

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/267625514>

SELECTIVE OCCUPANCY OF SITES BY RARE EARTHS IN $K_2Nd(1-X)EuXNb_5O_{15}$ NANOPOWDERS, WHERE $x = 0, 0.0025, 0.025, 0.05$ AND 0.1 , PREPARED BY MODIFIED POLYOL METHOD

Conference Paper · May 2014

CITATIONS

0

READS

49

3 authors:

[Eliane A Namikuchi](#)

University of Campinas

5 PUBLICATIONS 0 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)



[Marcos Augusto Lima Nobre](#)

São Paulo State University

184 PUBLICATIONS 1,236 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)



[S. Lanfredi](#)

São Paulo State University

142 PUBLICATIONS 1,505 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)

Some of the authors of this publication are also working on these related projects:



Electrical and structural properties of potassium and strontium niobate obtained by the Pechini method [View project](#)



The RG PTT Collaboration Pool : A Gamified Multidisciplinary Research Project [View project](#)

OCUPAÇÃO SELETIVA DE SÍTIOS POR TERRAS RARAS EM NANOPÓS DE $K_2Nd_{(1-x)}Eu_xNb_5O_{15}$, ONDE $x = 0; 0,0025; 0,025; 0,05$ E $0,1$, PREPARADOS PELO MÉTODO POLIOL MODIFICADO

E. A. Namikuchi*, M. A. L. Nobre, S. Lanfredi
Faculdade de Ciências e Tecnologia – FCT
Universidade Estadual Paulista – UNESP
Departamento de Física, Química e Biologia – DFQB
Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais – LaCCeF
R. Roberto Simonsen 305, C. P. 467, Presidente Prudente, SP 19060-900
*li_namikuchi@hotmail.com

Resumo

Niobatos de estrutura tungstênio bronze, isentos de chumbo, têm apresentado grande potencial tecnológico devido às suas propriedades dielétricas, ferroelétricas e piroelétricas. Neste trabalho foram investigadas a preparação e a caracterização estrutural dos nanopós de $K_2Nd_{(1-x)}Eu_xNb_5O_{15}$, onde $x = 0; 0,0025; 0,025; 0,05$ e $0,1$ preparados pelo método Poliol Modificado. Os parâmetros estruturais foram avaliados em função da concentração de íons európio na estrutura hospedeira do $K_2NdNb_5O_{15}$, utilizando o método de Rietveld. A partir dos parâmetros estruturais determinou-se a estrutura cristalográfica dos sistemas investigados, sendo do tipo tungstênio bronze de simetria tetragonal, com os sítios pentagonais ocupados pelos íons K^+ e Eu^{3+} e os sítios tetragonais ocupados pelos íons Nd^{3+} . A adição de európio na estrutura hospedeira levou a uma diminuição dos parâmetros de rede, compatível com o aumento do grau de distorção dos poliedros de NbO_6 . O tamanho médio de cristalito dos sistemas investigados apresentaram valores entre 18,25 e 26nm.

Palavras-chave: Niobatos, Difração de raios X, Refinamento de Rietveld

INTRODUÇÃO

Desde a descoberta das propriedades ferroelétricas no titanato de bário (BaTiO_3)⁽¹⁾, diversos outros sistemas como os titanatos de chumbo (PT) e titanatos zirconatos de chumbo (PZT) com estrutura tipo perovskita, de estequiometria ABO_3 , têm sido desenvolvidos e utilizados em uma vasta gama de aplicações como capacitores, atuadores e transdutores piezoelétricos^(2, 3).

O constante desenvolvimento tecnológico e a miniaturização de dispositivos eletro-eletrônicos tem levado ao avanço de novas tecnologias e processos de obtenção de materiais cerâmicos ferroelétricos⁽⁴⁾. Em consonância, um significativo aumento no número de aplicações desses materiais como ressonadores dielétricos, sensores piroelétricos, transdutores e memórias não-voláteis⁽⁵⁾, dentre outras, tem se tornado evidente nas últimas décadas. Contudo, a presença de chumbo nas cerâmicas ferroelétricas convencionais tem incentivado diversos estudos em busca de novos métodos de preparação e materiais alternativos, menos tóxicos ao meio ambiente, os *lead free*⁽⁶⁾.

Nos últimos anos, pesquisas realizadas na área da supercondutividade⁽⁷⁾ tem mostrado que os niobatos de estrutura tungstênio bronze (TB), com simetria tetragonal, apresentam promissoras propriedades dielétricas, piezoelétricas e alta polarização⁽⁸⁾. Esta descoberta promoveu uma série de estudos do sistema M-Nb-O (M = alcalinos terrosos e/ou lantanídeos), principalmente por esses materiais apresentarem potencial aplicação no campo da ferroeletricidade.

A estrutura TB consiste em um arranjo de sítios octaédricos de MO_6 (M = Nb, Ta, Ti ou W) distorcidos de modo a oferecer espaço para cátions com coordenações diversas em sítios pentagonais e tetragonais, semelhantes aos encontrados na estrutura perovskita, favoráveis à substituição por cátions que obedeçam à eletroneutralidade da estrutura, e sítios trigonais vazios⁽⁹⁾. Tal estrutura geralmente é descrita pela fórmula geral $\text{B}_2\text{A}_4\text{C}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ na qual A, B e C representam os diferentes sítios na estrutura TB, sendo pentagonais, tetragonais e trigonais, respectivamente.

A ampla versatilidade na substituição de cátions na estrutura TB contribuiu para o desenvolvimento de novas composições com potencial de aplicação na área da indústria eletro-eletrônica e engenharia de telecomunicações. Tais aplicações podem vir a ser adquiridas com a substituição do tungstênio por metais de transição

de alta valência⁽¹⁰⁾. O tamanho, a quantidade e as características dos íons substituídos, ocupando os diferentes sítios da estrutura TB, podem apresentar uma forte influência sobre as propriedades ferroelétricas⁽¹¹⁻¹⁴⁾.

O presente trabalho tem como objetivo preparar as soluções sólidas de estrutura TB de $K_2Nd_{(1-x)}Eu_xNb_5O_{15}$, onde $x = 0; 0,0025; 0,025; 0,05$ e $0,1$, pelo método Poliol Modificado e investigar, por difração de raios X, a influência da adição de európio nos diferentes sítios da estrutura hospedeira do $K_2NdNb_5O_{15}$.

MATERIAIS E MÉTODOS

Soluções sólidas de $K_2Nd_{(1-x)}Eu_xNb_5O_{15}$, onde $x = 0; 0,0025; 0,025; 0,05$ e $0,1$, denominados de KNN, KNN:0,0025Eu, KNN:0,025Eu, KNN:0,05Eu, KNN:0,1Eu, respectivamente, foram preparadas pelo método Poliol Modificado. Este método de síntese consiste na dissolução de todos os sais precursores em ácido nítrico e posterior adição de etilenoglicol, que atua tanto como solvente, passivante, meio para crescimento de partículas e como agente redutor na redução de íons metálicos⁽¹⁵⁾.

O método Poliol Modificado é um método de síntese capaz de obter grandes quantidades de material, sendo também de baixo custo. Além disso, apresenta vantagens como fácil solubilização dos sais inorgânicos, sendo que a nucleação e o crescimento das partículas ocorrem no ponto de ebulição do poliálcool obtendo materiais com elevada cristalinidade⁽¹⁶⁾.

A dissolução dos reagentes foi realizada em meio ácido com constante agitação até total homogeneização da mistura. A seguir foi adicionado etilenoglicol numa proporção de 2:1 e o sistema foi aquecido gradualmente, com agitação, até a temperatura de aproximadamente 140°C, onde ocorre a liberação dos gases nitrosos de coloração alaranjada. Após a saída dos gases, o sistema ainda é mantido em aquecimento até a obtenção de uma resina polimérica. Em seguida, essa resina é pré-calcinada em atmosfera de nitrogênio e o material obtido é desaglomerado em almofariz de ágata e passado por uma peneira fina de escala nanométrica (325 Mesh). O pó precursor obtido foi calcinado em forno tipo câmara da marca INTI à 1000°C por 10 horas em atmosfera de oxigênio.

O pó obtido, após tratamento térmico, foi caracterizado por difração de raios X utilizando um difratômetro SHIMADZU (modelo XRD-6000) com radiação Cu K α ($\lambda = 1,54060$) e um monocristal de grafite no intervalo de $5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$.

As características estruturais do K₂Nd_(1-x)Eu_xNb₅O₁₅, onde x = 0; 0,0025; 0,025; 0,05 e 0,1 foram analisadas pelo método de Rietveld, utilizando o programa FULLPROF⁽¹⁷⁾. O método de Rietveld⁽¹⁸⁾ consiste em ajustar os dados calculados por um modelo fenomenológico aos picos do difratograma experimental, pelo método dos mínimos quadrados⁽¹⁹⁾. Devido à quantidade de informações que podem ser obtidas a partir do refinamento estrutural, como parâmetros de rede, posições atômicas, números de ocupação, identificação de impurezas e quantificação de fases, o método de Rietveld tem sido muito utilizado na caracterização de materiais.

A partir das posições atômicas obtidas no refinamento construiu-se a estrutura do K₂Nd_(1-x)Eu_xNb₅O₁₅, onde x = 0; 0,0025; 0,025; 0,05 e 0,1, utilizando o programa Diamond 3.2^{®(20)}.

O tamanho médio de cristalito (D) dos nanopós de KNN, KNN:0,0025Eu, KNN:0,025Eu, KNN:0,05Eu, KNN:0,1Eu foram calculados pela equação de Scherrer⁽²¹⁾:

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (A)$$

onde β é o alargamento do pico de difração a meia altura, λ o comprimento de onda (Cu-K α), θ é o ângulo de Bragg para uma dada difração e k é uma constante que depende da simetria da reflexão e que, em geral, para pós se adota k = 0,9. A Tabela 1 mostra o tamanho médio de cristalito dos pós de KNN, KNN:0,0025Eu, KNN:0,025Eu, KNN:0,05Eu, KNN:0,1Eu.

Tabela 1. Tamanho Médio de Cristalito calculado pela equação de Scherrer para as soluções sólidas de K₂(Nd_{1-x}Eu_x)Nb₅O₁₅ onde x = 0; 0,0025; 0,025; 0,050 e 0,1

Composto	KNN	KNN:Eu0,0025	KNN:Eu0,025	KNN:Eu0,05	KNN:Eu0,1
Tamanho médio de Cristalito (nm)	26,0	24,75	23,0	22,75	18,25

O aumento da concentração dos íons Eu³⁺ na estrutura hospedeira mostrou uma diminuição no tamanho médio de cristalito. Esta diminuição pode estar

associada com o menor processo de difusão e nucleação dos cristais devido à diminuição da anisotropia estrutural⁽¹⁴⁾, promovida por uma menor distorção da célula unitária.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta os difratogramas dos pós de KNN, KNN:0,0025Eu, KNN:0,025Eu, KNN:0,05Eu, KNN:0,1Eu obtidos pelo método Poliol Modificado e tratados termicamente a 1000°C por 10 horas em atmosfera de oxigênio. Pós monofásicos e cristalinos da fase $K_2NdNb_5O_{15}$ foram obtidos e identificados pela Ficha JCPDS 39-0237 com simetria tetragonal e grupo espacial P4bm.

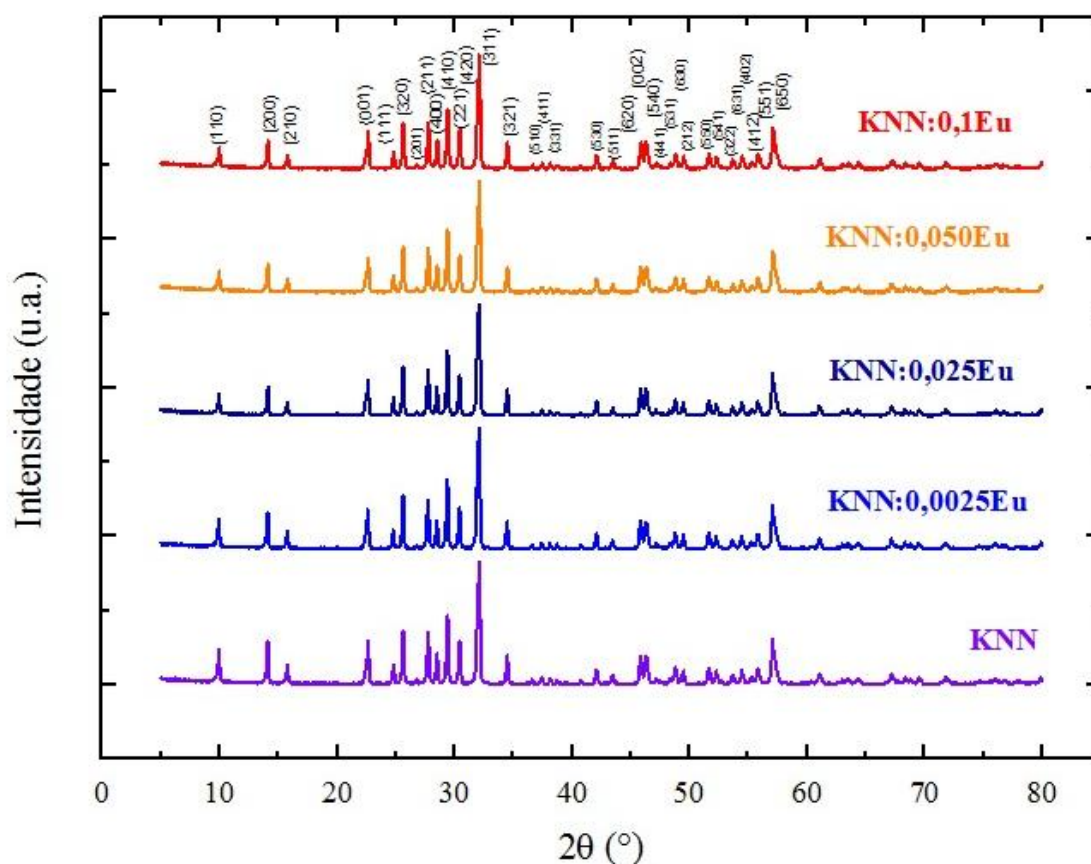


Figura 1. Difratogramas de raios X dos pós precursores de KNN, KNN:0,0025Eu, KNN:0,025Eu, KNN:0,05Eu, KNN:0,1Eu tratados termicamente a 1000°C, por 10 horas, em atmosfera de oxigênio.

A partir dos dados de difração de raios X foi realizado o refinamento das posições atômicas. Uma boa correlação entre os dados pode ser observada na

Figura 2 que mostra o gráfico de Rietveld para o $K_2NdNb_5O_{15}$. Gráficos semelhantes foram obtidos para as demais composições. (Dados não mostrados aqui).

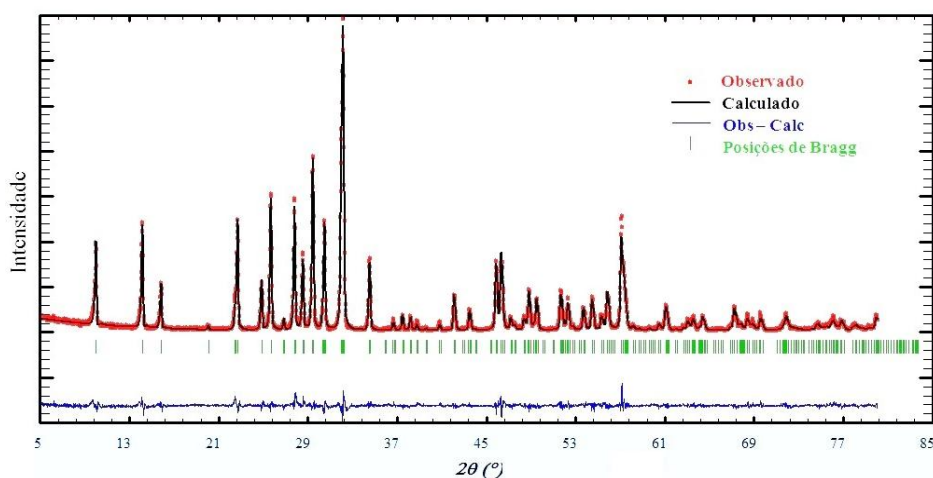


Figura 2. Gráfico de Rietveld do refinamento da estrutura cristalina do pó precursor do $K_2NdNb_5O_{15}$ calcinado a 1000°C por 10 horas, em atmosfera de oxigênio.

A Tabela 2 lista os dados cristalográficos dos pós de KNN, KNN:0,0025Eu, KNN:0,025Eu, KNN:0,05Eu, KNN:0,1Eu.

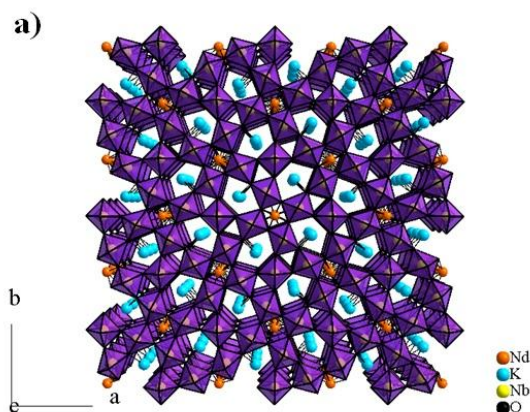
Tabela 2. Dados Cristalográficos dos pós KNN, KNN:0,0025Eu, KNN:0,025Eu, KNN:0,05Eu, KNN:0,1Eu.

Dados Cristalográficos					
Composto	KNN	KNN:0,0025Eu	KNN:0,025Eu	KNN:0,05Eu	KNN:0,1Eu
Sistema Cristalino	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal
Grupo Espacial	P4bm (100)	P4bm (100)	P4bm (100)	P4bm (100)	P4bm (100)
$a = b$ (Å)	12,5002	12,4991	12,4984	12,4999	12,4973
c (Å)	3,9164	3,9167	3,9166	3,9152	3,9161
V (Å ³)	611,9584	611,8953	611,8103	611,7347	611,6370
Índices de Refinamento					
Programa	FullProf	FullProf	FullProf	FullProf	FullProf
Função para nível de fundo	Polinomial - ordem 5	Polinomial - ordem 5	Polinomial - ordem 5	Polinomial - ordem 5	Polinomial - ordem 5
Função para formato de pico	Pseudo – Voigt	Pseudo – Voigt	Pseudo – Voigt	Pseudo – Voigt	Pseudo – Voigt
χ^2	2,486	4,012	2,261	2,522	2,278

Os dados cristalográficos listados na Tabela 2 mostram que o aumento da concentração de európio promove uma diminuição dos parâmetros de rede a e b e, como consequência, diminuição no volume da cela unitária. Esse comportamento está relacionado com as características químicas do elemento dopante európio. Comparando-o com o neodímio, no decorrer do período da Tabela Periódica, o európio sofre contração lantanídica, apresentando, portanto, um raio iônico menor em relação ao do neodímio ($r_{\text{Eu}^{3+}} = 107\text{pm} < r_{\text{Nd}^{3+}} = 111\text{pm}$). Com os valores obtidos pelo refinamento de Rietveld foram construídas as estruturas, como mostra a Figura 3.

A Figura 3a) mostra que, para o $\text{K}_2\text{NdNb}_5\text{O}_{15}$, os sítios pentagonais são ocupados pelos íons K^+ e os sítios tetragonais, pelos íons Nd^{3+} , como reportado na literatura⁽²²⁾. Contudo, para as estruturas hospedeiras dopadas com Eu^{3+} , o melhor grau de refinamento foi obtido para os íons Eu^{3+} ocupando o sítio pentagonal, juntamente com os íons K^+ . Os íons Nd^{3+} permanecem ocupando os sítios tetragonais.

Neste trabalho, a ocupação preferencial dos íons Eu^{3+} no sítio pentagonal pode estar associada a uma compensação de carga⁽²³⁾, promovendo uma distorção dos octaedros de nióbio.



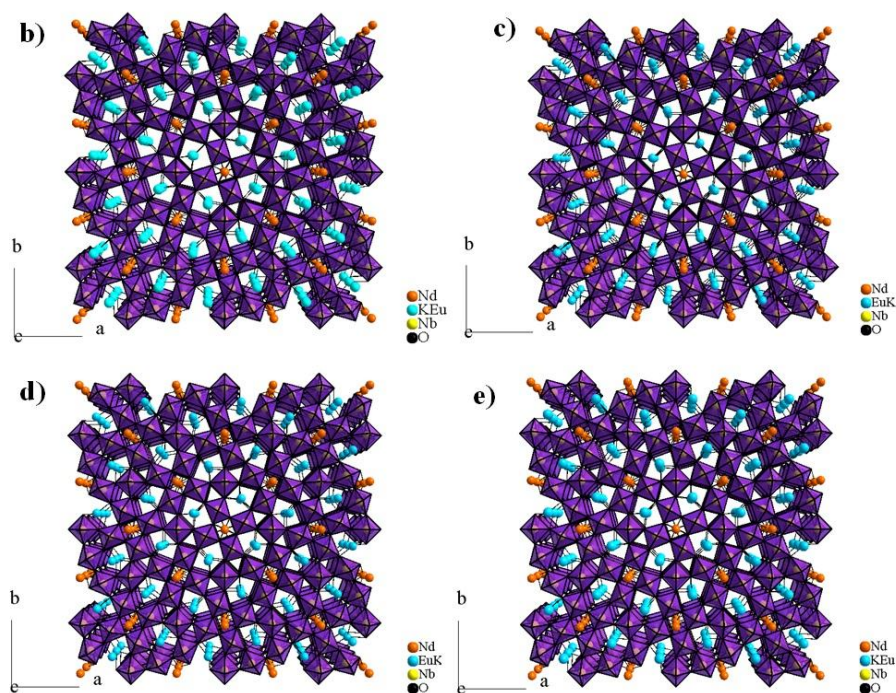


Figura 3. Representações esquemáticas das estruturas cristalinas dos pós a) KNN, b) KNN:0,0025Eu, c) KNN:0,025Eu, d) KNN:0,05Eu e e) KNN:0,1Eu.

A partir do refinamento estrutural, os cátions Nb^{5+} podem ser diferenciados em Nb(I) e Nb(II) por ocuparem dois sítios octaédricos não-equivalentes denominados B1 (sítio 2b) e B2 (sítio 8d)⁽¹⁰⁾. Ambos octaedros $[\text{Nb}(\text{I})\text{O}_6]$ e $[\text{Nb}(\text{II})\text{O}_6]$ do KNN podem ser visualizados na Figura 4.

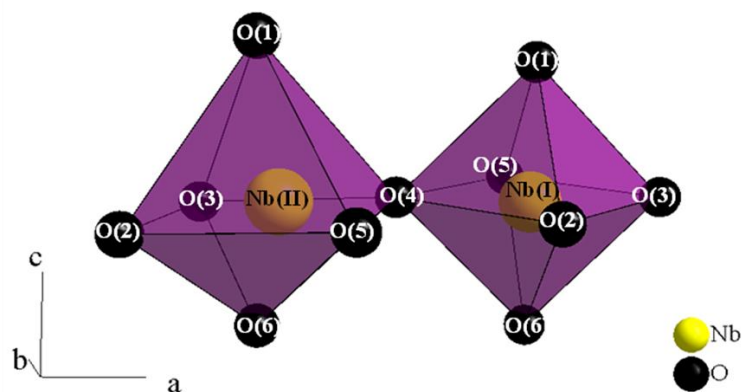


Figura 4. Representações esquemáticas dos octaedros $[\text{Nb}(\text{I})\text{O}_6]$ e $[\text{Nb}(\text{II})\text{O}_6]$ do KNN.

As distâncias interatômicas das ligações Nb-O dos sítios octaédricos dos pós de KNN, KNN:0,0025Eu, KNN:0,025Eu, KNN:0,05Eu, KNN:0,1Eu foram calculadas. Para os octaedros $[\text{Nb}(\text{I})\text{O}_6]$ os quatro comprimentos de ligação do plano central

mostraram valores iguais. Contudo, os comprimentos de ligação encontrados para os octaedros $[\text{Nb(II)O}_6]$ foram distintos, indicando grau de rotação e inclinação que pode levar à diminuição da simetria octaédrica e mudança do grupo pontual O_h para $D_{3d}^{(10)}$.

A Figura 5 mostra a diferença entre as distâncias entre as ligações Nb-O6 e Nb-O1 em função da concentração de íons Eu^{3+} . A magnitude do deslocamento (Δz) do Nb, a partir da posição central do octaedro $[\text{NbO}_6]$, pode ser atribuído a uma polarização espontânea (P_e), propriedade intrínseca dos materiais ferroelétricos.

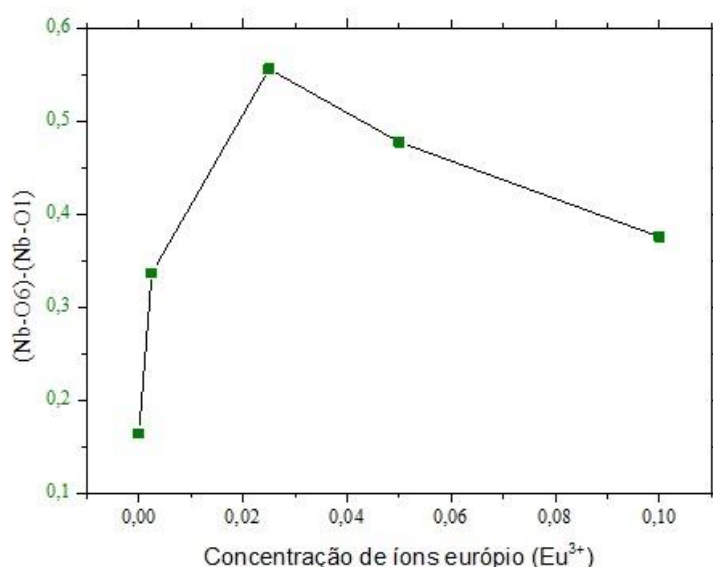


Figura 5. Diferenças entre as distâncias (Nb-O₆) e (Nb-O₁) com a concentração de Eu^{3+} .

A Figura 5 mostra que o aumento da concentração de íons Eu^{3+} na estrutura hospedeira do $\text{K}_2\text{NdNb}_5\text{O}_{15}$ promove um aumento no deslocamento dos íons nióbio para fora do centro do octaedro $[\text{Nb(I)O}_6]$. Quando $x = 0,025$, o maior deslocamento é atingido. Porém, acima dessa concentração, uma diminuição entre as distâncias é observada. Neste sentido, os cátions Nb^{5+} tendem a ocupar a posição central do octaedro com o aumento da concentração de íons Eu^{3+} . Tal comportamento pode estar relacionado aos efeitos de distorção de Jahn-Teller de ordem secundária⁽²⁴⁾.

CONCLUSÃO

O método Poliol Modificado mostrou-se adequado à preparação de pós monofásicos e cristalinos de $K_2Nd_{(1-x)}Eu_xNb_5O_{15}$, onde $x = 0; 0,0025; 0,025; 0,05$ e $0,1$. O refinamento de Rietveld permitiu determinar a ocupação dos sítios cristalográficos presentes na estrutura TB, sendo os sítios pentagonais ocupados pelos íons K^+ e Eu^{3+} e os tetragonais ocupados pelos íons Nd^{3+} . A caracterização estrutural mostrou que a adição de európio na estrutura hospedeira $K_2NdNb_5O_{15}$ leva à diminuição dos parâmetros de rede. O maior deslocamento do Nb, a partir da posição central do octaedro $[NbO_6]$, “off-center”, Δz , foi observado para a composição KNN:0,025Eu.

AGRADECIMENTOS

CAPES, FAPESP e CNPq.

REFERÊNCIAS

- (1) KWEI, G. H.; LAWSON, A. C.; BILLINGE, S. J. L.; CHEONG, S. W., Structures of the Ferroelectric Phases of Barium Titanate, J. Phys. Chem., v. 97, p. 2368-2377, 1993.
- (2) SHIRANE, G.; PEPINSKY, R., X-ray and Neutron Diffraction Study of Ferroelectric $PbTiO_3$, Acta Cryst., v. 9, p. 131, 1956.
- (3) CROSS, L. E.; NEWNHAM, R. E., History of Ferroelectrics, Materials Research Laboratory, v. 11, p. 289-305, 1987.
- (4) SCOTT, J. F., Applications of Modern Ferroelectrics, Science, v. 315, p. 954-959, 2007.
- (5) SWARTZ, S. L., Topics in Electronic Ceramics, IEEE Transactions on Electrical Insulation. v. 25, p. 935-987, 1990.
- (6) RINGGAARD, E.; WURLITZER, T., Lead-free piezoceramics based on alkali niobates, Journal of the European Ceramic Society. v. 25, p. 2701-2706, 2005.
- (7) SHVARTSMAN, V. V.; LUPASCU, D. C., Lead-Free Relaxor Ferroelectrics, J. Am. Ceram. Soc., v. 95, p. 1-26, 2012.

- (8) FANG, L.; CHEN, L.; ZHANG, H.; DIAO, C.L., YUAN, R.Z., Structural and dielectric properties of $\text{Ba}_5\text{LnSn}_3\text{Nb}_7\text{O}_{30}$ (Ln=La, Nd) ceramics, *Materials Letters*, v. 58, p. 2654-2657, 2004.
- (9) LANFREDI, S; CARDOSO, C. X.; NOBRE, M. A. L., Crystallographic properties of $\text{KSr}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$, *Materials Science And Engineering B-Solid State Materials For Advanced Technology*, v. 112, p. 139-143, 2004.
- (10) LANFREDI, S; GENOVA, D. H. M.; BRITO, I. A. O.; *et. al*, Structural characterization and Curie temperature determination of a sodium strontium niobate ferroelectric nanostructured powder, *Journal of Solid State Chemistry*, v. 184, p. 990-1000, 2011.
- (11) LANFREDI, S; PALÁCIO, G.; BELLUCCI, F. S.; *et. al*, Thermistor behaviour and electric conduction analysis of Ni-doped niobate ferroelectric: the role of multiple beta parameters, *Journal of Physics D-Applied Physics*, v. 45, p. 1-13, 2012.
- (12) JAMIESON, P.B.; ABRAHAMS, S.C.; BRENSTEIN, J. L. Ferroelectric Tungsten Bronze Type Crystal Structures. II. Barium Sodium Niobate $\text{Ba}_{(4+x)}\text{Na}_{(22x)}\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$, *J. Chem. Phys.*, v. 50, p. 4352, 1969.
- (13) ABRAHAMS, S. C.; JAMIESON, P.B.; BRENSTEIN, J. L. Ferroelectric Tungsten Bronze Type Crystal Structures. III. Potassium Lithium Niobate $\text{K}_{(6xy)}\text{Li}_{(4+x)}\text{Nb}_{(10+y)}\text{O}_{30}$, *J. Chem. Phys.*, v. 54, p. 2355, 1971.
- (14) LANFREDI, S.; NOBRE, M. A. L.; LIMA, A. R. F.. Análise cristalográfica da solução sólida com estrutura tipo Tungstênio Bronze de niobato de potássio e estrôncio dopado com ferro. *Quím. Nova*, v. 33, n. 5, 2010, p. 1071-1076. ISSN 0100-4042.
- (15) LANFREDI, S; BRITO, I. A. O.; POLINI, C.; *et. al*, Deriving the magnitude of niobium off-center displacement in ferroelectric niobates from infrared spectroscopy, *Journal of Applied Spectroscopy*, v. 79, p. 254-260, 2012.
- (16) PALÁCIO, G., Efeito da Adição de Níquel nas Propriedades Elétricas de Nanopós de Niobato de Potássio e Estrôncio de Estrutura Tungstênio Bronze. 2013. 177f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas.
- (17) CARVAJAL, J. R., An introduction to the program FullProff 2000 (version July 2001), Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS) CEA/Saclay, 91191 Gif sur Yvette Cedex, FRANCE.
- (18) RIETVELD, H. M.; A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *J. Appl. Crystallogr.*, v.2, p. 65-71, 1969.
- (19) YOUNG, R. A., Introduction to the Ritveld method, In: *The Rietveld Method*, ed. 1, cap. 1, Oxford: University Press, 1993.

(20) DIAMOND VERSION 3.2. Copyright © 1997-2010 *Crystal Impact GbR*, Bonn, Germany. All rights reserved. Plataforma Windows.

(21) AZÁROFF, L. V.; BUERGUER, M. J., *The Powder Method in X-Ray Crystallography*, McGraw-Hill, 1958.

(22) QI, X.; GALLAGHER, H. G.; HART, T. P. J.; HENDERSON, B.; ILLINGWORTH, R.; RUDDOCK, I. S. Laser heated pedestal growth and spectroscopic properties of $K_2NdNb_5O_{15}$ and Ba_2NdNbO_6 crystals. *Chemical Physics Letters*, v. 264, p. 623-630, 1997.

(23) ZHU, G.; CI, Z.; MA, C.; SHI, Y.; WANG, Y. A novel red emitting phosphor of Eu^{3+} doped TTB-type niobate $NaSr_2Nb_5O_{15}$ for white LEDs. *Materials Research Bulletin*, v. 48, p. 1995-1998, 2013.

(24) HALASYAMANI, P. S.; POEPELMEIER, K. R., *Noncentrosymmetric Oxides*, *Chem. Mater.*, v. 10, p. 2753-2769, 1998.

SELECTIVE OCCUPANCY OF SITES BY RARE EARTHS IN
 $K_2Nd_{(1-x)}Eu_xNb_5O_{15}$ NANOPOWDERS, WHERE $x = 0, 0.0025, 0.025, 0.05$ AND 0.1 ,
PREPARED BY MODIFIED POLYOL METHOD

ABSTRACT

Niobates with tetragonal tungsten bronze TTB-type structure, lead free, have presented great technological potential due to their dielectric, ferroelectric and pyroelectric properties. In this work were investigated the preparation and structural characterization of $K_2Nd_{(1-x)}Eu_xNb_5O_{15}$ nanopowders, where $x = 0; 0.0025; 0.025; 0.05$ e 0.1 , prepared by the modified polyol method. The structural parameters were analyzed as a function of concentration of europium ions in the $K_2NdNb_5O_{15}$ host structure using the Rietveld method. From structural parameters was determined the tungsten bronze TTB-type structure with tetragonal symmetry, where the pentagonal sites is occupied by K^+ and Eu^{3+} ions and tetragonal sites is occupied only by Nd^{3+} ions. The addition of europium in the host structure led to a decrease in the lattice parameters, compatible with the increasing degree of distortion of NbO_6 polyhedra. The average crystallite size, showed values between 18.25 and 26nm.

Keywords: *niobates, X-ray diffraction, Rietveld refinement.*