão em torno de 470 nm, atribuída à redução de uma porcentagem do  $\text{Eu}^{3+}$  para  $\text{Eu}^{2+}$ . Portanto, o objetivo desta seção é investigar o impacto da adição de um elétron nas proximidades do Eu, analisando se o seu estado de oxidação transita de 3+ para 2+.

#### 3.4.1 Detalhes Estruturais e Estado de Oxidação do Eu

Nesta etapa desta pesquisa, adotou-se o mesmo esquema de supercélula mencionado na seção anterior, com a adição de um elétron na célula unitária. A carga desse elétron adicional será distribuída na célula de acordo com a solução das equações de Kohn-Sham. Para iniciar os cálculos, as posições atômicas foram inicialmente relaxadas a fim de compreender como essa estrutura foi perturbada pela presença do elétron extra. Os resultados podem ser visualizados na **Tabela 3**, que apresenta informações sobre  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  carregado.

Ao analisar a **Tabela 3**, observa-se que as distâncias interatômicas entre Y-O e V-O sofreram leves alterações, enquanto a distância interatômica Eu-O aumentou: Eu-O5 de 2,363 para 2,398 e Eu-O6 de 2,475 para 2,522. Essas mudanças indicam que a adição do elétron provocou perturbações mais significativas ao redor do íon de Eu.

	$\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$	$\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ carregado
<b>Y-O(1,3,5)</b>	2,329; 2,319; 2,331	2,329; 2,312; 2,319
<b>Y-O(2,4,6)</b>	2,443; 2,442; 2,417	2,444; 2,4537; 2,398
<b>V-O(4,6)</b>	1,720; 1,721	1,717; 1,725
<b>Eu-O(5,6)</b>	2,363; 2,475	2,398; 2,522
<b>Eu-Eu</b>	9,576	9,576

Tabela 3 – Distâncias interatômicas características (com átomos de oxigênio rotulados de acordo com mostrado na **Fig. 11**) para o  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  e o  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  carregado.

A distribuição do elétron na célula unitária é analisada por meio de duas abordagens.

A primeira abordagem usa a Teoria Quântica dos Átomos em Moléculas (QTAIM)<sup>3</sup>, concebida por R. Bader e incorporada no código de computador CRITIC2 [69]. Nessa abordagem, a QTAIM analisa o campo escalar da densidade eletrônica através de um conjunto de pontos críticos  $\vec{r}_c$ , onde  $\nabla\rho(\vec{r}_c)$ . Como resultado desse processo, torna-se possível determinar os volumes associados a cada átomo individual, denominados bacias atômicas. A segunda abordagem baseia-se no método BVS [70], cujo conceito é derivado das regras estabelecidas por Pauling [71]. Esse método tem por objetivo calcular o estado de oxidação de um átomo, representado pelo número de elétrons que o mesmo utiliza para estabelecer ligações com seus vizinhos. Os resultados obtidos por ambas as abordagens são apresentadas na **Tabela 4**.

	Excesso de carga dentro das bacias atômicas (em termos de $ e $ )		Soma da valência das ligações		
	YVO <sub>4</sub> :Eu <sup>3+</sup>	YVO <sub>4</sub> :Eu <sup>3+</sup> carregado	YVO <sub>4</sub> :Eu <sup>3+</sup>		YVO <sub>4</sub> :Eu <sup>3+</sup> carregado
			valor	Estado atribuído	valor
Y1	+2,37	+2,35	3,02	3+	3,05
Y2	+2,37	+2,35	3,00	3+	3,03
Y3	+2,35	+2,33	3,06	3+	3,18
V1	+2,39	+2,37	5,00	5+	5,02
V2	+2,42	+2,40	5,01	5+	5,01
V3	+2,45	+2,43	5,02	5+	5,01
O1	-1,14	-1,14	2,00	2-	1,99
O2	-1,12	-1,13	2,00	2-	2,00
O3	-1,13	-1,19	2,01	2-	2,02
O4	-1,14	-1,17	2,02	2-	2,02
O5	-1,18	-1,20	2,03	2-	2,04
O6	-1,15	-1,16	1,99	2-	1,98
Eu	+2,34	+2,02	2,91	3+	2,62

Tabela 4 – Parte esquerda: cargas dentro das bacias de todos os átomos não equivalentes na supercélula YVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> e na supercélula YVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> carregada com um elétron adicional, calculadas com base na teoria QTAIM de Bader [69]. Parte direita: Soma da valência das ligações para todos os átomos em ambos os sistemas, calculadas com base no método BVS [70].

Os resultados na **Tabela 4** indicam que a carga do elétron adicional não se restringe a um átomo específico, mas é, em vez disso, distribuída por toda a célula unitária. Ainda assim, a maior parte dessa carga é absorvida pela impureza de Eu (0,3e). No YVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>, a soma de valência no íon Eu é 2,91, permitindo a atribuição do estado de oxidação 3+. Já no sistema carregado, a soma de valência é 2,62, insuficiente para classificar o estado de oxidação do Eu como 2+, conforme sugerido pelo experimento [20]. Contudo, é evidente que o íon Eu<sup>3+</sup> incorporou uma parte considerável do elétron adicional, alterando, assim, a

<sup>3</sup> QTAIM: do inglês (Quantum Theory of Atoms in Molecules)

configuração eletrônica do Eu e influenciando notavelmente seu espectro óptico de absorção e emissão. Os resultados, obtidos por meio de duas abordagens distintas, são concordantes.

### 3.4.2 Estrutura Eletrônica e Espectro de Absorção

A comparação da DOS desses dois sistemas, apresentada na **Figura 17**, revela que a estrutura eletrônica básica, composta pelos estados eletrônicos de Y, V e O, é praticamente a mesma (considerando a posição relativa e a forma das bandas) em relação ao  $\text{YVO}_4$  puro. Além disso, se os estados isolados de impurezas de Eu forem desconsiderados, o *bandgap* entre os estados ocupados de O 2p no topo da banda de valência e os estados desocupados de Y-4d, V-3d e O-2p no fundo da banda de condução também é a mesma, 3,6 eV, em concordância próxima com as medições experimentais no  $\text{YVO}_4$  puro (3,8 eV, Refs. [65, 72]).

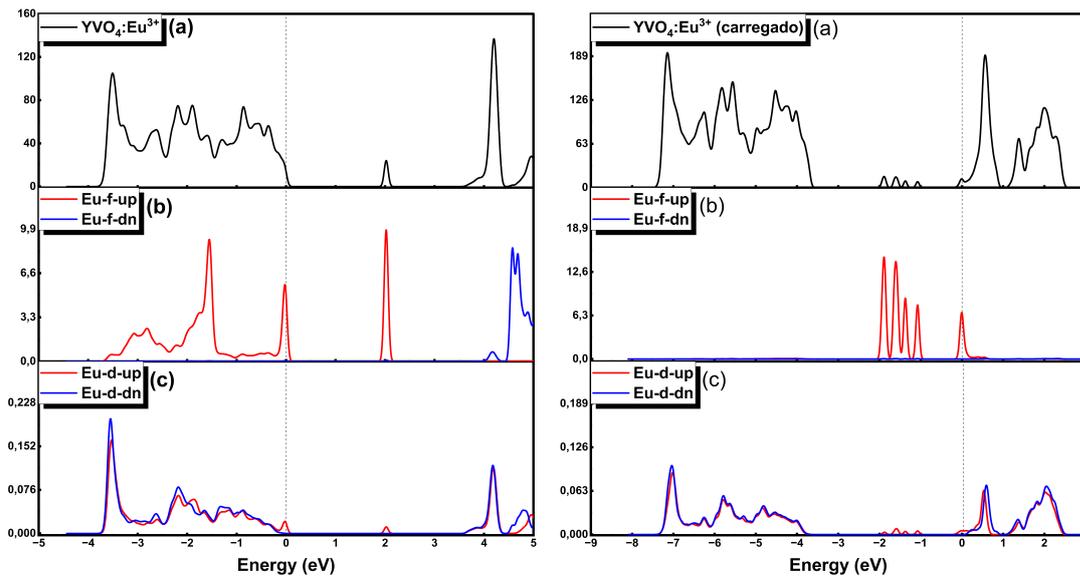


Figura 17 – (a) Densidade total de estados eletrônicos (TDOS), expressa em estados por eV e célula. (b)-(c) Densidade parcial de estados (PDOS) dos estados f- e d-*spin-up* e *spin-down* do Eu, expressa em estados por eV e átomo. Os gráficos à esquerda e à direita referem-se, respectivamente, ao  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  e aos compostos carregados de  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ . A linha tracejada indica o nível de Fermi.

Ao adicionar elétron na célula unitária,  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  carregado, apenas os estados Eu 4f apresentam mudanças, e essas mudanças são drásticas. Enquanto no caso de  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ , os estados Eu 4f ocupados com spin para cima estão posicionados dentro do mesmo intervalo de energia que os estados ocupados de Y, V e O, no caso do  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  carregado, a energia desses estados se desloca para cima e se afasta dos estados mencionados

anteriormente. O aumento significativo de energia dos estados Eu 4f é consequência da resistência do Eu em mudar o estado de oxidação. Em outras palavras, o Eu é mais estável quando seu estado de oxidação está 3+ e não gosta de estar 2+, mas é forçado a absorver a carga eletrônica adicional na subcamada 4f. Devido a esse fato, o  $\text{Eu}^{3+}$  não é capaz de adotar toda a carga eletrônica adicional, e o pico posicionado no nível de Fermi é apenas parcialmente ocupado (por 0,3e). Além de toda essa mudança no comportamento eletrônico do Eu, vale ressaltar a mudança no nível de Fermi, que sai de perto do topo da banda de valência para perto do fundo da banda de condução. As mudanças significativas nas propriedades eletrônicas do Eu causam modificações expressivas em suas características ópticas. A **Figura 18** compara os espectros de OA calculados para o  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  [73] e o  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  carregado.

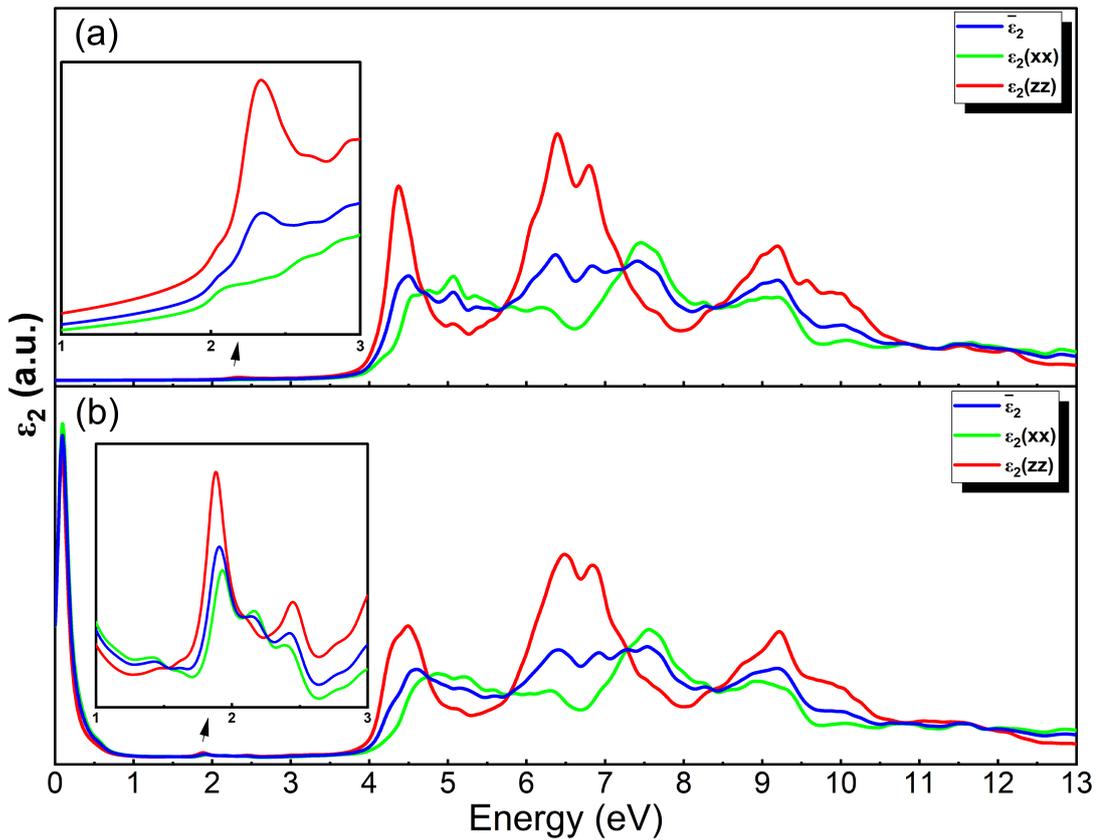


Figura 18 – (a) Espectros de absorção óptica do  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  (Ref. [17]) e (b) do  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  carregado, expressos em unidades arbitrárias (u.a.).  $\varepsilon_2(zz)$  e  $\varepsilon_2(xx)$  descrevem uma absorção da luz polarizada paralelamente e perpendicularmente ao eixo c tetragonal, respectivamente.  $\bar{\varepsilon}_2 = 1/3(\varepsilon_2(xx) + \varepsilon_2(yy) + \varepsilon_2(zz))$  é o valor médio da parte imaginária do tensor dielétrico.

Na **Figura 18a** e **Figura 18b**, observa-se que o espectro de absorção óptica, iniciando em 3,6 eV, é semelhante nos dois casos. Tratando dos picos que surgem dentro do

*bandgap*, no caso de  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ , a absorção é gerada por transições eletrônicas dos estados Eu-4f ocupados e seus estados vizinhos O-2p, posicionados próximos ao nível de Fermi, para o estado Eu 4f desocupado localizado no centro do *bandgap*, a aproximadamente 2 eV [73]. Já no caso de  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  carregado, a absorção é gerada por transições eletrônicas dos estados Eu 4f ocupados, localizados entre -1 e -2 eV, para os estados Eu 5d desocupados posicionados na parte inferior da banda de condução. Essas transições f-d modificam a absorção de Eu na faixa de 1,5 a 3,0 eV, conforme mostrado na **Figura 18**(b). Em ambos os sistemas, o espectro de absorção é altamente anisotrópico, com uma absorção muito mais intensa da luz polarizada ao longo do eixo c tetragonal do cristal.

### 3.4.3 Análise de mudança do estado de oxidação do Eu via simulação de absorção de raios X

Como mencionado anteriormente, não podemos analisar os espectros de emissão, pois surgem das propriedades do estado excitado. No entanto, a partir dos espectros de absorção calculados, pode-se inferir que os espectros de emissão dos sistemas  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  carregado devem ser bastante diferentes. No primeiro caso, espera-se que um elétron Eu 4f excitado salte para o estado Eu 4f vazio no meio do *bandgap* (**Figura 17**, parte esquerda) e, após a relaxação, desexcite de volta para o estado 4f com menor energia. Assim, são esperadas transições f-f nítidas no espectro de emissão, em conformidade com o experimento [51]. Já no caso de  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  carregado, espera-se que um elétron Eu 4f excitado salte para o estado 5d desocupado de Eu (**Figura 17**, parte direita), e sua desexcitação deve ser realizada de volta ao estado Eu 4f com menor energia. Portanto, o espectro de emissão deve ser causado por transições d-f de Eu, gerando picos de emissão muito mais amplos, conforme já relatado por estudos experimentais [20].

A espectroscopia de absorção de raios-X (XAS<sup>4</sup>) é uma técnica robusta e valiosa para identificações de estados de oxidação e estruturas eletrônicas, entre outros. Na XAS, elétrons são excitados após a absorção de fótons de raios-X. Os picos dos fotoelétrons são rotulados segundo os números quânticos do nível do qual o elétron se origina [74, 75]. Um elétron com momento angular orbital L (s, p, d, f etc) e momento angular de spin S tem um momento angular orbital total  $J = L + S$ . Cada nível com  $J \geq 1$  tem dois sub-níveis, pois  $S = \pm 1/2$ , com uma separação de energia conhecida por separação spin-órbita. Por

<sup>4</sup> XAS: do inglês (X-ray absorption spectroscopy)

exemplo, o elétron do nível 2p origina dois picos de fotoemissão,  $2p_{3/2}$  (com  $L = 1$ ,  $J = 1 + 1/2$ ) e  $2p_{1/2}$  (com  $L = 1$ ,  $J = 1 - 1/2$ ). Assim as bordas K,  $L_I$ ,  $L_{II}$  e  $L_{III}$  são referentes excitação de eletrons do estados 1s, 2s,  $2p_{1/2}$  e  $2p_{3/2}$ , respectivamente.

No contexto da espectroscopia de absorção de raios-X, o Wien2k proporciona uma abordagem para a investigação das propriedades de absorção. A **Figura 19**, retirada da referência [76], destaca a borda  $L_{III}$ , associada às transições eletrônicas do estado  $2p_{3/2} \rightarrow 5d$ , nos compostos  $Eu_2O_3$  e  $EuS$ . No  $Eu_2O_3$ [77], o estado de oxidação do Eu é 3+, enquanto, no  $EuS$ [78], o Eu possui um estado de oxidação de 2+. Ao analisar o comportamento de cada curva, nota-se que o  $Eu^{3+}$  está situado em uma região de maior energia em comparação ao  $Eu^{2+}$ .

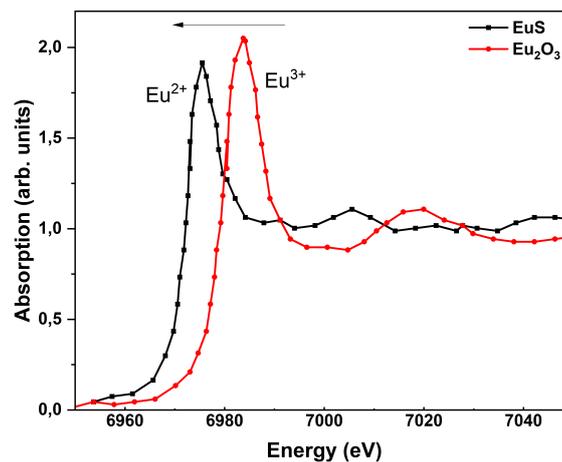


Figura 19 – Espectros XANES para os compostos de referência  $EuS$  e  $Eu_2O_3$ . Gráfico retirado da referência [76]

Os resultados provenientes da simulação pelo Wien2k para a borda L, conforme ilustrado na **Figura 20**, indicam que o  $YVO_4:Eu^{3+}$  exibe um pico de intensidade mais elevada em torno de 8,46 eV, enquanto o  $YVO_4:Eu^{3+}$  carregado apresenta seu pico de máxima intensidade em aproximadamente 6,72 eV. Esse padrão assemelha-se ao gráfico experimental representado na **Figura 19**, onde o  $Eu_2O_3$  está situado em uma região de maior energia em comparação com o  $EuS$ . A introdução de um elétron na estrutura  $YVO_4:Eu^{3+}$  provoca mudanças significativas, destacando-se, entre elas, o deslocamento da borda L. Isso sugere uma alteração no estado de oxidação de 3+ para 2+. No entanto, com base nas informações derivadas do CRITIC2 e do método BVS, não é possível afirmar com certeza que tenha ocorrido uma mudança efetiva no estado de oxidação, mas sim uma

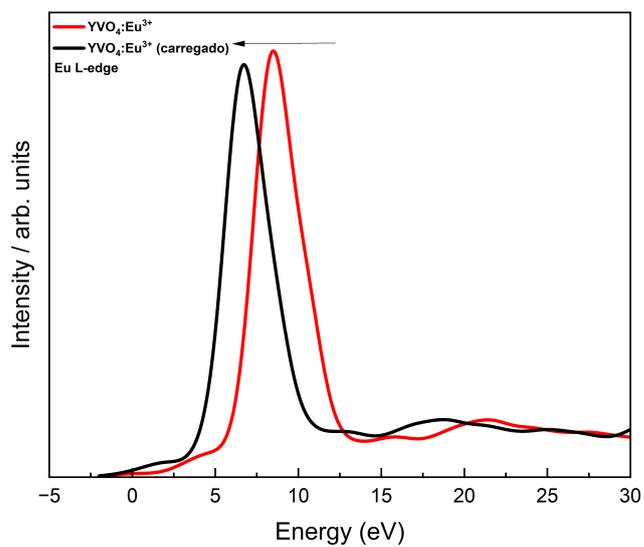


Figura 20 – Borda de absorção L dos compostos  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  carregado transformação parcial.

---

# Capítulo 4

## Conclusões

---

As propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas do fosforo vermelho  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  foram minuciosamente exploradas utilizando o método FP-LAPW, fundamentado na teoria do funcional da densidade (DFT). Inicialmente, procedeu-se à otimização computacional dos parâmetros da célula unitária e das posições atômicas do  $\text{YVO}_4$  puro (grupo espacial I41/amd, sistema tetragonal), empregando o funcional de troca-correlação GGA-PBE. A estrutura do  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  foi então simulada por uma repetição espacial da supercélula composta por 4 células unitárias primitivas de  $\text{YVO}_4$  otimizadas (48 átomos), onde um átomo de Y foi substituído por um átomo de Eu (com 2% de conteúdo de Eu). As posições atômicas na supercélula foram relaxadas, ocasionando alterações modestas nas posições dos átomos de oxigênio ao redor do Eu.

As propriedades eletrônicas e ópticas do  $\text{YVO}_4$  e  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  foram calculadas empregando o potencial de troca-correlação mBJ, com inclusão da interação spin-órbita (SO). No caso do  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ , aplicou-se adicionalmente a correção Hubbard U para a camada 4f do Eu. O *bandgap* do  $\text{YVO}_4$  foi determinado como 3,7 eV, concordando notavelmente com as observações experimentais. Para o  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ , testaram-se diferentes valores de U (2-5 eV) para otimizar a concordância com o espectro de absorção óptica (AO) experimentalmente determinado. Independentemente do valor de U, a estrutura eletrônica geral (bandas Y, V e O) permaneceu essencialmente inalterada, enquanto o gap de banda foi calculado como 3,6 eV, ligeiramente reduzido em relação ao  $\text{YVO}_4$  puro. A configuração eletrônica do Eu assumiu a forma do elétron de valência 4f<sup>6</sup> (todos para cima), com uma banda vazia estreita (acomodando um elétron para cima) localizada dentro do gap de banda. A posição dessa banda revelou-se sensível ao valor de U, e a comparação entre os espectros AO calculados com diferentes valores de U e o espectro experimental

indicou que  $U = 2,5$  eV proporcionou a melhor correspondência. Assim, inferimos que a abordagem mBJ + SO + U ( $U = 2,5$  eV), na qual a banda desocupada 4f do Eu está posicionada a 2 eV do topo da banda de valência, representa a estrutura eletrônica real do  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ . Os picos no espectro AO, derivados dessa estrutura eletrônica, foram identificados e interpretados. Na faixa de energia dentro do gap de banda, esses picos foram gerados por transições eletrônicas dos estados 4f ocupados do Eu e dos estados 2p de seus átomos de oxigênio vizinhos para a banda 4f desocupada dentro do gap de banda. Destaca-se a anisotropia significativa do espectro AO, predominado pela absorção de luz polarizada paralelamente ao eixo c tetragonal do material.

Para modelar o  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  irradiado, simulou-se uma situação na qual um elétron adicional aparece nas proximidades da impureza isolada de  $\text{Eu}^{3+}$  inserida na matriz de  $\text{YVO}_4$  (fósforo vermelho  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ ). Essa condição é representativa da exposição do  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  à radiação gama. Motivados por essa consideração, realizamos um estudo de DFT no composto  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  ao adicionar um elétron extra à sua célula unitária, comparando então as propriedades eletrônicas e de absorção óptica calculadas com aquelas do  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  não carregado, previamente determinadas. Concluímos que o  $\text{Eu}^{3+}$  captura uma fração significativa da carga adicional (0,3e), embora não se confirme uma mudança efetiva do estado de oxidação de 3+ para 2+. A estrutura eletrônica da impureza de Eu sofre alterações substanciais, visto que os estados 4f ocupados aumentam em energia, destacando-se de outros estados na banda de valência e aproximando-se do fundo da banda de condução, onde os estados 5d do Eu estão presentes. Essa modificação influencia a absorção óptica do Eu, que é gerada por transições de elétrons f-d, em contraste com as transições f-f no caso do  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  não carregado. A partir desses resultados, deduz-se a razão pela qual o espectro de emissão do Eu no  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  não irradiado exibe picos distintos e discretos (transições f-f), enquanto no  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  irradiado com gama, apresenta picos amplos de emissão (transições d-f). Os compostos  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  carregado foram analisados quanto à borda de absorção L, figura 20, revelando resultados que foram posteriormente comparados com a borda de absorção experimental, figura 19. Notavelmente, observou-se que a borda L do  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$  carregado exibem composições semelhantes ao gráfico experimental. Analisando as informações acerca dos estados de oxidação, não foi possível confirmar uma mudança de oxidação de 3+ para 2+.

---

## Referências

---

- 1 HRENIAK, D. et al. Enhancement of luminescence properties of eu<sup>3+</sup>: Yvo<sub>4</sub> in polymeric nanocomposites upon uv excitation. *Journal of luminescence*, Elsevier, v. 131, n. 3, p. 473–476, 2011. Citado na página 17.
- 2 TERADA, Y. et al. Growth and optical properties of ervo<sub>4</sub> and luvo<sub>4</sub> single crystals. *Journal of crystal growth*, Elsevier, v. 167, n. 1-2, p. 369–372, 1996. Citado na página 17.
- 3 LEVINE, A. K.; PALILLA, F. C. A new, highly efficient red-emitting cathodoluminescent phosphor (yvo<sub>4</sub>: Eu) for color television. *Applied Physics Letters*, American Institute of Physics, v. 5, n. 6, p. 118–120, 1964. Citado na página 17.
- 4 RUBIN, J.; UITERT, L. V. Growth of large yttrium vanadate single crystals for optical maser studies. *Journal of Applied Physics*, American Institute of Physics, v. 37, n. 7, p. 2920–2921, 1966. Citado na página 17.
- 5 YANEY, P. P.; DESHAZER, L. Spectroscopic studies and analysis of the laser states of nd <sup>3+</sup> in yvo 4. *JOSA*, Optica Publishing Group, v. 66, n. 12, p. 1405–1414, 1976. Citado na página 17.
- 6 SHEN, J. et al. Biocompatible bright yvo<sub>4</sub>: Eu nanoparticles as versatile optical bioprobes. *Advanced Functional Materials*, Wiley Online Library, v. 20, n. 21, p. 3708–3714, 2010. Citado na página 17.
- 7 CASANOVA, D. et al. Single europium-doped nanoparticles measure temporal pattern of reactive oxygen species production inside cells. *Nature Nanotechnology*, Nature Publishing Group UK London, v. 4, n. 9, p. 581–585, 2009. Citado na página 17.
- 8 WAWRZYNCZYK, D.; NYK, M.; SAMOC, M. Multiphoton absorption in europium (iii) doped yvo 4 nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry C*, Royal Society of Chemistry, v. 1, n. 37, p. 5837–5842, 2013. Citado na página 17.
- 9 OSHIKIRI, M.; YE, J.; BOERO, M. Inhomogeneous rvo<sub>4</sub> photocatalyst systems (r= y, ce, pr, nd, sm, eu, gd, tb, dy, ho, er, tm, yb, lu). *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 118, n. 16, p. 8331–8341, 2014. Citado na página 17.
- 10 NINGOMBAM, G. S. et al. Induction heating efficiency of water-dispersible mn<sup>0.5</sup>fe<sup>2.5</sup>o<sub>4</sub>@ yvo<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup> magnetic-luminescent nanocomposites in an acceptable ac magnetic field: hemocompatibility and cytotoxicity studies. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 122, n. 27, p. 6862–6871, 2018. Citado na página 17.
- 11 CHEN, L. et al. Combinatorial approach to the development of a single mass yvo<sub>4</sub>: Bi<sup>3+</sup>, eu<sup>3+</sup> phosphor with red and green dual colors for high color rendering white light-emitting diodes. *Journal of Combinatorial Chemistry*, ACS Publications, v. 12, n. 4, p. 587–594, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 17 e 49.

- 12 KANO, T.; SHIONOYA, S.; YEN, W. Phosphor handbook. *by S. Shionoya and WM Yen, CRC Press Inc., Boca Raton, FL, USA*, p. 177, 1999. Citado na página 17.
- 13 SOHN, K.-S. et al. Combinatorial search for new red phosphors of high efficiency at vuv excitation based on the yro<sub>4</sub> (r= as, nb, p, v) system. *Chemistry of materials*, ACS Publications, v. 14, n. 5, p. 2140–2148, 2002. Citado na página 17.
- 14 DIEKE, G. H.; CROSSWHITE, H. The spectra of the doubly and triply ionized rare earths. *Applied optics*, Optica Publishing Group, v. 2, n. 7, p. 675–686, 1963. Citado na página 17.
- 15 ZHAO, T. et al. Effect of ba<sup>2+</sup> doping on the photoluminescence of yvo<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup> phosphor and first principles calculations. *Journal of Luminescence*, Elsevier, v. 222, p. 117117, 2020. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 49.
- 16 GOLYEVA, E. et al. Luminescent properties of yvo<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup> ceramic phosphors according to li<sup>+</sup> content. *Materials Today: Proceedings*, Elsevier, v. 30, p. 365–368, 2020. Citado na página 18.
- 17 MENTASTI, L. et al. Development of a simple process to obtain luminescent yvo<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup> nanoparticles for fiber optic dosimetry. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 829, p. 154628, 2020. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 54.
- 18 KOLESNIKOV, I. E. et al. Yvo<sub>4</sub> nanoparticles doped with eu<sup>3+</sup> and nd<sup>3+</sup> for optical nanothermometry. *ACS Applied Nano Materials*, ACS Publications, v. 4, n. 11, p. 12481–12489, 2021. Citado na página 18.
- 19 PODE, R.; DHOBLE, S. Radiation-induced defects in-activated yttrium vanadates. *Journal of Physics D: Applied Physics*, IOP Publishing, v. 31, n. 1, p. 146, 1998. Citado 2 vezes nas páginas 18 e 49.
- 20 LIM, J. et al. Conversion of the valence states of eu ions in yvo<sub>4</sub> with the gamma-ray irradiation. *Current Applied Physics*, Elsevier, v. 18, n. 8, p. 864–868, 2018. Citado 4 vezes nas páginas 18, 62, 63 e 66.
- 21 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, APS, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 22.
- 22 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, APS, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 26.
- 23 COTTENIER, S. et al. Density functional theory and the family of (l) apw-methods: a step-by-step introduction. *Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, KU Leuven, Belgium*, v. 4, n. 0, p. 41, 2002. Citado na página 21.
- 24 ATKINS, P. W.; FRIEDMAN, R. S. *Molecular quantum mechanics*. [S.l.]: Oxford university press, 2011. Citado na página 21.
- 25 SLATER, J. C. A simplification of the hartree-fock method. *Physical review*, APS, v. 81, n. 3, p. 385, 1951. Citado na página 22.

- 26 PARR, R. G.; GHOSH, S. K. Thomas-fermi theory for atomic systems. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, National Acad Sciences, v. 83, n. 11, p. 3577–3579, 1986. Citado na página 22.
- 27 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 140, p. A1133–A1138, Nov 1965. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>>. Citado na página 30.
- 28 CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical review letters*, APS, v. 45, n. 7, p. 566, 1980. Citado 2 vezes nas páginas 31 e 45.
- 29 FILIPPETTI, A. et al. Chemical hardness, linear response, and pseudopotential transferability. *Physical Review B*, APS, v. 52, n. 16, p. 11793, 1995. Citado na página 32.
- 30 BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical review A*, APS, v. 38, n. 6, p. 3098, 1988. Citado na página 32.
- 31 PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, APS, v. 77, n. 18, p. 3865, 1996. Citado na página 32.
- 32 PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Perdew, burke, and ernzerhof reply. *Physical Review Letters*, APS, v. 80, n. 4, p. 891, 1998. Citado 2 vezes nas páginas 32 e 44.
- 33 LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical review B*, APS, v. 37, n. 2, p. 785, 1988. Citado na página 32.
- 34 BECKE. Ad 1988 phys. rev. a 38, 3098.(b) lee, c., yang, w., parr, rg 1988 phys. rev. b 37, 785.(c) becke, ad. *J. Chem. Phys.*, v. 1993, p. 98–5648, 1993. Citado na página 32.
- 35 MADSEN, G. K.; NOVÁK, P. Calculating the effective  $u$  in apw methods. nio. In: *WIEN2k-Textbooks*. [S.l.: s.n.], 2007. Citado na página 33.
- 36 KUNEŠ, J. et al. Nio: correlated band structure of a charge-transfer insulator. *Physical review letters*, APS, v. 99, n. 15, p. 156404, 2007. Citado na página 33.
- 37 BECHSTEDT, F.; FUCHS, F.; KRESSE, G. *Ab-initio theory of semiconductor band structures: New developments and progress*. [S.l.]: Wiley Online Library, 2009. 1877–1892 p. Citado na página 34.
- 38 BECKE, A. D.; JOHNSON, E. R. A simple effective potential for exchange. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 124, n. 22, 2006. Citado na página 34.
- 39 BECKE, A. D.; ROUSSEL, M. R. Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model. *Physical Review A*, APS, v. 39, n. 8, p. 3761, 1989. Citado na página 34.

- 40 TRAN, F.; BLAHA, P.; SCHWARZ, K. Band gap calculations with becke–johnson exchange potential. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 19, n. 19, p. 196208, 2007. Citado na página 34.
- 41 TRAN, F.; BLAHA, P. Accurate band gaps of semiconductors and insulators with a semilocal exchange-correlation potential. *Physical review letters*, APS, v. 102, n. 22, p. 226401, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 34 e 45.
- 42 PETERSEN, M. et al. Improving the efficiency of fp-lapw calculations. *Computer Physics Communications*, Elsevier, v. 126, n. 3, p. 294–309, 2000. Citado na página 36.
- 43 SLATER, J. C. Wave functions in a periodic potential. *Physical Review*, APS, v. 51, n. 10, p. 846, 1937. Citado na página 37.
- 44 ANDERSEN, O. K. Linear methods in band theory. *Physical Review B*, APS, v. 12, n. 8, p. 3060, 1975. Citado na página 38.
- 45 BLAHA, P. et al. wien2k. *An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties*, v. 60, 2001. Citado na página 40.
- 46 SCHWARZ, K.; BLAHA, P. Solid state calculations using wien2k. *Computational Materials Science*, Elsevier, v. 28, n. 2, p. 259–273, 2003. Citado na página 40.
- 47 LIECHTENSTEIN, A.; ANISIMOV, V. I.; ZAAANEN, J. Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in mott-hubbard insulators. *Physical Review B*, APS, v. 52, n. 8, p. R5467, 1995. Citado na página 44.
- 48 HIMMETOGLU, B. et al. Hubbard-corrected dft energy functionals: The lda+ u description of correlated systems. *International Journal of Quantum Chemistry*, Wiley Online Library, v. 114, n. 1, p. 14–49, 2014. Citado na página 44.
- 49 BLAHA, P.; SCHWARZ, K.; LUITZ, J. *Charged Cells*. 1997–1999. Disponível em: <[http://www.wien2k.at/reg\\\_user/faq/charged\\\_cells.html](http://www.wien2k.at/reg\_user/faq/charged\_cells.html)>. Citado na página 45.
- 50 SHAO, J. et al. Novel fluorescent label based on yvo4: Bi<sup>3+</sup>, eu<sup>3+</sup> for latent fingerprint detection. *Dyes and Pigments*, v. 160, 2019. ISSN 18733743. Citado 7 vezes nas páginas 10, 45, 54, 55, 56, 58 e 59.
- 51 HSU, C.; POWELL, R. C. Energy transfer in europium doped yttrium vanadate crystals. *Journal of Luminescence*, Elsevier, v. 10, n. 5, p. 273–293, 1975. Citado 5 vezes nas páginas 10, 45, 55, 58 e 66.
- 52 KOLLER, D.; TRAN, F.; BLAHA, P. Improving the modified becke-johnson exchange potential. *Physical Review B*, APS, v. 85, n. 15, p. 155109, 2012. Citado na página 45.
- 53 MILOŠEVIĆ, A. S. et al. An ab initio study of electronic structure and optical properties of multiferroic perovskites pbvo3 and bicoo3. *Optical Materials*, Elsevier, v. 35, n. 10, p. 1765–1771, 2013. Citado na página 45.
- 54 SANTOS, C.; LIMA, A.; LALIC, M. Electronic structure and optical properties of lithium tetraborate detector calculated using semi-local exchange correlation potential. *Computational materials science*, Elsevier, v. 95, p. 271–275, 2014. Citado na página 45.

- 55 OLIVEIRA, T. et al. Electronic structure and optical properties of magnesium tetraborate: An ab initio study. *Computational Materials Science*, Elsevier, v. 124, p. 1–7, 2016. Citado na página 45.
- 56 ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. Solid state. *Physics (New York: Holt, Rinehart and Winston) Appendix C*, 1976. Citado na página 46.
- 57 AMBROSCH-DRAXL, C.; SOFO, J. O. Linear optical properties of solids within the full-potential linearized augmented planewave method. *Computer physics communications*, Elsevier, v. 175, n. 1, p. 1–14, 2006. Citado na página 46.
- 58 NGUYEN, T. Bond valence sum: A powerful tool for determination of oxidation states of metal ions in coordination compounds. 2020. Citado na página 46.
- 59 WANG, X. et al. Structural properties of the zircon- and scheelite-type phases of  $\text{YVO}_4$  at high pressure. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, v. 70, 2004. ISSN 01631829. Citado 5 vezes nas páginas 13, 49, 50, 51 e 54.
- 60 SHWETHA, G.; KANCHANA, V.; VAITHEESWARAN, G. Optical properties of orthovanadates, and periodates studied from first principles theory. *Materials Chemistry and Physics*, Elsevier, v. 163, p. 376–386, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 49 e 52.
- 61 TIAN, L.; MHO, S.-i. Enhanced photoluminescence of  $\text{YVO}_4$ :  $\text{Eu}^{3+}$  by codoping the  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  or  $\text{Pb}^{2+}$  ion. *Journal of luminescence*, Elsevier, v. 122, p. 99–103, 2007. Citado na página 49.
- 62 MATSUURA, D. Red, green, and blue upconversion luminescence of trivalent-rare-earth ion-doped  $\text{Y}_2\text{O}_3$  nanocrystals. *Applied Physics Letters*, American Institute of Physics, v. 81, n. 24, p. 4526–4528, 2002. Citado na página 49.
- 63 FIELDS, R.; BIRNBAUM, M.; FINCHER, C. Highly efficient  $\text{Nd}^{3+}$ :  $\text{YVO}_4$  diode-laser end-pumped laser. *Applied physics letters*, American Institute of Physics, v. 51, n. 23, p. 1885–1886, 1987. Citado na página 49.
- 64 YU, M. et al. Fabrication, patterning, and optical properties of nanocrystalline  $\text{YVO}_4$ : A ( $\text{a} = \text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ) phosphor films via sol-gel soft lithography. *Chemistry of Materials*, ACS Publications, v. 14, n. 5, p. 2224–2231, 2002. Citado na página 49.
- 65 DOLGOS, M. R. et al. The electronic structures of vanadate salts: Cation substitution as a tool for band gap manipulation. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 182, 2009. ISSN 00224596. Citado 5 vezes nas páginas 51, 54, 55, 57 e 64.
- 66 MORIKAWA, J. et al. Thermal conductivity/diffusivity of  $\text{Nd}^{3+}$  doped  $\text{GdVO}_4$ ,  $\text{YVO}_4$ ,  $\text{LuVO}_4$  and  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  measured by temperature wave method. In: . [S.l.: s.n.], 2007. Citado na página 54.
- 67 HUANG, Z.; FENG, J.; PAN, W. Theoretical investigations of the physical properties of zircon-type  $\text{YVO}_4$ . *Journal of Solid State Chemistry*, v. 185, 2012. ISSN 00224596. Citado 3 vezes nas páginas 54, 56 e 59.
- 68 PERDEW, J. P.; WANG, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical review B*, APS, v. 45, n. 23, p. 13244, 1992. Citado na página 56.

- 69 ROZA, A. Otero-de-la; JOHNSON, E. R.; LUAÑA, V. Critic2: A program for real-space analysis of quantum chemical interactions in solids. *Computer Physics Communications*, Elsevier, v. 185, n. 3, p. 1007–1018, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 63.
- 70 BROWN, I. D. Recent developments in the methods and applications of the bond valence model. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 109, n. 12, p. 6858–6919, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 63.
- 71 PAULING, L. The principles determining the structure of complex ionic crystals. *Journal of the american chemical society*, ACS Publications, v. 51, n. 4, p. 1010–1026, 1929. Citado na página 63.
- 72 BLASSE, G. On the eu<sup>3+</sup> fluorescence of mixed metal oxides. iv. the photoluminescent efficiency of eu<sup>3+</sup>-activated oxides. *The Journal of Chemical Physics*, American Institute of Physics, v. 45, n. 7, p. 2356–2360, 1966. Citado na página 64.
- 73 CARVALHO, F. O. et al. Structural, electronic and optical properties of the yvo<sub>4</sub>:eu<sup>3+</sup> red phosphor. *Optical Materials*, Elsevier B.V., v. 143, 9 2023. ISSN 09253467. Citado 2 vezes nas páginas 65 e 66.
- 74 NIEMANTSVERDIET, J. W. *Spectroscopy in catalysis: an introduction*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2007. Citado na página 66.
- 75 CEZAR, J. C. Estudo por exafs de nanopartículas de cobalto imersas em uma matriz de cobre. *Master's thesis, IFGW, UNICAMP*, 1998. Citado na página 66.
- 76 AVCI, N. et al. Valence states of europium in caal 2 o 4: Eu phosphors. *Optical Materials Express*, Optica Publishing Group, v. 2, n. 3, p. 321–330, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 11 e 67.
- 77 ŁAZEWSKI, J. et al. Lattice dynamics and structural phase transitions in eu<sub>2</sub>o<sub>3</sub>. *Inorganic Chemistry*, ACS Publications, v. 60, n. 13, p. 9571–9579, 2021. Citado na página 67.
- 78 MONTESEGURO, V. et al. Crystal-field mediated electronic transitions of eus up to 35 gpa. *Scientific Reports*, Nature Publishing Group UK London, v. 12, n. 1, p. 1217, 2022. Citado na página 67.