

**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 Polioli 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 ( $\text{BaTiO}_3$ )<sup>(1)</sup>, diversos outros sistemas como os titanatos de chumbo (PT) e titanatos zirconatos de chumbo (PZT) com estrutura tipo perovskita, de estequiometria  $\text{ABO}_3$ , têm sido desenvolvidos e utilizados em uma vasta gama de aplicações como capacitores, atuadores e transdutores piezoelétricos<sup>(2, 3)</sup>.

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<sup>(4)</sup>. Em consonância, um significativo aumento no número de aplicações desses materiais como ressonadores dielétricos, sensores piroelétricos, transdutores e memórias não-voláteis<sup>(5)</sup>, 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*<sup>(6)</sup>.

Nos últimos anos, pesquisas realizadas na área da supercondutividade<sup>(7)</sup> tem mostrado que os niobatos de estrutura tungstênio bronze (TB), com simetria tetragonal, apresentam promissoras propriedades dielétricas, piezoelétricas e alta polarização<sup>(8)</sup>. 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  $\text{MO}_6$  (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<sup>(9)</sup>. 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<sup>(10)</sup>. 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<sup>(11-14)</sup>.

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<sup>(15)</sup>.

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<sup>(16)</sup>.

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 $\alpha$  ( $\lambda = 1,54060$ ) e um monocristal de grafite no intervalo de  $5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ .

As características estruturais do K<sub>2</sub>Nd<sub>(1-x)</sub>Eu<sub>x</sub>Nb<sub>5</sub>O<sub>15</sub>, onde x = 0; 0,0025; 0,025; 0,05 e 0,1 foram analisadas pelo método de Rietveld, utilizando o programa FULLPROF<sup>(17)</sup>. O método de Rietveld<sup>(18)</sup> consiste em ajustar os dados calculados por um modelo fenomenológico aos picos do difratograma experimental, pelo método dos mínimos quadrados<sup>(19)</sup>. 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 K<sub>2</sub>Nd<sub>(1-x)</sub>Eu<sub>x</sub>Nb<sub>5</sub>O<sub>15</sub>, onde x = 0; 0,0025; 0,025; 0,05 e 0,1, utilizando o programa Diamond 3.2<sup>®(20)</sup>.

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<sup>(21)</sup>:

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

onde  $\beta$  é o alargamento do pico de difração a meia altura,  $\lambda$  o comprimento de onda (Cu-K $\alpha$ ),  $\theta$  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 K<sub>2</sub>(Nd<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>)Nb<sub>5</sub>O<sub>15</sub> onde x = 0; 0,0025; 0,025; 0,050 e 0,1

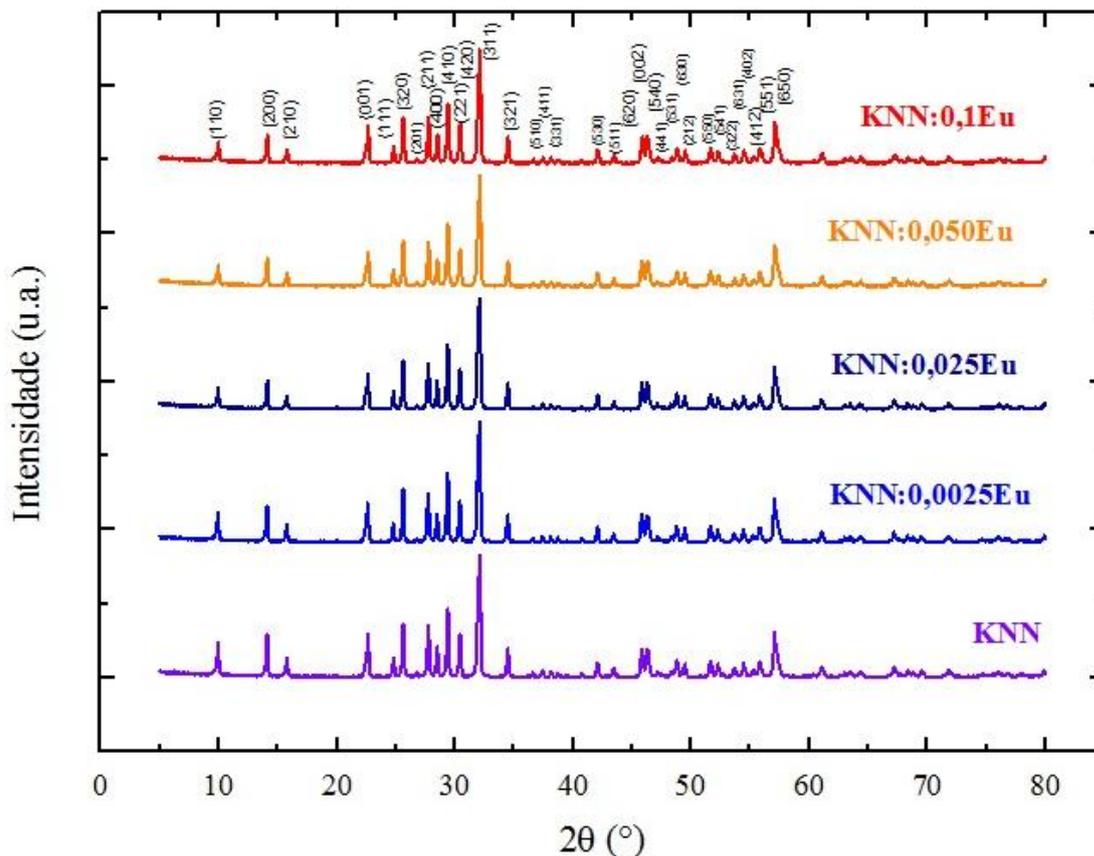
Composto	KNN	KNN:Eu0,0025	KNN:Eu0,025	KNN:Eu0,05	KNN:Eu0,1
Tamanho médio de Cristalito (nm)	26,0	24,75	23,0	22,75	18,25

O aumento da concentração dos íons Eu<sup>3+</sup> 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<sup>(14)</sup>, promovida por uma menor distorção da célula unitária.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

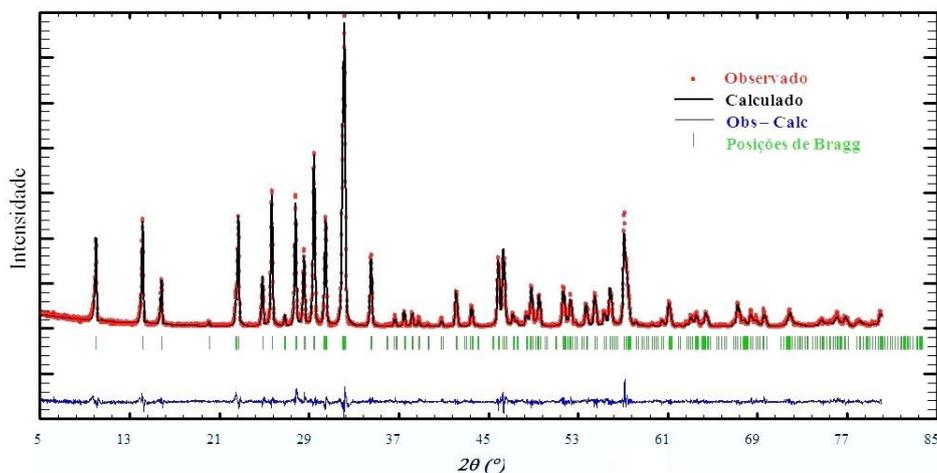
A Figura 1 apresenta os difratogramas dos pós de KNN, KNN:0,0025Eu, KNN:0,025Eu, KNN:0,05Eu, KNN:0,1Eu obtidos pelo método Poliol Modificado e tratados termicamente a 1000°C por 10 horas em atmosfera de oxigênio. Pós monofásicos e cristalinos da fase  $K_2NdNb_5O_{15}$  foram obtidos e identificados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

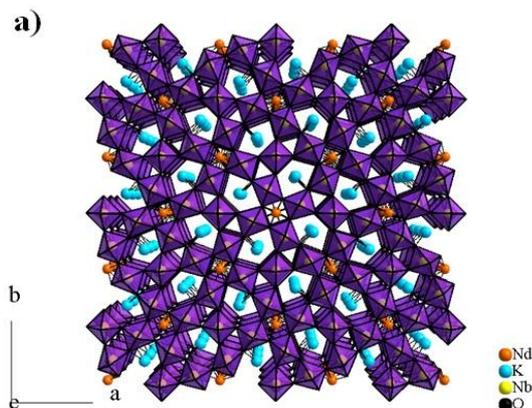
**Tabela 2.** Dados Cristalográficos dos pós KNN, KNN:0,0025Eu, KNN:0,025Eu, KNN:0,05Eu, KNN:0,1Eu.

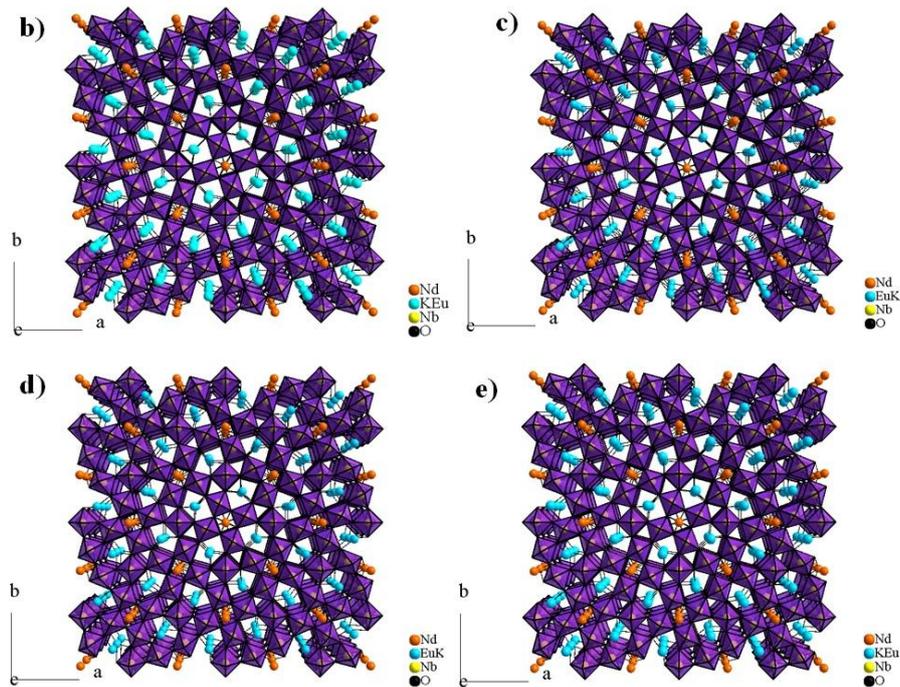
Dados Cristalográficos					
Composto	KNN	KNN:0,0025Eu	KNN:0,025Eu	KNN:0,05Eu	KNN:0,1Eu
<b>Sistema Cristalino</b>	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal
<b>Grupo Espacial</b>	P4bm (100)				
<b>a = b (Å)</b>	12,5002	12,4991	12,4984	12,4999	12,4973
<b>c (Å)</b>	3,9164	3,9167	3,9166	3,9152	3,9161
<b>v (Å<sup>3</sup>)</b>	611,9584	611,8953	611,8103	611,7347	611,6370
Índices de Refinamento					
<b>Programa</b>	FullProf	FullProf	FullProf	FullProf	FullProf
<b>Função para nível de fundo</b>	Polinomial - ordem 5				
<b>Função para formato de pico</b>	Pseudo - Voigt				
<b><math>\chi^2</math></b>	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  $\text{K}^+$  e os sítios tetragonais, pelos íons  $\text{Nd}^{3+}$ , como reportado na literatura<sup>(22)</sup>. Contudo, para as estruturas hospedeiras dopadas com  $\text{Eu}^{3+}$ , o melhor grau de refinamento foi obtido para os íons  $\text{Eu}^{3+}$  ocupando o sítio pentagonal, juntamente com os íons  $\text{K}^+$ . Os íons  $\text{Nd}^{3+}$  permanecem ocupando os sítios tetragonais.

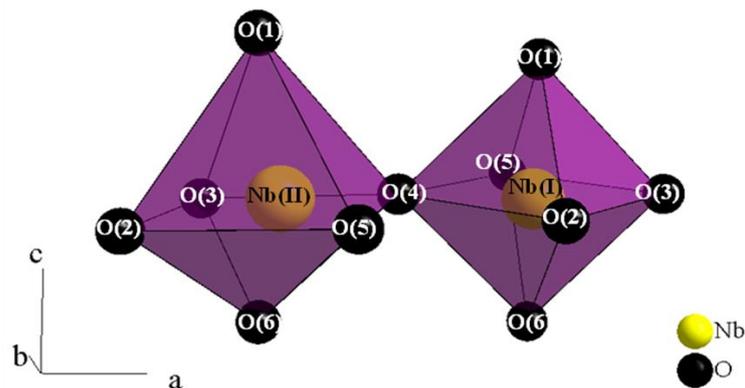
Neste trabalho, a ocupação preferencial dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  no sítio pentagonal pode estar associada a uma compensação de carga<sup>(23)</sup>, promovendo uma distorção dos octaedros de nióbio.





**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  $\text{Nb}^{5+}$  podem ser diferenciados em Nb(I) e Nb(II) por ocuparem dois sítios octaédricos não-equivalentes denominados B1 (sítio 2b) e B2 (sítio 8d)<sup>(10)</sup>. 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.

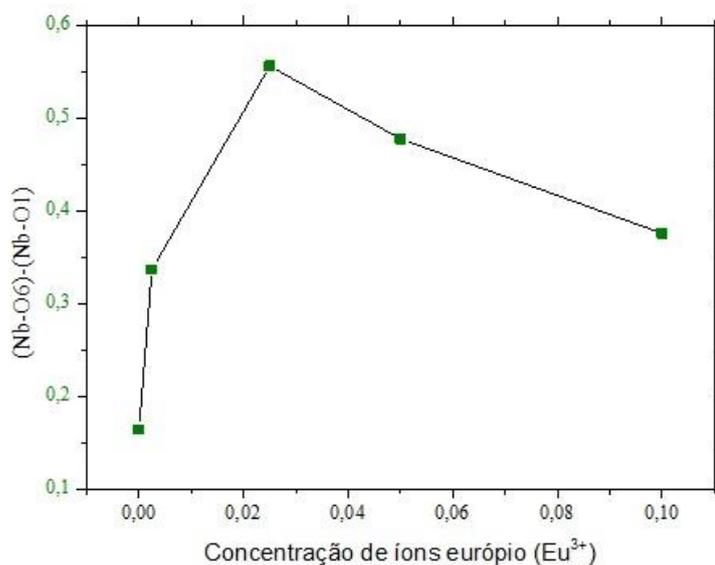


**Figura 4.** Representações esquemáticas dos octaedros  $[\text{Nb}(\text{I})\text{O}_6]$  e  $[\text{Nb}(\text{II})\text{O}_6]$  do KNN.

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  $\text{Eu}^{3+}$ . A magnitude do deslocamento ( $\Delta z$ ) 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-O<sub>6</sub>) e (Nb-O<sub>1</sub>) com a concentração de  $\text{Eu}^{3+}$ .

A Figura 5 mostra que o aumento da concentração de íons  $\text{Eu}^{3+}$  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  $\text{Nb}^{5+}$  tendem a ocupar a posição central do octaedro com o aumento da concentração de íons  $\text{Eu}^{3+}$ . Tal comportamento pode estar relacionado aos efeitos de distorção de Jahn-Teller de ordem secundária<sup>(24)</sup>.

## 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”,  $\Delta z$ , 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  $Ba_5LnSn_3Nb_7O_{30}$  (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  $KSr_2Nb_5O_{15}$ , *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  $Ba_{(4+x)}Na_{(22x)}Nb_{10}O_{30}$ , *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  $K_{(6xy)}Li_{(4+x)}Nb_{(10+y)}O_{30}$ , *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 Rietveld 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.*