TESE DE DOUTORADO

Estudo das propriedades de defeitos e superfície do $MSnO_3$ (M=Sr, Cd, Zn e Mn) através de simulação computacional

Área de Concentração: Física da matéria condensada

Linhas de Pesquisa: Simulação computacional

Sabrina Marques de Freitas

Prof. Dr. Marcos Vinícius dos Santos Rezende

AGOSTO de 2021

Estudo das propriedades de defeitos e superfície do $MSnO_3$ (M=Sr, Cd, Zn e Mn) através de simulação computacional

Sabrina Marques de Freitas

Tese de Doutorado apresentada ao Núcleo de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe, para a obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Vinícius dos Santos Rezende

AGOSTO de 2021

Dedico este trabalho à minha mãe, aos meus irmãos Vinícius e Juliana e ao meu marido Alisson.

AGRADECIMENTO

A Deus primeiramente, pois a Ele toda honra e glória sempre.

Ao meu marido, Alisson, ele é o melhor.

À minha mãe.

Ao meu irmão Vinícius que é médico e não doutor, pois não tem doutorado.

À minha irmã Juliana e ao seu marido Jhonatha.

Aos meus tios Paulo e Nilson, tias Dilma, Eliene e Andreia, e primos, Guilherme e Thiago. O Thiago é 'advogado Thiago' e não doutor Thiago.

Ao meu pai.

À minha vó.

Aos meus amigos da igreja em Aracaju.

Aos meus colegas de DFI.

Às pessoas que trabalham na secretaria do DFI.

Ao professor doutor Marcos.

À FAPITEC.

A todos esses meu muito obrigada, tenho certeza de que, devido ao seu amor, Deus os colocou no meu caminho para que essa fase fosse vencida da melhor maneira que poderia ser e, com certeza, foi.

SUMÁRIO

Resumo ..... - 9 -
Abstract ..... - 10 -
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS ..... - 11 -
1.1. Considerações Gerais ..... - 11 -
1.2. Objetivo ..... - 12 -
1.2.1. Objetivos Específicos ..... - 12 -
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ..... - 13 -
2.1. Estanatos ..... - 13 -
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA ..... - 18 -
3.1. Simulação computacional ..... - 18 -
3.1.1. Energia de Rede ..... - 19 -
3.1.2. Interação de Coulomb ..... - 19 -
3.1.3. Interações de curto alcance ..... - 20 -
3.1.4. Polarização iônica ..... - 21 -
3.1.5. Minimização da energia da rede ..... - 22 -
3.1.6. Defeitos em sólidos ..... - 23 -
3.1.6.1. Defeitos intrínsecos ..... - 24 -
3.1.6.2. Defeitos extrínsecos ..... - 24 -
3.1.6.3. Energia dos defeitos ..... - 25 -
3.1.7. Superfície ..... - 27 -
4. METODOLOGIA ..... - 30 -
4.1. Parametrização dos potenciais ..... - 30 -
4.2. Cálculo dos defeitos intrínsecos ..... - 31 -
4.3. Cálculo dos defeitos extrínsecos ..... - 32 -
4.4. Cálculo das energias de superfícies e morfologia ..... - 32 -
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO ..... - 34 -
5.1. Parâmetros do potencial interatômico ..... - 34 -
5.2. Energia de solução de defeitos ..... - 38 -
5.2.1. Defeitos intrínsecos ..... - 38 -
5.2.1.1. Redução e oxidação ($SrSnO_3$) ..... - 44 -
5.2.2. Defeitos extrínsecos ..... - 46 -
5.2.2.1. Dopagem com íons divalentes ..... - 46 -
5.2.2.2. Dopagem com íons trivalentes ..... - 48 -
5.2.2.3. Dopagem com íons tetravalentes ..... - 53 -
5.2.2.4. Dopagem com íons pentavalentes ..... - 56 -

5.2.2.5. Redução/Oxidação ..... - 57 -
5.2.3. Distorção local em torno do defeito ..... - 61 -
5.3. Superfície e morfologia ..... - 68 -
6. CONCLUSÃO ..... - 78 -
7. PERSPECTIVAS ..... - 80 -
8. PUBLICAÇÕES ..... - 81 -
9. BIBLIOGRAFIA ..... - 82 -

Lista de Figuras

Figura 1: Estrutura cristalina (a) $SrSnO_3$ e $CdSnO_3$ e (b) $MnSnO_3$ e $ZnSnO_3$ .....- 17 -
Figura 2: Modelo de Dick e Overhauser para íons. X e Y representam as cargas do caroço e da casca, respectivamente, e k representa a constante da mola, (a) não polarizado e para um (b) polarizado. ....- 22 -
Figura 3: Tipos de defeitos pontuais.....- 25 -
Figura 4: Estratégia de Mott-Littleton contendo o defeito centrado na região I, a região IIa é a interface entre a região interna I e externa IIb, e a região IIb cujo raio é finito.....- 26 -
Figura 5: Os três tipos de superfícies. Sequências de empilhamento tipo I, II, III e sequências de empilhamento Tipo III reconstruídas.....- 28 -
Figura 6: Esquema ilustrando dados de entrada e saída do GULP. .....- 31 -
Figura 7:Esquema ilustrando dados de entrada e saída do METADISE .....- 33 -
Figura 8: Energia do defeito (eV) versus região I de (a) $CdSnO_3$, (b) $SrSnO_3$ e (c) $ZnSnO_3$.....- 39 -
Figura 9: Energia do defeito (eV) versus região IIa de (a) $CdSnO_3$, (b) $SrSnO_3$ e (c) $ZnSnO_3$.....- 40 -
Figura 10: Energia de solução calculada de dopantes divalentes nos sítios de M ou Sn em (a) $SrSnO_3$ e (b) $ZnSnO_3$ versus esquema de defeitos.....- 48 -
Figura 11: Energia de solução calculada de dopantes trivalentes nos sítios de M ou Sn em (a) $SrSnO_3$, (b) $ZnSnO_3$ versus esquema de defeitos.....- 50 -
Figura 12: Energia de solução calculada de dopantes tetravalentes nos sítios de M ou Sn em (a) $SrSnO_3$, (b) $ZnSnO_3$ e (c) $CdSnO_3$ versus esquema de defeitos.....- 55 -
Figura 13: Energia de solução calculada de dopantes pentavalentes nos sítios de M ou Sn em (a) $SrSnO_3$ e (b) $ZnSnO_3$ versus esquema de defeito.....- 57 -
Figura 14: Energia de solução calculada para oxidação do Fe^{3+} para Fe^{4+} nos sítios de Sr ou Sn em $SrSnO_3$ versus esquema de defeito.....- 59 -
Figura 15: Energia de solução calculada para redução do Eu^{3+} para Eu^{2+} nos sítios de Sr ou Sn em $SrSnO_3$ versus esquema de defeito.....- 61 -
Figura 16: Morfologias teóricas de cristal de $SrSnO_3$; (a) morfologia de crescimento a partir de energias de ligação (b) morfologia de equilíbrio a partir das energias superficiais não relaxadas, e (c) morfologia de equilíbrio a partir das energias superficiais relaxadas.....- 72 -
Figura 17: Morfologias teóricas de cristal de $CdSnO_3$; (a) morfologia de crescimento a partir de energias de ligação (b) morfologia de equilíbrio a partir das energias superficiais não relaxadas, e (c) morfologia de equilíbrio a partir das energias superficiais relaxada. .....- 73 -
Figura 18: Comparação da morfologia obtida via Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da morfologia de $SrSnO_3$ obtidas por (a) Alammar et al [16], (b) Venkatesh et al [166], (c) e (d) Chen et al [43] e das obtidas neste trabalhado via METADISE (e) morfologia de crescimento a partir de energias de ligação (f) morfologia de equilíbrio a partir das energias superficiais não-relaxadas, e (g) morfologia de equilíbrio a partir das energias superficiais relaxada. .....- 75 -
Figura 19: Comparação da morfologia obtida via Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da morfologia de $CdSnO_3$ obtidas por (a) Wang et al [56], (b) Natu et al [167], (c) Roy et al [9], (d) Masjedi-Arani et al [168] e das obtidas neste trabalhado via METADISE (e) morfologia de crescimento a partir de energias de ligação (f) morfologia de equilíbrio a partir das energias superficiais não-relaxadas, e (g) morfologia de equilíbrio a partir das energias superficiais relaxada. .....- 76 -

Lista de tabelas

Tabela 1: Potencial Interatômico e Parâmetros do Modelo de casca-caroço para $MSnO_3$ .....- 34 -
Tabela 2: Potencial Interatômico e Parâmetros do Modelo de casca-caroço para dopantes.....- 35 -
Tabela 3: Comparação entre os parâmetros de rede calculados e experimentais (Å) para $MSnO_3$.....- 35 -
Tabela 4:Comparação entre as distâncias interatômicas (Å) selecionadas e ângulo de ligação para $CdSnO_3$- 36 -
Tabela 5: Comparação entre as distâncias interatômicas (Å) selecionadas e ângulo de ligação para $MnSnO_3$.....- 36 -
Tabela 6: Comparação entre as distâncias interatômicas (Å) selecionadas e ângulo de ligação $SrSnO_3$.- 37 -
Tabela 7: Comparação entre as distâncias interatômicas (Å) selecionadas e ângulo de ligação para $ZnSnO_3$ .....- 37 -
Tabela 8: Comparação entre parâmetros de rede calculados no presente trabalho para FeO_2. Os números entre parênteses indicam o número de distâncias equivalentes. .....- 38 -
Tabela 9: Energia de formação dos defeitos pontuais.....- 41 -
Tabela 10: Energias de solução de defeitos intrínsecos (eV/defeito) em $MSnO_3$.....- 42 -
Tabela 11: Energias de dissociação, afinidades eletrônicas e energias de ionização. .....- 44 -
Tabela 12: Energia de solução para defeitos eletrônicos (eV/defeito) no $SrSnO_3$.....- 45 -
Tabela 13: Esquemas de reação considerados devido à incorporação de R^{2+} na estrutura $MSnO_3$.....- 47 -
Tabela 14: Esquemas de reação considerados devido à incorporação de Bi, Cr, Fe, Er, Tb, Eu, Sm, La e Nd, no $SrSnO_3$ e Al no $ZnSnO_3$ .....- 49 -
Tabela 15: Esquemas de reação consideradas devido à incorporação de R^{4+} na estrutura $MSnO_3$.....- 54 -
Tabela 16: Esquemas de reação considerados devido à incorporação de R^{5+} na estrutura $SrSnO_3$ e $ZnSnO_3$. - 56 -
Tabela 17: Esquemas de reação considerados devido à oxidação de Fe^{3+} para Fe^{4+} na estrutura $SrSnO_3$. - 58 -
Tabela 18: Esquemas de reação considerados devido à redução de Eu^{3+} para Eu^{2+} na estrutura $SrSnO_3$ - 61 -
Tabela 19: Mudanças nas distâncias interatômicas para incorporação de dopantes nos sítios dos átomos de Sn no composto $SrSnO_3$. Os números entre parênteses indicam o número de distâncias equivalentes. Os valores positivos indicam um alongamento da distância interatômica e o valor negativo indica o comportamento oposto. .....- 63 -
Tabela 20: Mudanças nas distâncias interatômicas para incorporação de dopantes nos sítios do átomo Sr no composto $SrSnO_3$. Os números entre parênteses indicam o número de distâncias equivalentes. Os valores positivos indicam um alongamento da distância interatômica e o valor negativo indica o comportamento oposto .....- 64 -
Tabela 21: Mudanças nas distâncias interatômicas para incorporação de dopantes nos sítios dos átomos de Cd e Sn no composto $CdSnO_3$. Os números entre parênteses indicam o número de distâncias equivalentes. Os valores positivos indicam um alongamento da distância interatômica e o valor negativo indica o comportamento oposto .....- 65 -
Tabela 22: Mudanças nas distâncias interatômicas para incorporação de dopantes nos sítios dos átomos de Zn e Sn no composto $ZnSnO_3$. Os números entre parênteses indicam o número de distâncias equivalentes. Os valores positivos indicam um alongamento da distância interatômica e o valor negativo indica o comportamento oposto .....- 65 -
Tabela 23: Ângulos R-O-Sn de $SrSnO_3$ dopado em sítios de Sn. .....- 66 -
Tabela 24: Ângulos Sn-O-Sn de $SrSnO_3$ dopado em sítios de Sr .....- 67 -
Tabela 25: Ângulos Sn-O-Sn de $CdSnO_3$ dopado em sítios de Cd .....- 67 -
Tabela 26: Ângulos de R-O-Sn de $CdSnO_3$ dopado em sítios de Sn .....- 67 -
Tabela 27: Ângulos Sn-O-Sn ângulos de $ZnSnO_3$ dopado em sítios de Zn .....- 68 -
Tabela 28: Ângulos R-O-Sn ângulos de $ZnSnO_3$ dopado em sítios de Sn.....- 68 -
Tabela 29: Energias de ligação de superfície não relaxada e relaxada, área de superfície e suas terminações do $SrSnO_3$.....- 70 -
Tabela 30: Energias de ligação de superfície não relaxada e relaxada, área de superfície e suas terminações do $CdSnO_3$.....- 71 -

Resumo

Os estanatos são promissores para aplicações em fotocatalisadores e ânodos de baterias de lítio. Com o intuito de otimizar o $MSnO_3$ (M=Cd, Sr, Mn e Zn) para aplicação como fotocatalisador e melhor capacidade cíclica das baterias, os efeitos de dopagem com vários cátions são investigados usando simulação computacional clássica. Questões relacionadas com defeitos intrínsecos, incorporação de dopantes nos $SrSnO_3$, $CdSnO_3$ e $ZnSnO_3$, oxidação de Fe^{3+} e redução do Eu^{3+} no $SrSnO_3$ foram investigadas. O modelo clássico baseado no potencial de curto alcance do tipo Buckingham cujos parâmetros foram obtidos nesta tese mostram boa reprodução da estrutura observada de $MSnO_3$. O defeito intrínseco mais favorável, em todos os casos em questão, é o defeito de antisítio em todos os estanatos em questão. Particular atenção é dada aos processos eletrônicos devido à sua importância em relação às aplicações práticas do material. Energia de solução de uma gama de dopantes com cargas variando de +2 a +5 foi apresentada. Para os dopantes divalentes (R^{2+}= Cu, Ni, Fe, Eu e Mn) e tetravalentes (R^{4+}=Fe, Ti, Pt e Ru) os mecanismos com menor energia de solução são os isovalentes. Já para os dopantes trivalentes (R^{3+}= Bi, Cr, Fe, Al, Er, Tb, Eu, Sm, La e Nd), os dopantes metais de transição trivalentes e o Al^{3+} preferiram o sítio de Sn com uma compensação por vacância de oxigênio no $SrSnO_3$ e $ZnSnO_3$, respectivamente. O grupo de terras raras no $SrSnO_3$ é energeticamente mais favorável para a incorporação no sítio de Sr compensada por antisítio de estrôncio. Os resultados indicam que o dopante pentavalente (R^{5+}= V e Ta) no sítio de Sn são os dopantes mais solúveis no $SrSnO_3$ pois possuem energia de solução negativa. Tanto no $SrSnO_3$ quanto no $ZnSnO_3$ os dopantes pentavalentes preferiram o sítio de Sn. Observou-se que as mudanças nos comprimentos de ligação mostraram estar relacionadas aos raios iônicos dos dopantes. Foi realizado um estudo sobre energia de superfície, permitindo prever a morfologia do $SrSnO_3$ e $CdSnO_3$ puro.

Palavras chaves: Estanatos, simulação atomística, programa GULP, Morfologia, METADISE, defeitos.

Abstract

The stannates are promising photocatalysts and lithium battery anodes. To optimize $MSnO_3$ (M=Cd, Sr, Mn and Zn) for visible light activities and better cyclic battery capacity, the effects of doping with various cations are investigated using classical computer simulation. The main issues related to intrinsic defects, incorporation of dopants and reduction properties in $MSnO_3$ were investigated. Our simulation model shows good reproduction of the observed structure of $MSnO_3$. The most favourable intrinsic defect is the antisítio defect for all structures. Particular attention is paid to electronic processes due to their importance in the practical applications of the material. Solution energy from a range of dopants with loads ranging from +2 to +5 were presented. Where, for the divalent dopants (R^{2+}= Cu, Ni, Fe, Me and Mn) and tetravalent (R^{4+}=Fe, Ti, Pt and Ru) the mechanisms with lower solution energy are isovalent. For trivalent dopants (R^{3+}= Bi, Cr, Fe, Al, Er, Tb, Eu, Sm, La and Nd), trivalent transition metal dopants and Al^{3+} preferred the Sn sítio with oxygen avoidance compensation in $SrSnO_3$ and $ZnSnO_3$, respectively. The rare earth group in $SrSnO_3$ is more energetically more supportive of the incorporation into Strontium's sítio. The results indicate that the pentavalent dopant (R^{5+}= V and Ta) at the Sn sítio are the most soluble dopants in $SrSnO_3$ because they have negative solution energy. Both $SrSnO_3$ and $ZnSnO_3$ pentavalent dopants preferred the Sítio of Sn. It was observed that for most dopants there is a shortening of interatomic distances. A study on surface energy was carried out, allowing us to predict the morphology of $SrSnO_3$ and pure $CdSnO_3$.

Keywords: Stannates, atomistic simulation, GULP program, Morphology, METADISE, defects.

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1. Considerações Gerais

Os estanatos ($MSnO_3$, M=Sr, Cd, Zn e Mn) são tecnologicamente importantes principalmente devido às suas propriedades ópticas, elétricas e magnéticas [1–4]. Têm sido extensivamente investigados devido à sua gama de aplicações, tais como sensores de umidade [5,6], sensores de gás [7,8], células solares [9], ânodo em baterias de lítio (LIBs) [10–13], ânodo para baterias de íon de sódio [14], fotocatalisador [15–20]. Segundo a literatura, a morfologia dos materiais é de alta importância para aplicação em fotocatálise, sensor de gás e como ânodo para baterias de lítio [13,21].

Além disso, esses materiais são uma boa opção quando para aplicações luminescentes quando dopados com íons lantanídeos, tais como Sm [22], Tb [23] e Eu [24,25], aumentando assim sua gama de aplicações, podendo ser aplicado em indicadores de segurança, arte gráfica, decoração de interiores e em pigmentos [22–25].

Suas interessantes propriedades ópticas, magnéticas e fotocatalíticas têm sido bastante estudadas quando dopado com íons de metais de transição [26–29]. Dos íons lantanídeos, o Eu^{3+} é o mais utilizado para aplicações luminescentes no $SrSnO_3$.

Eu^{3+} e Fe^{3+} são os dopantes mais usados em $SrSnO_3$. O Eu^{3+} bastante utilizado para aplicações luminescentes [24,25,30,31], enquanto o Fe^{3+} tem sido bastante investigado para melhoria de propriedade fotocatalítica e magnética [21,27]. A mudança de valência de Eu^{3+} e Fe^{3+} tem sido amplamente investigada [24,30,32–34].

O efeito de um dopante específico na nas propriedades dos $MSnO_3$ depende de vários parâmetros: o local de substituição; a formação de pares de defeitos entre o íon dopante e o defeito de compensação de carga; e a possível mudança de valência do íon dopante durante a incorporação na rede hospedeira. Informações úteis sobre o mecanismo de incorporação e comportamento de dopantes em nível atômico podem ser obtidas por meio de técnicas de simulação estática.

Neste trabalho, investigamos as propriedades estruturais, de defeitos e de superfície do $MSnO_3$ (M= Sr, Cd, Mn e Zn) através de simulação atomística via GULP e METADISE [35,36].

1.2. Objetivo

Analisar as propriedades estruturais e de defeitos nos estanatos de Sr, Cd, Mn e Zn, usando a técnica de simulação computacional clássica estática através do programa GULP [35]. Analisar energia de superfície e prever a morfologia do $SrSnO_3$ e $CdSnO_3$ puro, utilizando o METADISE [36]. Comparar os resultados obtidos com dados experimentais encontrados na literatura.

1.2.1. Objetivos Específicos

Determinar os parâmetros dos potenciais interatômicos de curto alcance que descrevem as propriedades estruturais e físicas do sistema, usando o modelo de casca-caroço (Shell-model);

Calcular a energia e o mecanismo associados à formação dos defeitos intrínsecos do tipo Schottky, Frenkel e antisítio;

Calcular a energia e o mecanismo associados à formação dos defeitos extrínsecos para dopantes divalentes (R^{2+}= Cu, Ni, Fe, Eu e Mn), trivalentes (R^{3+}= Bi, Cr, Fe, Al, Er, Tb, Eu, Sm, La e Nd), tetravalentes (R^{4+}=Fe, Ti, Pt e Ru) e pentavalentes (R^{5+}=V e Ta) no $SrSnO_3$, $CdSnO_3$ e $ZnSnO_3$.

Analisar o local as mudanças na estrutura local dos sítios M e Sn;

Investigar o processo de oxidação do $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{4+}$, redução do $Eu^{3+} \rightarrow Eu^{2+}$ no $SrSnO_3$

Estudar a morfologia do $SrSnO_3$ e $CdSnO_3$ puros;

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Estanatos

Perovskitas (ABO_3) constituem uma categoria importante de materiais funcionais com aplicações em áreas eletrônicas e de comunicação devido às suas propriedades ópticas, eletrônicas e magnéticas únicas [1–4]. Como exemplo, os estanatos, $MSnO_3$ (M= Cd, Mn, Sr e Zn), são importantes para aplicações em sensores de gás [7,8], sensores de umidade [5,6], fotocatalisadores [15–17,19,20], células solares [9] e ânodos em baterias de lítio (LIBs) [10–13], ânodo para baterias de íon de sódio [14].

Dentre o grupo de estanatos investigado neste trabalho, o estanato de zinco e de cádmio têm sido bastante investigados devido as suas possíveis aplicações como sensores de gases, em razão de sua alta sensibilidade, design simples, baixo peso e custo [37]. A maioria dos estudos de detecção de gás em nanoestruturas de $CdSnO_3$ relatada na literatura é voltada para gases de etanol e cloro [8,38–41]. Além disso, os estanatos de Zn e Cd apresentam propriedades promissoras como Óxidos Condutores Transparentes, com o $CdSnO_3$ sendo empregado em células solares de terceira geração [42].

Dentre as diversas aplicações citadas, a fotocatálise é uma de suas aplicações mais atraentes, pois pode potencialmente resolver os problemas de contaminação ambiental e esgotamento de energia, facilitando a decomposição de poluentes e a decomposição da água em H_2 e O_2. Para um material ser considerado bom fotocatalisador ele deve ter altas propriedades de absorção óptica, altas áreas de superfície, alta cristalinidade, alta estabilidade química etc. Sendo, todos esses requisitos preenchidos pelo $SrSnO_3$, como relatado por diversos autores [15,16,43,44].

Nos trabalhos de Lee et al. [15], Alammar et al. [16] e Chen et al. [43], os autores examinaram a fotoatividade do material para a produção de hidrogênio através da fotocatálise da água com luz ultravioleta (UV). De acordo com os autores, o $SrSnO_3$ mostrou grande atividade para a decomposição da água em H_2 e O_2 sob irradiação com luz UV. A principal desvantagem do $SrSnO_3$ é o grande intervalo de bandas de 4,1 eV [21] e, portanto, ele só pode absorver a luz na região ultravioleta. Um material para conversão eficiente de energia solar deve ser capaz de absorver a maior parte da luz solar, ou seja, a luz visível.

Os estanatos são fotocatalisadores baseados em UV o que significa que o aumento da velocidade de uma foto reação é em consequência da absorção de luz UV pelos materiais.

O $ZnSnO_3$ tem sido investigado como fotocatalisador para o tratamento de água como mostrados nos trabalhos de Chen et al.[45] e Beshkar et al. [38]. Em alguns estudos, o $ZnSnO_3$ até exibiu desempenho fotocatalítico superior do que outros fotocatalisadores, como TiO_2 [46,47]. Por exemplo, Geng et al. [46] demonstraram que o $ZnSnO_3$ teve melhor desempenho fotocatalítico para a fotodegradação da Rodamina B e mostrou um forte aumento do desempenho fotocatalítico induzido pela estrutura do que o TiO_2. Liu et al. [47] relatam que a taxa de reação de fotodegradação pelo $ZnSnO_3$ foi 10 vezes mais rápida do que a das nanopartículas de TiO_2 sob parâmetros idênticos. De acordo com Dong et al. a atividade fotocatalítica das amostras pode ser otimizada controlando o tamanho, morfologia e estrutura do cristal de $ZnSnO_3$ [18].

Nas últimas duas décadas, as baterias de lítio (LIBs) têm sido amplamente aplicadas como fonte de energia de vários dispositivos eletrônicos portáteis e veículos elétricos por causa de sua alta densidade de energia [48–51]. Embora o grafite seja muito popular no campo atual de LIBs como um material anódico comercial, sua baixa capacidade específica de $372mAhg^{-1}$ não pode atender à demanda crescente do mercado de LIBs em rápido desenvolvimento na sociedade moderna [52]. Portanto, é uma tarefa urgente desenvolver novos materiais de eletrodo com maior densidade de energia, densidade de potência e excelente ciclo de vida. $MSnO_3$ (M = Cd, Zn e Mn) são alternativas particularmente promissoras nas LIBs de próxima geração, tendo em vista sua abundância, baixo custo e alta capacidade teórica [12,13,53–55].

Hu et al. [54] investigaram as propriedades eletroquímicas do $SrSnO_3$ e relatam que o mesmo apresentou um bom desempenho de ciclo, o que significa que o material teve uma baixa perda de vida útil. Wang et al [56] relatam que o $CdSnO_3$ apresenta um bom desempenho eletroquímico e uma capacidade reversível maior que a do grafite. Não ficando para trás, o $ZnSnO_3$ é o estanato que tem sido mais investigado para tal aplicação, sendo considerado pelo estudo de Wang et al. [57] um material promissor para aplicação em ânodo de baterias de alta performance. Além disso, o $ZnSnO_3$ e o $MnSnO_3$ também têm sido considerado como ânodo para baterias de íons de sódio [14].

Embora os fotocatalisadores baseados em UV tenham um desempenho melhor por fóton do que os fotocatalisadores baseados em luz visível devido à maior energia de fótons, muito mais luz visível atinge a superfície da Terra do que a luz UV. Assim, um fotocatalisador menos eficiente que absorve a luz visível pode finalmente ser mais útil do que um fotocatalisador mais eficiente que absorve apenas luz com comprimentos de onda menores. Um material para conversão eficiente da energia solar deve ser capaz de absorver a maior parte da luz solar. A fim de sensibilizar os materiais de grande abertura para a luz visível algumas estratégias são abordadas na literatura, tais como: controle de morfologia [16], geração de

defeitos, como vacâncias de oxigênio [44], e efeitos de dopagem [58,59]. Sendo, o Fe^{3+} o mais utilizado para essa finalidade [60,61].

Esse tipo de material também experimenta limitação para aplicação em LiBs devido a uma considerável variação de volume, deterioração da capacidade e baixa vida cíclica [13].

Não apenas mediante a tais aplicações, contudo, a dopagem dos estanatos é uma opção atraente para torná-los materiais luminescentes para diferentes aplicações ópticas, incluindo emissores multicores, incluindo: $SrSnO_3$:Eu^{3+} [62], $SrSnO_3$:Nd^{3+}[63], $SrSnO_3$: La^{3+} [64]. A dopagem de Tb^3 em $SrSnO_3$ leva a características de pigmento melhoradas [65], a dopagem de V^{5+} fornece um novo tipo de pigmentos inorgânicos de cor amarela [66]. Também foi identificado que os compostos de $SrSnO_3$ dopado com Er^{3+} exibem transição de fase com alta condutividade elétrica [67]. Os compostos de $SrSnO_3$ dopados com Ti^{4+} exibem emissão azul e encontraram aplicação útil em LED branco [29].

Eu^{3+} e Fe^{3+} são os dopantes mais usados em $SrSnO_3$ para melhorar as propriedades luminescentes, fotocatalíticas e até magnéticas [21,27,62]. O Eu^{3+} pois suas características luminescentes em relação ao ambiente cristalográfico que ele ocupa são bem reportadas na literatura e por produzir um fósforo emissor no vermelho [24]. Já o Fe^{3+} leva a uma diminuição nos valores de *band gap*, o que é importante para a fotocatálise [21]. A mudança de valência de Eu^{3+} e Fe^{3+} tem sido amplamente investigada [24,30,32–34] devido à sua capacidade luminescente. Lu et al. [25] observaram a presença de Eu^{2+} através do espectro de emissão do material e observaram picos referentes as transições do Eu^{2+}. Wang et al. [68] mostraram que a emissão de luminescência do $SrSnO_3$ contendo Eu^{2+} é mais intensa do que o $SrSnO_3$ contendo apenas Eu^{3+} enquanto Roh et al. [61] relataram que a condutividade elétrica depende da transferência de elétrons do íon Fe^{3+} para Fe^{4+}, a condutividade elétrica do tipo perovskita aumentaria com o aumento da quantidade de íons Fe^{4+}, o que significa o aumento da concentração do portador de carga.

Essas propriedades estão diretamente relacionadas aos defeitos estruturais [60]. Uma vez que os defeitos estruturais estão diretamente relacionados às diferentes propriedades observadas nas perovskitas [69,70]. Nós analisamos o sítio que é energeticamente adequado para substituição (M^{2+} ou Sn^{4+}) e as mudanças na estrutura local dos sítios M e Sn.

Como dito anteriormente, o controle da morfologia é uma das estratégias utilizadas para melhoria das aplicações tanto em fotocatálise quanto em ânodos em baterias de lítio. Está bem estabelecido que a atividade fotocatalítica é altamente dependente da forma. Assim, estudos prévios focaram na modulação da morfologia para a melhora da atividade fotocatalítica [71].

No trabalho de Yu et al. 2006 [72] os autores investigaram a eficiência do $BiVO_4$ como fotocatalisador com diferentes morfologias e relataram diferença no desempenho do material devido à diferença de morfologia das amostras sintetizadas por processo hidrotérmico. Esse comportamento é também relatado por Xu et al. 2006 [73] demonstraram que a atividade fotocatalítica do Cu_2O está relacionada à morfologia e superfícies de cristal. De acordo com os autores, as amostras com superfícies (111) expostas possuem atividade fotocatalítica muito maior que as amostras com superfícies (100) expostas.

No trabalho de Mclaren et al. [74] verificou-se que as morfologias em placas do ZnO exibem atividade 5 vezes maior na decomposição fotocatalítica de azul de metileno do que as partículas em forma de haste. De acordo com os autores, isto sugere claramente que as faces do terminal polar (001) e (00-1) são superfícies mais ativas para a fotocatálise do que as superfícies não polares perpendiculares a elas. Uma questão em aberto é porque faces polares têm melhor atividade fotocatalítica do que as não polares.

Já para aplicação em LIBs, foi observado de modo geral que morfologias de nanofios e nanotubos proporcionam ciclos de carga/descarga mais estáveis devido ao relaxamento do estresse. Tal estrutura alivia o estresse causado pela expansão do volume após a inserção/desinserção do Li. Essas morfologias são mais reversíveis que nanoplacas, ou seja, voltam a sua estrutura após a remoção do Li. No entanto, as nanoplacas/nanoflocos possuem melhor capacidade recarregável, mais ciclos de vida [75,76].

Diferentes morfologias possuem diferentes faces predominantes. Cada uma dessas faces tem sua organização iônica, podendo conter mais íons de oxigênio em uma superfície do que nas outras. Logo, saber que face é predominante e sua composição é de suma importância.

O estudo de morfologia se faz importante inclusive para aplicação como sensores de gás, uma vez que é sabido que o mecanismo básico de detecção de semicondutores de óxido metálico é a interação entre o gás alvo e as espécies de oxigênio adsorvidas na superfície dos materiais sensores, o que significa que a morfologia e a microestrutura da superfície são de grande importância na construção de sensores de gás de alto desempenho [77–79].

A rede $SrSnO_3$ é conhecida por conter dois átomos de oxigênio cristalográficos, ou seja, O1 e O2. O poliedro SrO_{12} na estrutura $SrSnO_3$ não dopada pode ser considerado como constituído por uma estrutura Sr-O planar quadrada com quatro ligações Sr-O1 em um plano e quatro ligações Sr-O2, cada uma acima e abaixo do plano. O $CdSnO_3$ é uma perovskita distorcida, isoestrutural com $SrSnO_3$. Enquanto o $ZnSnO_3$ [80] e o $MnSnO_3$ [81] cristalizam no grupo espacial R-3c. A estrutura cristalina é a mesma do $LiNbO_3$. Os octaedros Sn e Zn compartilham ambas as faces e arestas, cada octaedro Sn compartilha cantos com outro octaedro Sn, e cada octaedro Zn compartilha cantos com outro octaedro Zn (ver Figura 1).

Investigamos as propriedades estruturais, de defeitos e de superfície do $MSnO_3$ através de simulação atomística via GULP [35] e METADISE [36].

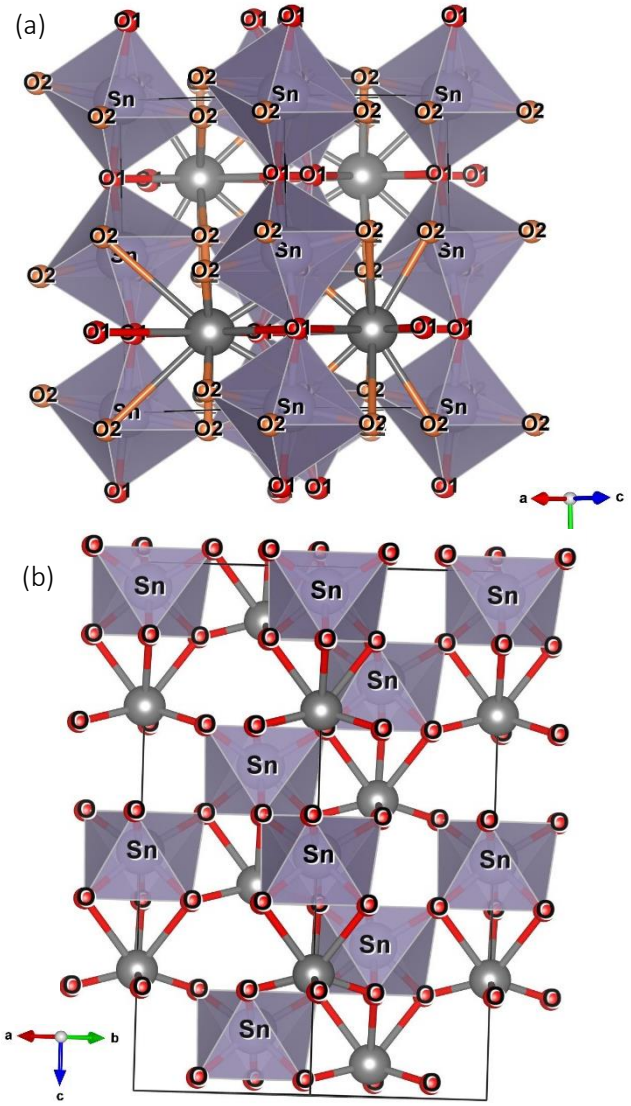

Figura 1: Estrutura cristalina (a) $SrSnO_3$ e $CdSnO_3$ e (b) $MnSnO_3$ e $ZnSnO_3$

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. Simulação computacional

As técnicas de simulação computacional de sólidos nos fornecem uma boa ferramenta preditiva que pode ser usada no estudo de uma gama de propriedades termodinâmicas e estruturais no estado sólido. Isto se deve tanto ao desenvolvimento de métodos numéricos e computacionais quanto ao melhor entendimento das forças interatômicas nos sólidos.

Os métodos de simulação podem ser divididos em quânticos e clássicos e sua escolha dependerá do tipo de estudo a ser realizado. As simulações quânticas descrevem a estrutura eletrônica dos átomos, resolvendo a equação de Schroedinger. Embora muitas simplificações sejam feitas, os métodos da mecânica quântica ainda são custosos em termos computacionais e, portanto, não são usados com frequência para estudos sobre dopagem e defeitos. Nas simulações clássicas, os átomos são modelados como íons carregados em interação, onde a estrutura eletrônica detalhada não é calculada exatamente. Em vez disso, as interações entre os íons são geralmente derivadas empiricamente, ajustando-se a propriedades físicas, como parâmetro da rede e constantes elásticas para um sistema específico. Simulações clássicas podem ser muito úteis para prever propriedades de grandes sistemas. Para o estudo de defeitos, é vantajoso o uso da técnica de simulação clássica devido demandar menos tempo computacional e ainda assim obter informações muito precisas.

Neste trabalho utilizou-se a técnica de simulação clássica, através do programa Gulp (*General Utility Lattice Program*) [35] e METADISE (*Minimum Energy Techniques Applied to Dislocation, Interface, and Surface Energies*) [36]. Além de ser clássica, o método é atomístico e estático. Atomístico pois se trata de um modelo de íon esférico desconsiderando partículas subatômicas e estático pois os potenciais que descrevem as interações entre os átomos não variam no tempo. A simulação computacional assume um papel muito importante no estudo de defeitos em cristais iônicos e nos demais materiais, principalmente, quando é difícil desenvolver um método experimental capaz de fazer tal estudo. Geralmente a simulação computacional atua na previsão ou na interpretação de resultados, auxiliando as técnicas experimentais ou até mesmo substituindo algumas delas, nos casos em que há uma grande dificuldade na construção de um aparato experimental.

A técnica baseia-se na escolha de um conjunto de potenciais de interação, os quais são responsáveis pela descrição matemática de um conjunto de propriedades do material, a precisão dos parâmetros simulados depende de sua boa escolha.

3.1.1. Energia de Rede

O ponto de partida da maioria das técnicas de simulação é a determinação da energia. A princípio, a energia da rede de um sólido depende, explicitamente, das posições e momentos dos elétrons e núcleos. No entanto, esse problema não pode ser resolvido na teoria e algumas aproximações se fazem necessário. Logo, o efeito dos elétrons é submetido ao efeito dos átomos/íons e a energia pode ser decomposta em interações entre diferentes subconjuntos do número total de N átomos:

$$U = \sum_{i=1}^{N} U_i + \frac{1}{2!}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} U_{ij} + \frac{1}{3!}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\sum_{k=1}^{N} U_{ijk} + \cdots \qquad 1$$

onde o primeiro termo representa a energia dos átomos, o segundo a energia de interação de dois corpos e assim por diante. O termo fatorial é necessário para evitar dupla contagem das interações entre partículas.

Se realizada com os termos de ordem bastante elevada, a decomposição acima é exata. No entanto, é necessário truncar a expansão em algum ponto. Para a maioria dos materiais iônicos é suficiente incluir até o termo de dois corpos. Sendo um sólido composto por cátions e ânions rígidos, o que representa o caso mais simples possível, as interações físicas presentes podem ser entendidas intuitivamente.

Logo, a energia da rede por célula unitária pode ser ainda decomposta em duas partes: contribuições devidas às interações de longo alcance (interação de Coulomb) e contribuições devido às interações de curto alcance (Buckinham ou Morse ou outro tipo de interação). Assim, podemos escrever a energia da rede como:

$$U^{rede} = \frac{1}{2}\sum_{ij}\frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \frac{1}{2}\sum_{ij} V_{ij}(r_{ij}) \qquad 2$$

Em que o primeiro termo representa o potencial de longo alcance que é o potencial de Coulomb, *i* e *j* representam os íons da célula unitária, r_{ij} a distância entre os íons e o segundo termo representa o potencial de curto alcance. O somatório exclui os casos em que *i=j*, que são as interações dos íons com eles mesmos.

3.1.2. Interação de Coulomb

É uma interação de longo alcance que influi sobre praticamente toda a estrutura cristalina, sendo responsável pela maior contribuição para a energia interna da rede em cristais

iônicos. É atrativa entre íons de cargas opostas e repulsiva entre íons de mesma carga. Dada pela lei de Coulomb:

$$U_{ij}^{Coulomb} = \frac{1}{2}\frac{q_i q_j}{r_{ij}}. \quad 3$$

A energia de Coulomb é dada por uma série condicionalmente convergente o que a torna difícil de estimar, pois a interação dos íons decai com o inverso de r, mas o número de interação dos íons cresce com a área de superfície da esfera. Com isso, a densidade de energia das interações aumenta com a distância ao invés de decair. A melhor abordagem para solucionar esse problema é o método de Ewald [82]

3.1.3. Interações de curto alcance

A soma Ewald explica a interação de longo alcance, mas é incapaz para descrever o que ocorre quando dois átomos carregados são trazidos para perto um do outro.

A interação de curto alcance tem uma componente atrativa e outra repulsiva. A interação repulsiva é proveniente do aumento da repulsão nuclear através da sobreposição da nuvem eletrônica a medida em que os íons se aproximam uns dos outros, isso ocorre apenas para pequenas distâncias. Já a interação atrativa opera em distâncias intermediárias e resulta da formação de dipolos instantâneos entre os íons (um tipo de interação de van der Waals). A magnitude da força atrativa é determinada pelas cargas dos íons.

Para ter em conta as novas informações da mecânica quântica, Born e Mayer [83] introduziram uma função repulsiva de curto alcance descrita por:

$$U = Aexp\left(\frac{-r_{ij}}{\rho}\right) \quad 4$$

Um termo atrativo é adicionado à equação acima para descrever a interação de van der Waals do tipo:

$$U = -\frac{C}{r_{ij}^6} \quad 5$$

Quando as interações de curto alcance repulsiva e atrativas são combinadas, temos o potencial de Buckingham

$$U^{Buck} = Aexp\left(\frac{-r_{ij}}{\rho}\right) - \frac{C}{r_{ij}^6} \quad 6$$

onde *A* representa a intensidade da interação entre dois íons *i* e *j* separados por uma distância r_{ij}, ρ o alcance dessa interação e *C* o termo incluído para modelar a dispersão. Esta força será

mais forte entre os íons polarizáveis. A utilização de tais funções necessita de ajustes nos parâmetros *A*, ρ e *C* na equação acima.

3.1.4. Polarização iônica

Até agora temos considerado os íons como esferas rígidas que podem ser representadas por uma carga pontual. Embora esta seja uma representação razoável de diversos cátions, não é uma boa descrição para ânions que tendem a ser muito mais polarizáveis. Dessa forma é natural que inclua a polarizabilidade de ânions, e em alguns cátions maiores, quando resultados mais confiáveis são exigidos.

A polarizabilidade refere-se à tendência de a nuvem de elétrons de um átomo ser distorcida pela presença de um campo elétrico, tal efeito tem grande importância na formação de várias espécies de defeitos, além de influenciar nas constantes elásticas e dielétricas do material. Na modelagem computacional, os modelos simples de dipolo são inadequados para o cristal iônico, pois levam a uma estimativa excessiva da energia de polarização. Como uma alternativa, a polarização iônica pode ser incorporada no modelo de potencial através do modelo casca-caroço.

O modelo casca-caroço (*shell model),* concebido por Dick e Overhauser [84], é usado para descrever a polarizabilidade dos íons. O íon é dividido em um caroço de carga *X*, que representa o núcleo e os elétrons do interior do íon e, portanto, toda a massa do íon, e uma casca de carga *Y* (Figura 2), que imita a nuvem eletrônica, tal que a carga iônica total é a soma das cargas *X* e *Y*. A casca é acoplada ao caroço por uma mola de força constante k, de modo que a polarizabilidade pode ser expressa por:

$$\propto = \frac{Y^2}{k} \qquad 7$$

os parâmetros *Y* e *k* para cada íon de um determinado material são geralmente obtidos por ajustes das constantes dielétricas, das propriedades elásticas e dos fônons.

No modelo de casca-caroço quaisquer interações de curto alcance deveriam, *a priori*, ser consideradas não entre dois íons, mas entre casca-casca, casca-caroço, caroço-casca e caroço-caroço. No entanto, muitas dessas interações entre íons vizinhos são blindadas pelo núcleo.

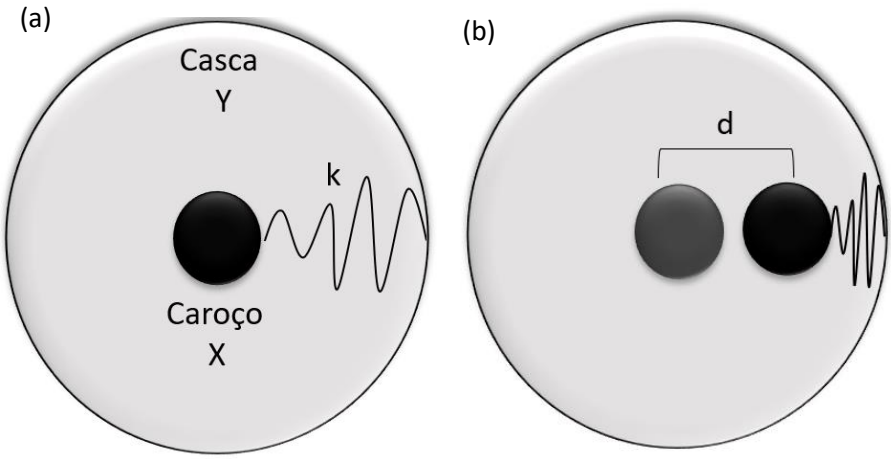

Figura 2: Modelo de Dick e Overhauser para íons. X e Y representam as cargas do caroço e da casca, respectivamente, e k representa a constante da mola, (a) não polarizado e para um (b) polarizado.

3.1.5. Minimização da energia da rede

Minimização eficiente da energia é uma parte essencial da simulação de sólidos, pois é um pré-requisito para qualquer avaliação posterior de propriedades físicas e normalmente representa o estágio computacionalmente mais exigente. Antes de qualquer cálculo de defeito ser executado ou mesmo cálculo de energia de rede, é importante que os íons relaxem para sua configuração de menor energia.

Durante este processo, as forças em cada íon são calculadas e, em seguida, o íon é deslocado ligeiramente em proporção com a força que age sobre ele. Isto continua até que as forças que agem sobre todos os íons sejam zero.

Os mais modernos pacotes computacionais empregam métodos de segundas derivadas, em particular o método de Newton-Raphson [85], que minimiza a energia da rede com respeito às coordenadas. Para desenvolver esse método expandimos a energia em série de Taylor até a segunda ordem:

$$U(x+\delta x) = U(x) + \frac{\partial U}{\partial x}\delta x + \frac{1}{2!}\frac{\partial^2 U}{\partial x^2}(\delta x)^2 + \ldots \qquad 8$$

onde a primeira derivada pode ser escrita como um vetor gradiente, *g,* e a segunda derivada é referente à matriz de Hessian, *H*.

Se expandirmos a energia até segunda ordem e usar o procedimento de Newton-Raphson, o vector de deslocamento, Δx, a partir da posição atual para o mínimo, é determinado pela expressão:

$$\Delta x = -H^{-1} g \qquad 9$$

no qual, $g = \frac{\partial U(x)}{\partial x}$ e $H = \frac{\partial^2 U(x)}{\partial x^2}$.

Após definir a energia interna do sistema, o próximo passo é encontrar o mínimo de energia da estrutura do material.

3.1.6. Defeitos em sólidos

Ao longo do século 19, cristalógrafos concluíram que os átomos ou unidades estruturais nos cristais estavam organizados em estruturas ideais com todos os sítios estruturais foram ocupados. Os químicos, por sua vez, expressaram as composições em termos da lei de proporções definidas e acreditavam que os compostos inorgânicos tinham composições estequiométricas definidas, invariantes, determinadas pela valência dos átomos constituintes. Alguns sítios da rede vazios e os átomos extras podem ocupar o espaço intersticial entre os átomos nos sítios da rede. Os sítios da rede vazias e extras são chamados de vacâncias e átomos intersticiais, respectivamente.

Desvios em relação às estruturas ideais estão presentes em qualquer temperatura e ocorrem naturalmente em todos os compostos cristalinos. Estes desvios ou imperfeições são chamados defeitos. A razão para isto é que, por convenção, a estrutura ideal é usada como o estado de referência, e qualquer desvio deste estado ideal é denominado defeito.

É comum discutir as imperfeições nos cristais como defeitos pontuais ou estendidos. Se a imperfeição está limitada a um local estrutural e à sua vizinhança imediata, a imperfeição é denominada um defeito pontual, enquanto os estendidos são aqueles que influenciam a volumes maiores de um material. Defeitos formados dentro de um material que não inclui a presença de quaisquer átomos dopantes é conhecido como defeitos intrínsecos. Em contrapartida, um defeito que incorpora um átomo externo é referido como um defeito extrínseco.

A razão para o nosso interesse e preocupação com defeitos e imperfeições é que eles determinam uma série de propriedades de sólidos. A inclusão de um defeito em um cristal tem um impacto muito grande sobre as propriedades macroscópicas do material e, em muitos casos, as propriedades desejadas de um material surgem como consequência de defeitos intrínsecos ou extrínsecos. Uma compreensão sobre as propriedades dos defeitos pode facilitar

o desenvolvimento de materiais e dispositivos que não seria possível obter se desenvolvido por um sistema perfeito.

3.1.6.1. Defeitos intrínsecos

Os defeitos intrínsecos são defeitos provenientes dos átomos que compõe a matriz. Pode ser gerado devido ao excesso ou deficiência de alguns íons dos óxidos de formação do composto. Este é o caso do $MSnO_3$, onde diversos autores reportaram a presença de defeitos gerados devido a evaporação do M e O [5,31] quando calcinado a altas temperaturas. Os defeitos pontuais intrínsecos mais frequentes nos sólidos iônicos podem ser classificados como:

- Defeito Schottky é formado por vacâncias no interior da rede, ou seja, um íon é removido do seu sítio da rede, criando uma vacância no interior do cristal.
- Defeito Pseudo Schottky também é constituído por vacâncias, contudo, é formado por vacâncias das espécies iônicas dos reagentes de partida (MO e SnO_2).
- Defeito anti-Schottky consiste em que espécies iônicas (cátions e ânions) envolvidas na rede saem da superfície do cristal indo para o interior do cristal ocupando sítios intersticiais.
- Defeito Frenkel é um tipo de defeito em que um átomo é deslocado de sua posição de rede para um sítio intersticial, criando uma vacância no local original.
- Defeito de antisítio ocorre quando dois íons de diferentes espécies trocam de posição.

3.1.6.2. Defeitos extrínsecos

As impurezas podem, dependendo da sua concentração e da temperatura, afetar significativamente ou controlar concentrações de defeitos nos cristais. Nas mesmas condições dopantes são propositadamente adicionados para se obter ou adaptar propriedades dependentes de defeitos.

Os defeitos extrínsecos são defeitos provenientes de átomos dopantes, ou seja, quando íons são adicionados à estrutura cristalina. Esse tipo de defeito afeta a estrutura, logo, um defeito extrínseco altera a estequiometria do material. Isto pode conduzir a uma proporção de não-estequiometria dos cátions e ânions ou a introdução de outros átomos/íons dentro do cristal puro.

Os átomos adicionados são chamados dopantes se forem adicionadas intencionalmente ao material, caso contrário, são chamados de impurezas, mas essa definição é deixada de lado na maioria das vezes e ambos os termos são usados sem distinção.

As impurezas e/ou dopantes podem ter diversos efeitos sobre os cristais. Podem gerar átomos intersticiais que normalmente afetam a tensão na rede. Os defeitos de substituição também afetarão as propriedades do composto hospedeiro, pois exibem uma diferença no tamanho ou carga em comparação com os átomos hospedeiros que eles substituem.

Há as impurezas isovalentes, que são aquelas cujo dopante tem mesma valência do íon da matriz hospedeira que irá substituir e as aliovalentes, onde o dopante tem valência diferente em relação a valência dos íons do cristal. Neste trabalho vamos considerar ambos os casos.

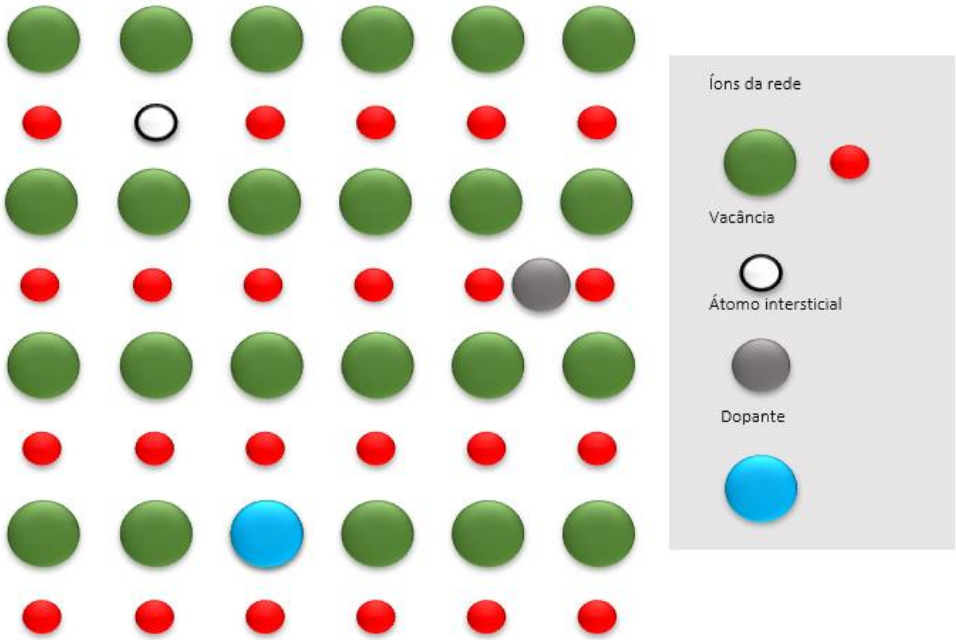

Figura 3: Tipos de defeitos pontuais

3.1.6.3. Energia dos defeitos

A inclusão de um defeito numa rede perfeita muda as características do material, pois ao ser incluído causa perturbações aos íons vizinhos dessa rede, por consequência, haverá uma relaxação, causando-lhe alterações, e uma nova minimização da energia da rede defeituosa.

O método de duas regiões também conhecido por método de Mott-Littleton [86], consiste em particionar a rede cristalina em duas regiões esféricas concêntricas centradas no defeito ou na distância média entre defeitos. Primeiramente, um ponto é definido como sendo o centro do defeito, que coincide com o próprio defeito, ou, no caso de mais de um

defeito, o centro está em um ponto médio a todos os defeitos. A rede em volta do defeito é dividida em duas regiões esféricas, com a esfera mais interna sendo a região I, e a região II (sub-dividida em região IIa e IIb). Na região I, trata-se dos íons que mais sofrem as perturbações devido ao defeito. Na região IIa, trata das curtas interações entre os íons e os defeitos, a região IIb é tratada como rede perfeita.

As dimensões dessas esferas são determinadas por um raio específico ou por número de íons que elas devem conter. O raio da região I é escolhido de tal forma que a interação do defeito com os íons da região II seja quase nula.

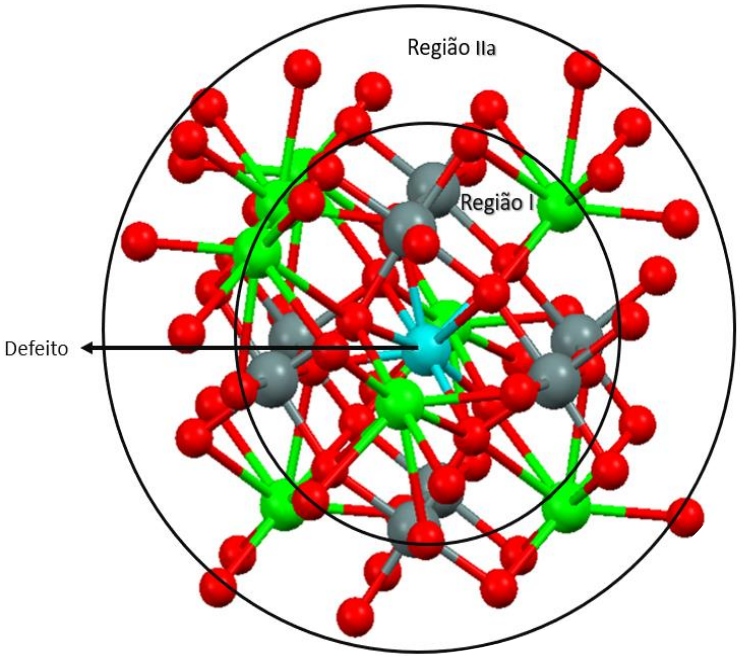

Figura 4: Estratégia de Mott-Littleton contendo o defeito centrado na região I, a região IIa é a interface entre a região interna I e externa IIb, e a região IIb cujo raio é finito

A energia total para a rede através da incorporação de um defeito, $U_{tot}(\vec{x},\vec{y})$, é então escrita como uma soma das contribuições das diferentes regiões, tal que:

$$U_{tot}(\vec{x},\vec{y}) = U_{11}(\vec{x}) + U_{12}(\vec{x},\vec{y}) + U_{22}(\vec{y}) \qquad 10$$

em que $U_{11}(\vec{x})$ representa a energia da região I, $\vec{x}$, o vetor deslocamento para as coordenadas independentes, $U_{22}(\vec{y})$ representa a energia da região II, em função dos deslocamentos dos íons da região II de suas posições de equilíbrio e $U_{12}(\vec{x},\vec{y})$ é a energia de interação entre as duas regiões.

Se o tamanho da região mais interna é grande o suficiente, o que faz com que a presença do defeito quase não seja 'notada' na região IIb, então podemos assumir que tal

região consiste em uma rede perfeita, logo, a resposta dos átomos nesta região serão ajustadas por uma aproximação de uma função linear, tal que:

$$U_{22}(\vec{y}) = \frac{1}{2}\vec{y}^T H_{22}\vec{y} \qquad 11$$

onde H_{22} é a matriz *Hessiana* para a região 2. Se assumirmos a condição de aproximações suficientemente pequenas dadas em funções dos deslocamentos harmônicos dos íons, temos:

$$\left(\frac{\partial U_{tot}(x,\vec{y})}{\partial \vec{y}}\right)_x = \left(\frac{\partial U_{12}(x,\vec{y})}{\partial \vec{y}}\right)_x + H_{22}\vec{y} \qquad 12$$

Combinando a equação (10) e (11), é possível eliminar a energia da região *II* da energia total sem o cálculo direto da matriz *Hessiana*.

$$U_{tot}(\vec{x},\vec{y}) = U_{11}(\vec{x}) + U_{12}(\vec{x},\vec{y}) - \frac{1}{2}\left(\frac{\partial U_{12}(x,\vec{y})}{\partial \vec{y}}\right)_x \vec{y} \qquad 13$$

Agora, a energia total depende apenas de U_{11} e U_{12}.

Que envolve apenas interações entre os íons presentes na região I e interações entre os íons das regiões I e II, ou seja, as interações envolvendo íons exclusivamente da região II foram eliminadas. O cálculo da energia do defeito é obtido pela diferença entre a energia total da rede com os defeitos e a energia total da rede idealizada perfeita (sem defeito).

3.1.7. Superfície

As energias e morfologias das superfícies serão modeladas utilizando o Código METADISE (*Minimum Energy Techniques Applied to Dislocation, Interface, and Surface Energies*) [36]. As simulações são facilitadas pela divisão da célula em duas regiões, seguindo a abordagem de Tasker [87]. Os átomos na região 1, que se encontram perto da superfície, podem relaxar completamente por meio de técnicas de minimização. Os átomos na região 2 são fixos para representar o *bulk*. O tamanho da região 1 é tornado suficientemente grande para que os átomos superiores relaxem completamente sem ver a presença da região 2. Isso é verificado através do dimensionamento dos tamanhos da região até que a convergência seja alcançada e a maioria dos íons mais baixos na região 1 não experimente deslocamento durante o relaxamento, garantindo assim que não haja desconexão na fronteira da região. As interações entre os íons são descritas exatamente da mesma maneira que na modelagem em *bulk* com um termo Coulombic de longo alcance e um potencial de curto alcance.

A única diferença é com o cálculo do termo Coulombiano, para simulações de superfície, é usado um análogo ao método de Ewald, desenvolvido por Parry [88]. A modelagem de superfícies consiste em cortar a célula unitária no índice de Miller em estudo e, em seguida, cortar sistematicamente as camadas de átomos que trabalham na unidade de repetição desse índice específico para encontrar os cortes válidos. Um corte válido é aquele possui uma energia superficial não-infinita.

Tasker et al. [87] concluíram que existem três tipos de superfícies (Figura 5) que podem ser produzidas fazendo os cortes; cada superfície é considerada uma pilha de planos, mas é a disposição dos planos que determina os tipos de superfície. A superfície do tipo I tem planos com ânions e cátions alternados e, portanto, nenhuma carga geral no plano. A superfície do tipo II tem planos empilhados que são feitos da mesma partícula carregada e, portanto, cada plano carrega uma carga. A unidade de repetição dos planos em geral, porém, não tem carga, pois os planos são empilhados em uma unidade simétrica de repetição. As superfícies do tipo I e II não têm dipolo perpendicular ao plano. A superfície do tipo III é a única superfície que possui um dipolo perpendicular ao plano. Quando um momento dipolar perpendicular à superfície está presente, a energia da superfície diverge e é infinita [87]. Nesse caso, a superfície precisa ser reconstruída para remover o dipolo, o que geralmente é obtido removendo íons da camada superficial na parte superior da unidade de repetição e transferindo-os para o fundo.

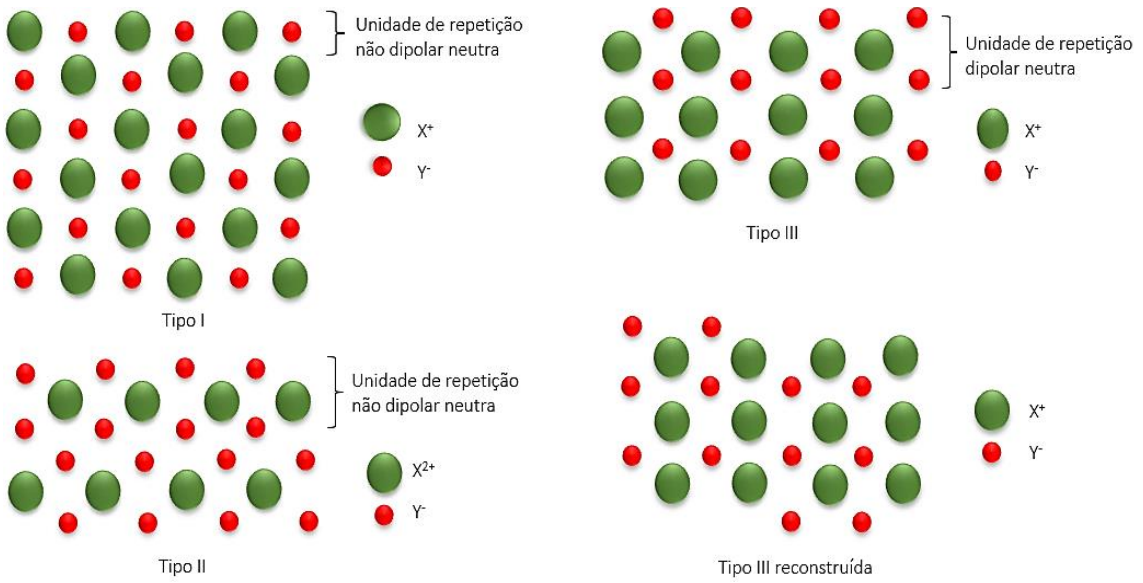

Figura 5: Os três tipos de superfícies. Sequências de empilhamento tipo I, II, III e sequências de empilhamento Tipo III reconstruídas

Uma vez que um corte válido tenha sido determinado, a superfície é então relaxada usando métodos de minimização de energia para obter uma variedade de informações, incluindo energias de superfície e energias de ligação.

A energia da superfície nos diz a energia por unidade de área necessária para transformar uma região de *bulk* em uma região de superfície. A energia superficial (γ) pode ser representada como a diferença de energia entre o *bulk* (E_{bulk}) e a superfície (E_{surf}) sobre a área da superfície (A).

$$\gamma = \frac{\left(E_{surf} - \frac{1}{2}E_{bulk}\right)}{A} \qquad 14$$

onde A é a área da superfície da célula. A exigência de este cálculo é que a célula não tem uma unidade de dipolo perpendicular à superfície, porque tal um dipolo, quando repetida no cristal, resultaria em uma divergência do cálculo da energia de superfície.

4. METODOLOGIA

4.1. Parametrização dos potenciais

O ponto de partida desse trabalho é o ajuste dos parâmetros do potencial interatômico a temperatura 0K para os estanatos de estrôncio, cádmio, manganês e zinco no GULP. Esse ajuste é feito de modo empírico no programa, ou seja, dá-se vários chutes até que se encontre parâmetros que reproduza de maneira satisfatória, ao compararmos com dados disponíveis na literatura, a estrutura do material, o que demanda muito tempo. Para otimizar o processo de ajuste dos parâmetros do potencial de curto alcance, nosso grupo desenvolveu um código escrito na linguagem Python chamado ParamGULP, que é projetado para se ajustar a parâmetros potenciais [89]. Contudo, neste trabalho, não se fez uso do ParamGulp, em razão de sua publicação ter sido posterior ao desenvolvimento de deste trabalho de doutorado.

A escolha do potencial de curto alcance é feita com base nas características físicas e químicas do material podendo ser Buckingham, Lennard, Morse, Born-Mayer, sendo possível incluir o potencial de três ou mais corpos [35]. Para os estanatos, utilizamos apenas o potencial de Buckingham uma vez que as ligações são predominantemente iônicas.

Quando o potencial de curto alcance escolhido é o potencial de Buckingham, o ajuste empírico dos parâmetros, se baseia em ajustar A, ρ, C do potencial de curto alcance (equação 6) e os termos ajustáveis de polarização iônica, Y e k (equação 7). Como dito anteriormente, o ajuste consiste em variar os parâmetros um a um até que as propriedades estruturais estejam próximas dos valores experimentais.

Um novo conjunto de parâmetros para os potenciais atribuídos às interações M^{2+}-O^{2-} e Sn^{4+}-O^{2-} foi derivado empiricamente, ajustando-se às estruturas observadas de $MSnO_3$, enquanto os parâmetros para interações O^{2-}-O^{2-} foram derivados por Araújo et al. [90]. Vale ressaltar que os parâmetros ajustados nesse trabalho, foram parametrizados tanto para os estanatos quanto para os óxidos de partida dos materiais aqui tratados.

O programa GULP (*General Utility Lattice Program*) [35], desenvolvido por Julian Gale, constitui num conjunto de rotinas para cálculos baseados na minimização da energia de uma rede cristalina, foi utilizado na obtenção dos parâmetros dos potenciais, nos cálculos das propriedades do *bulk* e nas propriedades dos defeitos.

Para o ponto de partida, é necessária uma descrição de alguns parâmetros do material, tais como: as suas posições e o grupo de simetria e as posições da unidade assimétrica que representa todas as posições dos íons na rede cristalina do material, parâmetros do modelo de polarização iônica, carga da casca, carga do caroço e constante elástica do modelo casca-caroço (shell- model) e os parâmetros dos potenciais. Com isso, o programa nos fornece as posições

dos íons após a relaxação, as constantes elásticas, as constantes dielétricas, a frequência de fônons. A representação dos dados de entrada e saída do GULP está ilustrado na Figura 6.

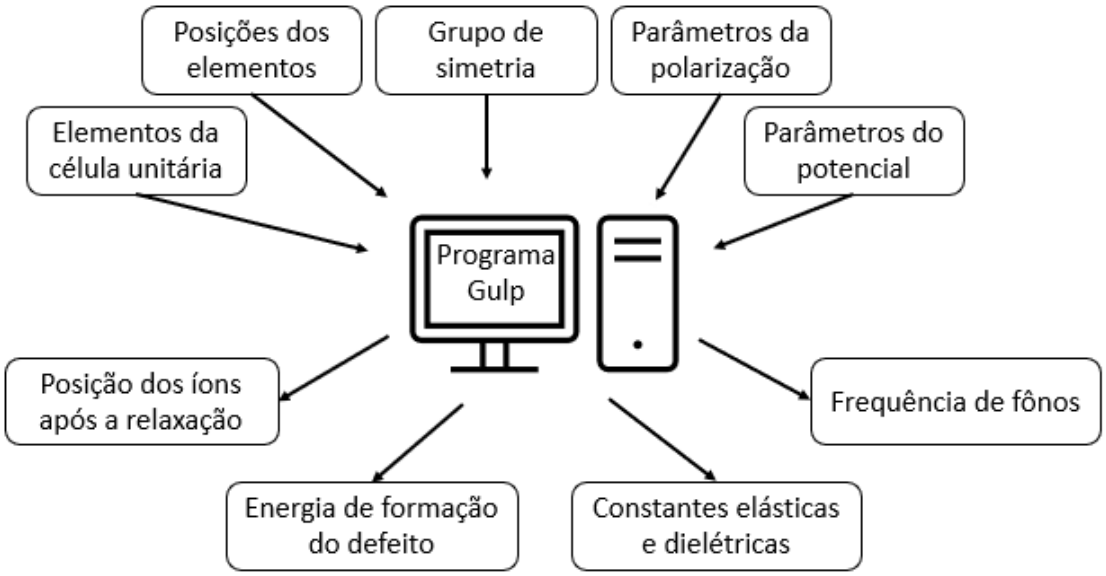

Figura 6: Esquema ilustrando dados de entrada e saída do GULP.

4.2. Cálculo dos defeitos intrínsecos

A próxima etapa do nosso estudo foi simular todos os defeitos intrínsecos possíveis nos materiais. Defeitos do tipo Schottky, Pseudo-Schottky, Anti-Schottky, Frenkel e Antisítio e a determinação do mecanismo mais provável. Primeiro é calculado o gasto energético necessário para formar um defeito isolado, ou seja, calculamos a energia de formação dos defeitos de forma isolada. As energias de formação dos defeitos intersticiais foram calculadas para mais de uma posição intersticial e tais posições foram obtidas por simples inspeção. O cálculo da energia de solução, que é a informação necessária para sabermos qual será o defeito mais provável. Onde, a notação de Kröger-Vink [91] foi adotada para representar os defeitos.

Nesta notação, o local da rede e a carga sobre o defeito estão incluídos e são dados em termos gerais por:

$$X_s^c$$

onde X corresponde a espécie química e pode ser: átomos (Si, Ni, O, Cl etc.), vacâncias (V), elétrons (e) e buracos (h). O c corresponde a carga elétrica efetiva do defeito. Se a carga efetiva é zero, usa-se o símbolo 'x' ou nada, carga efetiva positiva usa-se o símbolo ● e carga efetiva negativa, usa-se o símbolo **'**. O s indica o sítio da rede cristalina que a espécie ocupa, que pode ser um sítio normal da rede (substituição) ou um sítio intersticial, para o qual se usa *i*, por exemplo, Ni_{Cu} (níquel no sítio de cobre) e Ni_i (níquel em um sítio intersticial).

A energia de solução correspondente ao defeito do tipo anti-Schottky (quinta equação, Tabela *10*), por exemplo, é dada por:

$$E_s = E_{def}(M_i^{\bullet\bullet}) + E_{def}(Sn_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}) + E_{def}(3O_i'') - E_{rede}(MSnO_3) \quad 15$$

onde $E_{rede}(MSnO)$ é energia de rede e E_{def} são energias de formação de defeitos. Todas as energias da solução são normalizadas dividindo pelo número de defeitos.

4.3. Cálculo dos defeitos extrínsecos

Nosso próximo passo foi o cálculo da energia dos defeitos extrínsecos gerados por dopantes divalentes (R^{2+}= Cu, Ni, Fe, Eu e Mn), trivalentes (R^{3+}= Bi, Cr, Fe, Al, Er, Tb, Eu, Sm, La e Nd), tetravalentes (R^{4+}=Fe, Ti, Pt e Ru) e pentavalentes (R^{5+}=V e Ta) no $SrSnO_3$, $CdSnO_3$ e $ZnSnO_3$.. Nesta etapa, calculou-se a energia de formação dos defeitos e a energia de solução para diversos mecanismos de compensação de carga, a partir daí, obteve-se o mecanismo de menor energia. Não foi necessário parametrizar os potenciais para os óxidos dopantes, pois eles já se encontram na literatura. Os conjuntos de potenciais dos óxidos dopantes utilizados nesse trabalho foram obtidos das referências [90,92].

A energia de solução correspondente à substituição de R^{2+} em um sítio Sn^{4+} compensado por uma vacância de O^{2-} (segunda equação na Tabela 13), por exemplo, é dada por:

$$E_{sol} = E_{def}(R_{Sn}'') + E_{def}(V_o^{\bullet\bullet}) + E_{rede}(SnO_2) - E_{rede}(RO) \quad 16$$

onde $E_{rede}(SnO_2)$ e $E_{rede}(RO)$ são energias de rede e E_{def} são energias de formação de defeitos. Todas as energias da solução são normalizadas dividindo pelo número de defeitos.

4.4. Cálculo das energias de superfícies e morfologia

A energia de superfície foi calculada segundo a equação 14. Para isso, é necessário escolher o plano que nós queremos que o programa reproduza através dos índices de Miller. Após escolher o plano, o programa gera os íons que compõem esse plano e suas respectivas posições, baseado nos parâmetros do potencial que foram ajustados no GULP.

O programa METADISE funciona em 3 passos (Figura 7). No primeiro passo, utilizamos os parâmetros do potencial que foram utilizados no GULP com adição dos índices de Miller, com esses dados, ele reproduz o plano que solicitado que ele simulasse, fornecendo quais os íons/átomos naquela superfície e suas respectivas posições. No segundo passo, faz uso das informações do arquivo de saída do passo 1. O programa fará cortes nesse plano fornecerá a

energia de cada um deles. O corte de menor energia é o corte escolhido para "representar" esse plano. Além disso, o programa nos dá a energia de ligação, que pode ser definida como a taxa de crescimento relacionada às superfícies. No terceiro passo, o programa nos dá a energia de superfície após a minimização de energia e após obter essas 3 energias (energia da rede antes e depois da relaxação e energia de ligação), pode-se obter a morfologia do material.

O METADISE prevê a estrutura do material em termos de cobertura de superfície com os menores índices de energia dominando a estrutura. Assume-se que a morfologia é derivada das menores energias de superfícies. Assim, os cortes para cada superfície que apresentam as menores energias de superfície são considerados nos cálculos da morfologia do material. Logo, é possível prever a morfologia do material antes e depois da relaxação dos íons e a morfologia de ligação.

O METADISE fornece quais superfícies constituem o grão do material e suas respectivas terminações. As terminações são os íons que constituem a superfície.

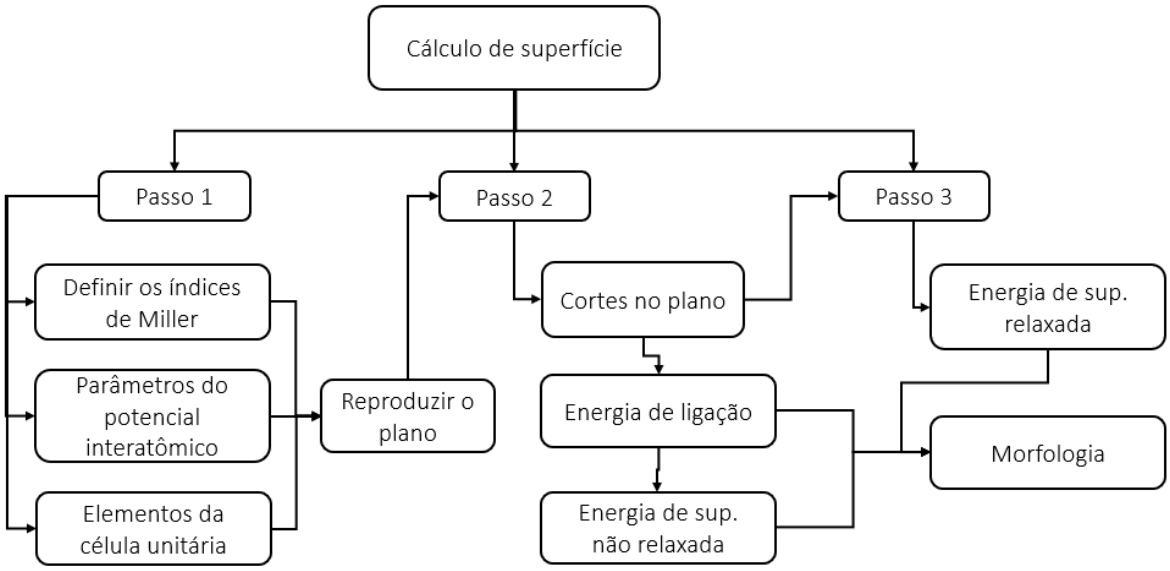

Figura 7:Esquema ilustrando dados de entrada e saída do METADISE

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Parâmetros do potencial interatômico

A escolha de parâmetros potenciais está associada à sua capacidade de reproduzir as propriedades estruturais e físicas do material, como constantes elásticas, parâmetros de rede, comprimento de ligação, entre outros. Para a escolha dos parâmetros potenciais, é necessário que eles reproduzam a estrutura cristalina do material, experimentalmente determinada, de interesse ($MSnO_3$, M=Sr, Cd, Zn e Mn, no nosso caso) e os óxidos de partida (MO, e SnO_2).

Para otimizar a estrutura $MSnO_3$ montamos um novo conjunto de parâmetros de potenciais para M^{2+}-O^{2-} e Sn^{4+}-O^{2-} (Tabela 1), observando as propriedades da estrutura $MSnO_3$. Os parâmetros de potenciais definidos atribuídos à interação Sr^{2+}-O^{2-} e Sn^{4+}-O^{2-} (Tabela 1) já foram publicados pelo nosso grupo [93].

Foi necessário ajustar parâmetros de potenciais para reproduzir os óxidos de FeO_2, Al_3O_2 e PtO_2, uma vez que não estava disponível na literatura parâmetros que reproduzissem tais estruturas. Um novo conjunto de parâmetros potenciais atribuídos à interação Fe^{4+}-O^{2-}, Al^{3+}-O^{2-} e Pt^{4+}-O^{2-} foi derivado empiricamente (ver Tabela 2), de modo a alcançar a melhor concordância possível entre as propriedades calculadas e experimentais do cristal. Não foi necessário ajustar parâmetros de potenciais para nenhum outro dopante, uma vez que já se encontra disponível na literatura. Os parâmetros do potencial para EuO_2 foram retirados de Lewis et al. [94], enquanto que para o Fe^{2+}-O^{2-} foram retirados de [95], Bi^{3+}-O^{2-} [96], Ti^{4+}-O^{2-} [97], Ru^{4+}-O^{2-} [98], Ta^{5+}-O^{2-} [99], íons lantanídeos (La) La^{3+}-O^{2-} , Ni^{2+}-O^{2-} e Fe^{2+}-O^{2-} [90], Cr^{3+}-O^{2-} e Cu^{2+}-O^{2-}[92]. Os dopantes são escolhidos à medida que se encontra aparato experimental disponível na literatura.

Tabela 1: Potencial Interatômico e Parâmetros do Modelo de casca-caroço para $MSnO_3$

	A (eV)	ρ (Å)	C (eVÅ^6)	Constante elástica, k (eV/Å^2)	Carga casca Y
Cd-O	950,00	0,3310	0,0999	-	-
Mn-O	600,45	0,3460	0,0	81,20	3,000
Sr-O	821,47	0,3646	0,1001	71,70	3,252
Zn-O	747,32	0,3285	0,1104	10,28	2,050
Sn-O	1285,20	0,3611	0,0	220,00	0,010
O-O [90]	22764,00	0,1490	43,0	65,30	-2,077

Tabela 2: Potencial Interatômico e Parâmetros do Modelo de casca-caroço para dopantes

	A (eV)	ρ (Å)	C (eVÅ^6)	Constante elástica, k (eV/Å^2)	Carga casca Y
Fe^{4+}-O^{2-}	648,610	0,387	0,071	15814,487	5,97
Al^{3+}-O^{2-}	644,343	0,353	0,0	-	-
Pt^{4+}-O^{2-}	982,304	0,365	0,0	-	-

Usando os potenciais interatômicos apresentados na Tabela 1, foi possível reproduzir algumas propriedades estruturais do $MSnO_3$ (M=Sr, Cd, Zn e Mn). As diferenças entre os parâmetros de rede experimentais e calculados e os comprimentos das ligações foram calculadas. Como pode ser visto na Tabela 3, obtivemos boa concordância entre dados calculados e experimentais. Para estudar os efeitos dos defeitos no $MSnO_3$, através das reações de estado sólido, precisaremos que os potenciais também possam descrever com razoável precisão os óxidos de partida (MO e SnO_2) comumente usados para sintetizar a estrutura $MSnO_3$. As Tabela *4* até a Tabela *7* mostram as distâncias interatômicas dos $MSnO_3$ calculadas e experimentais, e concordância menor que 6% foram obtidas. A comparação dos parâmetros obtidos e os experimentais para FeO_2, PtO_2 e Al_2O_3 são mostrados na Tabela 8.

Tabela 3: Comparação entre os parâmetros de rede calculados e experimentais (Å) para $MSnO_3$

	$CdSnO_3$			$MnSnO_3$		
	Experimental [100]	Simulado	Δ (%)	Experimental [101]	Simulado	Δ (%)
a	5,57	5,57	-0,04	5,35	5,46	1,94
b	7,87	7,90	0,42	5,35	5,46	1,94
c	5,45	5,47	0,21	14,50	13,95	-3,80
	$SrSnO_3$			$ZnSnO_3$		
	Experimental [102]	Simulado	Δ (%)	Experimental [103]	Simulado	Δ (%)
a	5,70	5,76	1,11	5,26	5,31	0,97
b	8,06	8,11	0,68	5,26	5,31	0,97
c	5,70	5,69	-0,27	14,00	14,16	1,15

Tabela 4:Comparação entre as distâncias interatômicas (Å) selecionadas e ângulo de ligação para $CdSnO_3$

	Exp. (Å) [100]	Cálc. Simulado (Å)	Δ (Å)
Cd-O1	2,21	2,17	-0,04
Cd-O1	2,40	2,43	0,03
Cd-O1	3,34	3,29	-0,05
Cd-O1	3,34	3,37	0,03
Cd-O2 (x2)	2,26	2,17	-0,09
Cd-O2 (x2)	2,64	2,78	0,14
Cd-O2 (x2)	2,81	2,82	0,01
Cd-O2 (x2)	3,53	3,50	-0,03
Sn-O1 (x2)	2,07	2,09	0,02
Sn-O2 (x2)	2,03	2,05	0,02
Sn-O2 (x2)	2,05	2,06	0,01
Sn-O1-Sn	142,30	141,00	-1,30
Sn-O2-Sn	145,00	142,66	-2,34

Tabela 5: Comparação entre as distâncias interatômicas (Å) selecionadas e ângulo de ligação para $MnSnO_3$

	Exp. (Å) [101]	Cálc. Simulado (Å)	Δ (Å)
Mn-O (x3)	2,03	2,12	0,09
Mn-O (x3)	2,63	2,39	-0,24
Sn-O (x3)	2,06	2,05	-0,01
Sn-O (x3)	2,06	2,06	0,00
Sn-O-Sn	90,46	93,74	3,28

Tabela 6: Comparação entre as distâncias interatômicas (Å) selecionadas e ângulo de ligação $SrSnO_3$

	Exp. (Å) [102]	Cálc. Simulado (Å)	Δ (Å)
Sr-O1 (x1)	2,53	2,42	-0,11
Sr-O1 (X1)	2,70	2,71	0,01
Sr-O1 (x1)	3,04	3,12	0,08
Sr-O1 (X1)	3,18	3,28	0,10
Sr-O2 (x2)	2,53	2,44	-0,09
Sr-O2 (x2)	2,79	2,83	0,04
Sr-O2 (x2)	2,84	2,88	0,04
Sr-O2 (x2)	3,28	3,37	0,09
Sn-O1 (x2)	2,04	2,08	0,04
Sn-O2 (x2)	2,04	2,07	0,03
Sn-O2 (x2)	2,05	2,07	0,02
Sn-O1-Sn	160,45	153,96	-6,49
Sn-O2-Sn	159,55	154,53	-5,02

Tabela 7: Comparação entre as distâncias interatômicas (Å) selecionadas e ângulo de ligação para $ZnSnO_3$

	Exp. (Å) [103]	Cálc. Simulado (Å)	Δ (Å)
Zn-O (x3)	2,04	1,97	-0,07
Zn-O (X3)	2,30	2,46	0,16
Sn-O (x3)	2,00	2,06	0,06
Sn-O (x3)	2,09	2,09	0,00
Sn-O-Sn	138,19	136,78	-1,41

Tabela 8: Comparação entre parâmetros de rede calculados no presente trabalho para FeO_2. Os números entre parênteses indicam o número de distâncias equivalentes.

FeO_2				Al_2O_3			
	Cálc. simulado (*Å*)	Exp. (*Å*) [104]	Δ (*Å*)		Cálc. simulado (*Å*)	Exp. (*Å*) [105]	Δ (*Å*)
a=b	10,191	10,181	-0,01	a=b	4,772	4,758	0,013
c	2,965	3,003	0,038	c	13,045	12,991	0,053
Fe-O1	1,704 (x1) 2,047 (x2)	1,957 (x3)	0,253 -0,090	Al-O	1,753 (x3)	1,854 (x3)	0,101
Fe-O2	1,720 (x2) 2,220 (x1)	1,946 (x3)	0,226 -0,274	Al-O	2,167 (x3)	1,971 (x3)	-0,196

PtO_2			
	Cálc. simulado (*Å*)	Exp.(*Å*) [106]	Δ (*Å*)
a	4,484	4,488	-0,06
b	4,485	4,533	-1,05
c	3,208	3,138	2,26
Pt-O	1,967 (x2)	1,975 (x5)	0,008
Pt-O	2,005 (x4)	2,02 (x1)	0,015

5.2. Energia de solução de defeitos

5.2.1. Defeitos intrínsecos

A partir dos parâmetros ajustados foi possível fazer um estudo dos defeitos intrínsecos, tais como Schottky, Pseudo Schottky, Anti-Schottky, Frenkel e de Antisítio e determinar o mecanismo mais provável. Nesta etapa, calcula-se a energia de formação dos defeitos e a energia de solução para diversos mecanismos de compensação de carga, a partir daí, obteve-se o mecanismo de menor energia. Um raio de 14 Å foi usado para a região I e um raio de 18 Å foi usado para a região II para garantir que as energias dos defeitos convergissem.

A Figura 8 apresenta a variação da energia de formação de uma vacância de M, M=Sr, Cd e Zn, no $MSnO_3$. Nesta figura a região IIa foi fixada em 14Å. É de fácil visualização que não há variação significativa na energia da região, sendo essa variação por volta de 0,2eV.

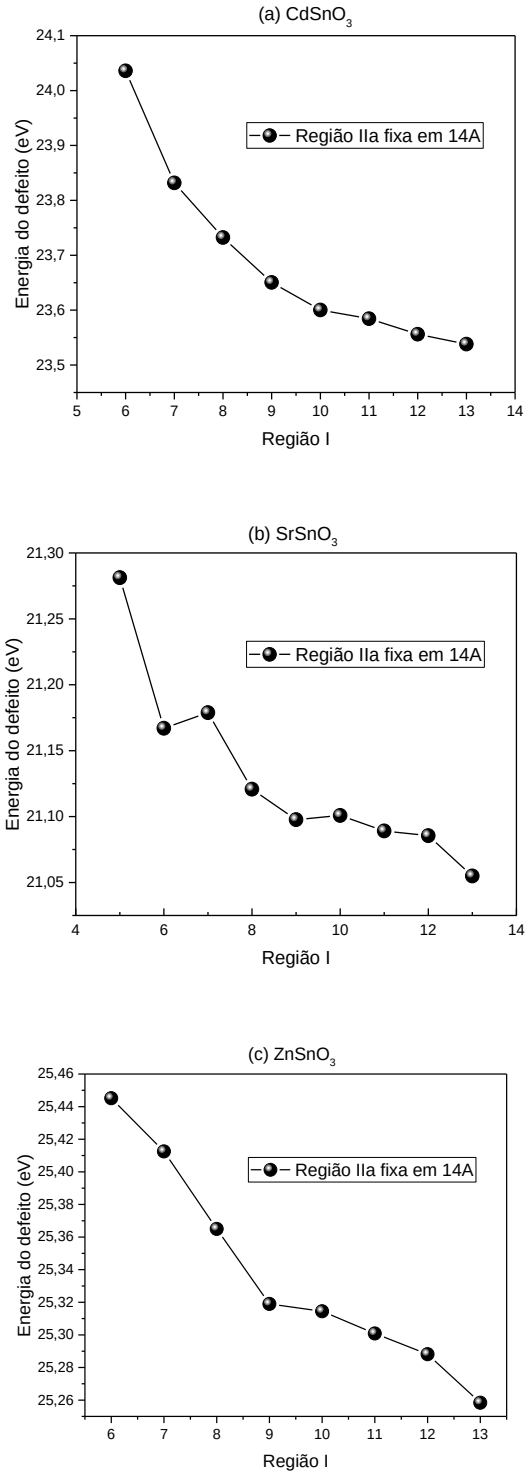

Figura 8: Energia do defeito (eV) *versus* região I de (a) $CdSnO_3$, (b) $SrSnO_3$ e (c) $ZnSnO_3$

O próximo passo foi fixar em 14Å a região I e variar a região IIa e verificar a variação da energia que está representado na Figura 9. Não há variação significativa na energia da região, sendo essa variação por volta de 0,03eV.

Nas Figura 9(b) e Figura 9(c) a energia do defeito apresenta uma convergência entre as regiões 16 Å e 23 Å, enquanto na Figura 9(a) ocorre entre 19 Å e 23 Å.

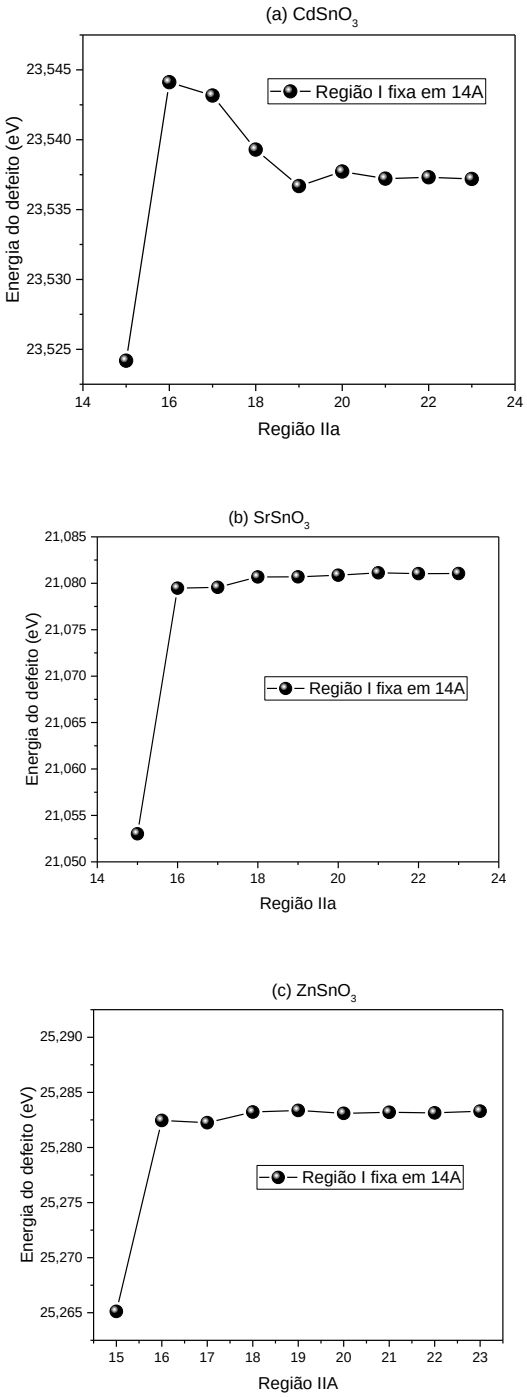

Figura 9: Energia do defeito (eV) *versus* região IIa de (a) $CdSnO_3$, (b) $SrSnO_3$ e (c) $ZnSnO_3$

Para calcular as energias de solução, partimos de um conjunto de reações de estado sólido escritas com base na notação de Kroger-Vink [91]. A energia de solução para esses defeitos é determinada de acordo com a adição das energias de formação para cada defeito

básico formado por vacâncias e interstícios mais a energia da rede dos óxidos precursores do material.

As energias de defeitos (E_{def}) pontuais isolados (vacâncias e interstícios) foram calculadas primeiro. Diversas posições possíveis foram testadas para confirmar a posição ideal do sítio intersticial para a ocupação do defeito, e posições que têm a energia mais baixa foram tomadas para os defeitos pontuais. Combinando as energias desses defeitos pontuais, então calculamos as energias de solução para os defeitos do tipo Frenkel, Schottky e antisítio em $MSnO_3$. Usando uma abordagem que foi aplicada com sucesso a outros óxidos de metais de transição [107–109], tratamos os defeitos eletrônicos, elétrons (e') e buracos ($h^{\bullet}$), como espécies localizadas (pequenos polarons). Supõe-se que a espécie do buraco se localize em um íon de oxigênio (O^{2-}), enquanto os elétrons produzidos reduzirão parcialmente Sn^{4+} para Sn^{3+}.

A Tabela 9 contém as energias de formação dos defeitos necessárias nos cálculos. Para todas as reações, as energias da solução foram calculadas com base em um procedimento similar relatado em um trabalho anterior [99].

Tabela 9: Energia de formação dos defeitos pontuais.

Defeitos	Energia de formação (eV)			
	$CdSnO_3$	$MnSnO_3$	$SrSnO_3$	$ZnSnO_3$
$\mathbf{V_{Sn}''''}$	81,63	75,35	82,98	79,87
$\mathbf{M_{Sn}''}$	56,13	51,92	60,27	53,94
$\mathbf{V_{M}''}$	23,55	25,26	21,08	25,28
$\mathbf{Sn_{M}^{\bullet\bullet}}$	-52,32	-52,47	-55,49	-48,66
$\mathbf{V_{O1}^{\bullet\bullet}}$	20,34	25,14	19,72	21,22
$\mathbf{V_{O2}^{\bullet\bullet}}$	19,94	-	19,70	-
$\mathbf{Sn_{i}^{\bullet\bullet\bullet\bullet}}$	-64,68	-67,68	-66,024	-64,54
$\mathbf{M_{i}^{\bullet\bullet}}$	-15,38	-19,72	-12,04	-19,62
$\mathbf{O_{i}''}$	-13,00	-14,19	-11,83	-

A Tabela 10 mostra as equações e energias de solução para o processo intrínseco em $MSnO_3$. O cálculo de energia do O_i do $ZnSnO_3$ não convergiu por isso não consta na Tabela 9 e em nenhum de nossos resultados.

Dos resultados da Tabela 10, alguns pontos principais podem ser considerados. Primeiro, as altas energias associadas à formação de defeitos dos tipos Frenkel de Sn, de Cd e de Sr e anti-Schottky sugerem que tais defeitos intrínsecos não são significativos no $CdSnO_3$,

$SrSnO_3$ e $ZnSnO_3$. Os resultados suportam o fato de que nenhum trabalho experimental propôs defeitos intersticiais de Cd e Sr ou Sn no $CdSnO_3$, $SrSnO_3$ e $ZnSnO_3$. A única exceção é o trabalho de Setty [110], que afirma que entre os vários fatores que influenciam as propriedades elétricas do $CdSnO_3$, as vacâncias de oxigênio e os interstícios de Cd são um deles. No entanto, como já foi dito, a energia de solução para os mecanismos com relacionadas a interstício de Cd é muito elevada, fazendo com que acreditemos que tal defeito não é muito provável, uma vez que nenhuma medida experimental foi feita pelo autor para justificar tais defeitos.

Tabela 10: Energias de solução de defeitos intrínsecos (eV/defeito) em $MSnO_3$

			Energia de solução (eV)/defeito			
Tipo	Sítio	Reação	$CdSnO_3$	$MnSnO_3$	$SrSnO_3$	$ZnSnO_3$
Frenkel	M	$M_M \rightarrow V_M'' + M_i^{\bullet\bullet}$	4,08	2,77	4,52	2,82
	Sn	$Sn_{Sn} \rightarrow V_{Sn}'''' + Sn_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet}$	8,47	3,83	8,48	7,66
	O1	$O_O \rightarrow V_{O1}^{\bullet\bullet} + O_i''$	3,66	5,47	3,95	-
	O2	$O_O \rightarrow V_{O2}^{\bullet\bullet} + O_i''$	3,46	-	3,94	-
Anti-Schottky	Total	$MSnO_3 \rightarrow M_i^{\bullet\bullet} + Sn_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet} + 3O_i''$	5,83	3,70	6,34	-
Pseudo Schottky	M	$M_M + O_O \rightarrow V_M'' + V_{O1}^{\bullet\bullet} + MO$	2,63	6,08	3,36	3,60
		$M_M + O_O \rightarrow V_M'' + V_{O2}^{\bullet\bullet} + MO$	2,43	-	3,35	-
	Sn	$Sn_{Sn} + 2O_O \rightarrow V_{Sn}'''' + 2V_{O1}^{\bullet\bullet} + SnO_2$	4,25	5,36	4,29	4,25
		$Sn_{Sn} + 2O_O \rightarrow V_{Sn}'''' + 2V_{O2}^{\bullet\bullet} + SnO_2$	3,98	-	4,28	-
Schottky	Total	$M_M + Sn_{Sn} + 3O_O \rightarrow 3V_{O1}^{\bullet\bullet} + MSnO_3$	3,59	5,50	3,59	3,77
		$M_M + Sn_{Sn} + 3O_O \rightarrow 3V_{O2}^{\bullet\bullet} + MSnO_3$	3,35	-	3,58	-
Antisítio	-	$M_M + Sn_{Sn} \rightarrow M_{Sn}'' + Sn_M^{\bullet\bullet}$	1,90	-0,27	2,39	2,64

Segundo ponto, nossos cálculos mostram que defeitos do tipo antisítio são os mais favoráveis na rede hospedeira dos estanatos. Em outras palavras, o mecanismo com a energia de solução menor é encontrado para o defeito de antisitio M-Sn, no qual os íons de M^{2+} e Sn^{4+} trocam de lugar. O trabalho teórico de Udayakumar et al. [111] relatou uma baixa energia de solução para o defeito de antisítio de cátion, formado pela substituição do Sr em Ti, para $SrTiO_3$, que tem estrutura semelhante ao $SrSnO_3$ [112,113]. Eles argumentaram o estudo está de acordo com as evidências experimentais para a substituição de Sr em sítios B (ABO_3) em outros trabalhos, como os apresentados a seguir. Lecomte e al. [114], estudaram a não-estequiometria e a condutividade elétrica do niobato de estrôncio ($SrNdO_3$) com estrutura de perovskita,

relatando a substituição de Sr nos sítios de Nb. Griffiths e Kemmler-Sack [115] mostraram a partir de resultados de espectroscopia vibracional que o Sr ocupa os sítios B em perovskitas tais como (BaSr) $CaUO_6$ e ($Ba_{1.5}Sr_{0.5}$) $CaUO_6$. Podemos ver o defeito de antisítio em outros materiais como $SrRuO_3$, como reportado por Tai et al. [116].

Por último, uma energia de solução relativamente baixa para os defeitos pseudo Schottky de Cd, Sr e Zn, com exceção do $MnSnO_3$, e para os defeitos associados às vacâncias de oxigênio sugere que tais defeitos de vacâncias poderiam estar presentes como a causa da decomposição térmica de $MSnO_3$, Cd, Sr e Zn, a temperaturas acima de 900°C, o que ocorre através da evaporação do cádmio, estrôncio e zinco de cada material, respectivamente. Segundo Melo et al. [5], em 900°C, as bandas de estrôncio tiveram uma intensidade baixa, confirmando que uma perda de massa significativa e tal comportamento foi associado à eliminação de estrôncio. Wang et al. [31] sugeriram que a temperatura mais baixa e o tempo de reação mais evitam a evaporação do estrôncio e a influência da condição de síntese na evaporação do estrôncio é pequena até certo ponto. O mesmo comportamento foi relatado para o $ZnSnO_3$ no trabalho de Babar et al. [117] e Stamboloca et al. [118], em que foi mostrado a preparação do $ZnSnO_3$ é acompanhada por algumas dificuldades devido à evaporação resultante de parte do ZnO quando submetido a temperaturas acima de 1000°C.

A relativa baixa energia de solução para defeitos relacionados às vacâncias de oxigênio no $CdSnO_3$, sugerem a formação desse defeito no material que pode influenciar nas propriedades elétricas do material, como discutido por Setty [110].

Os defeitos com vacância de oxigênio têm energia relativamente baixa, Junploy et al [44] afirmaram que uma diminuição no *band gap* do material pôde ser encontrada e foi influenciada pela concentração de vacâncias de oxigênio. Durante a calcinação a alta temperatura, átomos de oxigênio também poderiam ser liberados da estrutura cristalina do sólido $SrSnO_3$ na forma de gás oxigênio, abandonando suas vagas com difusão eletrônica através do sólido. levando a crer que a concentração de vacância de oxigênio de $SrSnO_3$ influencia o *gap band* [16,44]. A diminuição do *gap* do material é algo que vem sendo investigado devido a sua aplicação em fotocatálise [21].

Já o $MnSnO_3$, após o defeito de antisítio, vemos que o material apresenta energia de solução menor para os defeitos relacionados aos interstícios de Mn e Sn. Contudo, nenhum trabalho experimental propôs defeitos intersticiais para este material. Neste momento é possível destacar a importância da modelagem computacional para estudar defeitos em materiais, principalmente quando é difícil desenvolver um método experimental capaz de realizar tal estudo.

5.2.1.1. Redução e oxidação ($SrSnO_3$)

Da mesma forma, durante a calcinação a alta temperatura, poucos átomos de oxigênio poderiam ser liberados da rede cristalina de $SrSnO_3$ como proposto por Mahapatra et al. [112] e Singh et al. [119]. Eles mostraram que a condução ocorre devido à migração de íons O^{2-} através de vacâncias de oxigênio ($V_O^{\bullet\bullet}$) e propuseram que as vacâncias de oxigênio são compensadas por elétron (Tabela 12). Além da perda de estrôncio mencionada anteriormente, consideramos também a oxidação do $SrSnO_3$ compensado pela vacância do estrôncio, que pode ser descrita como na Tabela 12. As energias desses processos foram comparadas para determinar os mecanismos de redução e oxidação mais prováveis. Uma compreensão do comportamento de redução/oxidação desses materiais é fundamental para definir as condições nas quais vários regimes de condutividade podem ser explorados.

Tabela 11: Energias de dissociação, afinidades eletrônicas e energias de ionização.

Reação		Energia (eV)
$E_s^{Sr^+}$	Energia de defeito de substituição necessária para substituir um íon Sr^+ em um sítio Sr^{2+} regular	15,77
$E_s^{Sn^{3+}}$	Energia de defeito de substituição necessária para substituir um íon Sn^{3+} em um sítio Sn^{4+} regular	36,92
$E_s^{O1^{2-}}$	Energia de defeito de substituição necessária para substituir um íon $O1^-$ em um local regular de $O1^{2-}$	17,08
$E_s^{O2^{2-}}$	Energia de defeito de substituição necessária para substituir um íon de $O2^-$ em um local regular de $O2^{2-}$	17,12
$E^{e'}$	Energia necessária (na fase gasosa) para o processo: $Sr^{2+} + e' \rightarrow Sr^+$	-11,03 [120]
$E^{e'}$	Energia necessária (na fase gasosa) para o processo: $Sn^{4+} + e' \rightarrow Sn^{3+}$	-40,73 [120]
D_{O_2}	Energia de dissociação para: $O^{2-} \rightarrow O^- + e'$	5,16 [121]
$E_A^{O^{2-}}$	Soma da primeira e segunda afinidade eletrônica do oxigênio	6,74 [120]
$E^{h^\bullet}$	Energia necessária (na fase gasosa) para o processo: $O^{2-} \rightarrow O^- + e'$	-8,19 [120]
$E_{ion}^{III,Eu}$	Terceira ionização de Eu	24,92 [120]
$E_{ion}^{IV,Fe}$	Quarta ionização de Fe	54,80 [120]

No cálculo da energia de solução para os defeitos eletrônicos, vários termos energéticos estão envolvidos; esses termos são definidos na Tabela 11. A energia de solução (E_s) para os

esquemas envolvendo defeitos eletrônicos foi calculada com base nas equações da Tabela 12. Por exemplo,

$$E_s = \frac{1}{3}\{-[(0{,}5 * D_{O_2}) + E_s^{O^{2-}}] + E_{def}(V_O^{\bullet\bullet}) + 2 * [E_s^{Sr^+} + E^{e'}]\} \quad (17)$$

onde mostramos o cálculo para energia de solução para o mecanismo I da Tabela 12, onde $E_{def}(V_O^{\bullet\bullet})$ é a energia de formação da vacância de oxigênio.

Tabela 12 mostra a energia da solução por defeito eletrônico em $SrSnO_3$. Nossos resultados mostram que a redução deve ocorrer mais prontamente do que a oxidação, como esperado. Esses resultados preveem que, devido aos valores altos de energia de solução para os mecanismos de oxidação, o sistema é instável para a oxidação. A formação de defeitos eletrônicos intrínsecos, relacionados a redução é provável e, portanto, a condutividade eletrônica neste sistema será significativa. Os resultados experimentais [112,119] mostram que a condutividade está relacionada à concentração de portadores de carga móvel presentes (vacâncias de oxigênio) que são produzidas devido à pequena perda de oxigênio durante a sinterização em altas temperaturas.

Prevemos que no composto não dopado, é improvável que ocorram processos de oxidação porque a energia da reação de oxidação considerada é muito alta. A energia da solução da reação de redução é ainda menor que a energia da solução de defeitos iônicos intrínsecos. O que significa que a redução é mais favorável energeticamente em estanatos de estrôncio do que os defeitos do tipo Frenkel, Schottky e antisítio.

Tabela 12: Energia de solução para defeitos eletrônicos (eV/defeito) no $SrSnO_3$

Tipo	Reação	Energia de solução (eV)
Redução	$O_O \rightarrow 0.5O_{2(g)} + V_{O1}^{\bullet\bullet} + 2e'$	0,924
	$O_O \rightarrow 0.5O_{2(g)} + V_{O2}^{\bullet\bullet} + 2e'$	0,917
	$O_i'' \longrightarrow 0.5O_{2(g)} + 2e'$	7,429
	$V_{Sn}'''' + Sn_{Sn} + 2O_O \longrightarrow O_{2(g)} + 4e' + Sn_{Sn}$	-11,344
	$V_{Sr}'' + Sr_{Sr} + O_O \longrightarrow 0.5O_{2(g)} + 2e' + Sr_{Sr}$	-1,139
Oxidação	$Sr_{Sr} + 0.5O_{2(g)} \rightarrow V_{Sr}'' + 2h^{\bullet} + SrO$	4,691
	$V_{O1}^{\bullet\bullet} + 0.5O_{2(g)} \rightarrow O_O + 2h^{\bullet}$	2,454
	$V_{O2}^{\bullet\bullet} + 0.5O_{2(g)} \rightarrow O_O + 2h^{\bullet}$	2,460
	$Sn_{Sn} + O_{2(g)} \rightarrow V_{Sn}'''' + 4h^{\bullet} + Sn_{Sn} + 2O_O$	15,048
	$Sr_{Sr} + 0.5O_{2(g)} \longrightarrow V_{Sr}'' + 2h^{\bullet} + Sr_{Sr} + O_O$	16,054

5.2.2. Defeitos extrínsecos

Nosso próximo passo foi estudar o comportamento do sólido com a inserção de dopantes em sua rede. Nesta etapa construímos alguns modelos de compensação de carga para os estanatos dopados e determinar qual é o mecanismo energeticamente favorável através do cálculo da energia de solução. Para isso foi necessário obter a energia da rede dos óxidos dos dopantes. Como dito anteriormente, a incorporação de um dopante no $MSnO_3$ é uma opção atrativa para melhorar suas propriedades. Nós relatamos a energia de solução por defeito de dopante na estrutura $MSnO_3$ (M=Cd, Sr, Mn e Zn). A incorporação de íons dopantes na rede dos estanatos pode ocorrer de diferentes maneiras, dependendo do sítio de substituição e da natureza do defeito de compensação de carga, se necessário.

Analisamos todas as possibilidades de incorporação. Será considerada a dopagem com íons de diferentes valências (R^{2+} até R^{5+}). Primeiro consideramos a substituição no sítio M^{2+}. Em seguida, consideramos a substituição no sítio de Sn^{4+}, incluindo mecanismos de compensação de cargas para ambas as substituições quando necessário. A energia de solução para todos os casos foi obtida através das equações de estado sólido descritas nas Tabela *13* de Tabela *16* a partir de uma técnica bem estabelecida e utilizada anteriormente por diversos autores [99,122].

O cálculo de energia de formação do O_i do $ZnSnO_3$ não convergiu por isso não constará para nenhum mecanismo. Os resultados são apresentados nas seções a seguir e são divididos com base na valência do dopante. Vale ressaltar que, os dopantes são escolhidos à medida que se encontra aparato experimental disponível na literatura.

5.2.2.1. Dopagem com íons divalentes

A dopagem de ferro, európio, níquel e cobre em $SrSnO_3$ e Mn no $ZnSnO_3$ foi considerada para todos os defeitos (vacâncias, interstícios e antisítios). Em todos os casos, considerou-se que o íon dopante pode substituir o local Sr/Zn^{2+} ou Sn^{4+}. Para substituição no local Sr/Zn^{2+}, nenhuma compensação de carga é necessária. Para substituição no local Sn^{4+}, é possível mais de um mecanismo de compensação de carga. A compensação de carga pode ocorrer por antisítio, vacâncias de oxigênio, interstício de Sr/Zn^{2+} ou interstício de estanho como mostrado na Tabela 13.

A partir da Figura 10(a), pode-se observar que o mecanismo com menor energia de solução para o Eu^{2+} é a substituição no sítio de Sr^{2+}, essa substituição não requer nenhuma compensação de carga e os raios iônicos de Eu^{2+} (1,17Å) [123] e Sr^{2+} (1,44Å) [123], são mais

próximos que os raios de Eu^{2+} e Sn^{4+} (0,69Å) [123]. Dos resultados de Espectroscopia de ressonância paramagnética electrônica (EPR) de Patel et al. [24], infere-se que os íons Eu^{2+} estão localizados no sítio Sr^{2+} na rede $SrSnO_3$.

O mecanismo I (Figura 10(a)) também é o mais provável para o Fe^{2+}, uma vez que o raio de Fe^{2+} se aproxima mais do raio do Sn^{4+}, este resultado é atribuído apenas ao fato de que a substituição do Fe^{2+} (0,78Å) [123] no Sr^{2+} é isovalente. Contudo, nenhum trabalho experimental que reporta a incorporação de Fe^{2+} no Sr^{2+} ou Sn^{4+} foi encontrado.

Para o Ni^{2+} e Cu^{2+} a substituição no sítio Sr é energeticamente mais favorável do que a incorporação no sítio de Sn, uma vez que não é necessário compensação de carga. No entanto, deve-se notar que a energia da solução para a substituição de Ni^{2+} e Cu^{2+} no Sr é próxima à da substituição no Sn compensada por vacância de oxigênio. Esta pequena diferença justifica a possibilidade de substituição de Ni^{2+} e Cu^{2+} em ambos os sítios do hospedeiro. A incorporação de Ni^{2+} e Cu^{2+} em Sn^{4+} pode ser explicada em termos da diferença de raios iônicos entre os íons divalentes dopantes e os íons do sítio hospedeiro. Os raios iônicos de Ni^{2+} e Cu^{2+} (0,69Å e 0,73Å [123], respectivamente) estão mais próximos do Sn^{4+} (0,69Å) do que do Sr^{2+} (1,44Å).

Esses resultados estão de acordo com trabalhos experimentais em que Cu e Ni são os dopantes usados para gerar condutividade iônica em $SrSnO_3$, como mencionado por Mahapatra et al. 2006 [112] e Nascimento et al. 2008 [124]. Mahapatra et al. [112] investigaram o efeito do dopante Ni^{2+} no comportamento elétrico de $SrSnO_3$. Segundo eles, a substituição do Ni é compensada pelas vacâncias de oxigênio. Nascimento et al. [124] afirmaram que o Ni^{2+}, ao substituir o estanho, promoveu a geração de vacâncias de oxigênio na estrutura do $SrSnO_3$. Os autores concluíram que as vacâncias de oxigênio são responsáveis pelo potencial catalítico do sistema, obtendo maiores conversões que outras perovskitas (manganitas de lantânio) obtidas por métodos convencionais.

Tabela 13: Esquemas de reação considerados devido à incorporação de Cu, Ni, Fe e Eu no $SrSnO_3$ e Mn no $ZnSnO_3$

Sítio	Compensação de carga	Reação
M^{2+}	I. Autocompensação	$RO + M_M \rightarrow R_M + MO$
Sn^{4+}	II. Vacância de oxigênio	$RO + Sn_{Sn} + O_O \rightarrow R''_{Sn} + V_O^{\bullet\bullet} + SnO_2$
	III. Interstício de M	$RO + MO + Sn_{Sn} \rightarrow R''_{Sn} + M_i^{\bullet\bullet} + SnO_2$
	IV. Interstício de estanho	$2RO + 2Sn_{Sn} \rightarrow 2R''_{Sn} + Sn_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet} + SnO_2$
	V. Antisítio ($Sn_M^{\bullet\bullet}$)	$M_M + RO + Sn_{Sn} \rightarrow R''_{Sn} + Sn_{Sr}^{\bullet\bullet} + MO$

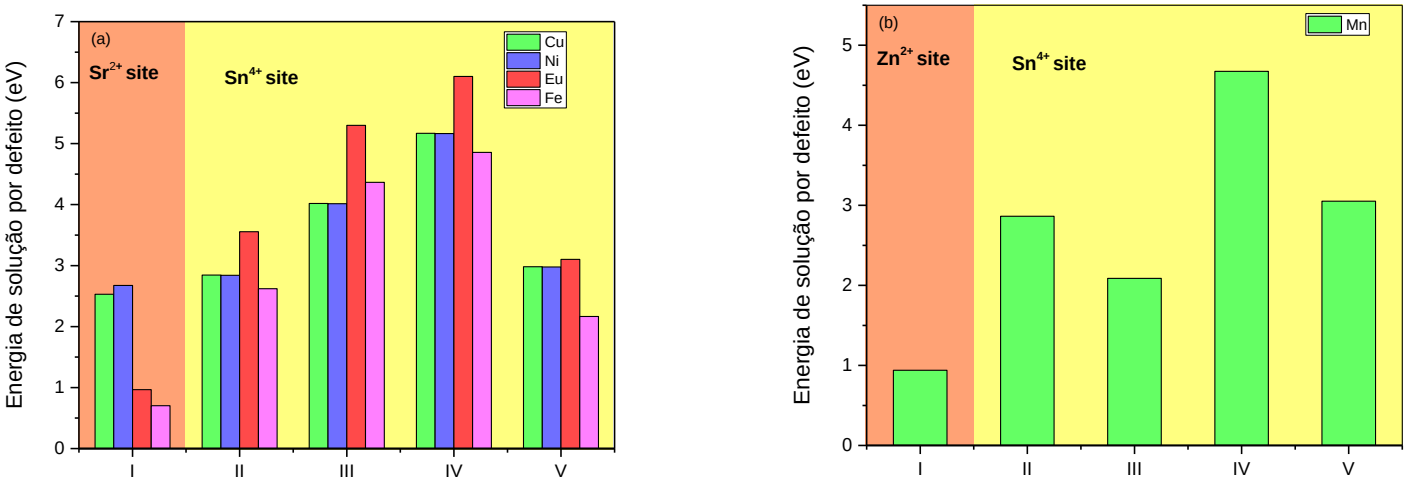

Figura 10: Energia de solução calculada de dopantes divalentes nos sítios de M ou Sn em (a) $SrSnO_3$ e (b) $ZnSnO_3$ *versus* esquema de defeitos

No caso do $ZnSnO_3$ dopado com Mn, o mecanismo I também foi o de menor energia de solução (Figura 10(b)) concordando com o trabalho de Deng et al., [125], que estudou as propriedades magnéticas do material dopado com Mn. De acordo com eles, os resultados de espectroscopia de fotoemissão de raios-X (XPS sugeriram que o Mn^{2+} substituiu o Zn^{2+} no $ZnSnO_3$:Mn. Momentos magnéticos introduzidos por Mn^{2+} dopados em sítios de Zn^{2+} são propostos para explicar o ferromagnetismo observado.

5.2.2.2. Dopagem com íons trivalentes

Nesta seção, mostraremos os resultados para a dopagem com íons trivalentes, Bi, Cr, Fe, Er, Tb, Eu, Sm, La e Nd, no $SrSnO_3$ e Al no $ZnSnO_3$. Primeiro, consideramos a substituição no sítio de M^{2+} e, em seguida, consideramos a substituição no sítio de Sn^{4+}. Em ambos os casos temos um defeito aliovalente, onde é necessário incluir mecanismos de compensação de cargas. Foram considerados oito diferentes mecanismos de incorporação para os tipos de defeitos não-ligados (Tabela 14).

Os resultados para os íons trivalentes, mostrados na Figura 11, emergem em quatro partes. Primeiro, as energias de solução para o $SrSnO_3$ (Figura 11(a)) obedecem a argumentos do tamanho dos íons, isto é, à medida que o tamanho dos dopantes fica mais próximo do raio do hospedeiro, a substituição torna-se energeticamente mais favorável.

Em segundo lugar, para a incorporação do metal de pós-transição (Bi), o esquema mais favorável é a incorporação no Sr compensada por vacância de estanho, isso era esperado já que

o raio iônico do Bi (1,03Å) é mais próximo ao raio do Sr (1,44 Å) do que do Sn (0,69Å). Embora muitos trabalhos experimentais investigaram as propriedades do Bi no $SrSnO_3$, nenhum relatou as mudanças estruturais ou defeitos associados a essa dopagem. Contudo, Okhay et al. [126] e Ang et al. [127] mencionaram a formação de vacância de estrôncio como resultado da substituição aliovalente de Bi^{3+} por Sr^{2+} na rede de $SrTiO_3$ com o objetivo de melhorar o comportamento dielétrico do material. Havendo uma discordância sobre a compensação de cargas. Isso pode ocorrer devido à grande dificuldade em detectar os defeitos experimentalmente.

Terceiro, a incorporação de metais de transição (Cr^{3+} e Fe^{3+}) no $SrSnO_3$ apresentaram menor energia de solução por defeito para a incorporação no sítio de Sn compensada pela vacância de oxigênio. Apesar dos nossos resultados, Muralidharan et al. [26] afirmaram experimentalmente, via XPS, a preferência do sítio de Sr por Cr. Verificou-se que a dopagem do Cr em compostos $SrSnO_3$ afeta consideravelmente o sítio de Sr, enquanto o sítio de Sn não era afetado pelo dopante. O que significa que Cr, provavelmente, incorporou o Sr. Eles também sugeriram pelos espectros XPS a presença de vacâncias de oxigênio. Estes resultados não são consistentes com os nossos resultados, contudo, não há um consenso na literatura sobre o fato de tais medidas informar qual sítio o dopante incorpora na rede, e, infelizmente, não houve outros trabalhos até agora sobre a dopagem do $SrSnO_3$ com Cr. Como os raios iônicos de Cr (0,61Å) [123] estão mais próximos dos raios iônicos de Sn (0,69Å) [123] do que de Sr (1,44 Å) [123], ainda acreditamos que Cr incorpora o sítio de Sn preferencialmente.

Tabela 14: Esquemas de reação considerados devido à incorporação de Bi, Cr, Fe, Er, Tb, Eu, Sm, La e Nd, no $SrSnO_3$ e Al no $ZnSnO_3$

Sítio	Compensação de carga	Reação
M^{2+}	I. Vacância de M	$R_2O_3 + 3M_M \rightarrow 2R_M^{\bullet} + V_M'' + 3MO$
	II. Vacância de estanho	$2R_2O_3 + Sn_{Sn} + 4M_M \rightarrow 4R_M^{\bullet} + V_{Sn}'''' + SnO_2 + 4MO$
	III. Interstício de oxigênio	$R_2O_3 + 2M_M \rightarrow 2R_M^{\bullet} + O_i'' + 2MO$
	IV. Antisítio (M_{Sn}'')	$R_2O_3 + M_M + Sn_{Sn} \rightarrow 2R_M^{\bullet} + M_{Sn}'' + MO + SnO_2$
Sn^{4+}	V. Vacância de oxigênio	$R_2O_3 + O_O + 2Sn_{Sn} \rightarrow 2R_{Sn}' + V_O^{\bullet\bullet} + 2SnO_2$
	VI. Interstício de M	$R_2O_3 + MO + 2Sn_{Sn} \rightarrow 2R_{Sn}' + M_i^{\bullet\bullet} + 2SnO_2$
	VII. Interstício de estanho	$2R_2O_3 + 4Sn_{Sn} \rightarrow 4R_{Sn}' + Sn_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet} + 3SnO_2$
	VIII. Antisítio ($Sn_M^{\bullet\bullet}$)	$R_2O_3 + M_M + 2Sn_{Sn} \rightarrow 2R_{Sn}' + Sn_M^{\bullet\bullet} + MO + SnO_2$

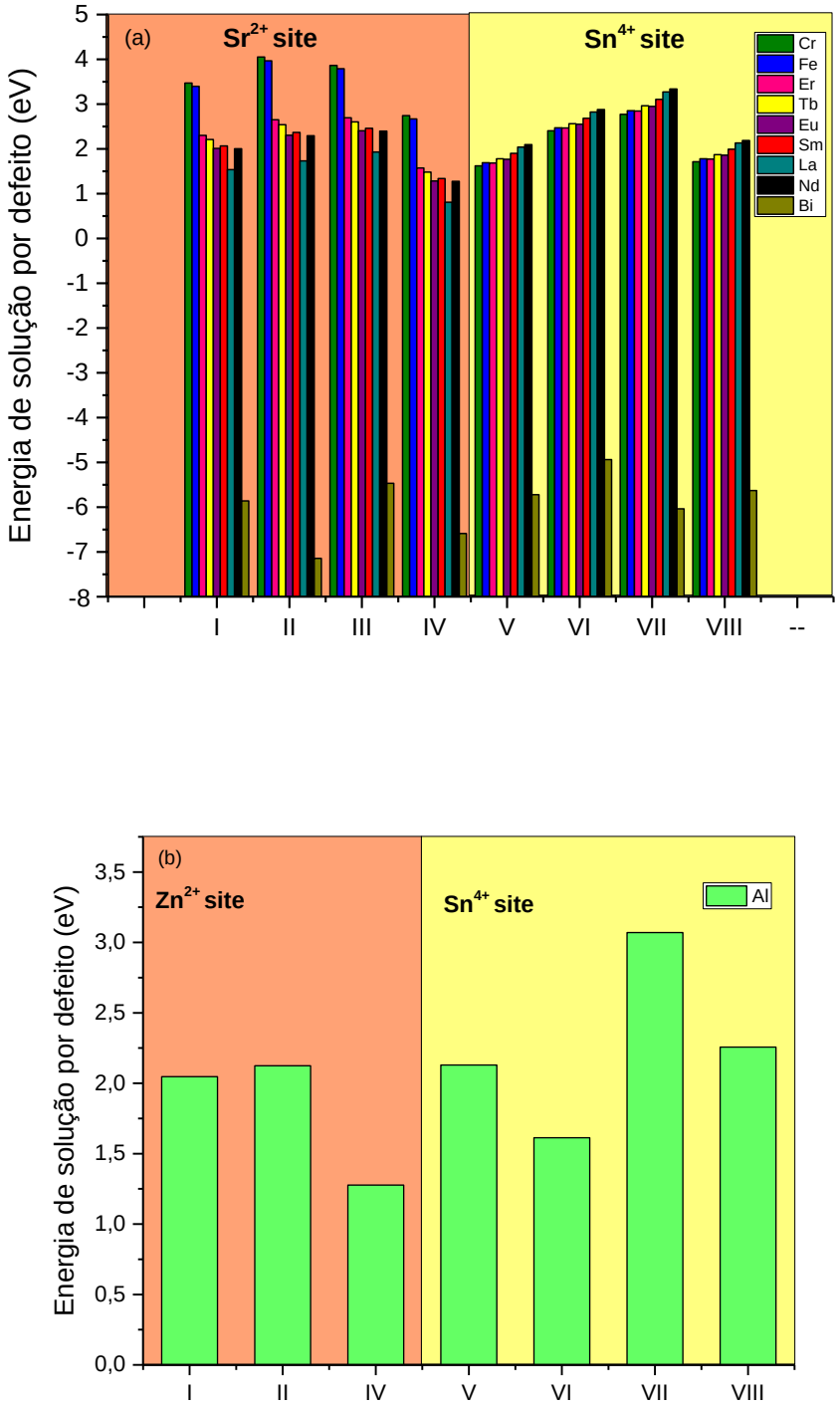

Figura 11: Energia de solução calculada de dopantes trivalentes nos sítios de M ou Sn em (a) $SrSnO_3$, (b) $ZnSnO_3$ *versus* esquema de defeitos

A incorporação de Fe^{3+} em $SrSnO_3$ apresenta menor energia da solução para a incorporação no sítio Sn compensada pela vacância de oxigênio (mecanismos VI e VII, Figura 11(a)). Esse comportamento é confirmado por vários autores como Vieira et al. [34], Roh et al. [61] e Lucena et al. [60].

Vieira et al. [34] confirmaram a presença de Fe^{3+} no sítio de Sn^{4+} através dos resultados dos espectros RAMAM. Eles observaram a presença de sítios ativos adicionais que podiam ser atribuídos a um distúrbio no sítio B da estrutura da perovskita ABO_3 causada por dois cátions no mesmo local. Espera-se que o Fe ocupe o sítio de Sn nessa estrutura, pois o raio iônico de Sr^{2+} (1,44 Å) é muito grande para acomodar o ferro, enquanto o tamanho iônico de Sn^{4+} é próximo ao dos íons Fe (raio iônico de Fe^{3+} na coordenação 6 é 0,645 Å e o raio iônico de Sn^{4+} é 0,69 Å) [128].

Uma observação importante é a diminuição do valor do *gap*, relatado por Vieira et al. [34], este comportamento pode estar relacionado à presença de vacâncias de oxigênio que são geradas com a incorporação do Fe^{3+} no $SrSnO_3$, uma vez que, como foi relatado por Junploy et al. [44], a concentração de vacâncias de oxigênio de $SrSnO_3$ influencia o *band gap*. Esta diminuição no *band gap* é desejável para a aplicação de fotocatálise do $SrSnO_3$. Também é bom enfatizar que a substituição de Sn por Fe em $SrSnO_3$ mostra que um semicondutor típico pode mudar de um condutor eletrônico para um condutor iônico rápido. Por isso a dopagem com Fe é tão promissora, uma vez que o defeito mais provável para essa incorporação é vacância de oxigênio.

Quarto, o grupo de terras raras (Er, Tb, Eu, Sm, La e Nd) no $SrSnO_3$ e de Al^{3+} no $ZnSnO_3$ é energeticamente favorável para a incorporação no sítio de Sr compensada por antisítio de estrôncio. Nossos resultados em terras raras foram confirmados por vários autores, como mostrado por Ouni et al. 2014 [67] que consideraram dois cenários de incorporação de Er na rede $SrSnO_3$, ocupação de Er no sítio de Sr, ou no sítio de Sn. Eles confirmaram por espectro infravermelho a substituição de Er no sítio de Sr. Segundo o trabalho de Ouni et al., 2012 [129], essa incorporação de Er e os defeitos gerados no material estão relacionados ao aumento/diminuição da condutividade elétrica. O HTDRX (difração de raios X a alta temperatura) de $SrSnO_3$:Nd de Souza et al., 2009 [63] revelaram que quando Nd substitui o sítio de Sr, ocorre precipitação de SnO_2, indicando que Sr^{2+} pode estar substituindo Sn^{4+} na rede, ou seja, antisítios de Sr. Essas evidências confirmam nossos resultados. O comportamento de La na rede $SrSnO_3$ é o mesmo que o relatado anteriormente por Mahapatra, et al. 2006 [112] para Ni. Mahapatra et al. propuseram dois mecanismos para a dopagem com La, a substituição no sítio Sr compensada por vacância com estrôncio e a substituição no sítio Sr compensada por elétron. A melhoria da condutividade iônica pôde ser justificada devido à presença dos defeitos

causados pela incorporação de La. Embora afirmemos que a compensação de carga de La^{3+} no sítio Sr^{2+} será antisítio de estrôncio, eles sugerem que a compensação de carga será feita por vacâncias de estrôncio, no entanto não há nenhuma medida experimental para embasar a sugestão desse defeito como compensação de carga.

Por outro lado, Hadjarab et al. [130] assumiram que La incorpora o sítio de Sr compensado por vacâncias de oxigênio, o último é gerado durante o processo de síntese em alta temperatura sob atmosfera livre de oxigênio. Embora ambos os trabalhos concordem com a incorporação de La no sítio de Sr, nenhum deles coloca a possibilidade de antisítio de estrôncio como compensação de carga. Wang et al., 2015 [22] também propuseram dois mecanismos para explicar a incorporação de Sm^{3+} em $SrSnO_3$. Uma maneira possível é o Sm^{3+} substituir o Sr^{2+}, que cria a vacância de estrôncio para compensar o excesso de cargas negativas. A outra possibilidade é que os íons Sm^{3+} ocupem os sítios de Sn^{4+}, resultando na geração de vacância de oxigênio. Embora eles propuseram os mecanismos de compensação de carga, eles não realizaram um processo experimental específico para saber exatamente qual ou se ambas as incorporações ocorreram na rede $SrSnO_3$. A mesma situação ocorreu com o $SrSnO_3$ dopado com Tb no trabalho de Dohnalová, et al. [65]. Eles propuseram os mesmos dois mecanismos de compensação de cargas, como Wang et al. fizeram, mas não explicaram qual deles aconteceu.

Como podemos ver na Figura 11, os esquemas mais favoráveis são previstos para a incorporação de íons Eu^{3+} no sítio Sr^{2+} compensado por antisítio de estrôncio. Experimentalmente, os estudos de Patel et al. [24] confirmaram que os íons Eu^{3+} ocupam o local Sr^{2+}. Em um espectro de emissão do Eu^{3+}, a transição dipolo-magnética $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ só pode ser observada se os íons Eu^{3+} ocuparem um sítio com simetria de inversão [131]. Quando o íon Eu^{3+} está localizado em sítio de baixa simetria (sem um centro de inversão), a transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ frequentemente domina o espectro de emissão [68].

Segundo Basu et al. [30], Wang et al. [68] e Patel et al. [24] todas as linhas de luminescência do $SrSnO_3$ dopado com Eu^{3+} podem corresponder às transições características dos estados $^5D_0$ para ^7F_J (J = 0, 1, 2). A partir de seus trabalhos, o espectro de emissão consistiu principalmente em um pico nítido em torno do comprimento de onda correspondente à transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ com um pico muito fraco em torno do comprimento de onda relacionado à transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ dos íons Eu^{3+}, isso é relacionado com o íon Eu^{3+} no sítio de Sr^{2+}. Esta incorporação terá um centro de inversão de simetria e, como resultado, somente a transição do dipolo magnético $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ é permitida, tornando a transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ proibida. Embora a concordância sobre a preferência do sítio Eu^{3+} na rede $SrSnO_3$, alguns autores como Wang et al. [68] e Patel et al. [24] sugeriram a vacância de estrôncio como compensação de carga pela

substituição de Eu^{3+} no sítio de Sr^{2+} enquanto nosso cálculo mostrou que a compensação de carga mais provável para a incorporação de Eu^{3+} é o defeito de antisítio de estrôncio.

Uma possível justificativa para o fato de defeitos de antisítio não serem propostos por trabalhos experimentais é que esses aglomerados de defeitos podem ser pequenos demais para serem detectados.

De acordo com os resultados mostrados na Figura *10*(a), o dopante Eu^{2+} também é energeticamente mais favorável para ser incorporado no sítio hospedeiro Sr^{2+}. Nossos cálculos revelaram que Eu^{2+} deveria ser mais estável que o Eu^{3+} no $SrSnO_3$, uma vez que a energia de solução da forma Eu^{2+} (0,96 eV) é menor em comparação com a da forma Eu^{3+} (1,28 eV). Esta diferença de energia pode ser atribuída aos íons Eu^{3+} (0,94 Å) [123] mostrarem uma diferença maior no tamanho do íon em comparação com os íons Sr^{2+} (1,44 Å) [123] e, portanto, tendem a ser energeticamente menos prováveis que os íons Eu^{2+} (1,17 Å) [123]. Uma pequena deformação na rede é realizada, pois há uma pequena diferença entre os raios iônicos dos íons dopantes Eu^{2+} e Sr^{2+}. Porém, como esta não é uma diferença significativa, as energias de solução dos dois mecanismos são próximas (Δ=0,32 eV). Esses resultados podem sugerir que após o processo de dopagem por redução, o Eu^{2+} é pouco oxidado para a forma Eu^{3+} como confirmado por Wang et al. [19] devido ao espectro de emissão.

Os autores sintetizaram as amostras de $SrSnO_3$ dopados com Eu^{3+} por dois métodos diferentes, método de combustão e coprecipitação. No método de combustão eles observam picos referentes a transições não características de Eu^{3+}, que foram atribuídas a presença de Eu^{2+} ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$), no entanto, no método de coprecipitação, a transição dipolo magnética ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$), característica do Eu^{3+}, tem a maior intensidade no espectro de emissão, o que, segundo eles, é devido ao Eu^{2+} oxidar para Eu^{3+}.

5.2.2.3. Dopagem com íons tetravalentes

Analisaremos os resultados da modelagem para os defeitos gerados por íons tetravalentes (R^{4+}=Fe, Ti, Pt e Ru). Analisamos todas as possibilidades de substituição para os dopantes incorporados no sítio de Cd^{2+}, Sr^{2+}, Zn^{2+} e Sn^{4+}. Temos inicialmente a formação de dois tipos de defeitos: os defeitos isovalentes e os defeitos aliovalentes. Para a formação do defeito isovalente, consideraremos a incorporação do íon R^{4+} no sítio de Sn^{4+} em que não há necessidade de mecanismos de compensação de cargas. Já para o caso da formação dos defeitos aliovalentes, é necessário introduzirmos mecanismos de compensação de cargas.

A justificativa para simularmos a substituição dos íons tetravalentes nos sítios divalentes, uma vez que parece óbvio que os dopantes tetravalentes prefeririam o sítio de Sn,

está apoiada por Begg et al. [132] que relatam a presença de dopante tetravalente (Pu^{4+}) em sítios divalentes (Ca^{2+}) da perovskita $CaTiO_3$ que exibem a mesma estrutura ortorrômbica que a $SrSnO_3$. Consideramos cinco mecanismos de compensação de cargas, como pode ser visto na Tabela 15.

Tabela 15: Esquemas de reação consideradas devido à incorporação de Fe e Ti no $SrSnO_3$, Ti e Pt no $ZnSnO_3$ e Pt e Ru no $CdSnO_3$

Sítio	Compensação de carga	Reação
M^{2+}	I. Vacância de M	$RO_2 + 2M_M \rightarrow R_M^{\bullet\bullet} + V_M'' + 2MO$
	II. Vacância de estanho	$RO_2 + 0{,}5Sn_{Sn} + M_M \rightarrow R_M^{\bullet\bullet} + 0.5V_{Sn}'''' + MO + 0.5SnO_2$
	III. Interstício de oxigênio	$RO_2 + M_M \rightarrow R_M^{\bullet\bullet} + O_i'' + MO$
	IV. Antisítio (M_{Sn}'')	$RO_2 + M_M + Sn_{Sn} \rightarrow R_M^{\bullet\bullet} + M_{Sn}'' + SnO_2$
Sn^{4+}	V. Autocompensação	$RO_2 + Sn_{Sn} \rightarrow R_{Sn} + SnO_2$

A Figura 12 mostra a energia da solução por defeito para a incorporação de R^{4+} nos sítios de Sr, Cd, Zn e Sn. Para dopantes tetravalentes, existem cinco mecanismos de incorporação diferentes. Do primeiro ao quarto mecanismo são substituições nos cátions divalentes de cada estanato em questão, onde a compensação de carga pode ocorrer. O quinto mecanismo é a autocompensação. Como pode ser visto, o mecanismo com a menor energia de solução para substituição de R^{4+} é o de autocompensação. O que era esperado, já que nenhum defeito de compensação de carga está exigindo manter a neutralidade do material.

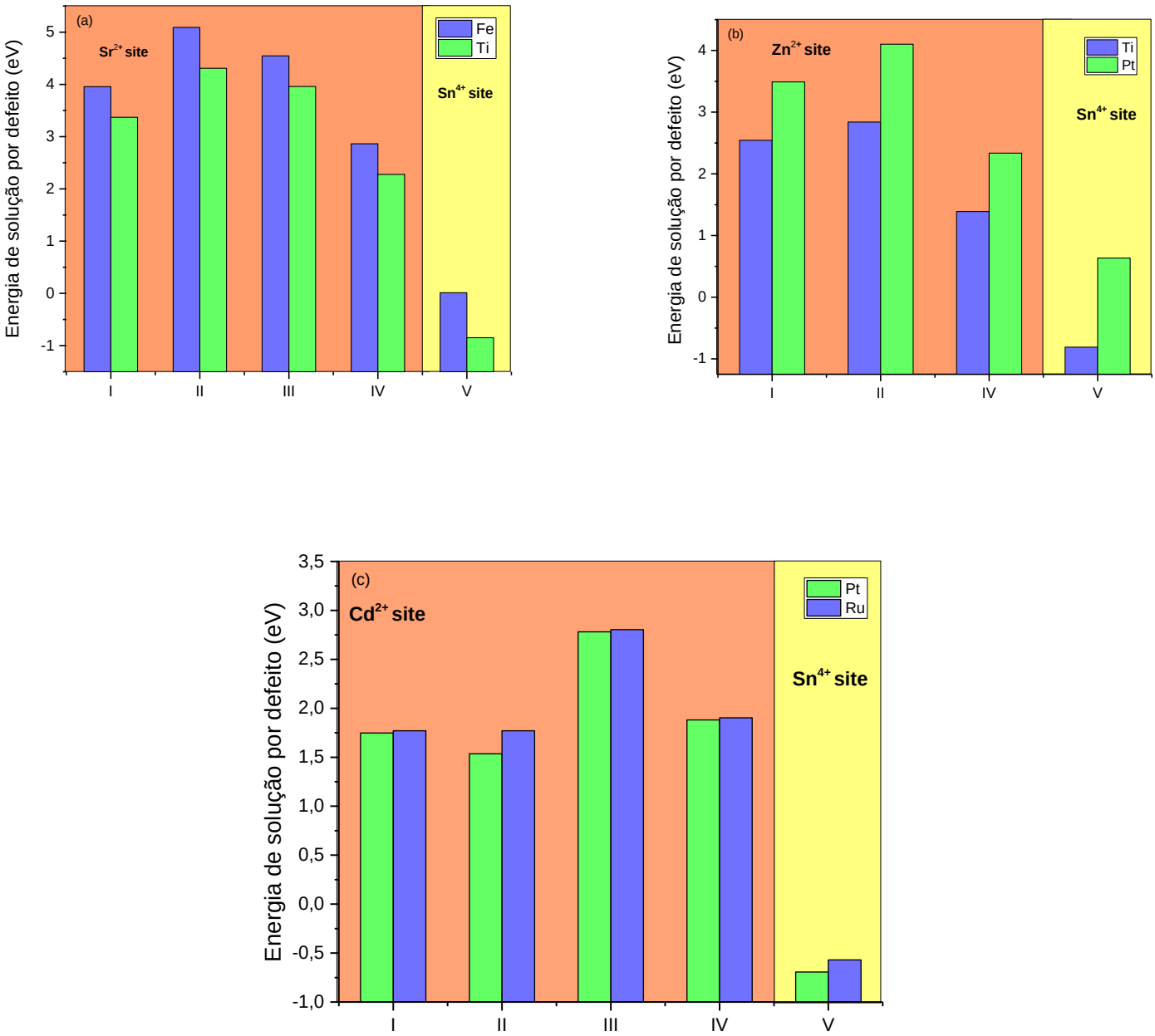

Figura 12: Energia de solução calculada de dopantes tetravalentes nos sítios de M ou Sn em (a) $SrSnO_3$, (b) $ZnSnO_3$ e (c) $CdSnO_3$ *versus* esquema de defeitos

Este resultado mostra que o Fe^{4+} é mais estável no hospedeiro $SrSnO_3$ que o Fe^{2+} e Fe^{3+}, já que a energia da solução para a incorporação de Fe^{2+} (0,702eV) (Figura *10*(a)) e Fe^{3+} (1.69eV) é maior (Figura 11(a)) do que a energia da solução Fe^{4+} (-0,32eV) (Figura 12(a)).

Esses resultados são consistentes com estudos experimentais que já mostraram composições com substituição parcial ou completa de Sn por outros cátions tetravalentes como

Ti, por exemplo, Oliveira et al. [69], Stanulis et al., [133] e Yamashita et al. [29]. Segundo os autores, a dopagem de Ti^{4+} no sítio Sn^{4+} leva a parâmetros de rede menores. Isso devido ao raio iônico menor do Ti^{4+} do que do Sn^{4+}.

O trabalho de Zeng et al [134] reportaram a incorporação do Ti^{4+} no sítio de Sn^{4+} no $ZnSnO_3$ devido o raio do íon Ti^{4+} ser semelhante ao raio do íon Sn; o valência de Ti (+4) é a mesma que Sn (+4), mas difere com Zn (+2). Ou seja, a substituição de Ti por Sn é razoável para manter o equilíbrio de carga.

Os autores que doparam o $CdSnO_3$ com Pt [135,136] e Ru [137] não relatam qual sítio os dopantes incorporaram, mas devido a confiabilidade dos nossos cálculos, uma vez que validamos a eficácia dos nossos parâmetros de potencial comparando as estruturas obtidas para os estanatos com as estruturas obtidas experimentalmente disponíveis na literatura (seção 5.1), podemos garantir a incorporação desses dopantes no sítio de Sn do $CdSnO_3$.

5.2.2.4. Dopagem com íons pentavalentes

Nesta seção, vamos discutir os resultados da modelagem dos defeitos gerados por íons pentavalentes (R^{5+}= V e Ta). Foram analisadas todas as possibilidades de incorporação para os íons dopantes nos sítios de Sr^{2+}, Zn^{2+} e Sn^{4+}. Para os casos analisados, temos a formação de defeitos aliovalentes.

Tabela 16: Esquemas de reação considerados devido à incorporação de V e Ta no $SrSnO_3$ e Ta no $ZnSnO_3$

Sítio	Compensação de carga	Reação
M^{2+}	I. Vacância de M	$R_2O_5 + 5M_M \rightarrow 2R_M^{\bullet\bullet\bullet} + 3V_M'' + 5MO$
	II. Vacância de estanho	$2R_2O_5 + 3Sn_{Sn} + 4M_M \rightarrow 4R_M^{\bullet\bullet\bullet} + 3V_{Sn}'''' + 3SnO_2 + 4MO$
	III. Interstício de oxigênio	$R_2O_5 + 2M_M \rightarrow 2R_M^{\bullet\bullet\bullet} + 3O_i'' + 2MO$
	IV. Antisítio (M_{Sn}'')	$R_2O_5 + MO + 2M_M + 3Sn_{Sn} \rightarrow 2R_M^{\bullet\bullet\bullet} + 3M_{Sn}'' + 3SnO_2$
Sn^{4+}	V. Vacância de M	$R_2O_5 + M_M + 2Sn_{Sn} \rightarrow 2R_{Sn}^{\bullet} + V_M'' + 2SnO_2 + MO$
	VI. Vacância de estanho	$2R_2O_5 + 5Sn_{Sn} \rightarrow 4R_{Sn}^{\bullet} + V_{Sn}'''' + 5SnO_2$
	VII. Interstício de oxigênio	$R_2O_5 + 2Sn_{Sn} \rightarrow 2R_{Sn}^{\bullet} + O_i'' + 2SnO_2$
	VIII. Antisítio (M_{Sn}'')	$R_2O_5 + MO + 3Sn_{Sn} \rightarrow 2R_{Sn}^{\bullet} + M_{Sn}'' + 3SnO_2$

Como mostrado na Figura 13, os mecanismos de incorporação no sítio de Sn têm energia de solução mais baixa do que aqueles incorporados nos sítios de Sr/Zn. Os valores negativos de energia de solução de incorporação de R^{5+} nos sítios de Sn sugerem solubilidade relativamente

maior no sítio de Sn. Isso pode ser empregado devido ao fato de que os raios iônicos (V = 0,54Å e Ta = 0,64Å) dos dopantes estão mais próximos dos raios iônicos de Sn (0,69Å), conforme Liu et al. 2017 [138] afirmaram. O esquema mais favorável para os dopantes pentavalentes é a incorporação no sítio Sn compensado pelo antisítio de Sr/Zn. Esse comportamento é justificável uma vez que os defeitos de antisítio são os defeitos intrínsecos com menor energia de solução.

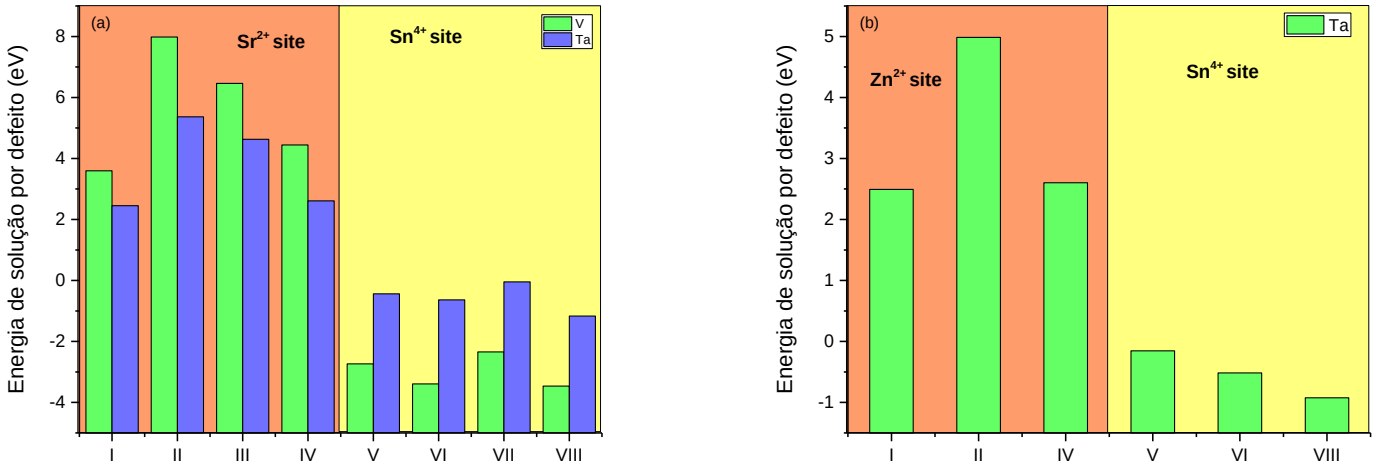

Figura 13: Energia de solução calculada de dopantes pentavalentes nos sítios de M ou Sn em (a) $SrSnO_3$ e (b) $ZnSnO_3$ *versus* esquema de defeito

5.2.2.5. Redução/Oxidação

Estudos experimentais revelaram a influência das propriedades de fotoluminescência [4, 13, 18, 26–29] e fotocatálise [12, 26, 28, 30, 31] via dopagem de Eu e Fe no $SrSnO_3$. Muitas das questões relacionadas com a melhoria destas propriedades estão associadas aos sítios que Eu e Fe incorporam na matriz hospedeira, redução e oxidação de dopantes e defeitos de compensação de carga. Nosso cálculo pode ser usado para investigar essas questões estimando quantitativamente as energias relacionadas à incorporação dos dopantes Eu e Fe.

A fim de investigar a redução de Eu^{3+} e a oxidação de Fe^{3+}, foi considerado um esquema de redução (atmosfera aberta). As equações para os processos são dadas nas Tabela 18 e Tabela 17. As energias de solução para cada esquema de redução e oxidação foram calculadas com base em um procedimento semelhante relatado anteriormente [107].

5.2.2.5.1. Oxidação Fe^{3+} a Fe^{4+}

Os íons de Fe no estado de carga 4+ são necessários para uma série de interessantes propriedades magnéticas, luminescentes e fotocatalíticas no $SrSnO_3$.

As equações usadas para o processo de oxidação se referem a uma atmosfera aberta (ar). As energias da solução para cada esquema de oxidação do Fe foram calculadas com base nessas equações. Por exemplo, a energia da solução (E_s) correspondente ao processo de oxidação do Fe em uma atmosfera aberta para a estrutura $SrSnO_3$ (a primeira equação na Tabela 17) é dada pela seguinte equação:

$$E_s = \frac{1}{2}\left[2E_{def}(Fe_{Sr}^{\bullet\bullet}) + 2E_{ion}^{IV,Fe} + 2E_{def}(V_{Sr}^{''}) + 2E_{latt}(SrO) - E_{latt}(Fe_2O_3) + 1.5ED_{O_2} + E_A^{O^{2-}}\right] \quad (18)$$

onde os termos $E_{rede}(SrO)$ e $E_{rede}(Fe_2O_3)$ são as energias da rede e o termo E_{def} é a energia de formação de defeito. $E_{ion}^{IV,Fe}$ é a energia de ionização [120], ED_{O_2} é a energia de dissociação do oxigênio [121] and $E_A^{O^{2-}}$ é a soma das duas primeiras afinidades eletrônicas do oxigênio [120].

Os prováveis processos de defeitos eletrônicos foram examinados quanto as condições de oxidação e redução; a energia dos estados de elétrons foi obtida assumindo um modelo de *'small polaron'*, conforme sugerido por Buscaglia et al. [107] e Fisher et al. [140], e os elétrons foram considerados localizados no sítio de Sn^{4+} (ou seja, um íon Sn^{3+}). O mesmo processo foi utilizado para calcular a energia da solução para redução do Eu e oxidação do Fe.

A Tabela 17 mostra os esquemas devido à oxidação de Fe e a energia da solução para cada esquema está na Figura 14. Os resultados mostram que o esquema de incorporação envolvendo oxidação é o esquema de maior energia.

Tabela 17: Esquemas de reação considerados devido à oxidação de Fe^{3+} para Fe^{4+} na estrutura $SrSnO_3$.

Sítio	Compensação de carga	Reação
M^{2+}	I. Vacância de estrôncio	$Fe_2O_3 + 2Sr_{Sr} + 2O_O \rightarrow 2Fe_{Sr}^{\bullet\bullet} + 2V_{Sr}^{''} + 2SrO + 1.5O_2$
	II. Vacância de estanho	$Fe_2O_3 + 2Sr_{Sr} + 2Sn_{Sn} + 0.5O_2 \rightarrow 2Fe_{Sr}^{\bullet\bullet} + V_{Sn}^{''''} + 2SrO + SnO_2$
	III. Interstício de oxigênio	$Fe_2O_3 + 2Sn_{Sn} + 0.5O_2 \rightarrow 2Fe_{Sr}^{\bullet\bullet} + 2O_i^{''} + 2SrO$
	IV. Antisítio ($Sr_{Sn}^{''}$)	$Fe_2O_3 + 2Sr_{Sr} + 2Sn_{Sn} \rightarrow 2Fe_{Sr}^{\bullet\bullet} + 2Sr_{Sn}^{''} + SnO_2 + 0.5O_2$
	V. Elétron	$Fe_2O_3 + 2Sr_{Sr} \rightarrow 2Fe_{Sr}^{\bullet\bullet} + 4e' + 2SrO + 0.5O_2$
Sn^{4+}	V. Autocompensação	$Fe_2O_3 + 2Sn_{Sn} + 0.5O_2 \rightarrow 2Fe_{Sn} + 2SnO_2$

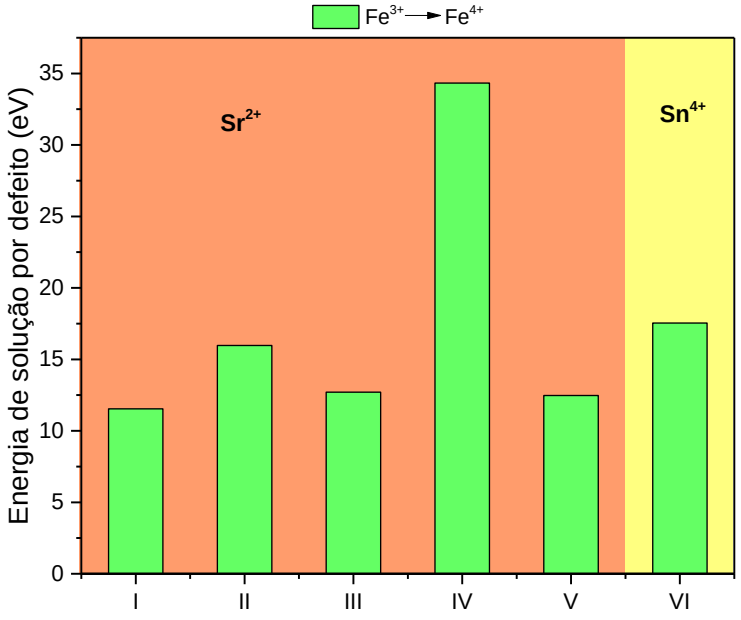

Figura 14: Energia de solução calculada para oxidação do Fe^{3+} para Fe^{4+} nos sítios de Sr ou Sn em $SrSnO_3$ *versus* esquema de defeito

A partir da Figura 14 temos que o mecanismo com menor energia de solução para oxidação do Fe^{3+} é a incorporação do Fe^{4+} no sítio de estrôncio compensada por vacância de estrôncio. A energia da solução para oxidação do $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{4+}$ em atmosfera aberta (11,25 eV) é maior do que para a substituição dos íons Fe^{3+} compensada por vacância de oxigênio ($V_{O1}^{\bullet\bullet}$) (1,69 eV, Figura 11), o que nos mostra que é mais provável ver íons Fe^{3+} se a amostra $SrSnO_3$ é calcinada em uma atmosfera aberta. Apesar de Liu et al. [59] relatarem a presença de Fe^{4+} no material através do espectro de fotoemissão, o Fe^{3+} é predominante no material. A maior quantidade de Fe^{3+} no material pode estar relacionada ao fato de que o custo energético para oxidar o Fe^{3+} para Fe^{4+} é muito elevado, de acordo com nossos resultados. Recentemente, Muralidharan et al. [2] investigaram as propriedades magnéticas do $SrSnO_3$:Fe^{3+}, através da análise de XPS nas amostras dopadas e não observaram a presença do Fe no estado de oxidação 4+ no material.

5.2.2.5.2. Redução Eu^{3+} a Eu^{2+}

Geralmente é observado nas amostras produzidas em uma atmosfera redutora a emissão de fotoluminescência do íon Eu^{2+}. No entanto, em alguns casos, a redução de Eu^{3+} pode ocorrer sem o uso de uma atmosfera redutora. Para investigar a redução de Eu^{3+}, um esquema (isto é, atmosfera aberta) foi considerado para a estrutura $SrSnO_3$.

Quando a redução do Eu^{3+} para Eu^{2+} ocorre, só é necessário compensação de carga para a substituição do Eu no Sn. A Tabela 18 mostra as equações do processo combinado de redução-dopagem em uma atmosfera aberta. As energias de solução referentes a cada uma das reações da Tabela 18 estão apresentadas na Figura 15. A partir da Figura 15 podemos ver que o esquema mais favorável para a redução de Eu^{3+} é a substituição isovalente, isso poderia estar relacionado a um grau de correlação entre o tamanho do dopante, a valência do dopante e o fato de que nenhuma compensação de carga é necessária.

Como podemos ver na Figura 15, o esquema mais favorável para o processo de redução do Eu^{2+} é o esquema isovalente, uma vez que nenhuma compensação de carga é necessária e os íons Sr^{2+} e Eu^{2+} possuem raios iônicos muito próximos (1,44 Å e 1,17 Å [123], respectivamente).

Wang et al. [68] também relataram uma emissão que não é caracterizada por Eu^{3+}. Uma explicação mais provável, segundo os autores, é que esta emissão é causada pelo Eu^{2+}. Dos resultados de EPR de Patel et al. [24], infere-se que os íons Eu^{2+} estão localizados no sítio Sr^{2+} na rede $SrSnO_3$.

Comparando as energias da solução para a introdução de Eu^{3+} (Figura *11*(a)) com as energias da solução para o processo de redução de $Eu^{3+} \rightarrow Eu^{2+}$ (Figura *15*), o processo de redução do Eu não é mais estável que o Eu trivalente, uma vez que o processo de redução de Eu (3,54 eV) tem maior energia de solução do que Eu trivalente (1,28 eV). Isso indica que é mais provável ver íons Eu^{3+} se a amostra de $SrSnO_3$ for calcinada em uma atmosfera aberta.

Wang et al. [68] produziram $SrSnO_3$:Eu sintetizado por dois métodos, o método de combustão e o método de coprecipitação. Segundo eles, a emissão atribuída a Eu^{2+} aparece para os nanocristais sintetizados pelo método de combustão e desaparece absolutamente para os nanocristais dopados sintetizados pelo método de coprecipitação. Segundo os autores, os íons Eu^{3+} introduzidos nos locais Sr^{2+} de $SrSnO_3$ e facilmente reduzidos a Eu^{2+} com a reação instantânea a baixa temperatura. Por outro lado, o Eu^{3+} é reduzido a Eu^{2+} de maneira difícil quando os nanocristais foram obtidos pelo método de coprecipitação.

Com base nessas informações, podemos inferir que a redução do Eu^{3+} ocorreu apenas em atmosfera aberta se a preparação da amostra foi realizada com a reação instantânea a baixa

temperatura. A evidência experimental para a coexistência de Eu^{3+}/ Eu^{2+} vem de outras fontes [48]. Patel et al. [48] confirmaram por espectroscopia EPR em $BaSnO_3$, que é semelhante a SrSnO3, a presença de Eu^{3+} e Eu^{2+}.

Tabela 18: Esquemas de reação considerados devido à redução de Eu^{3+} para Eu^{2+} na estrutura $SrSnO_3$

Sítio	Compensação de carga	Reação
Sr^{2+}	I. Autocompensação	$Eu_2O_3 + Sr_{Sr} \rightarrow 2Eu_{Sr} + 2SrO + 0.5O_2$
Sn^{4+}	II. Vacância de oxigênio	$Eu_2O_3 + 2Sn_{Sn} + O_O \rightarrow 2Eu'_{Sn} + 2V_O^{\bullet\bullet} + 2SnO_2 + 0.5O_2$
	III. Interstício de estrôncio	$Eu_2O_3 + 2Sn_{Sn} + 2SrO \rightarrow 2Eu'_{Sn} + 2Sr_i^{\bullet\bullet} + 2SnO_2 + 0.5O_2$
	IV. Interstício de estanho	$Eu_2O_3 + 2Sn_{Sn} \rightarrow 2Eu'_{Sn} + Sn_i^{\bullet\bullet\bullet\bullet} + SnO_2 + 0.5O_2$
	V. Buraco	$Eu_2O_3 + 2Sn_{Sn} + 0.5O_2 \rightarrow 2Eu'_{Sn} + 4h^{\bullet} + 2SnO_2$

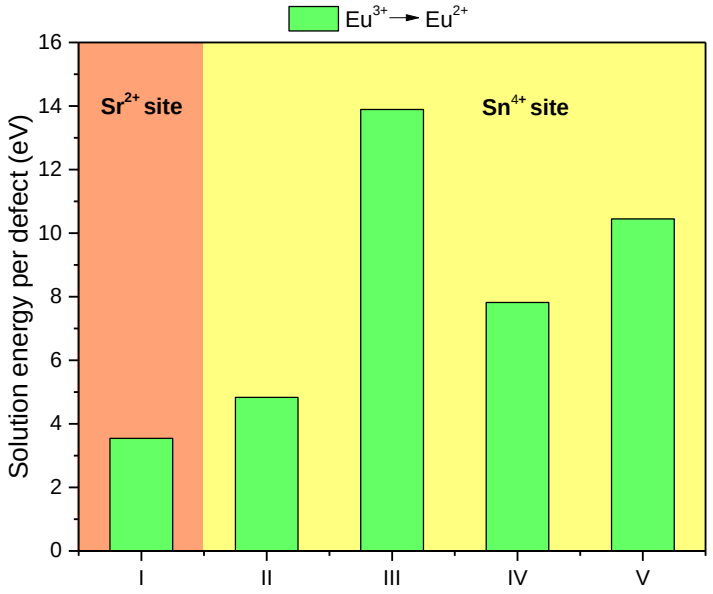

Figura 15: Energia de solução calculada para redução do Eu^{3+} para Eu^{2+} nos sítios de Sr ou Sn em $SrSnO_3$ *versus* esquema de defeito

5.2.3. Distorção local em torno do defeito

A distância de interatômica A/B-O e o ângulo de ligação B-O-B são parâmetros estruturais importantes que influenciam as propriedades da estrutura da perovskita (ABO_3).

Existe uma relação muito próxima entre as propriedades de transporte de portadores de carga e as distâncias A/B-O na estrutura da perovskita [100,141–143]. Segundo Stanulis et al. [144], a distorção da linearidade da ligação Sn-O-Sn tem uma grande influência sobre as propriedades fotocatalíticas de estanatos.

Alguns trabalhos relatam as mudanças na distância interatômica devido à incorporação de dopantes [52, 53]. Segundo alguns autores [52, 44], o menor comprimento da ligação Sr-O em $SrSnO_3$ em relação a Ba-O a partir de $BaSnO_3$ facilita o transporte de portadores de carga, especialmente os elétrons fotoinduzidos. Esses elétrons fotoinduzidos podem reagir com o O_2 adsorvido na superfície do óxido, o que torna $SrSnO_3$ melhor para aplicação na fotocatálise do que o $BaSnO_3$ [69]. Com base na importância da distância M-O ($MSnO_3$, M = Sr, Ba e Cd), vimos a importância de estimar as distâncias interatômicas para todos os dopantes incorporados em $SrSnO_3$, $CdSnO_3$ e $ZnSnO_3$. Das Tabela 19-Tabela 21 mostram as mudanças nas distâncias interatômicas para dopagem nos sítios de Sn e M (M=Cd, Sr e Zn), com todos os dopantes tratados na seção 5.2.2.

A Tabela 19 mostra as mudanças nas distâncias interatômicas para dopagem no sítio de Sn. É importante notar que, em geral, as distâncias Sn-O1/O2 aumentam quando ocorre dopagem com os dopantes com raios iônicos maiores que o raio iônico do Sn. Os dopantes que possuem um raio iônico maior que o íon Sn^{4+} produziram um alongamento da distância interatômica, com exceção do vanádio, que é o íon com o menor raio iônico de todos os elementos envolvidos neste trabalho e mostrou um aumento na distância R-O2, mesmo comportamento que os íons com raios iônicos maiores que Sn. Enquanto isso, os dopantes com menores raios iônicos mostram uma diminuição nas distâncias Sn-O1/O2, no $SrSnO_3$.

As mudanças calculadas para as distâncias interatômicas selecionadas causadas pela incorporação de dopantes nos locais dos átomos Sr são mostradas na Tabela 20. Pode-se observar, na maioria dos casos, que as distâncias interatômicas entre dopantes e átomos de oxigênio (O1 e O2) no sítio de Sr se tornam mais curtas, uma razão possível para tais mudanças nos valores de comprimento é a diferença significativa no raio iônico dos íons R quando comparado com o íon Sr^{2+} (1,44 Å), cujo raio é maior que o dos dopantes de $SrSnO_3$.

Tabela 19: Mudanças nas distâncias interatômicas para incorporação de dopantes nos sítios dos átomos de Sn no composto $SrSnO_3$. Os números entre parênteses indicam o número de distâncias equivalentes. Os valores positivos indicam um alongamento da distância interatômica e o valor negativo indica o comportamento oposto.

Dopante		Raio (Å)	Sn		
			R-O1 (x2)	R-O2(x2)	R-O2(x2)
R^{2+}	Ni	0,69	0,093	0,083	0,092
	Cu	0,73	0,110	0,098	0,108
	Fe	0,78	0,132	0,119	0,129
	Eu	1,17	0,327	0,316	0,317
R^{3+}	Cr	0,61	-0,026	-0,031	-0,026
	Fe	0,64	-0,013	-0,017	-0,013
	Er	0,89	0,149	0,146	0,146
	Tb	0,92	0,176	0,172	0,172
	Eu	0,94	0,195	0,191	0,192
	Sm	0,95	0,205	0,202	0,202
	La	1,03	0,270	0,267	0,267
	Bi	1,03	0,298	-0,734	0,303
R^{4+}	Fe	0,58	-0,106	-0,105	-0,104
	Ti	0,60	-0,128	-0,132	-0,129
R^{5+}	V	0,54	-0,365	0,312	0,335
	Ta	0,64	-0,131	-0,129	-0,130

Vale a pena notar que a incorporação de íons divalentes nos sítios de Sr tem o mesmo comportamento, todos os íons alongam e contraem a distância R-O nas mesmas condições. Para dopantes trivalentes, pode-se observar que, na maioria dos casos, as distâncias interatômicas entre dopantes e átomos de oxigênio (O1 e O2) no sítio de Sr tornam-se menores, com exceção da maior distância R-O2 (última coluna) que aumenta a distância interatômica para todos os dopantes. Do trabalho de Basu et al. [30] temos uma justificativa para as mudanças na distância interatômica do Eu^{3+} no sítio de Sr^{2+} que diz que o Eu^{3+} sendo menor em relação ao Sr^{2+} atrai os átomos de oxigênio para mais perto, encurtando a ligação Eu-O, conforme mostra nossos resultados.

Conforme discutido anteriormente, as distâncias Sr-O em $SrSnO_3$ são mais curtas do que as distâncias Ba-O em $BaSnO_3$ e isso facilita o transporte do portador de carga [52, 44]. Portanto, acreditamos que este encurtamento da distância R-O com R no local Sr^{2+} levará a melhores condições de transporte de carga. Parece que para os dopantes no sítio de Sr, como Er^{3+}, Tb^{3+}, Sm^{3+} e La^{3+}, a distorção estrutural resultante é menor do que para outros dopantes. Ao comparar os resultados nas Tabela 19 e Tabela *20*, podemos ver que as mudanças na distância interatômica Sr-O são maiores do que para Sn-O. Foi relatado anteriormente em alguns trabalhos experimentais que o ambiente octaédrico sobre o estanho é relativamente

insensível a substituições em comparação com Sr-O, e isso pode ser devido ao fato da ligação Sn-O ser mais covalente do que a ligação Sr-O [23,147].

Tabela 20: Mudanças nas distâncias interatômicas para incorporação de dopantes nos sítios do átomo Sr no composto $SrSnO_3$. Os números entre parênteses indicam o número de distâncias equivalentes. Os valores positivos indicam um alongamento da distância interatômica e o valor negativo indica o comportamento oposto

Dopante		Raio (Å)	Sr							
			R-O1 (x1)	R-O1 (x1)	R-O1 (x1)	R-O1 (x1)	R-O2 (x2)	R-O2 (x2)	R-O2 (x2)	R-O2 (x2)
R^{2+}	Ni	0,69	-0,387	0,791	-0,950	0,159	-0,399	0,619	0,362	-0,348
	Cu	0,73	-0,485	0,737	-0,773	0,236	-0,396	0,568	0,336	-0,314
	Fe	0,78	-0,385	0,737	-0,771	0,168	-0,416	0,592	0,345	-0,336
	Eu	1,17	-0,010	0,702	-0,702	0,159	-0,124	0,519	0,296	-0,375
R^{3+}	Cr	0,61	-0,451	0,045	0,243	-0,198	-0,438	-0,642	0,262	0,174
	Fe	0,64	-0,470	-0,673	0,061	0,036	-0,464	0,175	-0,004	0,048
	Er	0,89	-0,139	-0,267	0,161	-0,021	-0,133	-0,268	-0,143	0,110
	Tb	0,92	-0,214	-0,213	0,198	0,084	-0,102	-0,231	-0,150	0,087
	Eu	0,94	-0,065	-0,199	0,087	-0,025	-0,074	-0,226	-0,165	0,081
	Sm	0,95	-0,058	-0,182	0,063	-0,019	-0,059	-0,209	-0,166	0,067
	La	1,03	0,034	-0,110	-0,076	-0,043	0,023	-0,174	-0,179	0,023
	Bi	1,03	-0,545	0,076	0,285	-0,037	-0,783	0,131	0,172	0,221
R^{4+}	Fe	0,58	-0,763	0,206	-0,526	0,195	-0,702	0,006	0,387	-0,306
	Ti	0,60	-0,614	-0,847	0,023	-0,076	-0,718	0,302	0,107	0,098
R^{5+}	V	0,54	-0,252	-0,666	-0,939	0,296	-0,195	-0,779	-0,760	0,264
	Ta	0,64	-0,451	0,443	-0,581	0,284	-0,526	0,344	-0,903	-0,115

NaTabela 21 temos as mudanças nas distâncias interatômicas para incorporação de dopantes nos sítios dos átomos de Cd e Sn no composto $CdSnO_3$ e na Tabela 22 temos as mudanças nas distâncias interatômicas para incorporação de dopantes nos sítios dos átomos de Zn e Sn no composto $ZnSnO_3$. De forma geral vemos uma diminuição das distâncias interatômicas de ambos com a dopagem tanto nos sítios Cd/Zn, quanto no Sn.

Mizoguchi et al. [100] compararam a estrutura do $CdSnO_3$ com a do $CaSnO_3$, segundo eles as distâncias Ca-O são muito sensíveis ao tamanho do íon Ca. Sendo o raio iônico do Cd^{2+} menor que o do Ca^{2+}, como consequência, as ligações Cd-O são menores do que as de Ca-O. Isto tem implicações para a estrutura eletrônica e propriedades ópticas, como por exemplo uma maior mobilidade eletrônica. O que torna o $CdSnO_3$ um excelente condutor eletrônico [148]. Uma vez que tanto os dopantes de $CdSnO_3$ quanto de $ZnSnO_3$ possuem raio iônico menor que os íons da matriz hospedeira e provocaram um encurtamento das distâncias, isso também pode provocar uma maior mobilidade eletrônica nos hospedeiros em questão.

Tabela 21: Mudanças nas distâncias interatômicas para incorporação de dopantes nos sítios dos átomos de Cd e Sn no composto $CdSnO_3$. Os números entre parênteses indicam o número de distâncias equivalentes. Os valores positivos indicam um alongamento da distância interatômica e o valor negativo indica o comportamento oposto

Dopante R	Raio (Å)	Cd				Sn		
		R-O1 (x1)	R-O1 (x1)	R-O2 (x2)	R-O2 (x2)	R-O1 (x1)	R-O2 (x2)	R-O2 (x2)
Pt	0,62	-0,240	-0,373	-0,220	-0,580	-0,084	-0,091	-0,090
Ru	0,62	-0,240	-0,395	-0,220	-0,653	-0,108	-0,106	-0,106

Tabela 22: Mudanças nas distâncias interatômicas para incorporação de dopantes nos sítios dos átomos de Zn e Sn no composto $ZnSnO_3$. Os números entre parênteses indicam o número de distâncias equivalentes. Os valores positivos indicam um alongamento da distância interatômica o valor negativo indica o comportamento oposto

opante R	Raio (Å)	Zn		Sn	
		R-O (x3)	R-O (x3)	R-O (x3)	R-O(x3)
Mn	0,67	-0,003	0,391	0,278	-0,257
Al	0,53	-0,285	-0,238	-0,081	-0,200
Ti	0,60	-0,186	-0,412	-0,094	-0,176
Ta	0,64	-0,158	0,203	-0,098	-0,154

Da Tabela 23 podemos ver o ângulo Sn-O-Sn do $SrSnO_3$ dopado no sítio de Sn^{2+}. Para o sistema puro, os valores calculados são de 153,96° e 154,53°, o que está em excelente concordância com o valor experimental [102]. Na dopagem no sítio do Sn, comparando com o ângulo Sn-O-Sn do $SrSnO_3$ puro e dopado, podemos notar que quanto menor o raio do dopante maior o ângulo Sn-O-Sn. A dopagem causa uma grande mudança no ambiente perto do local dopado. O grupo de terras raras leva a uma diminuição do ângulo Sn-O-Sn, enquanto os outros dopantes trivalentes levam a um aumento. Foi relatado para $SrTiO_3$ por Park et al. [143] que um aumento no ângulo Ti-O-Ti devido dopagem por $V^{5+,}$ Nb^{5+} e Ta^{5+} no sítio de $Ti^{4+,}$ resulta na ampliação da largura da banda 3d do Ti^{4+}, que então gera um *band gap* menor. O trabalho experimental [41] relatou que a distorção da estrutura no $SrSnO_3$ leva à absorção no visível, o que é de fundamental importância para a aplicação fotocatalítica do material [21].

Podemos ver que a dopagem no Sr^{2+} diminui o ângulo Sn-O-Sn (ver Tabela 24), com exceção do Eu^{2+}. A substituição no Sr tende a diminuir o ângulo Sn-O-Sn, exceto Eu^{2+}, enquanto a substituição no local do Sn causa uma diminuição no ângulo Sn-O-Sn para o grupo de terras

raras investigadas e para os outros dopantes o ângulo Sn-O-Sn aumenta. Vemos que a substituição do Eu^{2+} no sítio de Sr^{2+} não acarreta uma variação muito grande do ângulo de Sn-O-Sn como os outros dopantes. A justificativa é que o raio do Eu^{2+} é o mais próximo do Sr^{2+} em comparação com os outros dopantes e ambos possuem valência 2+, ou seja, a perturbação por essa substituição é menor.

De acordo com as Refs. [100,149], em $MSnO_3$ (M = Ba, Sr e Ca), quanto maior a distorção de Sn-O-Sn, maior o *gap*. Este efeito é conhecido nas perovskitas de óxidos de metal de transição d^0, como $SrTiO_3$ / $CaTiO_3$ e $KtaO_3$ / $NaTaO_3$ [141].

No entanto, de acordo com as Ref. [100,149,150], o $CdSnO_3$ e o $ZnSnO_3$ não apresentam o mesmo comportamento. Os orbitais de átomos alcalino-terrosos não contribuem diretamente para a estrutura eletrônica perto do nível de Fermi, é o caso de $SrSnO_3$. Em contraste, no $CdSnO_3$ os orbitais do cádmio contribuem para a estrutura eletrônica perto do nível de Fermi. O *band gap* do $CdSnO_3$ é relativamente pequeno (3,0 eV) [149].

Tabela 23: Ângulos R-O-Sn de $SrSnO_3$ dopado em sítios de Sn.

Dopante		Raio (Å)	Sn		
			Sn-O1-Sn ângulo (deg)	Sn-O2-Sn ângulo (deg)	Sn-O2-Sn ângulo (deg)
R^{2+}	Ni	0,69	157,08	156,89	158,12
	Cu	0,73	156,33	157,35	158,06
	Fe	0,78	155,32	155,20	155,36
	Eu	1,17	146,18	146,73	147,72
R^{3+}	Cr	0,61	157,95	158,17	158,63
	Fe	0,64	157,41	158,06	157,65
	Er	0,89	150,83	151,28	151,63
	Tb	0,92	149,76	150,62	150,24
	Eu	0,94	148,99	149,90	149,95
	Sm	0,95	148,61	149,06	149,53
	La	1,03	146,14	146,46	147,21
	Bi	1,03	150,95	149,38	-
R^{4+}	Fe	0,58	147,49	157,49	157,99
	Ti	0,60	158,35	158,91	158,97
R^{5+}	V	0,54	161,69	161,86	162,37
	Ta	0,64	156,36	156,89	157,04

De acordo com Gou, et al [150], para $ZnSnO_3$, o grau de distorção de inclinação octaédrica é um pouco menor do que o do $CdSnO_3$, mas o *gap* calculado é muito maior do que o do $CdSnO_3$ [100,149]. Portanto, a distorção em $MSnO_3$ (M = Zn e Cd) não tem influência direta no gap, embora diminua de $ZnSnO_3$ [100,149].

Tabela 24: Ângulos Sn-O-Sn de $SrSnO_3$ dopado em sítios de Sr

Dopante		Raio (Å)	Sr				
			Sn-O1-Sn ângulo (deg)	Sn-O1-Sn ângulo (deg)	Sn-O2-Sn ângulo (deg)	Sn-O2-Sn ângulo (deg)	Sn-O2-Sn ângulo (deg)
R^{2+}	Ni	0,69	142,27	154,34	145,93	-	-
	Cu	0,73	142,34	154,70	145,96	-	-
	Fe	0,78	142,13	-	145,29	-	-
	Eu	1,17	154,27	157,22	154,74	154,91	157,97
R^{3+}	Cr	0,61	126,24	-	138,22	147,77	-
	Fe	0,64	136,21	140,48	133,26	-	-
	Er	0,89	144,86	150,77	145,47	152,52	154,19
	Tb	0,92	146,67	151,33	146,95	152,86	154,27
	Eu	0,94	148,09	151,74	148,13	152,95	154,30
	Sm	0,95	148,75	151,90	148,73	153,06	154,33
	La	1,03	152,73	152,90	152,76	153,46	154,47
	Bi	1,03	127,26	154,01	120,07	149,47	-
R^{4+}	Fe	0,58	125,26	142,88	131,39	144,03	-
	Ti	0,60	128,26	130,13	124,87	-	-
R^{5+}	V	0,54	126,48	146,87	138,31	138,47	142,33
	Ta	0,64	134,83	150,93	129,03	136,20	-

Tabela 25: Ângulos Sn-O-Sn de $CdSnO_3$ dopado em sítios de Cd

Dopante R	Raio (Å)	Cd			
		Sn-O1-Sn ângulo (deg)	Sn-O1-Sn ângulo (deg)	Sn-O2-Sn ângulo (deg)	Sn-O2-Sn ângulo (deg)
Ru	0,62	125,33	136,09	128,44	138,53
Pt	0,62	125,87	135,90	128,60	139,36

Tabela 26: Ângulos de R-O-Sn de $CdSnO_3$ dopado em sítios de Sn

Dopante R	Raio (Å)	Sn		
		Sn-O1-Sn ângulo (deg)	Sn-O2-Sn ângulo (deg)	Sn-O2-Sn ângulo (deg)
Ru	0,62	144,06	145,68	146,56
Pt	0,62	143,45	145,18	145,93

Tabela 27: Ângulos Sn-O-Sn ângulos de $ZnSnO_3$ dopado em sítios de Zn

Dopante R	Raio (Å)	Zn	
		Sn-O-Sn ângulo (deg)	Sn-O-Sn ângulo (deg)
Mn	0,67	139,82	-
Al	0,53	124,37	136,92
Ti	0,60	124,43	135,00
Ta	0,64	128,73	135,54

Tabela 28: Ângulos R-O-Sn ângulos de $ZnSnO_3$ dopado em sítios de Sn

Dopante R	Raio (Å)	Sn	
		Sn-O-Sn ângulo (deg)	Sn-O-Sn ângulo (deg)
Mn	0,67	134,30	138,53
Al	0,53	141,95	143,21
Ti	0,60	139,80	140,22
Ta	0,64	138,11	139,22

Embora, as distorções nos ângulos Sn-O-Sn do $CdSnO_3$ e do $ZnSnO_3$ não tenham efeito no *gap* do material, nas Tabela 25 e Tabela 26 temos os ângulos Sn-O1-Sn e Sn-O2-Sn do $CdSnO_3$ dopado no sítio de Cd e Sn, respectivamente. Enquanto nas Tabela 27 e Tabela 28, temos os ângulos Sn-O-Sn do $ZnSnO_3$ dopado no sítio de Zn e Sn. De acordo com Mizoguchi et al. [100] o ângulo Sn-O1-Sn e Sn-O2-Sn do $CdSnO_3$ é de, aproximadamente, 142,3° e 145,00°, respectivamente, enquanto o do $ZnSnO_3$ é, aproximadamente, 138,19° [151].

Vemos que para o $CdSnO_3$ há uma diminuição dos ângulos Sn-O1/O2-Sn na substituição de Ru e Pt no Cd enquanto há um aumento quando dopado no Sn. Ao passo que o $ZnSnO_3$ não apresenta uma tendência clara de comportamento em relação às mudanças em Sn-O-Sn.

5.3. Superfície e morfologia

Nos últimos anos, desenvolver maneiras de adaptar a estrutura de materiais a morfologias específicas tem sido um dos objetivos importantes dos cientistas de materiais [43,73]. A forma e o tamanho dos materiais inorgânicos são bem conhecidos por terem grandes

efeitos em suas propriedades amplamente variáveis [152,153]. Muito esforço tem sido dedicado à síntese de nanopartículas semicondutoras com diferentes morfologias, como fios, bastões, [154] cubos [155,156], esferas ocas, [157,158] e tetrápodes, [159,160] por suas propriedades específicas e potenciais aplicações correspondentes.

Está bem estabelecido que a atividade fotocatalítica dos fotocatalisadores é altamente dependente da forma. Assim, estudos prévios foram focaram na modulação da morfologia para a melhora da atividade fotocatalítica [71]. A explicação sobre as atividades fotocatalíticas melhoradas devido à modulação morfológica pode ser resumida, primeiramente, pelo fato de que a modulação morfológica dos fotocatalisadores pode apresentar grande área de superfície específica para absorção de mais fótons e reagentes, o que leva ao aumento de sítios ativos fotocatalíticos. Em segundo lugar, as estruturas finas do fotocatalisador podem reduzir o tempo do transportador de carga fotogerado, transferindo-o do interior para a superfície para participar nas reações fotocatalíticas. Finalmente, a mudança do *bandgap* do fotocatalisador causada pela diminuição do tamanho do grão também pode explicar a atividade fotocatalítica aumentada [71].

Informações como quais superfícies constituem o grão do material e suas respectivas terminações são de grande importância para fotocatálise, como podemos ver nos trabalhos de Xu et al. [73] e Zhang et al. [161], pois a disposição dos íons não é a mesma em todas as superfícies do material.

Em uma primeira etapa, todas as superfícies foram geradas e a superfície apresentando a menor energia superficial foi determinada (Tabela 29 e Tabela 30). Como muitos cortes de superfície atravessam uma camada de cátions completa com todos os cátions na mesma profundidade, muitas permutações da estrutura de um corte de superfície tinham que ser analisadas. As Tabela 29 e Tabela 30 mostram energia de ligação e a energia de superfície antes e após a relaxação da superfície, a fração de área superficial que é observada na morfologia e a terminação dos íons na superfície.

A morfologia das partículas geradas a partir das energias de ligação são mostradas nas Figura 16(a) para o $SrSnO_3$ e Figura 17(a) para o $CdSnO_3$. A energia de ligação da superfície (010) é menor se comparada com todas as outras superfícies. Isso indica que os íons próximos a essas superfícies são fracamente ligados. Assim, a taxa de crescimento das superfícies do $SrSnO_3$ e $CdSnO_3$ deve ser preferencial para a superfície (010) e suas superfícies simetricamente equivalentes. Contudo, as superfícies que aparecem na morfologia de equilíbrio não aparecem no modelo baseado em crescimento do $SrSnO_3$ e $CdSnO_3$.

Tabela 29: Energias de ligação de superfície não relaxada e relaxada, área de superfície e suas terminações do $SrSnO_3$

$SrSnO_3$					
Índice	Energia de ligação (eV)	Energia de superf. não relax. (Jm^{-2})	Energia de superf. relax. (Jm^{-2})	Área da Superfície	Terminações
0 0 1	0,546	3,753	1,554	46,80	O-O-O-O
0 1 0	0,206	2,018	1,092	32,81	Sr-Sr-Sr-Sr-O-O-O-O
0 1 1	0,772	4,369	0,451	46,20	O-O-O-O
0 1 2	2,267	7,277	0,530	57,16	Sn-Sn-
0 2 1	2,057	7,906	2,067	99,19	O-O-
1 0 0	0,548	3,827	1,560	80,61	O-O-
1 0 1	0,431	2,100	1,102	65,77	O-O-O-O-O-O-
1 0 2	1,976	5,018	0,220	104,39	O-O-
1 1 0	1,132	6,257	1,438	73,50	Sr-Sr-
1 1 1	1,110	4,956	1,667	109,43	Sn-Sn-
1 1 2	1,725	4,471	0,848	80,26	O-O-
1 2 0	1,127	4,656	1,989	103,59	Sn-Sn-Sr-Sr-
1 2 1	0,909	3,280	1,116	98,07	O-O-O-O-
2 0 0	0,548	3,827	1,560	56,67	Sr-Sr-O-O-O-O
2 0 1	1,947	4,972	1,605	104,39	O-O-O-O-
2 1 0	2,141	7,771	0,259	92,91	O-O-O-O-O-O-
2 1 1	1,988	5,197	0,682	108,668	O-O-O-O-
2 2 0	1,132	6,257	1,438	56,677	O-O-

As partículas construídas a partir da energia da superfície não relaxadas são mostradas na Figura 16(b) e Figura 17(b), para o $SrSnO_3$ e $CdSnO_3$, respectivamente. A morfologia da partícula construída a partir das energias de superfície relaxada é mostrada nas Figura 16(c) e Figura 17(c), para o $SrSnO_3$ e $CdSnO_3$, respectivamente. Esta morfologia é dominada pelas superfícies (210) e (011) no $CdSnO_3$ e pelas superfícies (102) e (210) no $SrSnO_3$.

As superfícies com menor energia após a relaxação foram (102) e (012) para o $SrSnO_3$ e $CdSnO_3$, respectivamente. Ambas as superfícies com menor energia no $SrSnO_3$ e no $CdSnO_3$ são terminadas por íons de O. Xu et al. [73] mostraram que Cu_2O com superfícies de cristal (111) expostas possuem atividade fotocatalítica muito maior do que Cu_2O com superfícies de cristal (100) expostas. Uma justificativa para isso poderia ser as terminações de íons nestas superfícies. Uma vez que se trata de um trabalho experimental, não é possível obter essa informação, de modo que uma investigação mais aprofundada é necessária.

Tabela 30: Energias de ligação de superfície não relaxada e relaxada, área de superfície e suas terminações do $CdSnO_3$

$CdSnO_3$					
Índice	Energia de ligação (eV)	Energia de superf. não relax. (Jm^{-2})	Energia de superf. relax. (Jm^{-2})	Área da Superfície	Terminações
0 0 1	0,559	4,103	1,414	43,883	O-O-O-O-
0 1 0	0,225	2,376	1,050	30,434	O-O-O-O-
0 1 1	0,759	4,600	1,892	53,404	Cd-Cd-O-O-O-O-
0 1 2	2,331	7,990	0,398	92,893	O-O-
0 2 1	1,876	7,857	0,637	75,037	O-O-
1 0 0	0,602	4,539	1,319	42,967	O-O-O-O-
1 0 1	0,505	2,626	1,027	61,415	O-O-
1 0 2	2,063	5,712	1,392	97,718	O-O-
1 1 0	1,072	6,360	1,597	56,676	Cd-
1 1 1	1,175	5,610	1,373	68,542	Cd-
1 1 2	1,852	5,083	1,244	102,348	Sn-Sn-O-O-
1 2 0	1,082	4,791	1,603	74,505	O-O-
1 2 1	0,8684	3,321	1,143	86,468	O-O-
2 0 0	0,6029	4,539	1,319	42,966	O-O-O-O-
2 0 1	2,3856	6,956	1,615	96,489	O-O-O-O-
2 1 0	2,0890	8,342	1,259	91,164	Cd-Cd-
2 1 1	1,8170	5,600	0,423	101,175	O-O-O-O-
2 2 0	1,0726	6,360	1,597	52,653	Cd-

A energia de superfície relaxada é inferior à energia de superfície não relaxada em todas as superfícies e morfologia da partícula considerando as energias das superfícies relaxadas é muito diferente em relação às obtidas da superfície não relaxada, isso mostra que a relaxação da superfície é muito importante para a estabilidade e o equilíbrio da superfície e, consequentemente, a morfologia do material.

Os resultados de energia se superfície relaxada do $SrSnO_3$, sugerem que a energia superficial aumenta seguindo a ordem 1 0 2 < 2 1 0 < 0 1 1 < 0 1 2 < 2 1 1 < 1 1 2 < 0 1 0 < 1 0 1 < 1 2 1 < 1 1 0 < 2 2 0 < 0 0 1 < 1 0 0 < 2 0 0 < 2 0 1 < 1 1 1 < 1 2 0 < 0 2 1. Para o $CdSnO_3$, os valores de energia da superfície evidenciam que a ordem de estabilidade para as superfícies é 0 1 2 < 2 1 1 < 0 2 1 < 1 0 1 < 0 1 0 < 1 2 1 < 1 1 2 < 2 1 0 < 1 0 0 < 2 0 0 < 1 1 1 < 1 0 2 < 0 0 1 < 1 1 0 < 2 2 0 < 1 2 0 < 2 0 1 < 0 1 1.

Como podemos observar na Figura 16, para o caso do $SrSnO_3$, a superfície de alto índice (102) aparece na morfologia de equilíbrio devido a uma grande redução na energia da

superfície por meio do relaxamento. Não aparece na morfologia não relaxada. Duas outras superfícies, (210) e (011), também aparecem somente após o relaxamento, o mesmo ocorre para o $CdSnO_3$ (Figura 17) com as superfícies (011), (012), (211) e (210) aparecendo apenas na morfologia de equilíbrio.

Isso é justificado porque as morfologias dependem de uma série de fatores, incluindo as condições durante o crescimento e, portanto, o resultado da previsão depende de qual modelo (e quais suposições) são usados. Há outros estudos [162–164] mostrando que as previsões feitas por esses métodos são confiáveis.

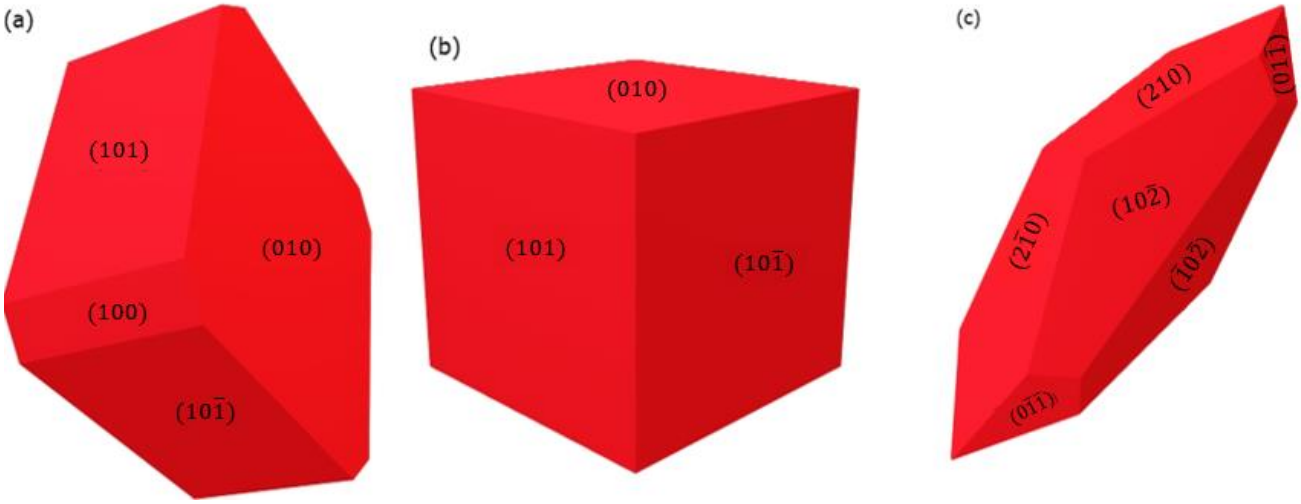

Figura 16: Morfologias teóricas de cristal de $SrSnO_3$; (a) morfologia de crescimento a partir de energias de ligação (b) morfologia de equilíbrio a partir das energias superficiais não relaxadas, e (c) morfologia de equilíbrio a partir das energias superficiais relaxadas

Observamos, através da Figura 18, que o $SrSnO_3$ assimila a morfologia, conhecida na literatura como de fios. Estas são as morfologias que esperamos observar experimentalmente quando os cristais são produzidos em condições de equilíbrio. A morfologia obtida para superfície relaxada do $SrSnO_3$ é bastante similar a morfologia obtida por inúmeros estudos [16,43,165] como podemos observar na Figura 18.

Várias técnicas de síntese foram desenvolvidas na busca por nanopartículas de $SrSnO_3$ de alto desempenho, com uma grande variedade de estruturas sendo relatadas [16,43,165,166] (veja Figura 18). O mesmo material preparado por diferentes métodos de síntese pode produzir diferentes atividades fotocatalíticas. Além disso, esses métodos são geralmente combinados de uma maneira inteligente para projetar e sintetizar fotocatalisadores compostos para atingir um alto desempenho fotocatalítico em comparação com os materiais primitivos. Portanto, a seleção do método de síntese apropriado levando a uma morfologia desejada pode

desempenhar um papel muito crucial na obtenção de alto desempenho fotocatalítico para as aplicações pretendidas.

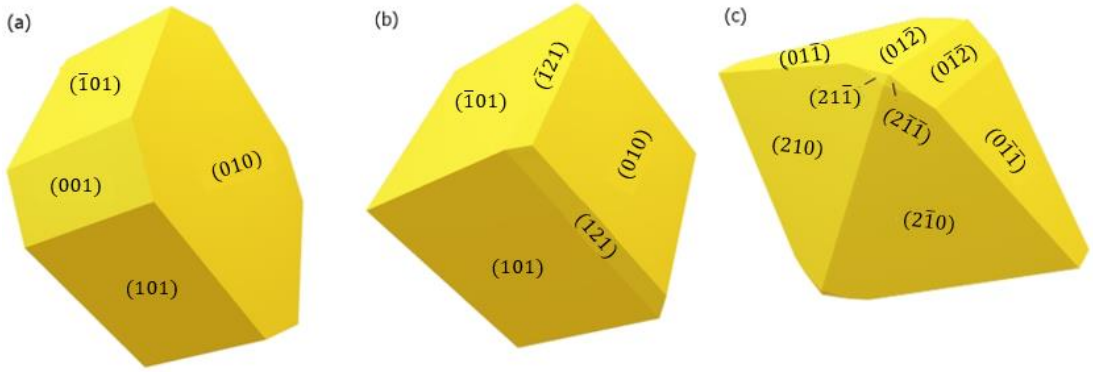

Figura 17: Morfologias teóricas de cristal de $CdSnO_3$; (a) morfologia de crescimento a partir de energias de ligação (b) morfologia de equilíbrio a partir das energias superficiais não relaxadas, e (c) morfologia de equilíbrio a partir das energias superficiais relaxada.

Para efeito em fotocatálise, no trabalho de Chen et al [43] os resultados confirmam que os fios de $SrSnO_3$ exibiram atividade fotocatalítica superior em comparação com a amostra semelhante a halteres, o que, segundo os autores, pode ser devido à maior área de superfície da amostra em fios que favorece a reação fotocatalítica na superfície.

Alammar et al. [16] estudaram a influência de diferentes líquidos iônicos na morfologia da perovskita $SrSnO_3$, preparada usando a técnica de síntese assistida por micro-ondas e estudaram sua atividade fotocatalítica para a reação de evolução de H_2. O uso de diferentes líquidos iônicos resultou em diferentes morfologias de $SrSnO_3$ (hastes, fios e esferas) e, portanto, diferentes desempenhos de produção de H_2 foram observados sobre eles.

Alguns exemplos de microscopia eletrônica do $CdSnO_3$ são mostrados na Figura 19, dos trabalhos de Wang et al. [56], Natu et al. [167], Roy et a.l [9], Masjedi-Arani et al. [168] em que mostraram que várias morfologias de partículas de $CdSnO_3$ podem ser preparadas. Essas diferentes morfologias, indicam que as estabilidades relativas das diferentes faces dos cristais foram alteradas.

No trabalho de Masjedi-Arani et al [168], as amostras de $CdSnO_3$ foram sintetizadas sono-quimicamente por agente de cobertura verde de glicose e amostras de tamanho pequeno uniforme foram preparadas modificando as condições de síntese como ondas de ultrassom, temperatura de calor de calcinação e tipo de solvente e mostraram que as morfologias das partículas são dependentes das condições de síntese.

Em teoria, a morfologia de equilíbrio de um cristal inorgânico é determinada pela lei de Gibbs-Wulff [169]. A morfologia final de um cristal inorgânico e sua face exposta são o resultado

da interação entre a termodinâmica e a cinética em um ambiente de reação realista [170]. Do ponto de vista termodinâmico, a evolução morfológica de um cristal é atribuída para minimizar a energia superficial total. A presença do reagente de capeamento (incluindo surfactante, polímero, molécula de impureza e íon inorgânico) em um sistema de fase de solução é crucial para controlar a formação de uma face cristalográfica específica por um mecanismo de adsorção seletiva, que pode ser visto como uma estratégia eficaz para redução da energia superficial e obtenção de uma construção em 'desequilíbrio' [171–175].

Ao compararmos as Figura 19(a) e (c) com Figura 19 (f), vemos que a morfologia formada pela energia de superfície não relaxada é muito semelhante à morfologia das Refs [56] e [9]. Podemos inferir que dependendo do reagente de capeamento, será produzido $CdSnO_3$ em forma de cubo com as faces (101), (121) e (010) expostas.

Cineticamente, a morfologia de um cristal também é fortemente impulsionada pelas taxas de crescimento de diferentes faces [171]. Várias morfologias de não equilíbrio podem ser obtidas ajustando as espécies de precursor ou redutor, o que afetaria as formas de crescimento [176]. De acordo com Sun et al. [170], uma manipulação cinética sempre envolve uma série de fatores complicados, portanto, a relação entre as estruturas e os fatores cinéticos ainda permanece obscura.

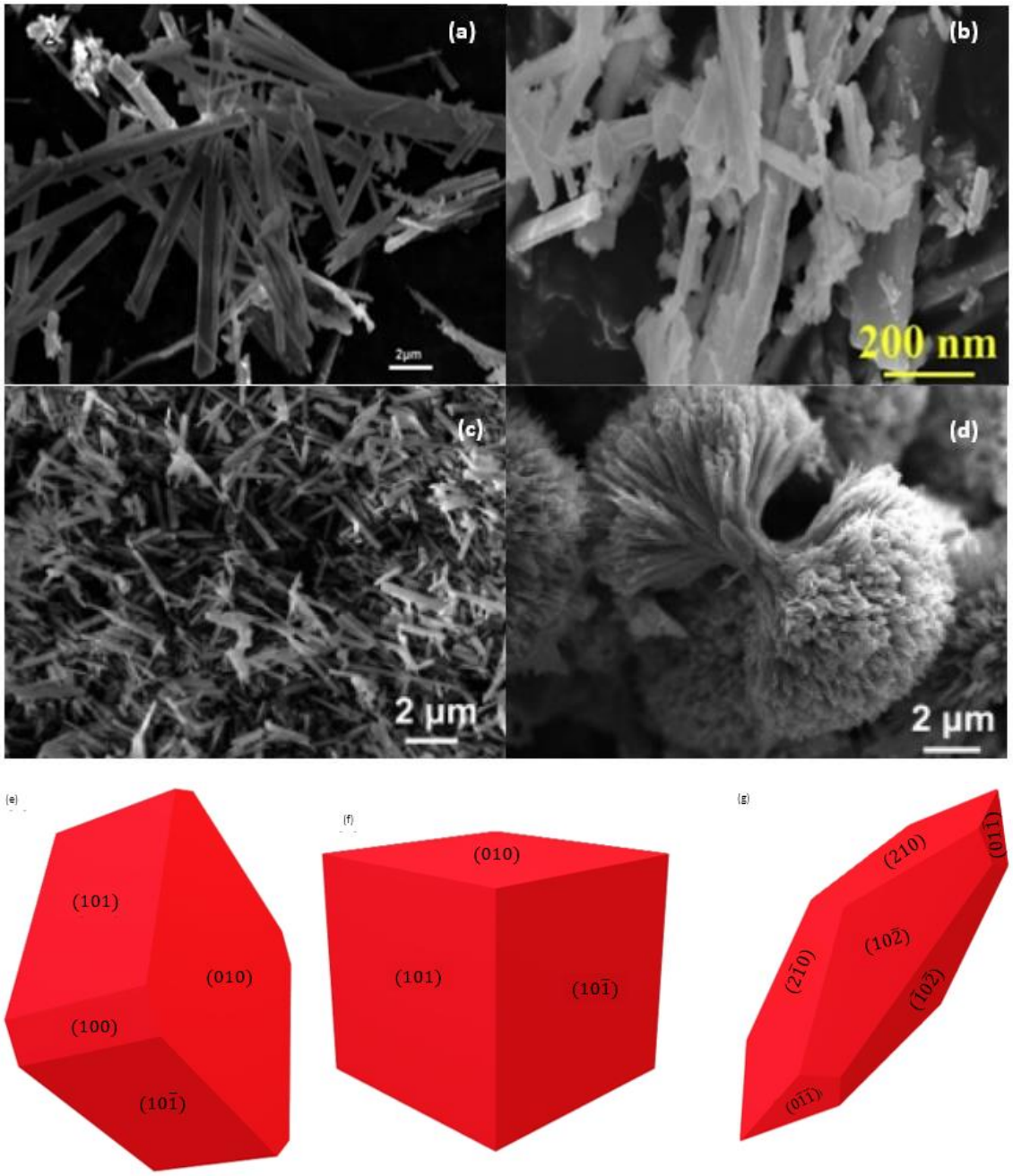

Figura 18: Comparação da morfologia obtida via Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da morfologia de $SrSnO_3$ obtidas por (a) Alammar et al [16], (b) Venkatesh et al [166], (c) e (d) Chen et al [43] e das obtidas neste trabalhado via METADISE (e) morfologia de crescimento a partir de energias de ligação (f) morfologia de equilíbrio a partir das energias superficiais não-relaxadas, e (g) morfologia de equilíbrio a partir das energias superficiais relaxada.

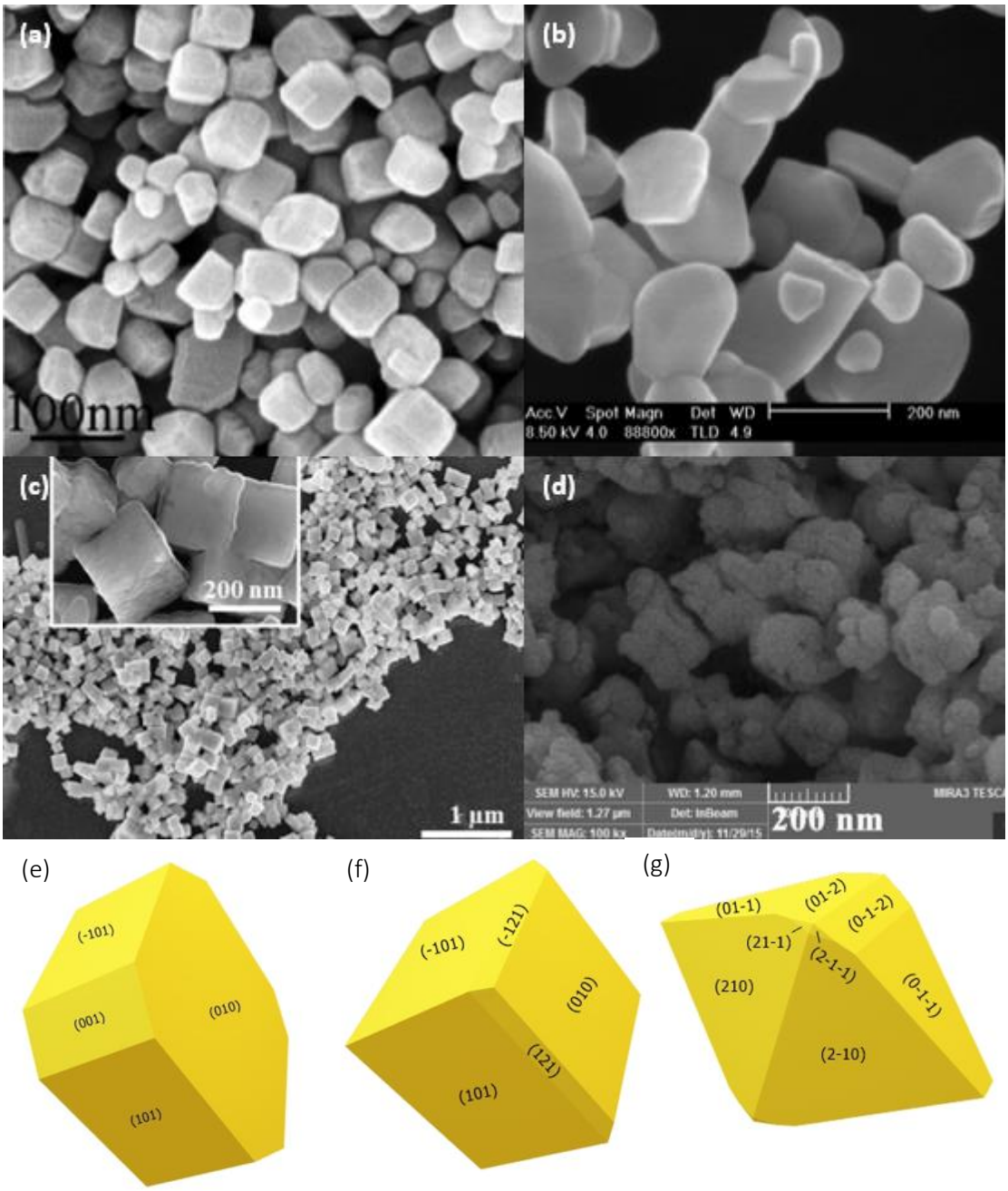

Figura 19: Comparação da morfologia obtida via Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da morfologia de $CdSnO_3$ obtidas por (a) Wang et al [56], (b) Natu et al [167], (c) Roy et al [9], (d) Masjedi-Arani et al [168] e das obtidas neste trabalhado via METADISE (e) morfologia de crescimento a partir de energias de ligação (f) morfologia de equilíbrio a partir das energias superficiais não-relaxadas, e (g) morfologia de equilíbrio a partir das energias superficiais relaxada.

6. CONCLUSÃO

Este trabalho relatou a aplicação de um novo potencial interatômico no cálculo de energias de formação de defeitos intrínsecos e extrínsecos em $MSnO_3$ (M=Sr, Cd, Zn e Mn). Nosso modelo de simulação mostra boa reprodução da estrutura observada de $MSnO_3$. O defeito intrínseco mais favorável é o par de antisítio de M-Sn. Este tipo de defeito antisítio é bem conhecido em silicatos de olivina, como $SrTiO_3$, $SrNb_2O_6$ e $SrRuO_3$. Uma energia de defeito pseudo Schottky relativamente baixa também sugere que uma menor concentração de vacância de oxigênio poderia estar presente.

Uma série de dopantes com cargas variando de 2+ a 5+ (R^{2+}= Cu, Ni, Fe, Eu e Mn; R^{3+}= Bi, Cr, Fe, Al, Er, Tb, Eu, Sm, La e Nd; R^{4+}=Fe, Ti, Pt e Ru; R^{5+}= V e Ta) foram examinados, constituindo uma pesquisa mais ampla do que os relatórios experimentais atuais. Onde, para os dopantes divalentes e tetravalentes os mecanismos com menor energia de solução são os isovalentes. Já os dopantes trivalentes demonstram que há uma relação entre natureza do íon dopante e o sítio energeticamente preferido no composto $MSnO_3$. Os dopantes trivalentes metais de transição preferiram o sítio de Sn no compensado por vacância de oxigênio no $SrSnO_3$, respectivamente. O grupo de terras raras no $SrSnO_3$ e o Al^{3+} no $ZnSnO_3$ é energeticamente mais favorável para a incorporação no sítio de Sr compensada por antisítio de estrôncio e zinco, respectivamente. Os resultados indicaram que os dopantes pentavalentes no sítio de Sn são os mais solúveis no $SrSnO_3$, pois possuem energia de solução negativa. Tanto no $SrSnO_3$ quanto no $ZnSnO_3$, os dopantes pentavalentes preferiram o sítio de Sn compensado por antisítio de estrôncio e zinco, respectivamente.

Com base no cálculo apresentado, foi possível destacar a importância da modelagem computacional para estudar defeitos em materiais, principalmente quando é difícil desenvolver um método experimental capaz de realizar tal estudo. Pode auxiliar técnicas experimentais ou mesmo substituir algumas delas, nos casos em que há grande dificuldade na construção de um aparato experimental. Embora essa análise em nível atômico seja difícil de realizar experimentalmente, as técnicas de simulação atomística fornecem um meio poderoso de investigar esses importantes problemas de estado sólido.

Em vista desses fatos, é fácil ver que há alguns desacordos sobre a incorporação de dopante e a compensação de carga no $MSnO_3$ dopado. Em geral, para medir defeitos experimentalmente é complexo e, como demonstrado pela discordância experimental, existem consideráveis dificuldades. Alguns dos artigos experimentais apresentados anteriormente nem

sequer realizaram medições experimentais que possibilitam a verificação de qual sítio o dopante incorporou.

Também calculamos a distância interatômica de todos os dopantes envolvidos neste trabalho, uma vez que as distorções de SnO_6 são tão importantes para a atividade fotocatalítica de $SrSnO_3$ e as mudanças nas distâncias interatômicas mostraram estar relacionadas aos raios iônicos e à natureza (iônica / covalente) das ligações.

As estruturas de superfície e morfologia de equilíbrio do $SrSnO_3$ e $CdSnO_3$ foram calculadas e obteve-se as morfologias de superfície de ligação, e as morfologias antes e após a relaxação da rede, vimos que as morfologias dependem de vários fatores, incluindo as condições durante o crescimento e, portanto, os resultados das previsões dependem de qual modelo (e quais premissas) são usadas. As superfícies predominantes no $SrSnO_3$ foram (011), (102) e (210), todas terminadas em O. No $CdSnO_3$ as superfícies predominantes foram (011), (012), (211) e (210), terminadas em Cd e O.

7. PERSPECTIVAS

As ligas à base de estanho e os materiais intermetálicos são consideradas alternativas atraentes ao carbono/grafite como materiais de ânodo para baterias de íons de lítio devido, em particular, à capacidade de alta capacidade e capacidade aceitável e potenciais operacionais bem acima do potencial de lítio metálico. No entanto, sua limitação para aplicação em LiBs devido a uma considerável variação de volume, resultados da reação de *alloying-dealloying* e/ou conversão durante a carga processo de descarga, levando à pulverização do eletrodo, capacidade deterioração e baixa vida cíclica [13], estabilidade estrutural e melhorar o desempenho do ciclo. Em resumo, já que há essas desvantagens, pode-se procurar dopantes na literatura que possam melhorar a capacidade de retenção a cada ciclo do material.

O exame da mobilidade de íons de lítio intrínseca no $MSnO_3$ é de interesse vital quando se considera seu uso como material anódico em baterias de lítio. Os métodos de simulação podem aumentar muito nossa compreensão do processo de defeito ou caminho, avaliando as energias de ativação para vários mecanismos possíveis no nível atômico. Tais características de transporte são fatores importantes para taxas de carga / descarga e alta potência, mas são frequentemente difíceis de determinar a partir de métodos experimentais. Os métodos de simulação podem melhorar muito nossa compreensão das vias de difusão iônica, avaliando as energias de ativação para vários mecanismos possíveis no nível atômico.

8. PUBLICAÇÕES

As seguintes publicações resultaram de trabalhos relacionados a esta.

I. **S.M. de Freitas**, G.J.B. Júnior, R.D.S. Santos, M. V. dos S. Rezende, Defects and dopant properties of SrSnO3 compound: A computational study, Comput. Condens. Matter. 21 (2019) e00411. doi:10.1016/j.cocom.2019.e00411.

II. **S.M. de Freitas**, P.C.L. dos Santos, M.V. do. S. Rezende, Investigation of dopant incorporation at SrSnO3 compound, J. Solid State Chem. 279 (2019). doi:10.1016/j.jssc.2019.120928.

As seguintes publicações resultaram de trabalhos não apenas relacionados a esta tese, mas que foram escritos no período em que cursei o doutorado.

III. G.J. Barbosa Junior, A.M. Sousa, **S.M. de Freitas**, R.D.S. Santos, M.V. do. S. Rezende, Investigation of Europium dopant in the orthophosphate KMPO 4 (M = Ba and Sr) compounds, J. Phys. Chem. Solids. 130 (2019) 282–289. doi:10.1016/j.jpcs.2019.02.024.

IV. A.J.S. Silva, **S.M. de Freitas**, P.A.M. Nascimento, I. da S. Carvalho, R. Freire, C.W.A. Paschoal, R.S. Silva, M. V. dos S. Rezende, Non-stoichiometric Ce-doped LiAl5O8 phosphors: Synthesis, structural and optical properties, Ceram. Int. 45 (2019) 18994–19001. doi:10.1016/j.ceramint.2019.06.140.

V. G. Cotrim, J.A. Cortés, H. Moreno, **S.M. Freitas**, M.V.S. Rezende, L.R.O. Hein, M.A. Ramírez, Tunable capacitor-varistor response of CaCu3Ti4O12/CaTiO3 ceramic composítios with SnO2 addition, Mater. Charact. 170 (2020) 110699. doi:10.1016/j.matchar.2020.110699.

VI. J.D.L. Dutra, T.D. Bispo, **S.M. de Freitas**, M.V. dos S. Rezende, ParamGULP: An efficient Python code for obtaining interatomic potential parameters for General Utility Lattice Program, Comput. Phys. Commun. 265 (2021) 107996. doi:10.1016/j.cpc.2021.107996.

VII. H. Moreno, J.A. Cortés, F.M. Praxedes, **S.M. Freitas**, M.V.S. Rezende, A.Z. Simões, V.C. Teixeira, M.A. Ramirez, Tunable photoluminescence of CaCu3Ti4O12 based ceramics modified with tungsten, J. Alloys Compd. 850 (2021) 156652. doi:10.1016/j.jallcom.2020.156652.

9. BIBLIOGRAFIA

[1] S.G. Kang, First-principles analysis of ferroelectric transition in MnSnO3 and MnTiO3 perovskites, J. Solid State Chem. 262 (2018) 251–255. doi:10.1016/j.jssc.2018.03.026.

[2] M. Muralidharan, R. Thiyagarajan, K. Sivakumar, K. Sivaji, Near infrared emission and enhanced ferromagnetism in Fe doped SrSnO 3 perovskite structured nanorods, J. Mater. Sci. Mater. Electron. 30 (2019) 4634–4643. doi:10.1007/s10854-019-00756-9.

[3] Z. Kotan, M. Ayvacikli, Y. Karabulut, J. Garcia-Guinea, L. Tormo, A. Canimoglu, T. Karali, N. Can, Solid state synthesis, characterization and optical properties of Tb doped SrSnO3phosphor, J. Alloys Compd. 581 (2013) 101–108. doi:10.1016/j.jallcom.2013.07.048.

[4] S. Cai, Y. Li, X. Chen, Y. Ma, X. Liu, Y. He, Optical and electrical properties of Ta-doped ZnSnO3 transparent conducting films by sol–gel, J. Mater. Sci. Mater. Electron. 27 (2016) 6166–6174. doi:10.1007/s10854-016-4544-z.

[5] D. Melo, R.M.M. Marinho, F.T.G. Vieira, S.J.G. Lima, E. Longo, A.G. Souza, A.S. Maia, I.M.G. Santos, Influence of Cu(II) in the SrSnO3 crystallization, J. Therm. Anal. Calorim. 106 (2011) 513–517. doi:10.1007/s10973-011-1526-5.

[6] Z. Zhang, J. Huang, B. Dong, Q. Yuan, Y. He, O.S. Wolfbeis, Rational tailoring of ZnSnO3/TiO2 heterojunctions with bioinspired surface wettability for high-performance humidity nanosensors, Nanoscale. 7 (2015) 4149–4155. doi:10.1039/c4nr07559e.

[7] D. Meena, M.C. Bhatnagar, B. Singh, Physica B : Physics of Condensed Matter Synthesis , characterization and gas sensing properties of the rhombohedral ilmenite CdSnO 3 nanoparticles, Phys. B Phys. Condens. Matter. 578 (2020) 411848. doi:10.1016/j.physb.2019.411848.

[8] S. Bai, Y. Tian, Y. Zhao, H. Fu, P. Tang, R. Luo, D. Li, A. Chen, C.C. Liu, Construction of NiO@ZnSnO3 hierarchical microspheres decorated with NiO nanosheets for formaldehyde sensing, Sensors Actuators, B Chem. 259 (2018) 908–916. doi:10.1016/j.snb.2017.10.176.

[9] A. Roy, P.P. Das, P. Selvaraj, P.S. Devi, S. Sundaram, Template free synthesis of CdSnO3 micro-cuboids for dye sensitized solar cells, J. Photochem. Photobiol. A Chem. 380 (2019) 1–10. doi:10.1016/j.jphotochem.2019.04.035.

[10] Y. Ma, Q. Xie, X. Liu, Y. Zhao, D. Zeng, L. Wang, Y. Zheng, D.-L. Peng, Synthesis of amorphous ZnSnO3 double-shell hollow microcubes as advanced anode materials for lithium ion batteries, Electrochim. Acta. 182 (2015) 327–333. doi:10.1016/j.electacta.2015.09.102.

[11] Y. Ma, R. Jiang, D. Li, Y. Dong, Y. Liu, J. Zhang, Embedding ultrafine ZnSnO 3 nanoparticles into reduced graphene oxide composites as high-performance electrodes for lithium ion batteries, Nanotechnology. 29 (2018) 195401. doi:10.1088/1361-6528/aab07e.

[12] Y. Sharma, N. Sharma, G.V.S. Rao, B.V.R. Chowdari, Lithium-storage and cycleability of nano-CdSnO 3 as an anode material for lithium-ion batteries, 192 (2009) 627–635. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.02.096.

[13] P. Liu, Q. Hao, X. Xia, W. Lei, H. Xia, Z. Chen, X. Wang, Hollow Amorphous MnSnO 3 Nanohybrid with Nitrogen-Doped Graphene for High-Performance Lithium Storage, Electrochim. Acta. 214 (2016) 1–10. doi:10.1016/j.electacta.2016.08.022.

[14] S. Wen, J. Zhao, H. Wang, J. Xu, Facile synthesis of MSnO3 (M=Mn, Co, Zn)/reduced graphene oxide nanocomposites as anode materials for sodium-ion batteries, J. Alloys Compd. 784 (2019) 88–95. doi:10.1016/j.jallcom.2018.12.378.

[15] C.W. Lee, D.W. Kim, I.S. Cho, S. Park, S.S. Shin, S.W. Seo, K.S. Hong, Simple synthesis and characterization of SrSnO3nanoparticles with enhanced photocatalytic activity, Int. J. Hydrogen Energy. 37 (2012) 10557–10563. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.04.063.

[16] T. Alammar, I. Hamm, V. Grasmik, M. Wark, A.-V. Mudring, Microwave-Assisted Synthesis of Perovskite $SrSnO_3$ Nanocrystals in Ionic Liquids for Photocatalytic Applications, Inorg. Chem. 56 (2017) 6920–6932. doi:10.1021/acs.inorgchem.7b00279.

[17] B. Ayesha, U. Jabeen, A. Naeem, P. Kasi, M.N.K. Malghani, S.U. Khan, J. Akhtar, M. Aamir, Synthesis of zinc stannate nanoparticles by sol-gel method for photocatalysis of commercial dyes, Results Chem. 2 (2020) 100023. doi:10.1016/j.rechem.2020.100023.

[18] S. Dong, L. Cui, W. Zhang, L. Xia, S. Zhou, C.K. Russell, M. Fan, J. Feng, J. Sun, Double-shelled ZnSnO3 hollow cubes for efficient photocatalytic degradation of antibiotic wastewater, Chem. Eng. J. 384 (2020) 123279. doi:10.1016/j.cej.2019.123279.

[19] C. Liu, H. Chen, Z. Ren, S. Dardona, M. Piech, H. Gao, P.X. Gao, Controlled synthesis and structure tunability of photocatalytically active mesoporous metal-based stannate nanostructures, Appl. Surf. Sci. 296 (2014) 53–60. doi:10.1016/j.apsusc.2014.01.030.

[20] S.F. Yang, C.G. Niu, D.W. Huang, H. Zhang, G.M. Zeng, Ag/AgCl nanoparticles-modified CdSnO3·3H2O nanocubes photocatalyst for the degradation of methyl orange and antibiotics under visible light irradiation, J. Colloid Interface Sci. 505 (2017) 96–104. doi:10.1016/j.jcis.2017.05.108.

[21] H. Chen, N. Umezawa, Sensitization of perovskite strontium stannate SrSnO3towards visible-light absorption by doping, Int. J. Photoenergy. 2014 (2014) 3–6. doi:10.1155/2014/643532.

[22] T. Wang, Y. Hu, L. Chen, X. Wang, G. Ju, Luminescent properties of a reddish orange long afterglow phosphor SrSnO3:Sm3+, Radiat. Meas. 73 (2015) 7–13. doi:10.1016/j.radmeas.2014.12.005.

[23] Ž. Dohnalová, N. Gorodylova, P. Šulcová, M. Vlček, Synthesis and characterization of terbium-doped SrSnO3 pigments, Ceram. Int. 40 (2014) 12637–12645. doi:10.1016/j.ceramint.2014.04.110.

[24] D.K. Patel, B. Rajeswari, V. Sudarsan, R.K. Vatsa, R.M. Kadam, S.K. Kulshreshtha, Structural, luminescence and EPR studies on SrSnO3 nanorods doped with europium ions, Dalt. Trans. 41 (2012) 12023. doi:10.1039/c2dt30691c.

[25] Z. Lu, L. Chen, Y. Tang, Y. Li, Preparation and luminescence properties of Eu3+-doped MSnO 3 (M = Ca, Sr and Ba) perovskite materials, J. Alloys Compd. 387 (2005) 1–4. doi:10.1016/j.jallcom.2004.06.036.

[26] M. Muralidharan, V. Anbarasu, A. Elaya Perumal, K. Sivakumar, Room temperature ferromagnetism in Cr doped SrSnO3 perovskite system, J. Mater. Sci. Mater. Electron. 28 (2017) 4125–4137. doi:10.1007/s10854-016-6032-x.

[27] G. Prathiba, S. Venkatesh, N. Harish Kumar, Structural, magnetic and semiconducting properties of Fe doped SrSnO 3, Solid State Commun. 150 (2010) 1436–1438. doi:10.1016/j.ssc.2010.05.021.

[28] M. Kumar Mahapatra, P. Singh, D. Kumar, O. Parkash, Synthesis, crystal structure, microstructure and electrical behaviour of systems $Sr_{1-x}La_xSnO_3$ and $SrSn_{1-x}Ni_xO_3$ ($X \leq 0{\cdot}10$), Adv. Appl. Ceram. 105 (2006) 280–284. doi:10.1179/174367606X146658.

[29] T. Yamashita, K. Ueda, Blue photoluminescence in Ti-doped alkaline-earth stannates, J. Solid State Chem. 180 (2007) 1410–1413. doi:10.1016/j.jssc.2007.02.009.

[30] S. Basu, D.K. Patel, J. Nuwad, V. Sudarsan, S.N. Jha, D. Bhattacharyya, R.K. Vatsa, S.K. Kulshreshtha, Probing local environments in Eu3+doped SrSnO3nano-rods by luminescence and Sr K-edge EXAFS techniques, Chem. Phys. Lett. 561–562 (2013) 82–86. doi:10.1016/j.cplett.2013.01.031.

[31] S. Wang, M. Lu, G. Zhou, Y. Zhou, A. Zhang, Z. Yang, Systematic investigations into SrSnO3nanocrystals (I) synthesis by using combustion and coprecipitation methods, J. Alloys Compd. 432 (2007) 265–268. doi:10.1016/j.jallcom.2006.05.110.

[32] P.S. Beurmann, V. Thangadurai, W. Weppner, Phase transitions in the SrSnO3-SrFeO3solid solutions: X-ray diffraction and Mössbauer studies, J. Solid State Chem. 174 (2003) 392–402. doi:10.1016/S0022-4596(03)00258-5.

[33] V. Thangadurai, P. Schmid-Beurmann, W. Weppner, SrSn1−xFexO3−δ (0≤x≤1) perovskites: a novel mixed oxide ion and electronic conductor, Mater. Res. Bull. 37 (2002) 599–604. doi:10.1016/S0025-5408(02)00679-7.

[34] F.T.G. Vieira, G.P. Casali, S.J.G. Lima, P.S. Pizani, E. Longo, A.S. Maia, A.G. Souza, I.M.G. Santos, Photoluminescence in the SrSnO 3 :Fe 3+ perovskite, Curr. Phys. Chem. 4 (2014) 21–29.

[35] J.D. Gale, GULP: A computer program for the symmetry-adapted simulation of solids, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 93 (1997) 629–637. doi:10.1039/a606455h.

[36] G.W. Watson, E.T. Kelsey, N.H. De Leeuw, D.J. Harris, S.C. Parker, Atomistic simulation of dislocations, surfaces and interfaces in MgO, J. Chem. Soc. - Faraday Trans. 92 (1996) 433–438. doi:10.1039/ft9969200433.

[37] X.-H. Wu, Y.-D. Wang, H.-L. Liu, Y.-F. Li, Z.-L. Zhou, Preparation and gas-sensing properties of perovskite-type MSnO3 (M=Zn, Cd, Ni), Mater. Lett. 56 (2002) 732–736. doi:10.1016/S0167-577X(02)00604-3.

[38] F. Beshkar, O. Amiri, Z. Salehi, Synthesis of ZnSnO3 nanostructures by using novel gelling agents and their application in degradation of textile dye, Sep. Purif. Technol. 184 (2017) 66–71. doi:10.1016/j.seppur.2017.04.024.

[39] W. Guo, B. Zhao, M. Fu, C. Wang, R. Peng, One pot synthesis of hierarchical and porous ZnSnO3 nanocubes and gas sensing properties to formaldehyde, Results Phys. 15 (2019) 102606. doi:10.1016/j.rinp.2019.102606.

[40] J. Li, T. Fu, Y. Chen, B. Guan, M. Zhuo, T. Yang, Z. Xu, Q. Li, M. Zhang, Highly sensitive humidity sensors based on Sb-doped ZnSnO3 nanoparticles with very small sizes, CrystEngComm. 16 (2014) 2977. doi:10.1039/c3ce42172d.

[41] K.P. Ong, X. Fan, A. Subedi, M.B. Sullivan, D.J. Singh, K.P. Ong, X. Fan, A. Subedi, M.B. Sullivan, Transparent conducting properties of SrSnO3 and ZnSnO3 Transparent conducting properties of SrSnO 3 and ZnSnO 3, 062505 (2016). doi:10.1063/1.4919564.

[42] A. Braga, C. Baratto, E. Bontempi, P. Colombi, G. Sberveglieri, Transparent front contact optimization in dye sensitized solar cells: Use of cadmium stannate and titanium oxide

by sputtering, Thin Solid Films. 555 (2014) 18–20. doi:10.1016/j.tsf.2013.08.008.

[43] D. Chen, J. Ye, SrSnO 3 Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Properties, Chem. Mater. 19 (2007) 4585–4591. doi:10.1021/cm071321d.

[44] P. Junploy, S. Thongtem, T. Thongtem, Photoabsorption and photocatalysis of SrSnO3produced by a cyclic microwave radiation, Superlattices Microstruct. 57 (2013) 1–10. doi:10.1016/j.spmi.2013.01.008.

[45] J. Chen, W. Luo, S. Yu, X. Yang, Z. Wu, H. Zhang, J. Gao, Y.W. Mai, Y. Li, Y. Jia, Synergistic effect of photocatalysis and pyrocatalysis of pyroelectric ZnSnO3 nanoparticles for dye degradation, Ceram. Int. 46 (2020) 9786–9793. doi:10.1016/j.ceramint.2019.12.251.

[46] C. Fang, B. Geng, J. Liu, F. Zhan, d-fructose molecule template route to ultra-thin ZnSnO3 nanowire architectures and their application as efficient photocatalyst, Chem. Commun. (2009) 2350. doi:10.1039/b821459j.

[47] C. Liu, R. Röder, L. Zhang, Z. Ren, H. Chen, Z. Zhang, C. Ronning, P.-X. Gao, Highly efficient visible-light driven photocatalysts: a case of zinc stannate based nanocrystal assemblies, J. Mater. Chem. A. 2 (2014) 4157–4167. doi:10.1039/C3TA14611A.

[48] P.G. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, Nanomaterials for rechargeable lithium batteries, Nanosci. Technol. (2008) 2930 – 2946. doi:10.1007/978-3-319-32023-6_13.

[49] B. Dunn, H. Kamath, J. Tarascon, Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices, Science (80-.). 334 (2011) 928. doi:10.1126/science.1212741.

[50] J.B. Goodenough, Y. Kim, Challenges for Rechargeable Li Batteries, Chem. Mater. (2010) 587–603. doi:10.1021/cm901452z.

[51] B. Scrosati, J. Hassoun, Y.K. Sun, Lithium-ion batteries. A look into the future, Energy Environ. Sci. 4 (2011) 3287–3295. doi:10.1039/c1ee01388b.

[52] Y. Mao, H. Duan, B. Xu, L. Zhang, Y. Hu, C. Zhao, Z. Wang, L. Chen, Y. Yang, Lithium storage in nitrogen-rich mesoporous carbon materials, Energy Environ. Sci. 5 (2012) 7950–7955. doi:10.1039/c2ee21817h.

[53] F. Han, W.C. Li, C. Lei, B. He, K. Oshida, A.H. Lu, Selective formation of carbon-coated, metastable amorphous ZnSnO 3 nanocubes containing mesopores for use as high-capacity lithium-ion battery, Small. 10 (2014) 2637–2644. doi:10.1002/smll.201400371.

[54] X. Hu, Y. Tang, T. Xiao, J. Jiang, Z. Jia, D. Li, B. Li, Rapid Synthesis of Single-Crystalline SrSn (OH) 6 Nanowires and the Performance of SrSnO 3 Nanorods Used as Anode Materials for Li-Ion Battery, (2010) 947–952.

[55] Z. Yuan, F. Huang, J. Sun, Y. Zhou, Synthesis and characterization of amorphous nanosized MnSnO3 as a high capacity anode material for lithium ion batteries, J. Mater. Sci. Lett. 22 (2003) 143–144. doi:10.1023/A:1021875124445.

[56] L. Wang, W. Zhang, C. Wang, D. Wang, Z. Liu, Q. Hao, Y. Wang, K. Tang, Y. Qian, A facile synthesis of highly porous CdSnO3 nanoparticles and their enhanced performance in lithium-ion batteries, J. Mater. Chem. A. 2 (2014) 4970–4974. doi:10.1039/c3ta14563h.

[57] Y. Wang, D. Li, Y. Liu, J. Zhang, Self-assembled 3D ZnSnO3 hollow cubes@reduced graphene oxide aerogels as high capacity anode materials for lithium-ion batteries, Electrochim. Acta. 203 (2016) 84–90. doi:10.1016/j.electacta.2016.03.195.

[58] H. Chen, N. Umezawa, Sensitization of perovskite strontium stannate SrSnO3towards

visible-light absorption by doping, Int. J. Photoenergy. 2014 (2014) 3–6. doi:10.1155/2014/643532.

[59] Q.Q. Liu, H. Li, B. Li, W. Wang, Q.Q. Liu, Y. Zhang, J. Dai, Structure and band gap engineering of Fe-doped SrSnO3 epitaxial films, Epl. 108 (2014). doi:10.1209/0295-5075/108/37003.

[60] G.L. Lucena, A.S. Maia, A.G. Souza, I.M.G.G. Santos, Structural changes in Fe-doped SrSnO3 perovskites during thermal analysis, J. Therm. Anal. Calorim. 115 (2014) 137–144. doi:10.1007/s10973-013-3313-y.

[61] K.S. Roh, K.H. Ryu, C.H. Yo, Nonstoichiometry and Physical Properties of the $SrSn_{1-x}Fe_xO_{3-y}$System, J. Solid State Chem. 142 (1999) 288–293. doi:10.1006/jssc.1998.8033.

[62] Z. Lu, L. Chen, Y. Tang, Y. Li, Preparation and luminescence properties of Eu3+-doped MSnO3(M = Ca, Sr and Ba) perovskite materials, J. Alloys Compd. 387 (2005) 1–4. doi:10.1016/j.jallcom.2004.06.036.

[63] S.C. De Souza, M.C.F. Alves, A.L.M. De Oliveira, E. Longo, F. Ticiano Gomes Vieira, R.M. Gomes, L.E.B. Soledade, A.G. De Souza, I.M. Garcia Dos Santos, SrSnO3:Nd obtained by the polymeric precursor method, J. Therm. Anal. Calorim. 97 (2009) 185–190. doi:10.1007/s10973-009-0239-5.

[64] E. Baba, D. Kan, Y. Yamada, M. Haruta, H. Kurata, Y. Kanemitsu, Y. Shimakawa, Optical and transport properties of transparent conducting La-doped $SrSnO_3$ thin films, J. Phys. D. Appl. Phys. 48 (2015) 455106. doi:10.1088/0022-3727/48/45/455106.

[65] Ž. Dohnalová, N. Gorodylova, P. Šulcová, M. Vlček, Synthesis and characterization of terbium-doped SrSnO3pigments, Ceram. Int. 40 (2014) 12637–12645. doi:10.1016/j.ceramint.2014.04.110.

[66] L. Adolfová, Ž. Dohnalová, P. Šulcová, New inorganic pigments based on SrSnO3 doped by V 2O5, J. Therm. Anal. Calorim. 113 (2013) 161–167. doi:10.1007/s10973-012-2931-0.

[67] S. Ouni, S. Nouri, H. Khemakhem, R. Ben Hassen, Phase transitions, dielectric properties, and vibrational study of stannates perovskites Sr1-xErxSnO3-δ, Mater. Res. Bull. 51 (2014) 136–140. doi:10.1016/j.materresbull.2013.12.012.

[68] S. Wang, M. Lu, G. Zhou, H. Zhang, Z. Yang, Systematic investigations into SrSnO3 nanocrystals (II) photoluminescent properties of the as-synthesized nanocrystals, J. Alloys Compd. 452 (2008) 432–434. doi:10.1016/j.jallcom.2006.11.099.

[69] A.L.M. De Oliveira, M.R.S. Silva, H. Sales, E. Longo, A.S. Maia, A.G. Souza, I.M.G. Santos, Effect of the composition on the thermal behaviour of the SrSn 1-xTixO3 precursor prepared by the polymeric precursor method, J. Therm. Anal. Calorim. 114 (2013) 565–572. doi:10.1007/s10973-013-3051-1.

[70] S. Lee, S.S. Park, Atomistic Simulation Study of Mixed-Metal Oxide (LiNi 1/3 Co 1/3 Mn 1/3 O 2) Cathode Material for Lithium Ion Battery, J. Phys. Chem. C. 116 (2012) 6484–6489. doi:10.1021/jp2122467.

[71] T. Jia, F. Fu, F. Long, Z. Min, J. Zhao, J. Chen, J. Li, Synthesis, characterization and enhanced visible-light photocatalytic activity of Zn2SnO4/C nanocomposites with truncated octahedron morphology, Ceram. Int. 42 (2016) 13893–13899. doi:10.1016/j.ceramint.2016.05.199.

[72] J. Yu, A. Kudo, Effects of structural variation on the photocatalytic performance of hydrothermally synthesized BiVO4, Adv. Funct. Mater. 16 (2006) 2163–2169. doi:10.1002/adfm.200500799.

[73] H. Xu, W. Wang, W. Zhu, Shape evolution and size-controllable synthesis of Cu2O octahedra and their morphology-dependent photocatalytic properties, J. Phys. Chem. B. 110 (2006) 13829–13834. doi:10.1021/jp061934y.

[74] A. McLaren, T. Valdes-Solis, G. Li, C.T. Shik, Shape and size effects of ZnO nanocrystals on photocatalytic activity, J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) 12540–12541. http://www.scopus.com/inward/record.url?eid=2-s2.0-69849107382&partnerID=40&md5=082855df88a4fdbc2502642c3f61c98c.

[75] J.R. Szczech, S. Jin, Nanostructured silicon for high capacity lithium battery anodes, Energy Environ. Sci. 4 (2011) 56–72. doi:10.1039/C0EE00281J.

[76] W. Qi, J.G. Shapter, Q. Wu, T. Yin, G. Gao, D. Cui, Nanostructured anode materials for lithium-ion batteries: principle, recent progress and future perspectives, J. Mater. Chem. A. 5 (2017) 19521–19540. doi:10.1039/C7TA05283A.

[77] T. Zhang, T. Zhang, R. Zhang, J. Deng, G. Lu, L. Wang, Highly sensitive sensing platform based on ZnSnO 3 hollow cubes for detection of ethanol, Appl. Surf. Sci. 400 (2017) 262–268. doi:10.1016/j.apsusc.2016.12.183.

[78] H. Fan, Y. Zeng, X. Xu, N. Lv, T. Zhang, Hydrothermal synthesis of hollow ZnSnO3 microspheres and sensing properties toward butane, Sensors Actuators, B Chem. 153 (2011) 170–175. doi:10.1016/j.snb.2010.10.026.

[79] Y. Zeng, T. Zhang, H. Fan, W. Fu, G. Lu, Y. Sui, H. Yang, One-pot synthesis and gas-sensing properties of hierarchical ZnSnO 3 nanocages, J. Phys. Chem. C. 113 (2009) 19000–19004. doi:10.1021/jp905230h.

[80] K.P. Ong, X. Fan, A. Subedi, M.B. Sullivan, D.J. Singh, Transparent conducting properties of $SrSnO_3$ and $ZnSnO_3$, APL Mater. 3 (2015) 062505. doi:10.1063/1.4919564.

[81] B. Durand, H. Loiseleur, Crystal data for a new variety of the double oxide MnSnO 3, J. Appl. Crystallogr. 11 (1978) 156–157. doi:10.1107/S0021889878012960.

[82] P.P. Ewald, Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale, Ann. Phys. 369 (1921) 253–287. doi:10.1002/andp.19213690304.

[83] V.M. Born, J.E. Mayer, Zur Gittertheorie der Ionenkristalle., Ann. Phys. 367 (1932) 218–246. doi:10.1002/andp.19203671103.

[84] B.G.. Dick Jr, a. W. Overhauser, B.G. Dick, a. W. Overhauser, A. Jr, BG Dick, Overhauser, Theory of the Dielectric Constants of Alkali Halide Crystals, Phys. Rev. 112 (1958) 90–103. doi:10.1103/PhysRev.112.90.

[85] C.R.A. Catlow, W.C. Mackrodt, THEORY OF SIMULATION METHODS FOR LATTICE AND DEFECT ENERGY CALCULATIONS IN CRYSTALS, in: Comput. Simul. Solids, 1982: pp. 1–20. doi:10.1201/9781315140971-1.

[86] N.F. Mott, M.J. Littleton, CONDUCTION IN POLAR CRYSTALS. I. ELECTROLYTIC CONDUCTION IN SOLID SALTS., Trans. Faraday Soc. 34 (1938) 485–499.

[87] P.W. Tasker, The stability of ionic crystal surfaces, J. Phys. C Solid State Phys. 12 (1979) 4977–4984. doi:10.1088/0022-3719/12/22/036.

[88] D.E. Parry, The electrostatic potential in the surface region of an ionic crystal, Surf. Sci. 49 (1975) 433–440. doi:10.1016/0039-6028(75)90362-3.

[89] J.D.L. Dutra, T.D. Bispo, S.M. de Freitas, M.V. dos S. Rezende, ParamGULP: An efficient Python code for obtaining interatomic potential parameters for General Utility Lattice Program, Comput. Phys. Commun. 265 (2021) 107996. doi:10.1016/j.cpc.2021.107996.

[90] R.M. Araujo, K. Lengyel, R.A. Jackson, L. Kovács, M.E.G. Valerio, A computational study of intrinsic and extrinsic defects in LiNbO 3, J. Phys. Condens. Matter. 19 (2007) 1–10. doi:10.1088/0953-8984/19/4/046211.

[91] F.A. Kröger, H.J. Vink, The origin of the fluorescence in self-activated ZnS, CdS, and ZnO, J. Chem. Phys. 22 (1954) 250–252. doi:10.1063/1.1740044.

[92] R.D.S. Santos, MODELAGEM COMPUTACIONAL DOS DEFEITOS SUBSTITUCIONAIS NA HIDROXIAPATITA, 2013.

[93] S.M. De Freitas, G.J.B. Júnior, R.D.S. Santos, M.V.S. Rezende, Computational Condensed Matter Defects and dopant properties of SrSnO 3 compound : A computational study, Comput. Condens. Matter. 21 (2019) e00411. doi:10.1016/j.cocom.2019.e00411.

[94] Lewis G, C.R.A. Catlow, Potential models for ionic oxides, J. Phys. C Solid State Phys. 18 (1985) 1149–1161.

[95] R.M. Araujo, M.E.G. Valerio, R.A. Jackson, R.A. Jackson, Computer simulation of metal co-doping in lithium niobate Subject Areas : Author for correspondence :, (2014).

[96] D.S. Aidhy, J.C. Nino, S.B. Sinnott, E.D. Wachsman, S.R. Phillpot, Vacancy-Ordered Structure of Cubic Bismuth Oxide from Simulation and Crystallographic Analysis, J. Am. Ceram. Soc. 91 (2008) 2349–2356. doi:10.1111/j.1551-2916.2008.02463.x.

[97] A. Jentys, C.R.A. Catlow, Structural properties of titanium sites in Ti-ZSM5, Catal. Letters. 22 (1993) 251–257. doi:10.1007/BF00810371.

[98] R.M. Araujo, M.E.G. Valerio, R.A. Jackson, Computer simulation of metal co-doping in lithium niobate, Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci. 470 (2014) 20140406. doi:10.1098/rspa.2014.0406.

[99] S.M. Freitas, M.V. dos S. Rezende, Effect of europium concentration on its distribution in the host sites of lithium tantalite, J. Phys. Chem. Solids. 112 (2018) 158–162. doi:10.1016/j.jpcs.2017.09.026.

[100] H. Mizoguchi, H.W. Eng, P.M. Woodward, Probing the Electronic Structures of Ternary Perovskite and Pyrochlore Oxides Containing Sn4+ or Sb5+, Inorg. Chem. 43 (2004) 1667–1680. doi:10.1021/ic034551c.

[101] B. DURAND, Crystal data for a new variety of the double oxide MnSuO3, J. Appl. Crystallogr. (1978) 156–157.

[102] M.A. Green, K. Prassides, P. Day, D.A. Neumann, Structure of the n=2 and n=∞ member of the Ruddlesden-Popper series, Sr(n+1)Sn(n)O3(n+1), Int. J. Inorg. Mater. 2 (2000) 35–41. doi:10.1016/S1466-6049(00)00013-1.

[103] D. Kovacheva, Preparation of crystalline ZnSnO3 from Li2SnO3 by low-temperature ion exchange, Solid State Ionics. 109 (1998) 327–332. doi:10.1016/S0167-2738(97)00507-9.

[104] K. Persson, Materials Data on FeO2 (SG:87) by Materials Project, (n.d.). doi:10.17188/1318681.

[105] H. Sawada, Residual electron density study of α-aluminum oxide through refinement of experimental atomic scattering factors, Mater. Res. Bull. 29 (1994) 127–133. doi:10.1016/0025-5408(94)90132-5.

[106] S. Siegel, H.R. Hoekstra, B.S. Tani, The crystal structure of beta-platinum dioxide, J. Inorg. Nucl. Chem. 31 (1969) 3803–3807. doi:10.1016/0022-1902(69)80300-3.

[107] M.T. Buscaglia, V. Buscaglia, M. Viviani, P. Nanni, Atomistic Simulation of Dopant Incorporation in Barium Titanate, J. Am. Ceram. Soc. 84 (2001) 376–84. doi:10.1111/j.1151-2916.2001.tb00665.x.

[108] D.Y. Zhang, P. Yang, Z. Du, Q.H. Yuan, S.H. Song, X.Z. Ren, P.X. Zhang, Atomistic simulation of defected magnesium hydroxide as flame retardants, Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed. 25 (2015) 4080–4088. doi:10.1016/S1003-6326(15)64058-4.

[109] A. Jones, M.S. Islam, Atomic-scale insight into LaFeO3 perovskite: Defect nanoclusters and ion migration, J. Phys. Chem. C. 112 (2008) 4455–4462. doi:10.1021/jp710463x.

[110] M.S. Setty, A novel method of introducing PbO dopant and (the study of) its influence on the electrical properties of semiconducting Cd2?x Pb x SnO4 thick films, J. Mater. Sci. 24 (1989) 4120–4127. doi:10.1007/BF01168984.

[111] K.R. Udayakumar, A.N. Cormack, Non-stoichiometry in alkaline earth excess alkaline earth titanates, J. Phys. Chem. Solids. 50 (1989) 55–60. doi:10.1016/0022-3697(89)90473-3.

[112] M.K. Mahapatra, P. Singh, D. Kumar, O. Parkash, Synthesis, crystal structure, microstructure and electrical behaviour of systems Sr1-xLaxSnO3 and SrSn1-xNixO3 (x <= 0.10), Adv. Appl. Ceram. 105 (2006) 280–284. doi:10.1179/174367606x146658.

[113] W.F. Zhang, J. Tang, J. Ye, Photoluminescence and photocatalytic properties of SrSnO3perovskite, Chem. Phys. Lett. 418 (2006) 174–178. doi:10.1016/j.cplett.2005.10.122.

[114] J. Lecomte, J.P. Loup, M. Hervieu, B. Raveau, Non-stoichiometry and electrical conductivity of strontium niobates with perovskite structure, Phys. Status Solidi. 66 (1981) 551. https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/pssa.2210660217.

[115] A.J. Griffiths, S. Kemmler-Sa, On the System A:IBI'lJv1O6, with All, B" = Ba, Sr, Ca, 130 (1980) 116–130.

[116] T. Tai, M. Nishide, M. Matsuoka, T. Kamo, H. Funakubo, T. Katoda, H. Shima, K. Nishida, T. Yamamoto, Investigation of sputtering damage in SrRuO 3 films prepared by sputtering with raman and x-ray photoemission spectroscopies, Jpn. J. Appl. Phys. 51 (2012). doi:10.1143/JJAP.51.09LA19.

[117] A.R. Babar, S.B. Kumbhar, S.S. Shinde, A. V. Moholkar, J.H. Kim, K.Y. Rajpure, Structural, compositional and electrical properties of co-precipitated zinc stannate, J. Alloys Compd. 509 (2011) 7508–7514. doi:10.1016/j.jallcom.2011.04.105.

[118] I. Stambolova, K. Konstantinov, D. Kovacheva, P. Peshev, T. Donchev, Spray Pyrolysis Preparation and Humidity Sensing Characteristics of Spinel Zinc Stannate Thin Films, J. Solid State Chem. 128 (1997) 305–309. doi:10.1006/jssc.1996.7174.

[119] S. Singh, P. Singh, O. Parkash, D. Kumar, Synthesis, microstructure and electrical properties of Ti doped SrSnO₃, Adv. Appl. Ceram. 106 (2007) 231–234. doi:10.1179/174367607X202573.

[120] R. c. Weast, CRC Handbook of Chemistry and Physic, 68th, CRC ed., Boca Raton, FL, 1988.

[121] S.M. Tomlinson, C.R.A. Catlow, J.H. Harding, Computer modelling of the defect structure of non-stoichiometric binary transition metal oxides, J. Phys. Chem. Solids. 51 (1990) 477–506. doi:10.1016/0022-3697(90)90155-9.

[122] R.D.S. Santos, M.V.D.S. Rezende, Atomistic simulation of intrinsic defects and trivalent and tetravalent ion doping in hydroxyapatite, Adv. Condens. Matter Phys. 2014 (2014). doi:10.1155/2014/609024.

[123] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, Acta Crystallogr. Sect. A. 32 (1976) 751–767. doi:10.1107/S0567739476001551.

[124] M.R. Nascimento, M.R.C. Santos, S.J.G. Lima, C.D. Pinheiro, J.W.M. Espinosa, E. Longo, a G. Souza, I.M.G. Santos, J. Pessoa, U. Federal, D.C. Grande, Influência da adição de níquel na síntese do SrSnO 3 (Influence of nickel doping on the SrSnO 3 synthesis), 54 (2008) 120–128.

[125] R. Deng, H. Zhou, Y.F. Li, T. Wu, B. Yao, J.M. Qin, Y.C. Wan, D.Y. Jiang, Q.C. Liang, L. Liu, Experimental and first-principles study of ferromagnetism in Mn-doped zinc stannate nanowires, J. Appl. Phys. 114 (2013). doi:10.1063/1.4815884.

[126] O. Okhay, V.M.X. Bergano, A. Wu, P.M. Vilarinho, Bi Effect on the Microstructure and Dielectric Properties of SrTiO₃ Thin Films, Mater. Sci. Forum. 514–516 (2006) 245–249. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.514-516.245.

[127] C. Ang, Z. Yu, Dielectric relaxor and ferroelectric relaxor: Bi-doped paraelectric SrTiO3, J. Appl. Phys. 91 (2002) 1487–1494. doi:10.1063/1.1428799.

[128] S. Misra, K.I. Gnanasekar, R.V.S. Rao, V. Jayaraman, T. Gnanasekaran, Electrical conductivity and oxygen sensing behavior of SrSn1-xFexO3-δ(x = 0-0.2), J. Alloys Compd. 506 (2010) 285–292. doi:10.1016/j.jallcom.2010.07.005.

[129] S. Ouni, S. Nouri, J. Rohlicek, R. Ben Hassen, Structural and electrical properties of the sol-gel prepared Sr1-xErxSnO3-δcompounds, J. Solid State Chem. 192 (2012) 132–138. doi:10.1016/j.jssc.2012.03.049.

[130] B. Hadjarab, A. Bouguelia, M. Trari, Synthesis, physical and photo electrochemical characterization of La-doped SrSnO3, J. Phys. Chem. Solids. 68 (2007) 1491–1499. doi:10.1016/j.jpcs.2007.03.013.

[131] R.D.S. Santos, M.V.S. Dos Rezende, Eu doping and reduction into barium orthophosphates, Opt. Mater. (Amst). 58 (2016) 136–141. doi:10.1016/j.optmat.2016.03.048.

[132] B.D. Begg, Y. Zhang, E.R. Vance, S.D. Conradson, A.J. Brownscombe, Effect of Pu Valence on Acid Dissolution of Perovskite (CaTiO3), 131 (2003). doi:10.1063/1.1594577.

[133] A. Stanulis, A. Selskis, R. Ramanauskas, A. Beganskiene, A. Kareiva, Low temperature synthesis and characterization of strontium stannate-titanate ceramics, Mater. Chem. Phys. 130 (2011) 1246–1250. doi:10.1016/j.matchemphys.2011.09.005.

[134] W. Zeng, T.M. Liu, L.Y. Lin, Ethanol gas sensing property and mechanism of ZnSnO 3 doped with Ti ions, Mater. Sci. Semicond. Process. 15 (2012) 319–325. doi:10.1016/j.mssp.2012.02.003.

[135] Y.L. Liu, Y. Xing, H.F. Yang, Z.M. Liu, Y. Yang, G.L. Shen, R.Q. Yu, Ethanol gas sensing

properties of nano-crystalline cadmium stannate thick films doped with Pt, Anal. Chim. Acta. 527 (2004) 21–26. doi:10.1016/j.aca.2004.06.055.

[136] T. Zhang, Y. Shen, R. Zhang, X. Liu, Ammonia-sensing characteristics of Pt-doped CdSnO3 semiconducting ceramic sensor, (1996) 3–6.

[137] L.A. Patil, V. V. Deo, M.D. Shinde, A.R. Bari, D.M. Patil, M.P. Kaushik, Improved 2-CEES sensing performance of spray pyrolized Ru-CdSnO3nanostructured thin films, Sensors Actuators, B Chem. 191 (2014) 130–136. doi:10.1016/j.snb.2013.09.091.

[138] Q. Liu, F. Jin, G. Gao, W. Wang, Ta doped SrSnO3epitaxial films as transparent conductive oxide, J. Alloys Compd. 717 (2017) 62–68. doi:10.1016/j.jallcom.2017.05.080.

[139] V. Thangadurai, P. Schmid Beurmann, W. Weppner, Mixed oxide ion and electronic conductivity in perovskite-type SrSnO3by Fe substitution, Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol. 100 (2003) 18–22. doi:10.1016/S0921-5107(02)00613-X.

[140] C.A.J. Fisher, M.S. Islam, Mixed ionic / electronic conductors Sr 2 Fe 2 O 5 and Sr 4 Fe 6 O 13 : atomic-scale studies of defects and ion migration {, (2005) 3200–3207. doi:10.1039/b418567f.

[141] H.W. Eng, P.W. Barnes, B.M. Auer, P.M. Woodward, Investigations of the electronic structure of d0 transition metal oxides belonging to the perovskite family, J. Solid State Chem. 175 (2003) 94–109. doi:10.1016/S0022-4596(03)00289-5.

[142] C. Eylem, H.L. Ju, B.W. Eichhorn, R.L. Greene, Structural, Transport, and Magnetic Properties of the Nd1-xAxTiO3 (A = Ca, Sr, Ba) System Where 0 ≤ x ≤ 1, J. Solid State Chem. 114 (1995) 164–173. doi:10.1006/jssc.1995.1024.

[143] C.S. Park, M.H. Hong, H.H. Cho, H.H. Park, Enhancement of Seebeck coefficient of mesoporous SrTiO3with V-group elements V, Nb, and Ta substituted for Ti, J. Eur. Ceram. Soc. 38 (2018) 125–130. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2017.08.021.

[144] A. Stanulis, A. Katelnikovas, M. Van Bael, A. Hardy, A. Kareiva, T. Justel, Photoluminescence of Pr3+-doped calcium and strontium stannates, J. Lumin. 172 (2016) 323–330. doi:10.1016/j.jlumin.2015.11.021.

[145] S.S. Arbuj, R.R. Hawaldar, S. Varma, S.B. Waghmode, B.N. Wani, Synthesis and Characterization of ATiO₃ (A =Ca, Sr and Ba) Perovskites and Their Photocatalytic Activity Under Solar Irradiation, Sci. Adv. Mater. 4 (2012) 568–572. doi:10.1166/sam.2012.1320.

[146] Y. Yuan, J. Lv, X. Jiang, Z. Li, T. Yu, Z. Zou, J. Ye, Large impact of strontium substitution on photocatalytic water splitting activity of BaSn O3, Appl. Phys. Lett. 91 (2007) 27–30. doi:10.1063/1.2778631.

[147] A.M. Srivastava, Luminescence of Bi3+ in the orthorhombic perovskites, SrB4+O3 (B4+=Zr, Sn), Opt. Mater. (Amst). 72 (2017) 313–315. doi:10.1016/j.optmat.2017.06.026.

[148] R.D. Shannon, J.L. Gillson, R.J. Bouchard, Single crystal synthesis and electrical properties of CdSnO3, Cd2SnO4, In2TeO6 and CdIn2O4, J. Phys. Chem. Solids. 38 (1977) 877–881. doi:10.1016/0022-3697(77)90126-3.

[149] M. Yoshida, T. Katsumata, Y. Inaguma, High-Pressure Synthesis, Crystal and Electronic Structures, and Transport Properties of a Novel Perovskite HgSnO 3, Inorg. Chem. 47 (2008) 6296–6302. doi:10.1021/ic800370r.

[150] H. Gou, F. Gao, J. Zhang, Structural identification, electronic and optical properties of

ZnSnO3: First principle calculations, Comput. Mater. Sci. 49 (2010) 552–555. doi:10.1016/j.commatsci.2010.05.049.

[151] D. Kovacheva, K. Petrov, Preparation of crystalline ZnSnO3 from Li2SnO3 by low-temperature ion exchange, Solid State Ion. 109 (1998) 327–332. doi:10.1016/s0167-2738(97)00507-9.

[152] M.A. El-Sayed, Some interesting properties of metals confined in time and nanometer space of different shapes., Acc. Chem. Res. 34 (2001) 257–64. http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11308299.

[153] A.P. Alivisatos, Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots, Science (80-.). 271 (1996).

[154] B.Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, H. Yan, One-Dimensional Nanostructures : Synthesis , Characterization , and Applications **, (2003) 353–389.

[155] R. Jin, S. Egusa, N.F. Scherer, 95_Jin_JACS_2004.pdf, (2004) 9900–9901.

[156] F. Dumestre, B. Chaudret, C. Amiens, P. Renaud, P. Fejes, Superlattices of Iron Nanocubes Synthesized from Fe[N(SiMe 3)2]2, Science (80-.). 303 (2004) 821–823. doi:10.1126/science.1092641.

[157] G. Li, C. Liao, G. Jiang, Hollow TiO 2 spheres with improved visible light photocatalytic activity synergistically enhanced by multi-stimulative: Morphology advantage, carbonate-doping and the induced Ti 3 +, J. Environ. Sci. (China). 72 (2018) 153–165. doi:10.1016/j.jes.2018.01.001.

[158] Y. Liu, C. Xu, Z. Zhu, J. Lu, A.G. Manohari, Z. Shi, Self-assembled ZnO/Ag hollow spheres for effective photocatalysis and bacteriostasis, Mater. Res. Bull. 98 (2018) 64–69. doi:10.1016/j.materresbull.2017.09.057.

[159] S. Sadyk, T.S. Atabaev, ZnO Tetrapods for Potential Photocatalytic Dye Degradation, Key Eng. Mater. 779 (2018) 97–101. doi:10.4028/www.scientific.net/kem.779.97.

[160] S.J. Park, G.S. Das, F. Schütt, R. Adelung, Y.K. Mishra, K.M. Tripathi, T.Y. Kim, Visible-light photocatalysis by carbon-nano-onion-functionalized ZnO tetrapods: degradation of 2,4-dinitrophenol and a plant-model-based ecological assessment, NPG Asia Mater. 11 (2019). doi:10.1038/s41427-019-0107-0.

[161] L. Zhang, W. Wang, L. Zhou, H. Xu, Bi2WO6 Nano- and Microstructures: Shape Control and Associated Visible-Light-Driven Photocatalytic Activities, Small. 3 (2007) 1618–1625. doi:10.1002/smll.200700043.

[162] T.E. Littleford, R.A. Jackson, M.S.D. Read, An atomistic surface simulation study predicting morphologies and segregation in yttrium lithium fluoride, Surf. Sci. 606 (2012) 1550–1555. doi:10.1016/j.susc.2012.06.002.

[163] N.H. de Leeuw, S.C. Parker, Surface Structure and Morphology of Calcium Carbonate Polymorphs Calcite, Aragonite, and Vaterite: An Atomistic Approach, J. Phys. Chem. B. 102 (1998) 2914–2922. doi:10.1021/jp973210f.

[164] K.J. Roberts, G.B. Telfer, R.A. Jackson, P.J. Wilde, P. Meenan, Determination of a transferable interatomic potential for alkali-metal perchlorates and its application to morphological modelling, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 91 (1995) 4133–4138. doi:10.1039/FT9959104133.

[165] G. Venkatesh, M. Geerthana, S. Prabhu, R. Ramesh, K.M. Prabu, Enhanced photocatalytic activity of reduced graphene oxide/SrSnO3 nanocomposite for aqueous organic pollutant degradation, Optik (Stuttg). 206 (2020) 164055. doi:10.1016/j.ijleo.2019.164055.

[166] Y. Pi, J. Guo, Q. Shao, X. Huang, All-inorganic SrSnO3 perovskite nanowires for efficient CO2 electroreduction, Nano Energy. 62 (2019) 861–868. doi:10.1016/j.nanoen.2019.05.077.

[167] G. Natu, Y. Wu, Photoelectrochemical study of the ilmenite polymorph of CdSnO3 and its photoanodic application in dye-sensitized solar cells, J. Phys. Chem. C. 114 (2010) 6802–6807. doi:10.1021/jp912215w.

[168] M. Masjedi-arani, M. Ghiyasiyan-arani, O. Amiri, M. Salavati-niasari, Ultrasonics - Sonochemistry CdSnO 3 -graphene nanocomposites : Ultrasonic synthesis using glucose as capping agent and characterization for electrochemical hydrogen storage, Ultrason. - Sonochemistry. 61 (2020) 104840. doi:10.1016/j.ultsonch.2019.104840.

[169] G. Liu, J.C. Yu, G.Q. (Max) Lu, H.-M. Cheng, Crystal facet engineering of semiconductor photocatalysts: motivations, advances and unique properties, Chem. Commun. 47 (2011) 6763. doi:10.1039/c1cc10665a.

[170] S. Sun, S. Liang, Morphological zinc stannate: synthesis, fundamental properties and applications, J. Mater. Chem. A. 5 (2017) 20534–20560. doi:10.1039/C7TA06221D.

[171] S. Sun, Z. Yang, Recent advances in tuning crystal facets of polyhedral cuprous oxide architectures, RSC Adv. 4 (2014) 3804–3822. doi:10.1039/C3RA45445B.

[172] Q. Kuang, X. Wang, Z. Jiang, Z. Xie, L. Zheng, High-Energy-Surface Engineered Metal Oxide Micro- and Nanocrystallites and Their Applications, Acc. Chem. Res. 47 (2014) 308–318. doi:10.1021/ar400092x.

[173] C.-H. Kuo, M.H. Huang, Morphologically controlled synthesis of Cu2O nanocrystals and their properties, Nano Today. 5 (2010) 106–116. doi:10.1016/j.nantod.2010.02.001.

[174] M.H. Huang, S. Rej, S.-C. Hsu, Facet-dependent properties of polyhedral nanocrystals, Chem. Commun. 50 (2014) 1634. doi:10.1039/c3cc48527g.

[175] J. Pal, T. Pal, Faceted metal and metal oxide nanoparticles: design, fabrication and catalysis, Nanoscale. 7 (2015) 14159–14190. doi:10.1039/C5NR03395K.

[176] G. Ma, R. Zou, L. Jiang, Z. Zhang, Y. Xue, L. Yu, G. Song, W. Li, J. Hu, Phase-controlled synthesis and gas-sensing properties of zinc stannate (ZnSnO3 and Zn2SnO4) faceted solid and hollow microcrystals, CrystEngComm. 14 (2012) 2172. doi:10.1039/c2ce06272k.